

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

APLICAÇÃO DO EFEITO MÖSSBAUER  
À ANÁLISE DE AMOSTRAS DE BASALTO\*

FT 46.80.  
5586A

Maria Teresinha Xavier Silva

Dissertação realizada sob a orientação dos Doutores P.J. VICCARO e E. FRANK e coorientação do Doutor M.L.L. FORMOSO, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

Reg: 15583

data: 1825

10/07/1995

- \* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico (BNDE) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre

1977

Aos meus pais



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Patsy J. Viccaro, meu profundo reconhecimento pela minha iniciação em pesquisa em Efeito Mössbauer, pelo inestimável apoio e dedicação e pelos ensinamentos recebidos na fase inicial deste trabalho.

Ao Prof. Anildo Bristoti, minha gratidão pela proposição do problema, pelo incentivo constante e interesse que sempre demonstrou.

Ao Prof. Enrique Frank, pela orientação, valiosas discussões e conhecimentos transmitidos durante a execução deste trabalho, meus agradecimentos.

Ao Prof. Milton Luis Laquintinie Formoso, pela orientação na área de Geociências, pelas amostras gentilmente cedidas e pelas importantes sugestões sobre o assunto, meu muito obrigada.

Agradeço, em especial

ao Prof. Celso S. Müller, pelo interesse e excelentes sugestões apresentadas;

ao Prof. José Irineu Kunrath e Prof. Moacir Índio da Costa Jr., pelas úteis discussões sobre vários tópicos abordados neste trabalho;

a João Batista Marimon da Cunha, pela colaboração prestada na parte de computação;

às amigas Eliane Angela Veit, Maria Ribeiro Teodoro e Rosa Maria de Oliveira Couto, pelo apoio com que sempre pude contar;

ã Ana Neri J. Nunes, pela dedicação e pelo cuidadoso trabalho de datilografia;

a Otelo Machado, pelas medidas de raios-X e pela manutenção do sistema de baixa temperatura;

a Cleto Tartarelli, pelos desenhos desta dissertação;

a todos que me estimularam e contribuíram para a realização deste trabalho.

Porto Alegre, setembro de 1977.

Maria Teresinha Xavier Silva



## RESUMO

O Efeito Mössbauer é descrito e discutido de uma forma acessível a pesquisadores de áreas paralelas à Física. A potencialidade desta espectroscopia, como técnica interdisciplinar, é exemplificada na análise de 20 amostras de basalto provenientes do norte do estado do Rio Grande do Sul.

Por Difractometria de Raios-X das amostras totais ("bulk"), o único composto de ferro identificado foi o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , não se podendo afirmar, com certeza, a existência ou não de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nas amostras, devido à superposição de linhas ou intensidades muito pequenas. Após a separação mecânica (com um ímã) de uma das amostras em duas frações, a presença de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi observada.

Os espectros Mössbauer, que por sua complexidade, exigiram métodos não convencionais de ajuste, levaram à identificação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cujas porcentagens aproximadas em cada amostra foram calculadas. Constatou-se ainda a existência do fenômeno de superparamagnetismo no conjunto de amostras analisadas.

## SUMMARY

The Mössbauer Effect is described and discussed with a language suitable for non Physics specialists. The potentiality of this type of spectroscopy as an interdisciplinary tool is shown in the analysis of 20 basalt samples from the north of the Rio Grande do Sul state.

X-Ray powder diffraction of the bulk samples allowed us to identify only one iron containing material, namely  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , whereas  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  could not be identified beyond doubt, due to the fact that either the lines overlap or they are very weak. After manual separation of one of the samples with a magnet into two fractions, the presence of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and/or  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was detected.

The Mössbauer spectra, which due to their complex nature, required non conventional fitting methods, allowed us to identify  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Approximate percentages of each of them in all the samples were calculated. Superparamagnetic material was shown to exist in the analysed set of samples.



# Í N D I C E

	Pág.
I - INTRODUÇÃO	1
II - TEORIA DO EFEITO MÖSSBAUER E INTERAÇÕES HIPERFINAS	3
II.1 Absorção Ressonante	3
II.2 Ressonância Nuclear Gama (RNG)	8
II.3 Interação de Raios- $\gamma$ com a Matéria	9
II.4 O Fator-f	12
II.5 Variação da Energia de um Raio Gama	14
II.6 O Efeito Mössbauer	16
II.7 Interações Hiperfinas	28
III - O BASALTO E SUAS ALTERAÇÕES	49
IV - ASPECTOS EXPERIMENTAIS	51
IV.1 Princípios Básicos de Funcionamento	51
IV.2 Sistema de Baixa Temperatura	60
IV.3 Especificações do Equipamento Experimental	61
IV.4 Descrição das Amostras	62
V - O ESPECTRO MÖSSBAUER	63
VI - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS	73
VII - CONCLUSÃO	107
APÊNDICE A	109
APÊNDICE B	121
APÊNDICE C	136
REFERÊNCIAS	142

## I - INTRODUÇÃO

O Efeito Mössbauer ou Ressonância Nuclear Gama é uma técnica não destrutiva de análise, amplamente utilizada no estudo de sólidos em pesquisas Físicas, sendo importante que físicos, colocando as técnicas modernas ao alcance de pesquisadores de diferentes níveis, contribuam para a resolução de problemas apresentados em outras áreas.

Pretendemos, neste trabalho, compatibilizar as linguagens das diversas disciplinas e resumir, evitando tratamentos matemáticos sofisticados e de forma acessível, o uso do Efeito Mössbauer para a aplicação em Geociências, mostrando resultados para um sistema, mas sem a preocupação em obter informações sobre a natureza geoquímica e geofísica do mesmo.

Muitas publicações em Efeito Mössbauer versam sobre a análise de amostras de origem natural e, algumas delas<sup>1)</sup> a 17), foram selecionadas a fim de dar uma visão geral do que vem sendo feito nesta área.

Vale ressaltar um trabalho de A.G.Maddock<sup>1)</sup>, que apresenta uma ótima revisão das publicações de Efeito Mössbauer aplicado à Mineralogia até 1971, e um de C.L.Herzenberg<sup>2)</sup>, onde a potencialidade do Efeito Mössbauer nesta área é muito bem salientada.

O Efeito Mössbauer pode, em casos favoráveis, fornecer inestimáveis informações sobre a natureza, tamanho, composição e cristalinidade das substâncias que compõem a amostra<sup>3)</sup>, a razão  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  (no caso do Efeito Mössbauer do  $^{57}Fe$ )<sup>4)</sup> e vários outros resultados.



Seguindo a filosofia estabelecida acima, o Capítulo II apresenta um resumo fenomenológico daqueles processos envolvidos na observação do Efeito Mössbauer.

A teoria referente ao tipo de amostra analisado (basaltos) é brevemente apresentada no Capítulo III e no Capítulo IV, são discutidos os aspectos experimentais relacionados à observação do Efeito Mössbauer.

Alguns comentários de cunho geral a respeito do espectro Mössbauer, bem como a influência, sobre este, de vários aspectos experimentais, são feitos no Capítulo V.

No Capítulo VI, são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos na análise das amostras e as conclusões, dadas no Capítulo VII.

Os Apêndices enfocam a obtenção de dados qualitativos a partir do espectro Mössbauer (Apêndice A), o tratamento de dados (Apêndice B) e a análise quantitativa do espectro (Apêndice C).

## II - TEORIA DO EFEITO MÖSSBAUER E INTERAÇÕES HIPERFINAS

O tratamento de Efeito Mössbauer aqui apresentado, em linhas gerais, está baseado essencialmente no texto de G.K. Wertheim<sup>18)</sup>. Outras descrições podem ser encontradas, por exemplo, nos trabalhos de H.Frauenfelder<sup>19)</sup> e <sup>20)</sup>, J.Danon<sup>21)</sup>, G.M. Bancroft<sup>22)</sup> e E.Frank<sup>23)</sup>. Para situações mais específicas, as referências serão citadas no decorrer do texto.

### II.1 Absorção Ressonante

Um processo de absorção é dito ressonante quando a energia necessária para excitar o sistema absorvente é igual à energia fornecida pelo sistema fonte.

Átomos livres podem ser eletronicamente excitados pela absorção de fótons emitidos pela desexcitação de átomos idênticos. Este processo, esquematizado na Figura 1, é chamado absorção ressonante de radiação eletromagnética ou de fótons. A energia destes fótons é dada por  $h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência associada aos fótons.

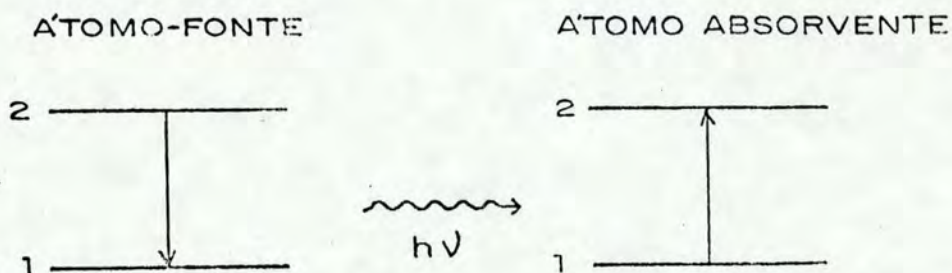


Figura 1 - Esquema de níveis das transições eletrônicas no processo de absorção ressonante.



O processo de absorção ressonante de fótons emitidos por transições nucleares só pode ser observado sob certas condições, pois no caso nuclear devemos levar em conta a existência de alguns fatores, que não influenciam muito no caso atômico, como a largura natural de linha e a energia de recuo do átomo.

#### a) Largura Natural de Linha

O Princípio de Incerteza de Heisenberg estabelece que não é possível conhecer, simultaneamente e com precisão absoluta, a energia e o tempo de vida de um estado excitado. A incerteza em energia, caracterizada pela largura de linha  $\Gamma$ , e a incerteza em tempo, caracterizada pela vida média  $\tau$  do nível, estão relacionadas, através do Princípio de Incerteza, por:

$$\Gamma\tau = \hbar \quad (\text{II.1})$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . Como consequência direta deste fato, a probabilidade de excitação (desexcitação)  $W(E)$  de um nível, em função da energia  $E$  do fóton incidente (emitido), não será uma função deltiforme centrada na energia de ressonância, mas sim uma Lorentziana (Figura 2), descrita pela relação de Breit-Wigner<sup>21)</sup>:

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (\text{II.2})$$

onde  $\Gamma$  é a largura de linha a meia altura e  $E_0$  é o valor mais provável de energia para a transição (energia de ressonância).

A distribuição de probabilidades  $W(E)$  de excitação (desexcitação) de um nível é também denominada linha de



absorção (emissão) da transição.

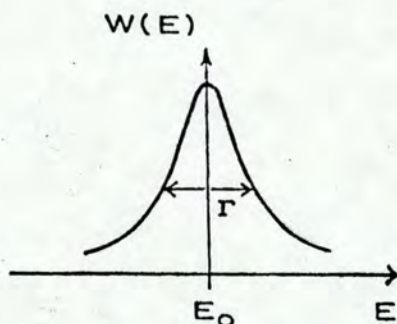


Figura 2 - Forma Lorentziana da probabilidade de excitação  $W(E)$  de um nível em função da energia  $E$  do fóton incidente.

b) Energia de Recuo

Segundo as leis de conservação de momentum e energia, a emissão de um raio- $\gamma$  por um núcleo de um átomo livre deverá ser acompanhada pelo recuo do átomo, sendo a perda de energia  $E_R$ , devida ao recuo do átomo, dada por:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (\text{II.3})$$

onde  $E_\gamma$  é a energia do raio- $\gamma$  emitido,  $M$  é a massa do átomo,  $c$  é a velocidade da luz e  $E_0$  é a energia de transição. Portanto, a energia do raio- $\gamma$  emitido não será igual a energia de transição  $E_0$ , mas sim  $E_0 - E_R$ .

Por outro lado, para que o núcleo de um átomo livre possa absorver um raio- $\gamma$ , é necessário que a energia deste seja igual a  $E_0 + E_R$ , pois parte desta energia deverá ser usada no recuo do átomo absorvente.



Assim sendo, as linhas de emissão e absorção são tão separadas, em energia, por  $2E_R$ , como pode ser visto na Figura 3.

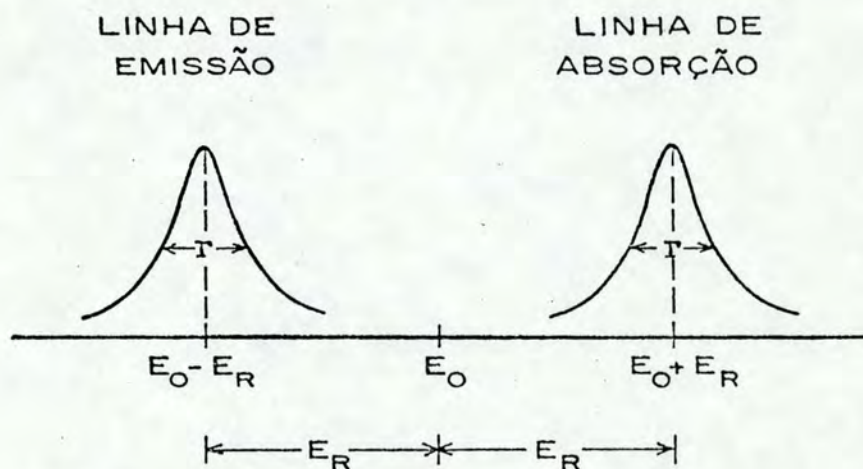


Figura 3 - Linhas de emissão e absorção, considerando o efeito de recuo em transições nucleares para núcleos de átomos livres.

O fenômeno de ressonância só poderá ocorrer se houver superposição entre as linhas de emissão e absorção (Figura 4), isto é, se existirem valores de energia comuns aos processos de emissão e de absorção. Matematicamente, isto significa que deve ser satisfeita a condição

$$2E_R \lesssim \Gamma . \quad (\text{II.4})$$

Podemos comparar as energias de recuo e larguras de linha nos casos atômico e nuclear, analisando os dados da tabela 1 para a transição da linha amarela do Sódio e para a transição de 23,8 KeV do Estanho 119.

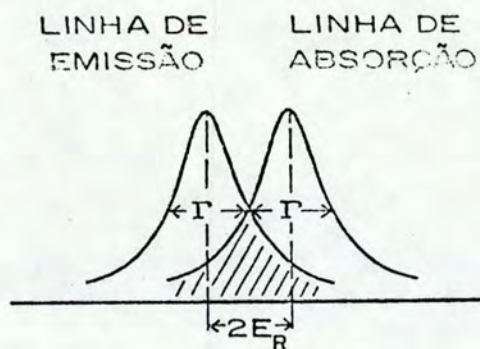


Figura 4 - Superposição das linhas de emissão e absorção (condição de ressonância).

Energia (eV)	Caso Atômico (Sódio)	Caso Nuclear (Estanho 119)
$E_0$	2,1	$2,38 \times 10^4$
$\Gamma$	$4,4 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-8}$
$E_R$	$10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-3}$

Tabela 1 - Comparação entre energia recuo ( $E_R$ ), de transição ( $E_0$ ) e largura de linha ( $\Gamma$ ).

As larguras de linha  $\Gamma$  são da mesma ordem de grandeza para ambos os casos, mas a energia de recuo, por depender do quadrado da energia de transição (fórmula II.3), será muito menor no caso atômico do que no caso nuclear. Por isso, a condição de ressonância (II.4) é facilmente satisfeita para o caso atômico. No caso nuclear, a energia de recuo  $E_R$  é muito grande



quando comparada com a largura de linha  $\Gamma$ , o que torna impossível a ressonância nuclear para núcleos de átomos livres.

## II.2 Ressonância Nuclear Gama (RNG)

A Ressonância Nuclear Gama, ou Efeito Mössbauer, predita por Kuhn em 1929, só foi comprovada experimentalmente em 1958 por R.L.Mössbauer\*.

A idéia básica do Efeito Mössbauer se fundamenta no fato de um sólido não poder absorver, por ser um sistema quântico, qualquer quantidade de energia. A quantização de energia pode ser entendida descrevendo-se o sólido pelo modelo de Einstein, no qual admite-se cada átomo vibrando como um oscilador harmônico simples em torno de sua posição de equilíbrio.

O espectro de excitação coletiva do sólido, calculado a partir deste modelo, consiste de níveis de energia vibracionais espaçados de  $\hbar\omega$ , onde  $\omega$  é a frequência de vibração dos átomos em seus sítios de rede. Consequentemente, em processos que envolvam trocas de energia com a rede, esta só poderá receber ou fornecer energias múltiplas de  $\hbar\omega$  ( $0, \pm \hbar\omega, \pm 2\hbar\omega, \dots$ ). Assim, na emissão ou absorção de um raio- $\gamma$  por um núcleo de um átomo ligado em um sólido, apenas transferências de energia  $n\hbar\omega$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) para a rede serão permitidas.

Consideremos um átomo ligado em um sólido de energia característica mínima de vibração de rede  $E_{VIB}$  ( $\sim 10^{-2}$  eV),

---

\* R.L.Mössbauer, por esse trabalho, recebeu o Premio Nobel de Física de 1961.



e seja  $E_{LIG}$  a energia de ligação deste átomo no sólido (15 a 30 eV). Podemos comparar estas energias com a energia de recuo  $E_R$ , resultando três diferentes casos:

1º) Se  $E_R \gg E_{LIG}$ , o átomo será deslocado de seu sítio de rede ao emitir ou absorver um raio- $\gamma$ .

2º) Se  $E_{VIB} < E_R < E_{LIG}$ , o átomo permanecerá em seu sítio mas dissipará a energia de recuo por aquecimento da rede.

3º) Se  $E_R < E_{VIB}$ , a energia de recuo não poderá ser dissipada por aquecimento da rede, já que esta não pode absorver uma energia menor que  $E_{VIB}$ . Estando o átomo fixo em seu sítio de rede, a emissão ou absorção de um raio- $\gamma$  fará com que o sólido recue como um todo e, sendo um sólido real constituído por cerca de  $10^{23}$  (número de Avogadro) átomos, a energia de recuo  $E_R$ , que é inversamente proporcional à massa (fórmula II.3), será reduzida pelo mesmo fator.

A descrição semiclassical acima mostra que raios- $\gamma$  podem ser emitidos ou absorvidos sem perda de energia por recuo, desde que os átomos, cujos núcleos emitem ou absorvem estes raios- $\gamma$ , estejam ligados em um sólido, sendo, neste caso, possível a ocorrência da Ressonância Nuclear Gama.

### II.3 Interação de Raios- $\gamma$ com a Matéria

Raios- $\gamma$  são fótons provenientes de transições nucleares, assim como raios-X são aqueles gerados em transições atômicas. Os fótons podem interagir com a matéria através de vá



rios processos. A importância relativa de cada um deles depende principalmente da energia dos fótons interagentes.

Nesta secção, serão apresentados<sup>24)</sup> resumidamente apenas aqueles processos envolvidos na observação do Efeito Mössbauer, supondo que a energia dos fótons (neste caso, raios- $\gamma$ ) seja da ordem de 10 keV. Um tratamento mais geral destes e de outros processos de interação da radiação com a matéria pode ser encontrado na literatura básica de Mecânica Quântica<sup>25)</sup> e 26) e de Física Nuclear<sup>24)</sup>.

Em uma experiência de Efeito Mössbauer os raios- $\gamma$ , em sua maioria, são retirados do feixe que incide no absorvente através de quatro processos: espalhamento elástico, efeito fotoelétrico, efeito Compton e absorção ressonante.

No espalhamento elástico, um raio- $\gamma$  é desviado de sua trajetória ao incidir elasticamente sobre um centro espalhador (elêtron, átomo, íon ou núcleo), conservando a sua energia. Apesar de não ser precisamente um processo de absorção, para fins experimentais, o espalhamento elástico pode ser considerado como tal, uma vez que também retira fótons do feixe incidente.

No efeito fotoelétrico, toda a energia do raio- $\gamma$  incidente é entregue a um elêtron. Parte desta energia é utilizada para compensar a energia de ligação do elêtron em seu átomo, transformando-o em um elêtron livre. Este elêtron é ejetado com uma energia cinética igual à diferença entre a energia do raio- $\gamma$  incidente e a energia de ligação do elêtron.

Quando apenas parte da energia do raio- $\gamma$  incidente é transferida para um elêtron, a absorção ocorre por efeito



Compton. Este processo dá origem à emissão de um raio- $\gamma$  (com energia menor que a do incidente) e à ejeção de um elétron.

Do ponto de vista do Efeito Mössbauer, o processo mais importante é o de absorção ressonante, que consiste na absorção, por um núcleo, de um raio- $\gamma$  emitido pela desexcitação de outro núcleo idêntico (secção II.1). Ao absorver um raio- $\gamma$ , o núcleo absorvente vai para um estado excitado. Seu decaimento para o estado fundamental pode se dar por dois processos competitivos: reemissão- $\gamma$  e conversão interna. No primeiro, o núcleo excitado emite um raio- $\gamma$  idêntico ao absorvido. Na conversão interna, a energia do núcleo excitado é entregue a um dos elétrons de uma das camadas eletrônicas internas do átomo, levando à ejeção deste elétron (elétron de conversão). O decaimento de um outro elétron para a posição do elétron ejetado e o rearranjo dos demais dá origem à emissão de um raio-X e à ejeção de elétrons (elétrons Auger).

Por conservação de energia e momentum, em cada um dos processos descritos acima, a energia dos elétrons e fótons emitidos dependerá da energia do raio- $\gamma$  incidente e existirá uma relação entre as direções de momento do raio- $\gamma$  incidente, do fóton e/ou elétron emitido. Entretanto, para um absorvente não orientado (por exemplo, uma amostra em pó), pode-se dizer que, quando muitos eventos de cada processo forem considerados, a probabilidade de emissão de um fóton ou elétron é, na média, a mesma para todas as direções.

Um feixe colimado de raios- $\gamma$  de intensidade inicial  $I_0$ , ao atravessar um absorvente de espessura  $x$ , será atenuado por absorção normal (espalhamento elástico, efeito fotoelê-



trico e efeito Compton), sendo a intensidade residual do feixe dada por<sup>24)</sup>

$$I = I_0 e^{-\mu_0 x} \quad (\text{II.5})$$

onde  $\mu_0$  é o coeficiente de atenuação linear total. Este coeficiente é uma medida do número de raios- $\gamma$  incidentes que sofreram interação. Numa experiência Mössbauer, onde a variação de energia é muito pequena, esta atenuação é praticamente independente da energia dos raios- $\gamma$  incidentes, sendo a lei exponencial de atenuação do feixe (fórmula II.5) válida apenas para aqueles raios- $\gamma$  que não possam ser absorvidos ressonantemente.

Raios- $\gamma$  que incidem com energia aproximadamente igual à de ressonância, poderão também ser absorvidos pelo processo ressonante, sendo a absorção total (normal e ressonante) maior do que aquela esperada para processos normais.

#### II.4 O fator - f

Na secção II.2 vimos que a Ressonância Nuclear Gamma só será possível para núcleos emissores e absorventes pertencentes a átomos ligados em sólidos, e quando as energias de re-  
cuo envolvidas nos processos de emissão e absorção forem menores que as energias de vibração características destes sólidos.

Do ponto de vista da Mecânica Quântica, devemos trabalhar com amplitudes de probabilidade, ou seja, levar em conta que mesmo quando  $E_R \ll E_{VIB}$ , existe uma pequena probabilidade de que parte da energia envolvida em uma transição (emissão ou absorção de um raio- $\gamma$ ), seja utilizada para excitar o sólido.



Consideremos núcleos emissores pertencentes a átomos ligados em um sólido. A probabilidade de emissão sem perda de energia por recuo é dada pelo fator- $f^*$ , que pode ser expresso como<sup>19)</sup>

$$f = e^{-E_R/E_{VIB}} \quad (II.6)$$

Se  $E_R/E_{VIB} \ll 1$  (ou seja,  $f \sim 1$ ), uma fração muito grande dos raios- $\gamma$  serão emitidos sem recuo, sendo este fato a base do Efeito Mössbauer.

Se considerarmos que cada átomo do sólido vibra, em torno de sua posição de equilíbrio, como um oscilador harmônico, podemos escrever<sup>19)</sup>

$$f = e^{-\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \langle x^2 \rangle} \quad (II.7)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio- $\gamma$  emitido e  $\langle x^2 \rangle$  é o deslocamento quadrático médio de vibração do núcleo emissor no sólido, na direção de emissão do raio- $\gamma$ . Da fórmula II.7 vemos que o fator- $f$  será tanto maior quanto menor for  $\langle x^2 \rangle$ , o que significa que se os átomos, cujos núcleos emitem raios- $\gamma$ , estão rigidamente ligados no sólido, um grande número destes raios- $\gamma$  serão emitidos sem recuo. Portanto, medidas do fator- $f$  (Apêndice C) fornecem informações a respeito do grau de rigidez das ligações do sólido.

O fator- $f$  pode ainda ser expresso em termos de  $v_a$

---

\* O fator- $f$  da teoria de Efeito Mössbauer é análogo ao fator de Debye-Waller da teoria de Espalhamento de Raios-X.



riáveis experimentais usuais. Usando o modelo de Debye para um sólido, para baixas temperaturas ( $T \ll \theta_D$ )<sup>18)</sup>,

$$f = \exp \left\{ - \frac{E_R}{k\theta_D} \left[ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right] \right\} \quad (\text{II.8})$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $\theta_D$  é um parâmetro característico do sólido chamado temperatura de Debye, e  $T$  é a temperatura absoluta do sólido.

Da fórmula (II.8) podemos concluir que:

- a fração de raios- $\gamma$  emitidos sem perda de energia por recuo cresce quando baixamos a temperatura;
- quanto mais alta for a temperatura de Debye do sólido, maior será  $f$ ;
- combinando (II.3) e (II.6), vemos que o Efeito Mössbauer está limitado a energias de emissão de raios- $\gamma$  relativamente baixas (menores que 100 keV), uma vez que o fator- $f$  decresce rapidamente com o aumento da energia do raio- $\gamma$ .

Toda a descrição feita acima, considerando o processo de emissão, é válida para a absorção. Definindo  $f_e$  ( $f_a$ ) como sendo a fração de raios- $\gamma$  emitidos (absorvidos) sem perda de energia por recuo, pode-se mostrar que a probabilidade de ocorrência do processo ressonante será proporcional ao produto  $f_e f_a$ .

## II.5 Variação da energia de um Raio-Gama

Em sólidos, o núcleo de cada átomo sente a presença dos demais átomos, interagindo com estes através dos elé-



trons do átomo ao qual pertence. Portanto, esta interação depende da vizinhança do átomo cujo núcleo estamos analisando.

Consideremos que núcleos emissores e absorventes de raios- $\gamma$  encontrem-se em sólidos diferentes. As vizinhanças dos núcleos emissores e absorventes afetam as posições, na escala de energias, das linhas de emissão e absorção. Como estas linhas são muito estreitas, diferenças entre as vizinhanças podem levar a uma superposição muito pequena (ou mesmo nula) das linhas de emissão e absorção, de forma que a condição de ressonância (II.4) não é satisfeita, o que dificulta sobretudo a experiência. Mössbauer contornou este problema através do efeito Doppler, movimentando a fonte em relação ao absorvente. Um raio- $\gamma$  emitido por uma fonte que se move com uma velocidade  $v$ , na direção e na mesma linha do absorvente, terá sua energia acrescida, devido ao efeito Doppler, de

$$\Delta E = \left(\frac{v}{c}\right) E_0 \quad (\text{II.9})$$

onde  $v$  é a velocidade da fonte em relação ao absorvente,  $E_0$  é a energia de um raio- $\gamma$  emitido pela fonte em repouso e  $c$  é a velocidade da luz. Se a fonte for deslocada em sentido contrário, com a mesma velocidade, a energia do raio- $\gamma$  emitido diminuirá da mesma quantidade. Assim, a energia do raio- $\gamma$  emitido pela fonte pode ser aumentada ou diminuída convenientemente, através do ajuste da velocidade da fonte, de forma que a condição de ressonância (II.4) possa ser satisfeita.

Também é possível satisfazer a condição de ressonância movendo o absorvente e mantendo a fonte fixa. Neste caso, a fórmula (II.9) nos dá a variação da energia de absorção



em termos da velocidade do absorvente em relação à fonte. Como o Efeito Mössbauer mede, em essência, energias relativas, é indiferente, do ponto de vista teórico, mover a fonte ou o absorvente. Entretanto, por conveniência experimental, opta-se normalmente por mover a fonte. Esta será a linha adotada neste trabalho, como se discutirá posteriormente no Capítulo V.

## II.6 O Efeito Mössbauer

### a) Aspectos gerais

A importância do Efeito Mössbauer, como técnica, está na precisão com que se pode comparar as energias de raios- $\gamma$  absorvidos. O fator que limita essa precisão é a largura de linha. Por exemplo, um raio- $\gamma$  de 100 keV e largura de linha de  $10^{-8}$  eV tem sua energia definida com uma precisão de uma parte em  $10^{13}$ !

O uso prático desta propriedade depende das condições a serem satisfeitas a fim de que o Efeito Mössbauer possa ser observado. Em resumo, estas condições são<sup>27)</sup>:

- o átomo (ou íon) em estudo deve fazer parte de uma rede cristalina, para evitar os efeitos de recuo;

- a energia do raio- $\gamma$  deve ser baixa (de 10 a 100 keV) de forma que um número apreciável de emissões- $\gamma$  sem recuo possa ser obtido (fórmulas (II.3) e (II.8));

- a vida média  $\tau$  do estado excitado deve estar no intervalo de  $10^{-6}$  a  $10^{-11}$  segundos (fórmula (II.1)). Para tem-



pos maiores, as linhas são muito estreitas para serem detectadas, e para tempos menores, a linha será muito larga e se perderá na flutuação estatística durante a detecção;

- a temperatura de Debye  $\theta_D$  do sólido absorvente deve ser alta (fórmula II.8); e

- o coeficiente de conversão interna deve ser o menor possível, para assegurar que uma parte apreciável de decaimentos se manifeste por emissão de raios- $\gamma$ .

O número de isótopos nos quais o Efeito Mössbauer pode ser estudado é, atualmente, de cerca de meia centena. Entretanto, alguns deles não satisfazem estritamente a todas as condições enumeradas acima. O estudo destes isótopos será tanto mais complicado, quanto mais se afastarem do caso ideal. O  $^{57}\text{Fe}$ , resultante do decaimento do  $^{57}\text{Co}$  por captura de elétron (Figura 5), é o isótopo mais difundido, pois sua transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental é a que melhor satisfaz as condições requeridas para a observação do Efeito Mössbauer. Na Tabela 2 estão resumidas algumas propriedades nucleares do  $^{57}\text{Fe}$  que são de interesse para o estudo do Efeito Mössbauer. A Tabela 3 apresenta propriedades de Estado Sólido para um átomo de  $^{57}\text{Fe}$  em uma matriz de Fe metálico.

Uma das características mais importantes da técnica de espectroscopia Mössbauer é sua seletividade. Se o isótopo Mössbauer emissor for, por exemplo, o  $^{57}\text{Fe}$ , a absorção ressonante só poderá ocorrer se, no absorvente, existirem núcleos idênticos a este.

Assim sendo, mesmo que a amostra apresente uma grande variedade de compostos, somente aqueles que possuem o nú



cleo Mössbauer em sua constituição serão detectados.

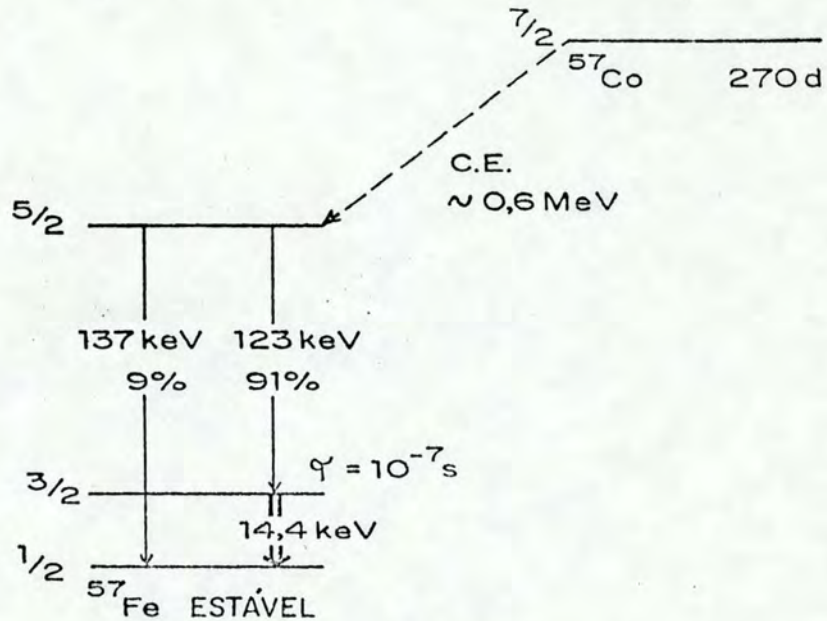


Figura 5 - Esquema de decaimento do  $^{57}\text{Co}$  para  $^{57}\text{Fe}$  por captura do elétron (C.E.). A transição usada no Efeito Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  é de 14,4 keV de energia.

	Estado fundamental	Primeiro estado excitado
Energia (keV)	0	14,4125
Spin	1/2	3/2
Momento Magnético (mn)	0,0904	-0,1549
Momento de Quadrupolo (barns)	0	0,187
Vida média (s)	Estável	$1,4 \times 10^{-7}$
Coeficiente de Conversão Interna		9,7%

Tabela 2 - Propriedades nucleares do  $^{57}\text{Fe}$  de interesse para o Efeito Mössbauer.

Energia média de vibração da rede (eV)	$4 \times 10^{-2}$
Energia de recuo (eV)	$1,96 \times 10^{-3}$
Temperatura de Debye (K)	470
Fator-f (para T = 300K)	0,76
Fator-f (para T = 85K)	0,92

Tabela 3 - Propriedades de Estado Sólido para um átomo de  $^{57}\text{Fe}$  em uma matriz de Fe metálico.

O Efeito Mössbauer é uma técnica não destrutiva de análise. As amostras a serem estudadas podem estar na forma de pó, lâminas ou mesmo em blocos. A geometria adotada em uma experiência Mössbauer é escolhida em função do tipo de amostra que se quer analisar. Se a amostra se apresentar na forma de pó ou de uma lâmina delgada, usa-se a geometria de transmissão (secção II.6b), onde o absorvente é colocado entre a fonte e o detector\*. Para amostras na forma de lâminas espessas ou blocos, adota-se a geometria de espalhamento que, por sua importância (estudo de efeitos de superfície e análise de amostras que não devem ser pulverizadas ou cortadas) e pelo fato de estar sendo implantada pelo grupo Mössbauer deste Instituto de Física, está sucintamente descrita na secção II.6c.

---

\* Os dados experimentais deste trabalho foram obtidos utilizando esta geometria.



## b) Efeito Mössbauer por transmissão

Numa experiência de Efeito Mössbauer, na chamada geometria de transmissão (esquematizada na Figura 7a), são detectados aqueles raios- $\gamma$  que, emitidos por uma fonte em movimento, atravessam um absorvente.

Como já foi dito anteriormente (secção II.4), raios- $\gamma$  emitidos por um núcleo ligado em um sólido podem perder ou não energia devido ao recuo do núcleo emissor. Assim, os raios- $\gamma$  gerados na fonte Mössbauer podem ser divididos em duas classes: raios- $\gamma$  emitidos com perda de energia por recuo, e aqueles emitidos sem o recuo do núcleo emissor.

Raios- $\gamma$  gerados com recuo poderão sofrer apenas absorção normal, enquanto que aqueles gerados sem recuo estarão sujeitos à absorção normal e à absorção ressonante (secção II.3).

No caso ideal, em que a fonte é considerada puntiforme e o absorvente como tendo espessura nula ( $x=0$  na fórmula (II.5)), todos os raios- $\gamma$  gerados com perda de energia por recuo atravessam o absorvente, enquanto que aqueles gerados sem recuo podem ser absorvidos ressonantemente, dependendo da velocidade da fonte (secção II.5), ou seja, do grau de superposição entre as linhas de emissão e absorção.

Na prática, tanto a fonte quanto o absorvente possuem dimensões razoavelmente grandes e, neste caso, os raios- $\gamma$  gerados na fonte (com ou sem perda de energia por recuo) poderão ser absorvidos na própria fonte e no absorvente.

A Figura 6 mostra um diagrama qualitativo do número de raios- $\gamma$  existentes em cada estágio de uma experiência



Mössbauer. É importante salientar que as proporções foram propositalmente exageradas, a fim de facilitar a visualização do mesmo. No diagrama, as contribuições devidas a raios- $\gamma$  gerados com recuo e sem recuo para o número total de raios- $\gamma$ , em cada estágio, foram separadas.

Como pode ser visto no diagrama, nem todos os raios  $\gamma$  gerados na fonte alcançam o absorvente. Alguns dos raios- $\gamma$  emitidos são absorvidos (normal e ressonantemente) na própria fonte. O fenômeno de absorção de raios- $\gamma$  gerados na fonte pela própria fonte recebe a denominação de auto-absorção ("self-absorption").

Outra parte é retirada do feixe no absorvente, por absorção normal e ressonante de raios- $\gamma$  emitidos sem recuo, e por absorção normal de raios- $\gamma$  emitidos com o recuo dos núcleos emissores da fonte. Os raios- $\gamma$  restantes são detectados e contados.

A absorção normal depende do número total de raios  $\gamma$  gerados na fonte e das espessuras da fonte e do absorvente. Durante uma mesma experiência, a menos da flutuação estatística, a fração de raios- $\gamma$  que sofre absorção normal será constante.

A absorção ressonante depende da energia e do número de raios- $\gamma$  emitidos sem recuo na fonte, bem como do número de núcleos ressonantes que se encontram no estado fundamental na fonte e no absorvente. A auto-absorção ressonante na fonte pode ser desconsiderada por representar uma fração muito pequena do número total de raios- $\gamma$  absorvidos e estar, portanto, dentro da flutuação estatística.



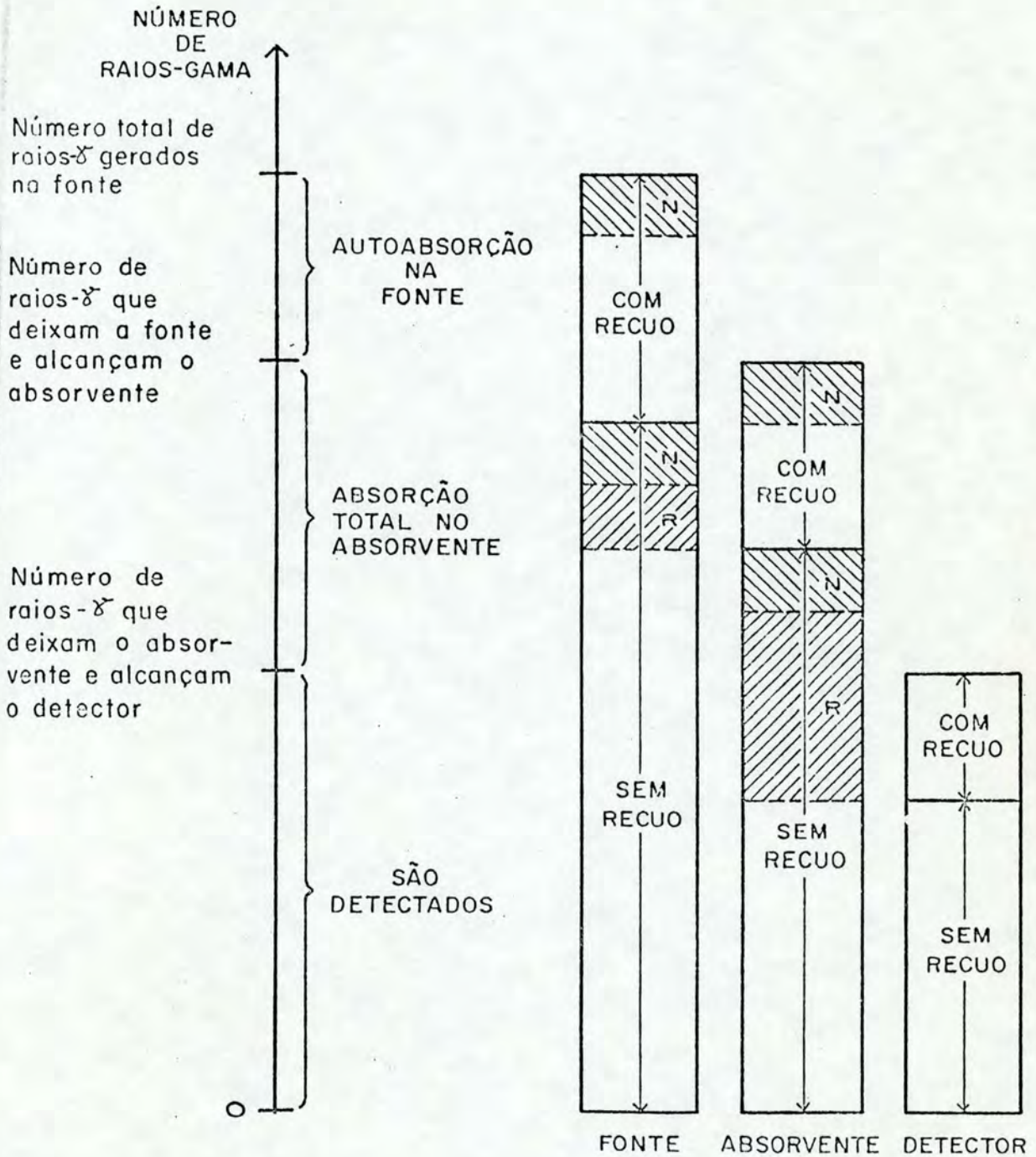


Figura 6 - Diagrama qualitativo do número de raios- $\gamma$  existente em cada estágio de uma experiência Mössbauer. As inscrições "com recuo" e "sem recuo" caracterizam aqueles raios- $\gamma$  emitidos com perda de energia por recuo e sem perda de energia por recuo, respectivamente. As partes hachurizadas representam raios- $\gamma$  retirados do feixe por absorção normal (N) e ressonante (R).



A Figura 7 apresenta o esquema de uma experiência de Efeito Mössbauer na geometria de transmissão. A energia dos raios- $\gamma$  emitidos é variada, através do efeito Doppler, pelo movimento da fonte, de forma a obter diferentes graus de superposição entre as linhas de emissão e absorção. O espectro de transmissão é obtido, como descrito abaixo, pela contagem do número de raios- $\gamma$  que chegam ao detector para cada valor de velocidade da fonte. Se as linhas de emissão e absorção são Lorentzianas de largura  $\Gamma$ , o espectro de transmissão resultante será também uma Lorentziana, mas de largura  $2\Gamma$ <sup>18</sup>).

No absorvente, a absorção ressonante está fortemente vinculada à velocidade relativa da fonte, ou seja, à energia dos raios- $\gamma$  incidentes (secção II.5). Para velocidades tais que a energia da linha de emissão é muito diferente da energia da linha de absorção, existirá uma pequena probabilidade, proporcional à superposição entre as caudas das linhas de emissão e absorção, de que haja absorção ressonante. Neste caso (representado na Figura 7b pela velocidade  $v_b$ ), serão transmitidos aqueles raios- $\gamma$  "com recuo" não absorvidos normalmente e a grande maioria dos raios- $\gamma$  "sem recuo" que chegaram ao absorvente. Esta situação define a linha de base ("background") do espectro de transmissão.

Se a velocidade relativa da fonte for tal que as linhas de emissão e absorção se superpõem completamente ( $v_a$  na Figura 7b), isto é, estão centradas na mesma energia, a absorção será máxima e a transmissão será mínima. Mudando o valor da velocidade relativa, a linha de emissão é deslocada, diminuindo a superposição entre as linhas. Portanto, a absorção será sem-



pre menor e, conseqüentemente, a taxa de contagens crescerá.

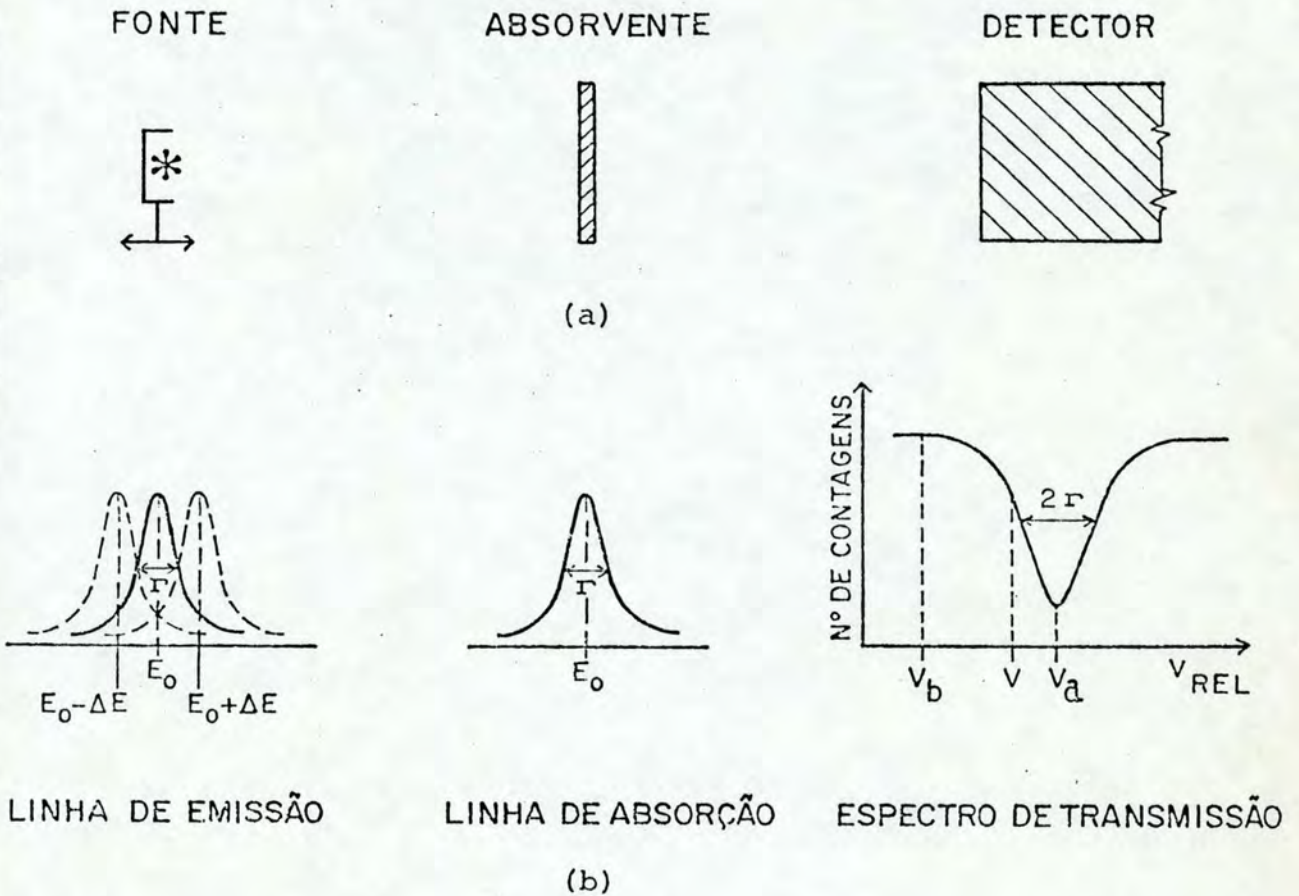


Figura 7 - (a) Arranjo experimental usado para a observação do Efeito Mössbauer por transmissão. Os raios- $\gamma$  emitidos pela fonte em movimento, que atravessam o absorvente, são contados no detector.  
 (b) A energia da linha de emissão é variada de forma a varrer a linha de absorção, e um espectro de transmissão é obtido.

Na Figura 8 estão resumidas as contribuições da absorção e da transmissão de raios- $\gamma$  a um espectro Mössbauer de transmissão. A linha de base é caracterizada pela velocidade  $v_b$  (absorção total mínima e transmissão total máxima) e  $v_a$  define



o pico de absorção (absorção total máxima).

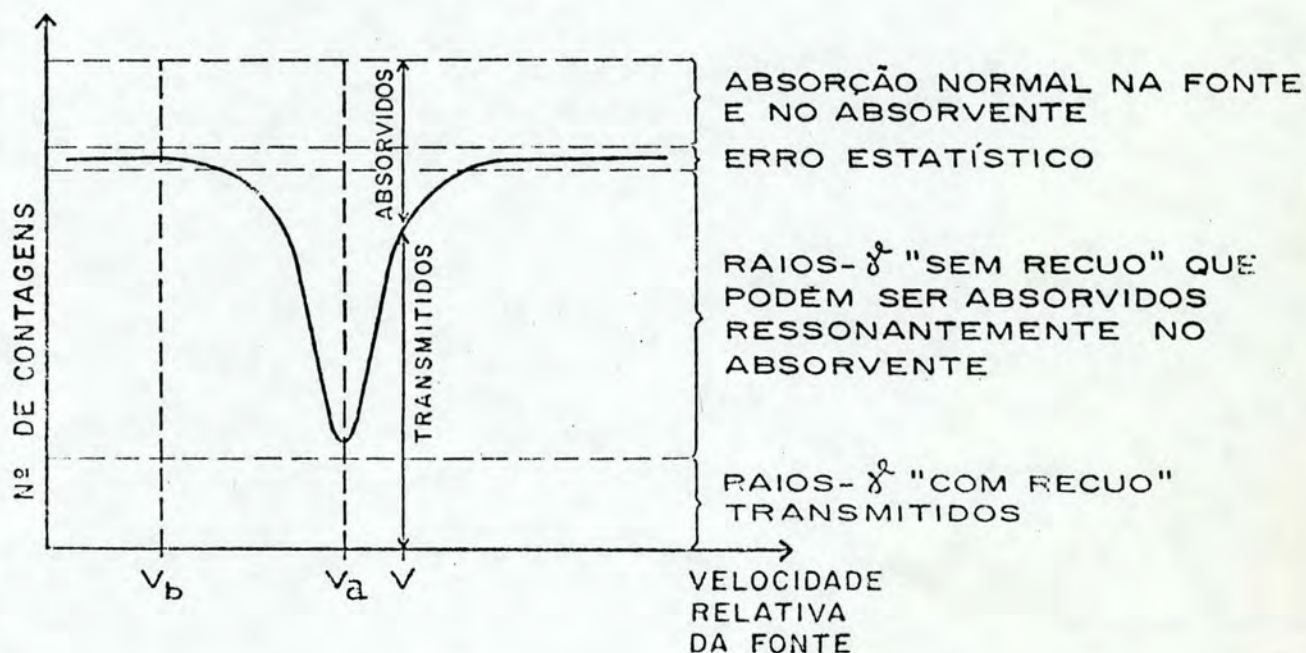


Figura 8 - Absorção e transmissão em um espectro Mössbauer.

c) Efeito Mössbauer por espalhamento ("backscattering")

A geometria usada para a observação do Efeito Mössbauer por espalhamento está ilustrada na Figura 9.

Os raios- $\gamma$  emitidos pela fonte são espalhados no absorvente e contados em um detector cuja forma pode ser, por exemplo, semi-esférica. A fonte acha-se envolvida por uma blindagem, a fim de que não sejam detectados raios- $\gamma$  provenientes diretamente da fonte.

Um núcleo que absorve um raio- $\gamma$  ressonantemente é deixado em um estado excitado, do qual pode decair por reemis-



são de um raio- $\gamma$  ou por ejeção de um elétron de conversão\*. Este fato não foi levado em conta na descrição do Efeito Mössbauer por transmissão pois, já que os raios- $\gamma$  são reemitidos em todas as direções, a contribuição destes para a transmissão total será muito pequena, diluindo-se na flutuação estatística.

Numa experiência de Efeito Mössbauer por espalhamento pode-se analisar qualquer um dos produtos de decaimento dos núcleos excitados por absorção de raios- $\gamma$ : raios- $\gamma$  reemitidos, elétrons de conversão, elétrons Auger ou raios-X emitidos após a ejeção de elétrons de conversão<sup>28) e 29)</sup>.

Consideremos uma experiência de espalhamento de raios- $\gamma$ . Os raios- $\gamma$  detectados serão, essencialmente, de dois tipos: aqueles espalhados elasticamente e os reemitidos ressonantemente por núcleos que absorveram raios- $\gamma$  provenientes da fonte. O número de raios- $\gamma$  que sofrem espalhamento elástico depende apenas do número total de centros espalhadores em uma camada superficial do absorvente. Assim sendo, os raios- $\gamma$  espalhados elasticamente contribuirão da mesma forma para todos os valores de velocidade relativa da fonte. Estes raios- $\gamma$  influenciam apenas a linha de base do espectro de absorção.

Se a velocidade relativa da fonte for tal que exista superposição completa ou parcial das linhas de emissão e absorção, os núcleos Mössbauer do absorvente serão excitados por absorção ressonante e poderão decair por reemissão de raios- $\gamma$ . O número de raios- $\gamma$  reemitidos pelo absorvente dependerá da ener

---

\* Todos os processos citados nesta secção estão descritos na secção II.3.



gia dos raios- $\gamma$  incidentes, isto é, da superposição entre as linhas de emissão e absorção, e do número de núcleos ressonantes existentes na camada superficial do absorvente. Os raios- $\gamma$  reemitidos se somam aos espalhados elasticamente, aumentando o número de contagens.

O espectro de absorção por espalhamento obtido está ilustrado na Figura 9b.

Um espectro de absorção por espalhamento é a imagem especular, em relação à linha de base, do espectro de transmissão correspondente.

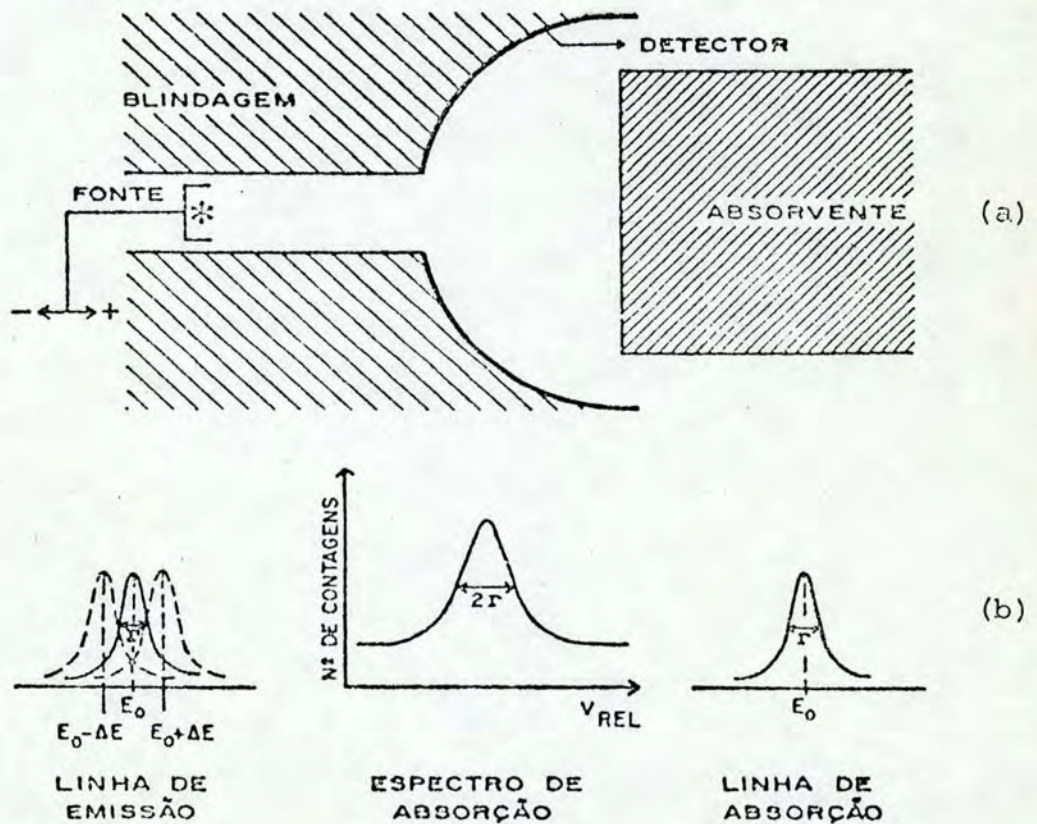


Figura 9 - (a) Um arranjo experimental para a observação do Efeito Mössbauer por espalhamento.

(b) Pela variação da energia de linha de emissão em torno do valor  $E_0$  (energia da linha de absorção) obtêm-se um espectro de absorção.



## II.7 Interações Hiperfinas

Uma classe muito importante das aplicações do Efeito Mössbauer é o estudo da estrutura hiperfina dos níveis de energia do núcleo.

Esta estrutura se torna aparente quando analisamos a interação do núcleo com seus elétrons vizinhos, usando uma aproximação de ordem maior que a aproximação coulombiana, na qual o núcleo é considerado como uma carga puntiforme.

As principais interações hiperfinas, que se manifestam no Efeito Mössbauer, são:

- Deslocamento Isomérico Nuclear
- Acoplamento Quadrupolar Nuclear
- Interação Hiperfina Magnética

As energias características dessas interações são maiores que a largura de linha do raio- $\gamma$ , e por isto podem ser comparadas com esta, através da espectroscopia Mössbauer. Da análise da estrutura hiperfina dos níveis de energia do núcleo obtêm-se os parâmetros hiperfinos Mössbauer (deslocamento isomérico, acoplamento quadrupolar e campo magnético interno) que, adicionados ao fator-f, caracterizam a substância da qual este núcleo faz parte. Destes dados podem ser obtidas informações sobre o ambiente físico e químico em que se encontra o núcleo em análise.

### a) Deslocamento isomérico nuclear

Consideremos o núcleo como sendo uma esfera uni-



formemente carregada, de carga total  $Ze$ , cujo raio depende de seu estado de energia.

O deslocamento isomérico nuclear é uma manifestação do tamanho finito do núcleo e de sua interação eletrostática com os elétrons que possuem uma probabilidade não nula de serem encontrados na região ocupada pelo núcleo.

A interação eletrostática entre a carga do núcleo esférico, em um certo estado de energia, com os elétrons que possuem probabilidade não nula de serem encontrados na região ocupada por este, desloca o nível de energia nuclear correspondente a este estado em relação ao nível de energia para o núcleo puntiforme. Este deslocamento depende do estado de energia em que o núcleo se encontra e é causado, principalmente, pela interação eletrostática da carga nuclear com elétrons  $s$ .

Por sua vez, os elétrons  $s$  são influenciados pelos demais elétrons do átomo. Por exemplo, no caso do Fe, a passagem de  $Fe^{3+}$  ( $[Ar] 3d^5$ ) para  $Fe^{2+}$  ( $[Ar] 3d^6$ ) modifica o potencial coulombiano atrativo entre o núcleo e os elétrons, modificando assim a densidade da nuvem eletrônica  $s$ . Portanto, o deslocamento dos níveis nucleares está fortemente relacionado com o estado de valência do átomo.

Comparemos agora a energia de uma transição- $\gamma$  para um núcleo puntiforme e um núcleo esférico. Consideremos uma transição do estado fundamental para um estado excitado. A energia de transição  $E_0$  para um núcleo puntiforme ( $p$ ) será dada por:

$$E_0 = E_{2p} - E_{1p} \quad (II.10)$$

$E_{1p}$  e  $E_{2p}$  são as energias do núcleo puntiforme nos estados fun-



damental e excitado respectivamente. Para um núcleo esférico (e), a energia de transição  $E'_0$  será

$$E'_0 = E_{2e} - E_{1e} \quad (\text{II.11})$$

onde  $E_{1e}$  é a energia do estado fundamental e  $E_{2e}$  é a energia do estado excitado. Como os níveis de energia do núcleo esférico estão deslocados em comparação aos do núcleo puntiforme (Figura 10a), podemos estabelecer as seguintes relações:

$$E_{1e} = E_{1p} + \Delta E_1 \quad (\text{II.12})$$

$$E_{2e} = E_{2p} + \Delta E_2$$

onde  $\Delta E_1$  e  $\Delta E_2$  são os deslocamentos dos níveis. Substituindo (II.12) em (II.11) e usando (II.10), obtemos:

$$E'_0 = E_0 + \Delta E' \quad (\text{II.13})$$

onde  $\Delta E' = \Delta E_2 - \Delta E_1$  dá o deslocamento, em energia, da linha de absorção do núcleo esférico em relação a do núcleo puntiforme (Figura 10).

O efeito de volume nuclear ocorre tanto para o núcleo absorvente quanto para o núcleo-fonte. Em analogia à fórmula (II.13), temos que

$$E''_0 = E_0 + \Delta E'' \quad (\text{II.14})$$

é a energia de transição do núcleo-fonte considerado esférico. O deslocamento isomérico nuclear  $\delta$  é definido como a diferença entre as energias de transição do núcleo absorvente e do núcleo-



-fonte:

$$\delta \equiv E'_0 - E''_0 = \Delta E' - \Delta E'' \quad (\text{II.15})$$

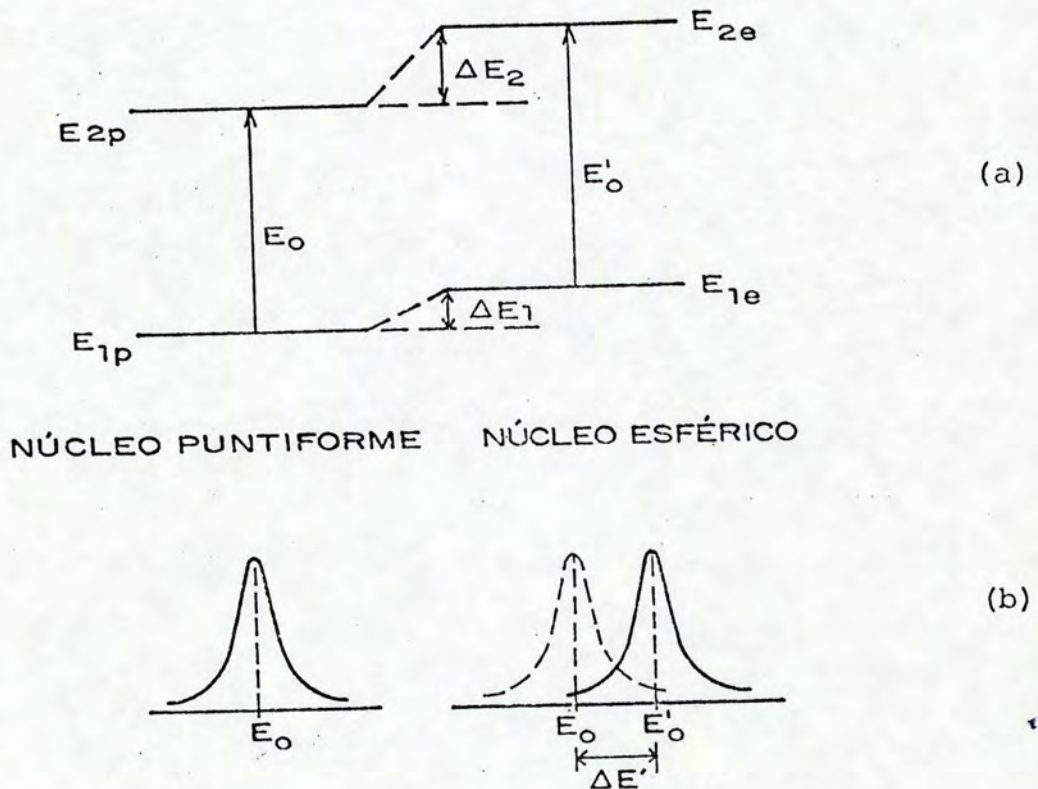


Figura 10 - Comparação das aproximações de núcleo puntiforme e de núcleo esférico, (a) para os níveis de energia e (b) para a linha de absorção.

O deslocamento isomérico se manifesta, no espectro Mössbauer, como um deslocamento do pico de absorção em relação ao zero da velocidade. A situação final está esquematizada na Figura 11 e alguns valores de deslocamentos isoméricos, em relação ao Fe metálico, são dados na Tabela 4<sup>(22)</sup>.



*Xerox*

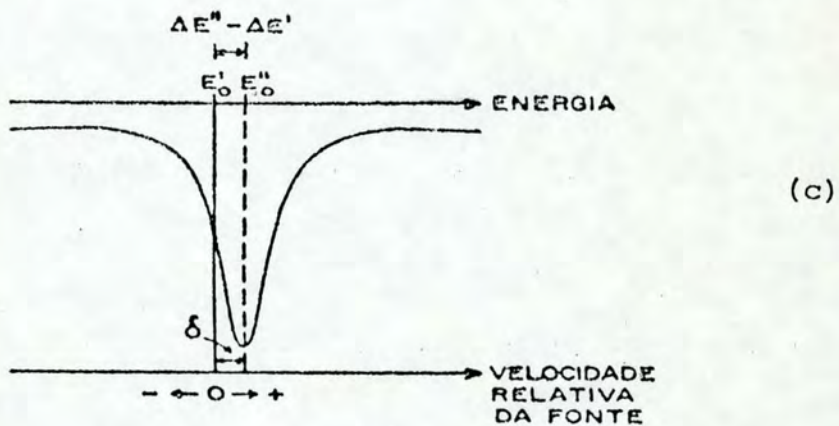
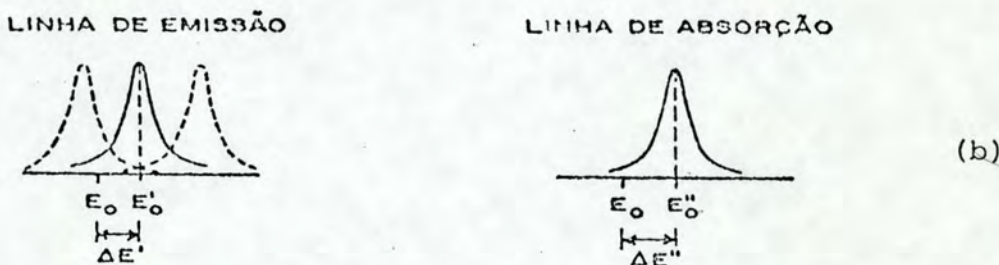
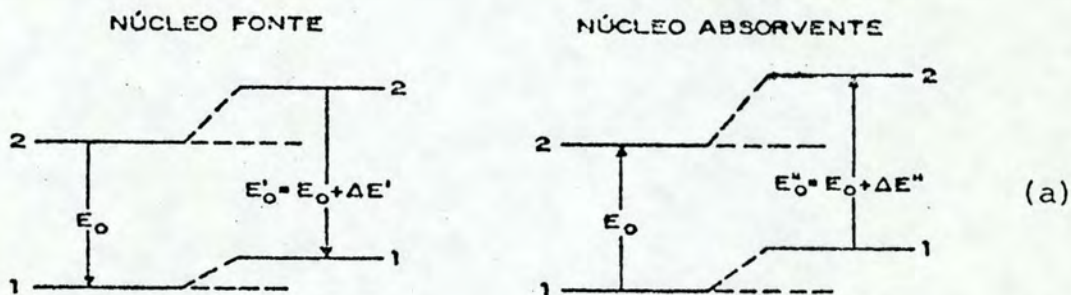


Figura 11 - Descrição esquemática do Deslocamento Isomérico Nuclear: (a) deslocamento dos níveis de energia do núcleo-fonte e do núcleo absorvente pelo efeito do volume nuclear, (b) deslocamentos, em relação ao núcleo pontiforme, das linhas de emissão e absorção do núcleo esférico. (c) Espectro Mössbauer típico apresentando apenas deslocamento isomérico.



ÍONS	" $\delta$ " (em relação ao Fe metálico)
Fe <sup>2+</sup>	~ 0,7 a 1,4 mm/s
Fe <sup>3+</sup>	~ 0,3 a 0,5 mm/s
Fe <sup>0</sup>	~ -0,1 a +0,1 mm/s

Tabela 4 - Deslocamentos Isoméricos característicos para diferentes estados de valência do Fe.

#### b) Acoplamento quadrupolar nuclear

No estudo do deslocamento isomérico, assumimos a existência de esfericidade na distribuição da carga nuclear. Entretanto, isto nem sempre ocorre. A distribuição de carga para núcleos em certos estados nucleares não é esférica. Este fato é caracterizado por uma quantidade  $Q$ , denominada momento de quadrupolo nuclear, e é uma medida do desvio da simetria esférica da massa nuclear. Estados nucleares com spin  $I \leq 1/2$  são esféricos, correspondendo a estes um valor nulo para  $Q$ , enquanto que aqueles cujo spin  $I \geq 1$  apresentam momento de quadrupolo nuclear não nulo, sendo a distribuição de carga, nestes casos, achatada ou alongada.

Quando um átomo em um sólido se acha cercado por vizinhos que observam uma simetria cúbica, a distribuição de carga eletrônica deste átomo é esférica e a interação total do momento de quadrupolo nuclear com os elétrons que rodeiam o nú-



cleo deste átomo será nula. Entretanto, se a simetria dos vizinhos difere da cúbica, existirá um gradiente de campo elétrico agindo no sítio atômico em que o átomo em análise se encontra. Sob a ação do gradiente de campo elétrico, a distribuição de carga eletrônica não será esférica. Esta distribuição não esférica de carga eletrônica interage com o momento de quadrupolo nuclear, dando origem ao Acoplamento Quadrupolar Nuclear simbolizado, em Espectroscopia Mössbauer, por  $\Delta E_Q$ . O resultado desta interação é o desdobramento dos níveis nucleares, levantando parcialmente suas degenerescências de ordem  $2I+1$ , onde  $I$  é o spin nuclear. Os níveis que diferem apenas pelo sinal do número quântico magnético permanecerão degenerados.

Nestas condições, no caso do  $^{57}\text{Fe}$ , o estado fundamental ( $I = 1/2$ ) não é afetado, mas o primeiro estado excitado ( $I = 3/2$ ) é desdobrado em dois níveis ( $m_I = \pm 1/2$  e  $m_I = \pm 3/2$ , onde  $m_I$  é o número quântico magnético nuclear), como esquematizado na Figura 12. Portanto, um núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ , sob a ação do acoplamento quadrupolar nuclear, poderá ser excitado de duas maneiras competitivas (transições 1 e 2 assinaladas na Figura 12), descritas na Tabela 5<sup>22</sup>).

Para facilitar a interpretação de um espectro, é conveniente que a linha de emissão não seja desdobrada. Por isso, a matriz da fonte é escolhida de forma que os núcleos emissores ocupem sítios de rede com simetria cúbica. Isto impede que os núcleos da fonte sintam o efeito de acoplamento quadrupolar.



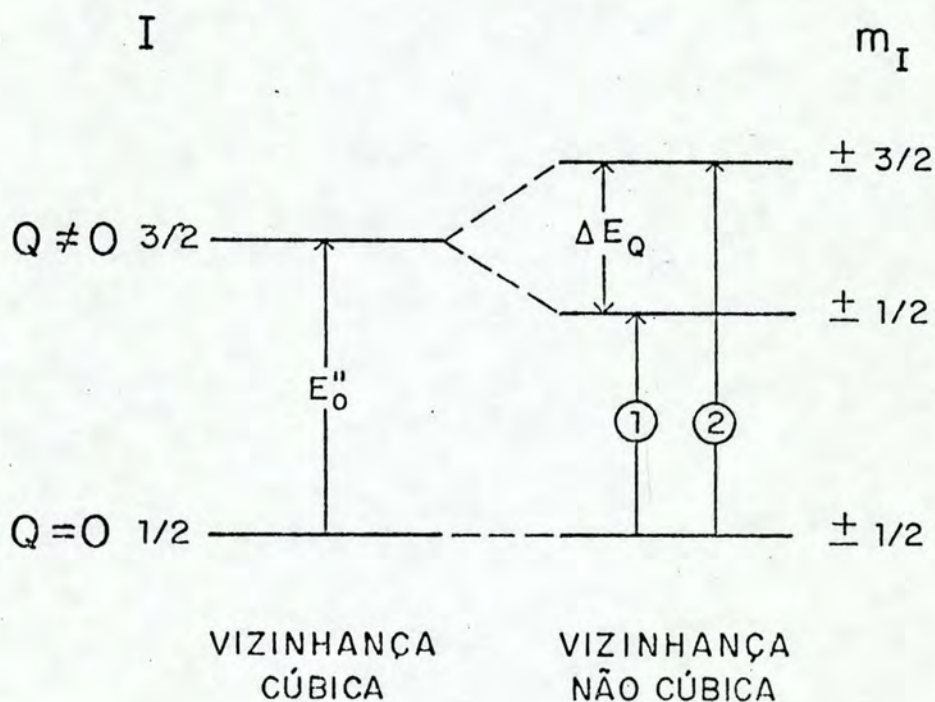


Figura 12 - Comparação entre os esquemas de níveis de um núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  cujos vizinhos observam uma simetria cúbica, e para o caso em que esta vizinhança é não cúbica.

Transição	Estado fundamental ( $I_1 = 1/2$ )	Primeiro estado excitado ( $I_2 = 3/2$ )	Energia de transição
	$m_{I1}$	$m_{I2}$	
1	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$E_0'' - \frac{1}{2} \Delta E_Q$
2	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$E_0'' + \frac{1}{2} \Delta E_Q$

Tabela 5 - Características das transições nucleares entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do  $^{57}\text{Fe}$  devidas ao Acoplamento Quadrupolar Nuclear.



A Figura 13 sintetiza os efeitos de deslocamento isomérico nuclear e acoplamento quadrupolar nuclear em uma experiência de Efeito Mössbauer na qual os núcleos emissores encontram-se em uma matriz cúbica e o sólido absorvente é não cúbico. Os núcleos emissores da fonte tem seus níveis afetados apenas pelo deslocamento isomérico, enquanto que os níveis de energia dos núcleos absorventes sentem a ação combinada do deslocamento isomérico e do acoplamento quadrupolar (Figura 13a). Portanto, o acoplamento quadrupolar nuclear não altera a energia  $E_0'$  da linha de emissão, mas desdobra a linha de absorção em duas linhas de energias  $E_0'' \pm \Delta E_Q/2$  (Figura 13b). No espectro,  $\Delta E_Q$  é dado pelo espaçamento entre os picos de absorção e  $\delta$  é o deslocamento do centróide do espectro em relação ao valor zero de velocidade (Figura 13c), como descrito no Apêndice A.

Medidas de acoplamento quadrupolar podem ainda fornecer informações sobre o estado de valência dos íons em análise, uma vez que a nuvem eletrônica destes íons também é afetada pelo gradiente de campo elétrico. Valores experimentais de medidas de acoplamento quadrupolar nuclear são dados na Tabela 6, para diferentes estados de valência do Fe, característicos para compostos nos quais o estado de spin eletrônico do íon de ferro é classificado como de "alto spin". Ocorrem ainda casos em que o íon de ferro encontra-se em um estado de "baixo spin", mas é importante ressaltar que, em compostos de origem natural, o íon de ferro sempre se apresentará no estado de alto spin<sup>30)</sup>.



*2/1/02*

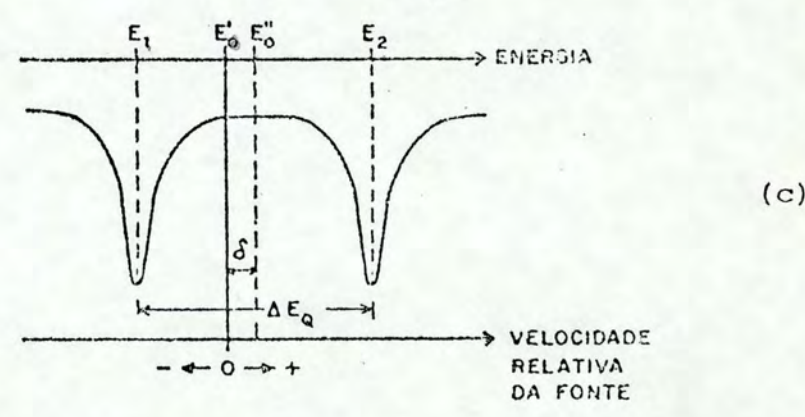
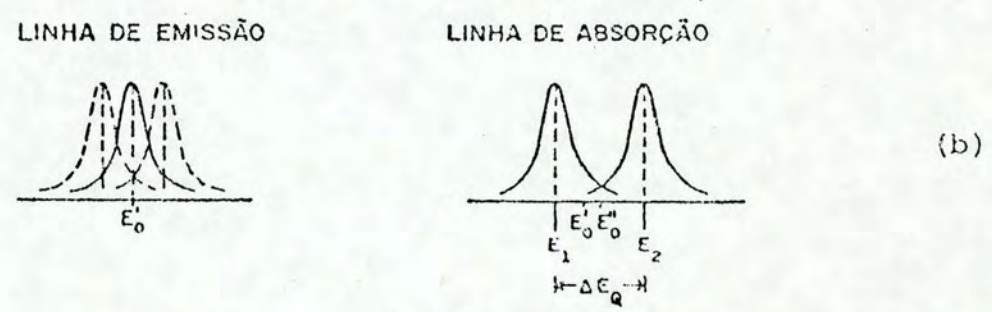
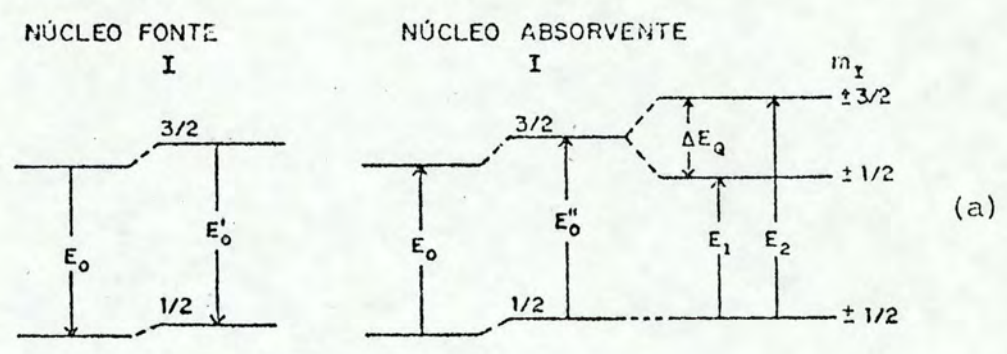


Figura 13 - Descrição esquemática do Acoplamento Quadrupolar Nuclear: influência do deslocamento isomérico nuclear e acoplamento quadrupolar nuclear sobre (a) os níveis de energia e (b) linhas de emissão e absorção. (c) Espectro Mössbauer típico apresentando deslocamento isomérico e interação quadrupolar. A matriz da fonte é considerada cúbica e o sólido absorvente, não cúbico.



Íons	$\Delta E_Q$
$Fe^{3+}$	0,2 - 0,5 mm/s
$Fe^{2+}$	1,0 - 3,0 mm/s

Tabela 6 - Acoplamentos quadrupolares característicos para diferentes estados de valência do Fe.

Esta distinção é devida a ordem de preenchimento dos níveis d em íons de um metal de transição que se encontra em uma vizinhança não cúbica. Consideremos, por exemplo, que a vizinhança destes íons seja octaédrica, com seis ligantes negativamente carregados, situados sobre os eixos cartesianos (Figura 14a). Elétrons nos cinco orbitais d são repelidos pelos ligantes, mas como os orbitais\*  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  (Figura 14b) apontam na direção dos ligantes, os elétrons destes orbitais sofrerão uma repulsão maior que aqueles que ocupam os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$

\* A notação adotada para os orbitais d ( $d_{z^2}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$ ) representam as combinações lineares das funções de onda  $\psi_{n,\ell,m_\ell}$  do átomo de hidrogênio, para  $\ell = 2$ , na forma chamada real<sup>31)</sup>:

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &= |0\rangle \\
 d_{yz} &= 2^{-1/2} [ |1\rangle - |-1\rangle ] \\
 d_{xz} &= 2^{-1/2} [ |1\rangle + |-1\rangle ] \\
 d_{xy} &= 2^{-1/2} [ |2\rangle - |-2\rangle ] \\
 d_{x^2-y^2} &= 2^{-1/2} [ |2\rangle + |-2\rangle ]
 \end{aligned}$$

onde  $|m_\ell\rangle \equiv \psi_{n,2,m_\ell}$



e  $d_{xz}$  (Figura 14c).

Portanto, os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  terão uma energia de interação maior que os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$ , resultando no desdobramento do subnível  $d$ , como mostra a Figura 15. A separação entre os subníveis desdobrados ( $\Delta_0$ ) depende da distância dos ligantes ao íon<sup>30</sup>).

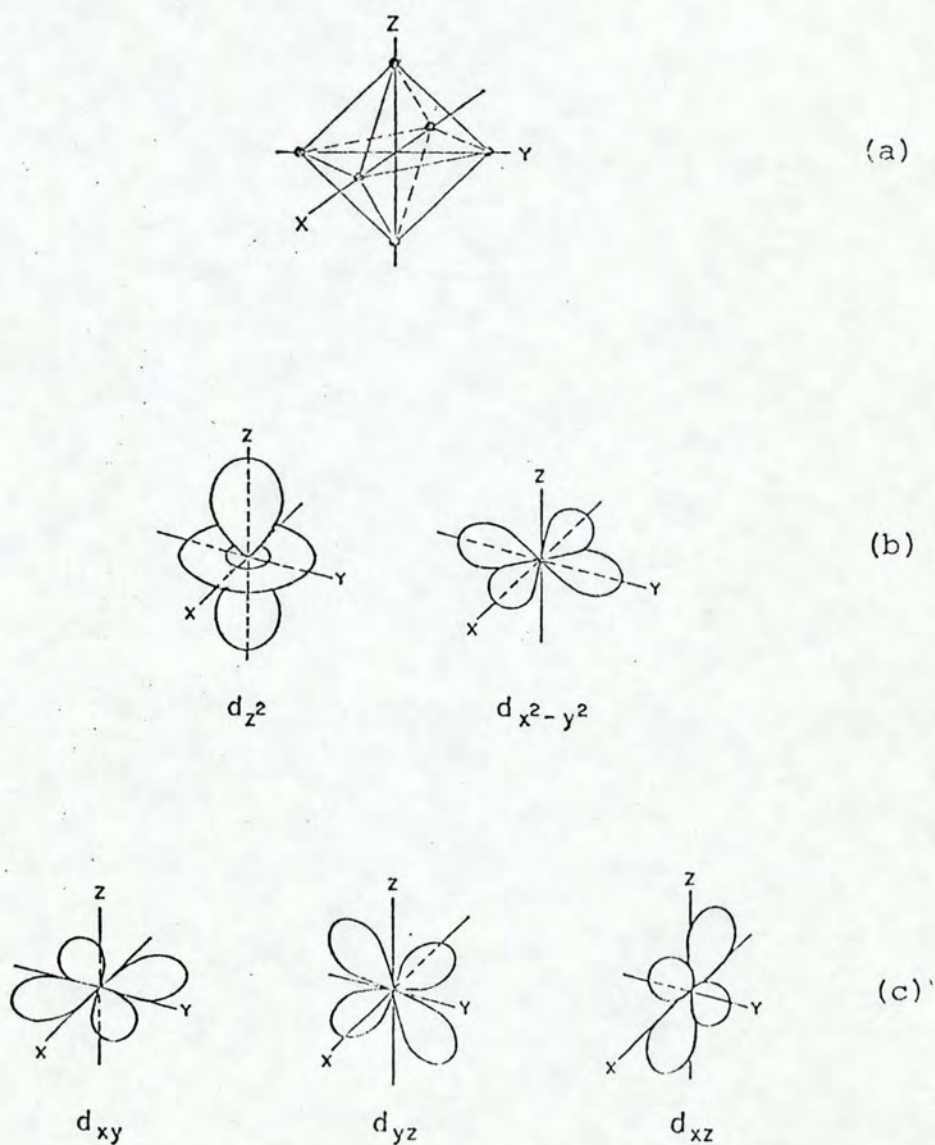


Figura 14 - (a) Vizinhança octaédrica. Orbitais eletrônicos  
 (b)  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ , (c)  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$ .



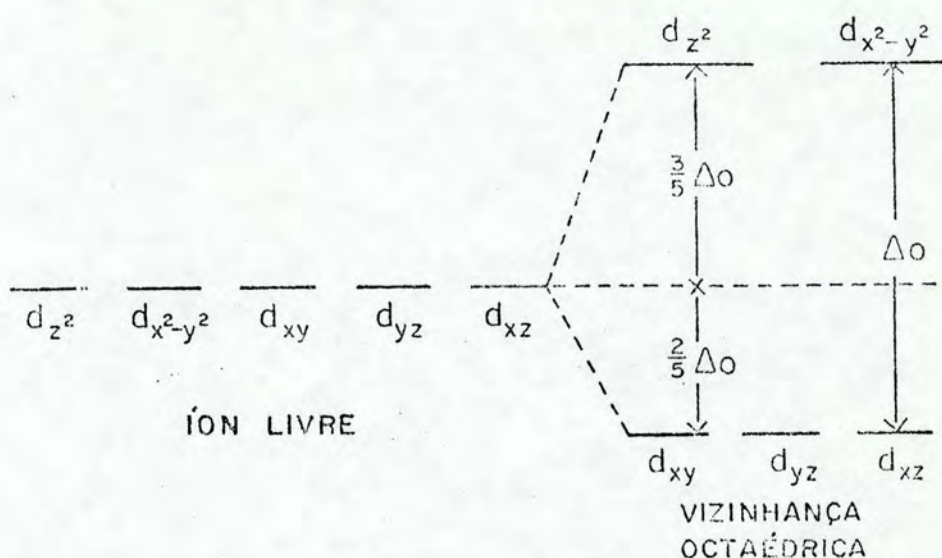


Figura 15 - Desdobramento do nível eletrônico d de um átomo que ocupa um sítio octaédrico.

Se  $\Delta_0$  é pequeno em comparação com a energia de pareamento de elétrons, a regra de Hund de spin total máximo será obedecida pelos elétrons do íon (estado de alto spin). Entretanto, se  $\Delta_0$  é maior ou mesmo da ordem da energia de pareamento de elétrons, pode ser energeticamente mais fácil parear elétrons nos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$ , do que ocupar um dos outros orbitais d, dando origem a um estado com spin menor do que o previsto pelas regras de Hund (estado de baixo spin). Uma comparação entre estados de alto spin e baixo spin é dada na Tabela 7, em função do número de elétrons d de um íon de metal de transição em vizinhança não cúbica.



Nº de elétrons d	ESTADO DE ALTO SPIN			ESTADO DE BAIXO SPIN								
	Configuração eletrônica					Spin Total	Configuração eletrônica					Spin Total
	$d_{xy}$	$d_{yz}$	$d_{xz}$	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$		$d_{xy}$	$d_{yz}$	$d_{xz}$	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	
0						0						0
1	↑					1/2	↑					1/2
2	↑	↑				1	↑	↑				1
3	↑	↑	↑			3/2	↑	↑	↑			3/2
4	↑	↑	↑	↑		2	↑↓	↑	↑			1
5	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	↑↓	↑↓	↑			1/2
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	↑↓	↑↓	↑↓			0
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1/2
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

Tabela 7 - Configurações eletrônicas do nível d para os estados de alto spin e baixo spin.



c) Interação hiperfina magnética

Os níveis nucleares, são caracterizados pelos números quânticos de spin nuclear  $I$ . Estes níveis, em presença de um campo magnético  $H$ , desdobram-se em  $2I+1$  subníveis correspondentes às distintas orientações do spin nuclear em relação ao campo magnético, ou seja, aos diferentes valores de  $m_I$  (número quântico magnético). Este é, em essência, o efeito Zeeman nuclear.

Assim, quando o isótopo Mössbauer se acha em um composto magneticamente ordenado, a degenerescência de seus níveis nucleares será totalmente levantada (Figura 16).

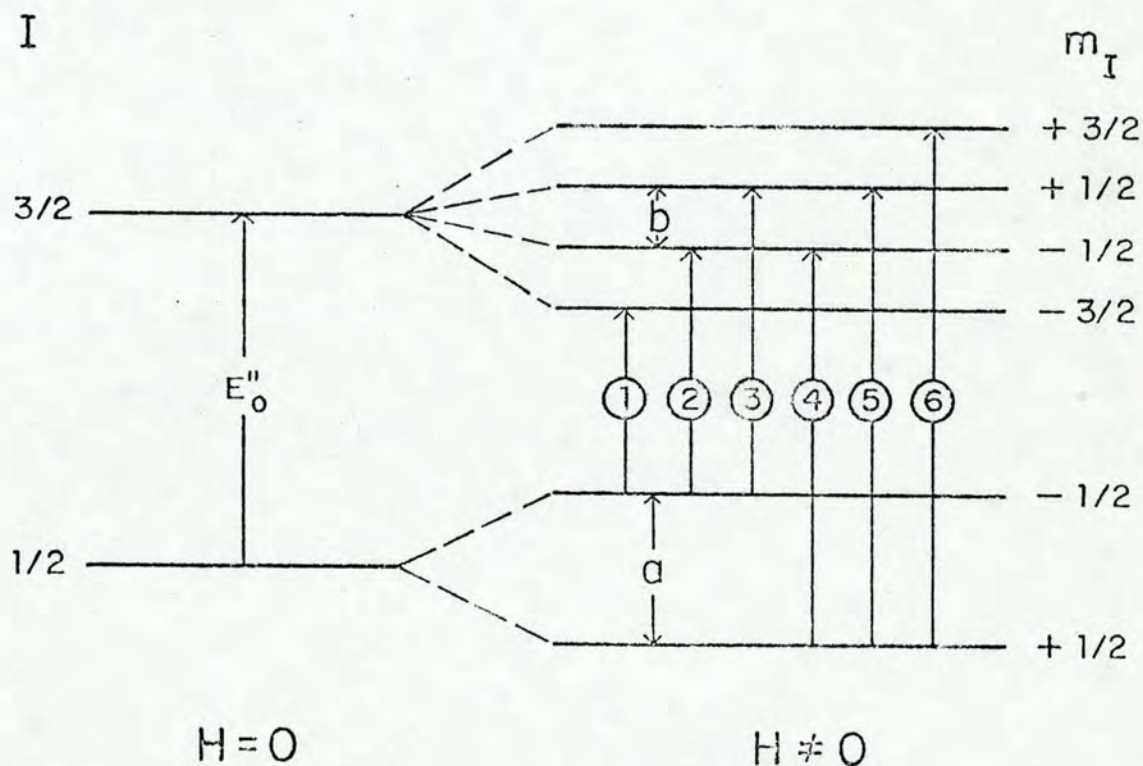


Figura 16 - Comparação entre os esquemas de níveis de energia de um núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  para o caso em que o campo interno  $H$  é nulo e não nulo. Somente as transições assinaladas são permitidas.



As transições entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do  $^{57}\text{Fe}$  são regidas pela regra de seleção quântica  $\Delta m = 0, \pm 1$ . A Tabela 8 descreve as seis transições permitidas pela regra de seleção (nas transições  $-1/2 \rightarrow +3/2$  e  $+1/2 \rightarrow -3/2$ , do estado fundamental para o primeiro estado excitado,  $\Delta m = +2$  e  $\Delta m = -2$  respectivamente, e por isso são proibidas).

Na Figura 17 está esquematizado o efeito da Interação Hiperfina Magnética em uma experiência Mössbauer. O material do qual é feita a fonte deve ser cúbico (Secção II.7b) e não ordenado magneticamente, a fim de que os níveis de energia dos núcleos emissores não sejam desdobrados pelas interações quadrupolar e magnética. O espaçamento entre as linhas de absorção está relacionado com as separações  $a$  entre as componentes do estado fundamental e  $b$  do primeiro estado excitado (Figura 16). A separação entre as linhas de absorção depende do campo magnético interno que atua sobre o núcleo absorvente\*. As intensidades relativas das linhas de absorção dependem de vários fatores, como por exemplo, a polarização dos raios- $\gamma$  incidentes e a isotropia do absorvente. No caso em que o absorvente é o ferro metálico, se não houver nenhuma direção preferencial, a relação de intensidades entre as linhas de absorção será 3:2:1:1:2:3.

A interação hiperfina magnética é observada em compostos ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos e é uma medida do campo interno que atua sobre o núcleo do  $^{57}\text{Fe}$ .

---

\* Normalmente, no caso do  $^{57}\text{Fe}$ , o campo magnético é relacionado com a separação entre a primeira e sexta linhas de absorção do espectro.



Transição	Estado Fundamental ( $I = 1/2$ )	Primeiro Estado Excitado ( $I = 3/2$ )	$\Delta m =$ $m_{I2} - m_{I1}$	Energia de Transição
	$m_{I1}$	$m_{I2}$		
1	- 1/2	- 3/2	-1	$E_1 = E_0'' - \frac{1}{2} a - \frac{3}{2} b$
2	- 1/2	- 1/2	0	$E_2 = E_0'' - \frac{1}{2} a - \frac{1}{2} b$
3	- 1/2	+ 1/2	+1	$E_3 = E_0'' - \frac{1}{2} a + \frac{1}{2} b$
4	+ 1/2	- 1/2	-1	$E_4 = E_0'' + \frac{1}{2} a - \frac{1}{2} b$
5	+ 1/2	+ 1/2	0	$E_5 = E_0'' + \frac{1}{2} a + \frac{1}{2} b$
6	+ 1/2	+ 3/2	+1	$E_6 = E_0'' + \frac{1}{2} a + \frac{3}{2} b$

Tabela 8 - Características das transições permitidas para um núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  em presença de um campo magnético.



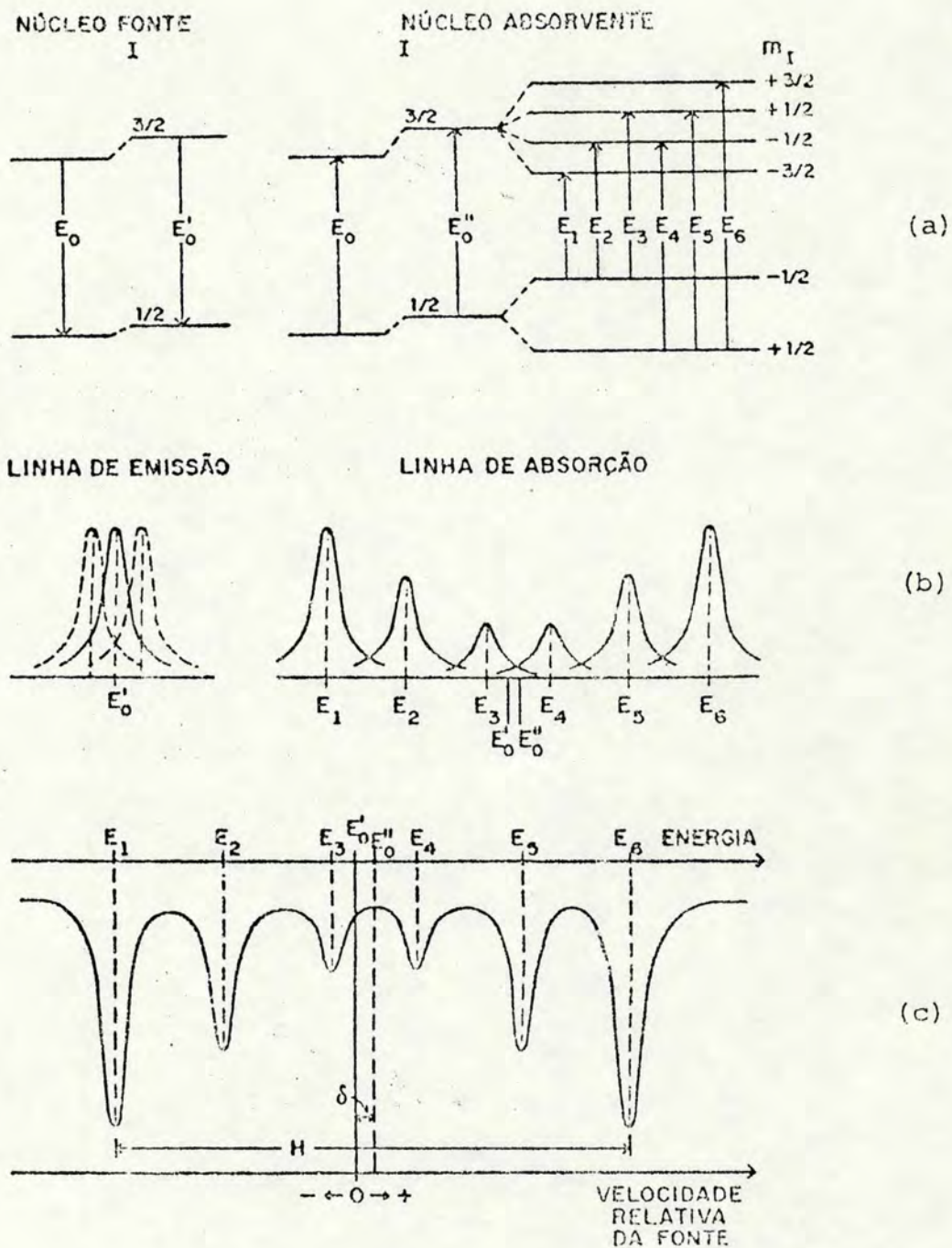


Figura 17 - Descrição esquemática da Interação Hiperfina Magnética. Influência do deslocamento isomérico e interação magnética sobre (a) os níveis de energia, (b) linhas de emissão e absorção. (c) Espectro Mössbauer típico apresentando deslocamento isomérico e interação magnética. A matriz da fonte é considerada cúbica e não magnética e o sólido absorvente, cúbico e magneticamente ordenado.



d) Comentários finais

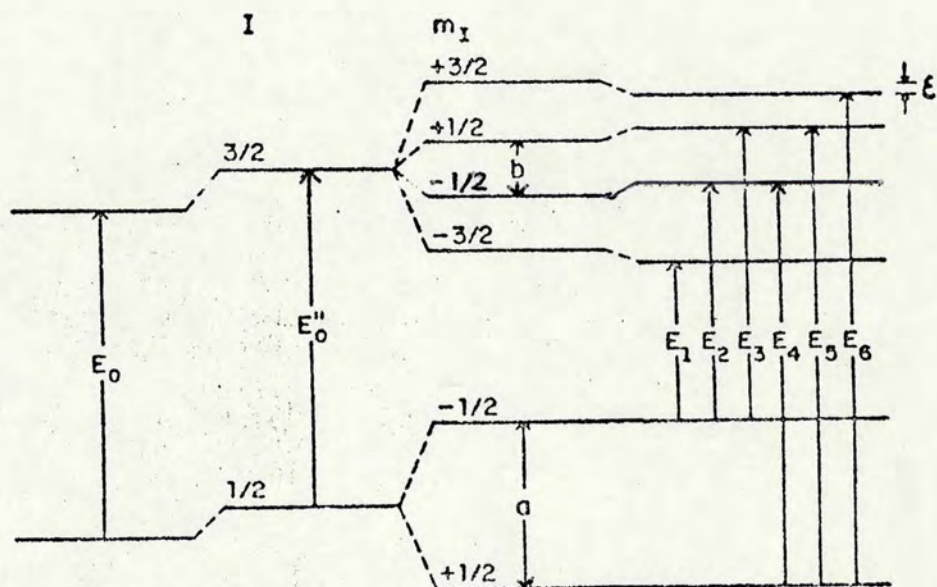
A menos que a amostra absorvente seja composta do mesmo material do qual é feita a matriz da fonte, o efeito de deslocamento isomérico (Secção II.7a) sempre existirá. Este efeito já foi levado em conta nas descrições do acoplamento quadrupolar (Secção II.7b) e da interação hiperfina magnética (Secção II.7c). Em ordem crescente de complexidade, podemos considerar agora o caso da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que apresenta as três interações combinadas.

O esquema de níveis apresentado na Figura 18a representa as combinações das contribuições dos efeitos de deslocamento isomérico, interação magnética e acoplamento quadrupolar para um núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  presente em um absorvente de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . O acoplamento quadrupolar não atua no estado fundamental ( $I=1/2$ ), mas desloca cada um dos subníveis do primeiro estado excitado, desdobrados pela interação magnética, de uma quantidade  $\epsilon$ . A intensidade do acoplamento quadrupolar é definida como  $\Delta E_Q = 2\epsilon$ , as energias de transição são:

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E_0'' - \frac{1}{2} a - \frac{3}{2} b - \epsilon \\
 E_2 &= E_0'' - \frac{1}{2} a - \frac{1}{2} b + \epsilon \\
 E_3 &= E_0'' - \frac{1}{2} a + \frac{1}{2} b + \epsilon \\
 E_4 &= E_0'' + \frac{1}{2} a - \frac{1}{2} b + \epsilon \\
 E_5 &= E_0'' + \frac{1}{2} a + \frac{1}{2} b + \epsilon \\
 E_6 &= E_0'' + \frac{1}{2} a + \frac{3}{2} b - \epsilon
 \end{aligned}
 \tag{II.16}$$

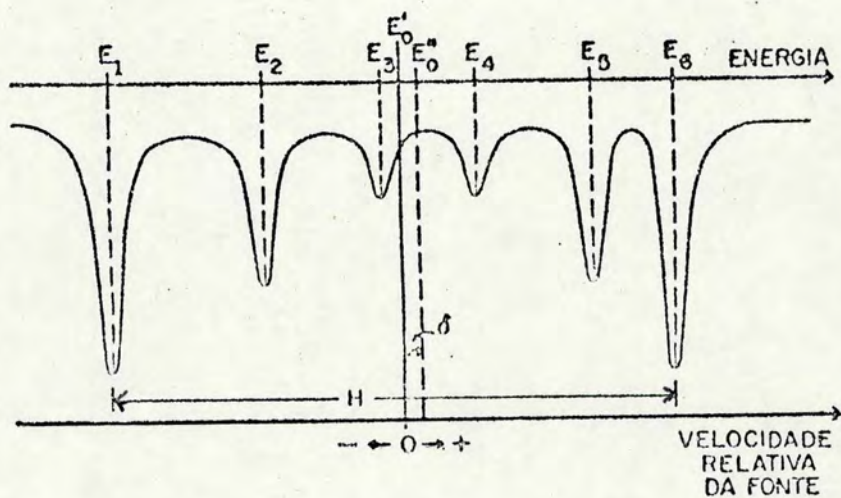
e o espectro de absorção resultante é mostrado na Figura 18b.





(a)

NÚCLEO PUNTIFORME [DESLOCAMENTO ISOMÉRICO] + [INTERAÇÃO MAGNÉTICA] + [ACOPLAMENTO QUADROPOLAR]



(b)

Figura 18 - (a) Influência das interações hiperfinas ao esquema de níveis do  $^{57}\text{Fe}$  em um absorvente de hematita. (b) Espectro de absorção da hematita. O campo interno é dado por  $H = E_6 - E_1$  e o acoplamento quadrupolar  $\Delta E_Q = [(E_2 - E_1) - (E_6 - E_5)]/2 = 2\epsilon$ . O cálculo do deslocamento isomérico  $\delta$  será discutido no Apêndice A.



Espectros de amostras contendo dois ou mais compostos de ferro podem ser de difícil interpretação devido à superposição parcial ou mesmo total das linhas de absorção. Neste caso, de um modo geral, a identificação dos compostos pode ser feita comparando-se os parâmetros hiperfinos Mössbauer para medidas feitas a diferentes temperaturas, de uma mesma amostra, já que os parâmetros Mössbauer dependem da temperatura em que a experiência foi realizada.



### III - O BASALTO E SUAS ALTERAÇÕES

O basalto é uma rocha ígnea, ou seja, formada a partir do derrame e posterior resfriamento de magma (rocha fundida).

Os critérios usados para a classificação das rochas ígneas são<sup>32)</sup>:

- espécies de feldspatos (soluções sólidas de compostos de fórmula geral  $(K,Na,Ca)Al(Al,Si)Si_2O_8$  presentes e quantidade relativa de cada uma;

- dimensão dos grânulos;

- quantidade de sílica ( $SiO_2$ ).

Assim, o basalto é definido como sendo uma rocha básica, de granulação fina, cujo teor de sílica é da ordem de 50%. É constituída, predominantemente, por dois tipos de minerais: piroxênios e plagioclásios.

Piroxênios são minerais ferromagnesianos do tipo  $XY(Si_2O_6)$ , e são responsáveis pela cor cinza escura, ou mesmo preta, da rocha, aparecendo no basalto, principalmente na forma de augita  $((Ca,Mg,Fe^{2+},Al)_2(Si,Al)_2O_6)$  e pigeonita  $((Mg,Fe^{2+},Ca)(Mg,Fe^{2+})Si_2O_6)$ .

Os feldspatos plagioclásicos são minerais calcosódicos da forma  $(Ca,Na)Al(Al,Si)Si_2O_8$ . O tipo predominante nos basaltos é a labradorita (30 - 50% de  $NaAlSi_3O_8$  e 50 - 70% de  $CaAl_2Si_2O_8$ ).

O basalto do norte do estado do Rio Grande do Sul está associado a formação Serra Geral, tendo idade de 140-110



milhões de anos<sup>33)</sup>. Seus minerais constituintes, formados originalmente a cerca de 1000°C, vem sendo alterados através do tempo pelo resfriamento e pela ação do intemperismo sobre eles.

O processo de alteração representa uma evolução, de natureza química, por ação de águas superficiais ou subterrâneas, que leva à formação de novos minerais as custas da destruição da estrutura dos minerais originais, em equilíbrio com as condições ambientais<sup>34)</sup>. A velocidade de alteração depende, principalmente, da qualidade de drenagem do solo, da reatividade de seus minerais com a água, e das condições climáticas locais (por exemplo, precipitação, temperatura média anual, umidade relativa).

Uma rocha basáltica pode ser alterada por completo passando, no caso extremo, a óxidos de ferro e caolinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ). A análise dos produtos de um processo de alteração pode ajudar a estabelecer mecanismos evolutivos para a rocha.



## IV - ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Os espectros apresentados neste trabalho foram obtidos com o uso de um equipamento experimental típico para medidas de Efeito Mössbauer, cujo funcionamento básico é apresentado na Secção IV.1. Para medidas a baixa temperatura, ao equipamento citado acima adicionou-se um sistema de resfriamento para a amostra, brevemente descrito na Secção IV.2. Na Secção IV.3, são dadas as características específicas do nosso equipamento e na Secção IV.4 está a descrição das amostras analisadas.

### IV.1 Princípios Básicos de Funcionamento

A Figura 19 apresenta um diagrama de blocos do nosso dispositivo experimental. Por simplicidade, o equipamento foi separado em módulos com funções globais bem definidas, que passaremos a descrever, mas sem levar em consideração as dificuldades técnicas inerentes a cada um deles.

a) O MÓDULO DE CONTROLE DE VELOCIDADE tem como finalidade movimentar a fonte para, através do efeito Doppler, variar a energia dos raios- $\gamma$  emitidos (Secção II.5).

Um controlador de velocidade do tipo aceleração constante mantém fixo o valor absoluto da aceleração, mas varia seu sinal de forma que a fonte seja acelerada, alternadamente, no sentido positivo e negativo. A Figura 20a mostra a variação da aceleração e da velocidade, imprimida à fonte por esta aceleração, em função do tempo transcorrido.



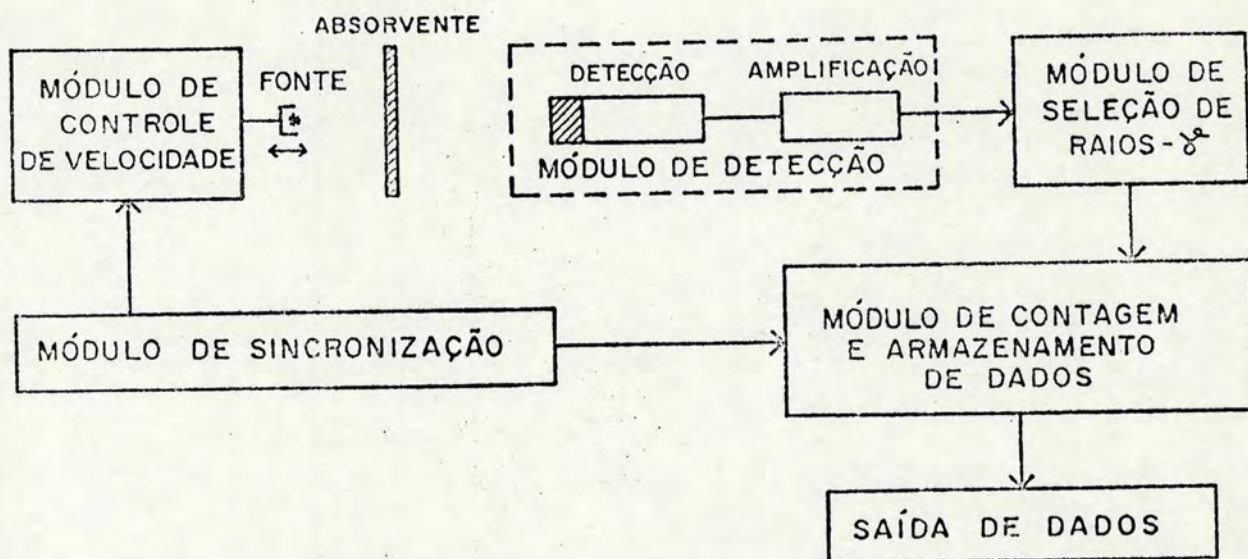


Figura 19 - Diagrama de blocos do dispositivo experimental utilizado para a observação do Efeito Mössbauer.

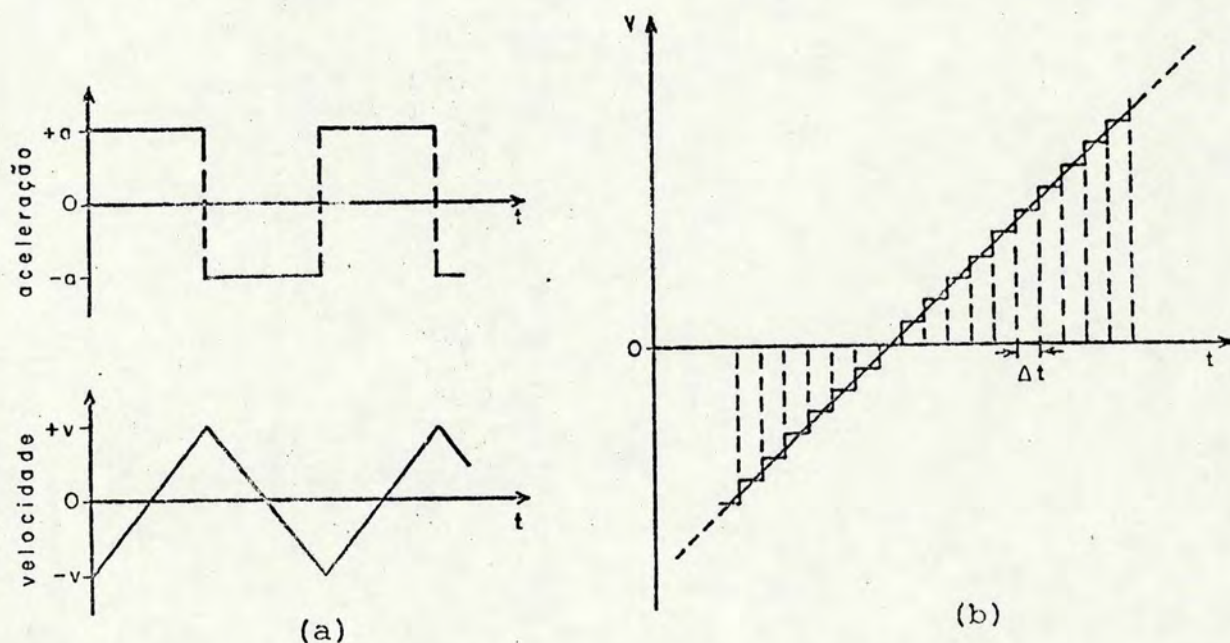


Figura 20 - (a) Aceleração e velocidade da fonte em função do tempo.

(b) Comportamento real da função de velocidade em um intervalo no qual é considerada linear.



Na prática, a função de velocidade é uma onda triangular apenas na média: a velocidade permanece constante por pequenos intervalos de tempo  $\Delta t$ , determinados pelo Módulo de Sincronização (Secção IV.1e), como pode ser visto na Figura 20b.

b) O MÓDULO DE DETECÇÃO é constituído de um detector e um sistema de amplificação.

Chegam ao detector todos aqueles fótons transmitidos através do absorvente, que foram produzidos por qualquer um dos processos de decaimento dos núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  (Figura 5) da fonte.

Como os fótons de interesse têm energia da ordem de 10 keV, o detector é escolhido de forma que sua sensibilidade seja a melhor possível nesta região de energia, o que não significa que fótons com outras energias não serão detectados. Por esta razão, escolheu-se um fototubo com um cristal delgado de NaI(Tl). Para outras finalidades, pode-se usar outros tipos de detectores tais como contadores proporcionais, ou detectores de estado sólido<sup>35</sup>.

A Figura 21 apresenta o espectro de fótons (raios- $\gamma$  e raios-X) emitidos (com energia menor que 100 keV) por uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Cu. Os picos de 14,4 keV e 6 keV são devidos aos fótons emitidos na transição entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental do núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  (Figura 5) por emissão- $\gamma$  e conversão interna (Secção II.3), respectivamente. A radiação de fundo deve-se a vários processos que, como o efeito Compton, levam à degradação da energia dos fótons emitidos nas transições de 123 e 136 keV. Ruídos eletrônicos também contribuem para o aumento da radiação de fundo.



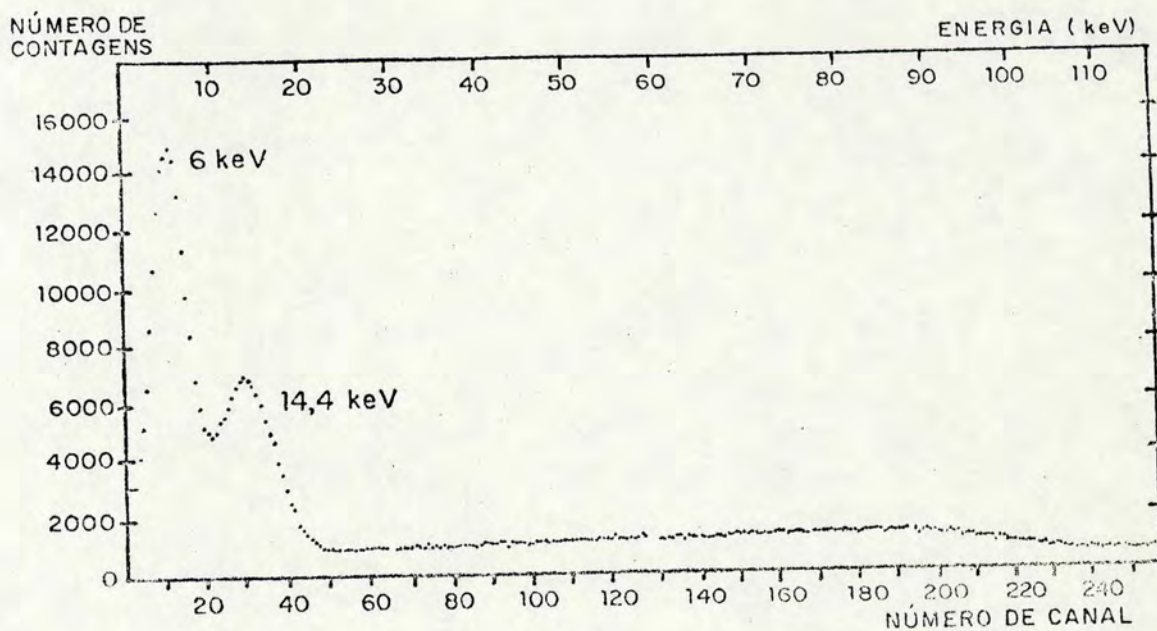


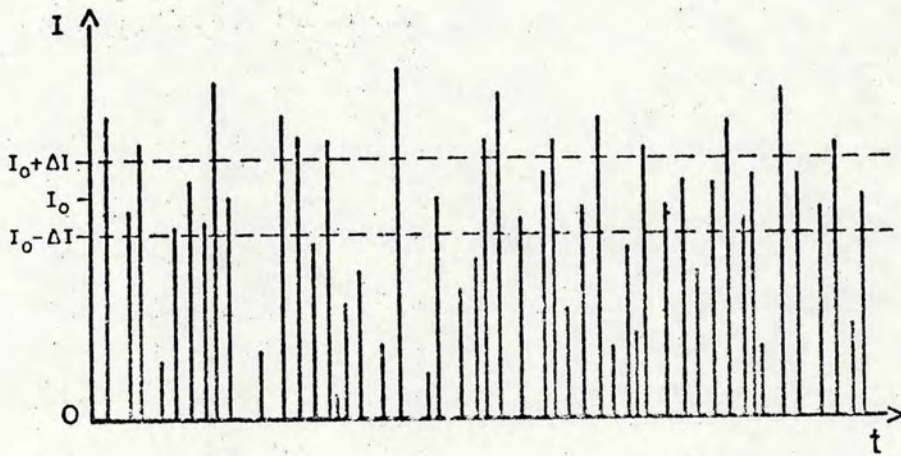
Figura 21 - Espectro de fonte de uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Cu.

No detector, cada fóton incidente dá origem a um pulso elétrico de amplitude diretamente proporcional à energia do fóton detectado. Como a amplitude destes pulsos é muito pequena, o sinal de saída do detector é amplificado e conformado pelo sistema de amplificação, a fim de que possam ser analisados pelo Módulo de Seleção de Raios- $\gamma$  (Secção IV.1c).

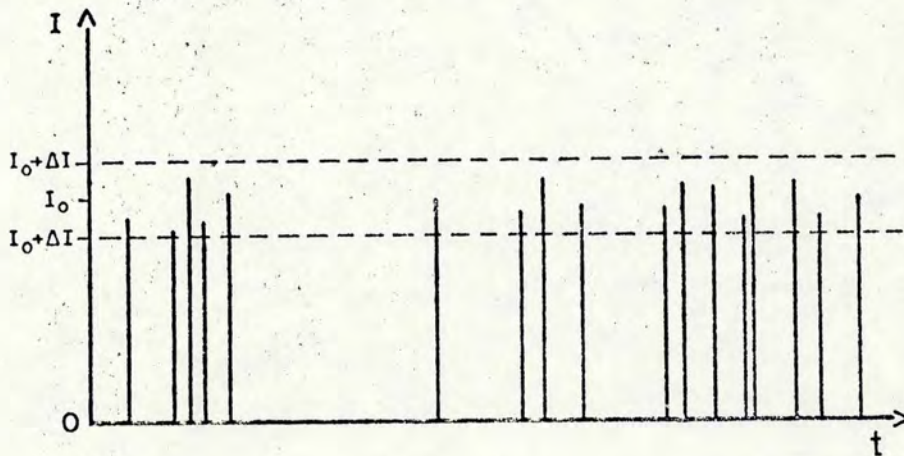
c) No MÓDULO DE SELEÇÃO DE RAIOS- $\gamma$ , os pulsos gerados no Módulo de Detecção (Figura 22a) são eletronicamente selecionados por uma "janela de energia" da seguinte maneira: um sistema eletrônico de seleção de energia é ajustado de forma



a bloquear todos os pulsos de amplitude maior que  $I_0 + \Delta I$  ou menor que  $I_0 - \Delta I$ , onde  $I_0$  é a amplitude correspondente a um valor escolhido de energia e  $2\Delta I$  é a "largura da janela". Em uma experiência comum de Efeito Mössbauer, onde a energia de interesse é de 14,4 keV, a largura da janela, em energia, é de cerca de 4 keV.



(a)



(b)

Figura 22 - (a) Pulsos que chegam ao Módulo de Seleção de Raios- $\gamma$ . A "janela de energia" é delimitada pelas amplitudes  $I_0 + \Delta I$  e  $I_0 - \Delta I$ .  
(b) Pulsos selecionados pela "janela de energia".



Assim, de todos os fótons detectados (Figura 22a), apenas aqueles que possuem energia em torno do valor escolhido serão contados (Figura 22b).

d) O MÓDULO DE CONTAGEM E ARMAZENAMENTO DE DADOS é um Analisador Multicanal<sup>36)</sup> operando em seu modo MCS ("multi-channel scaler") ou seja, modo multiescalar.

No modo MCS, cada canal de memória do analisador multicanal fica aberto por um certo intervalo de tempo  $\Delta t$  determinado pelo próprio multicanal ou por um dispositivo externo. No nosso caso, onde o controle de tempo é feito pelo Módulo de Sincronização (externo ao multicanal), o canal permanece aberto até que o multicanal receba um sinal do sincronizador para fechá-lo e abrir o próximo. Assim, se os pulsos que chegam ao multicanal desde um instante inicial  $t_0$  até um instante final  $t_0 + \Delta t$  são contados e armazenados no canal de número  $n$ , aqueles pulsos que alcançarem o multicanal entre  $t_0 + \Delta t$  e  $t_0 + 2\Delta t$  serão contados e armazenados no canal de número  $n+1$ . Este é o modo de operação utilizado na obtenção do espectro Mössbauer de um absorvente.

Por outro lado, o analisador multicanal pode também ser operado no chamado modo PHA ("pulse high analyser") ou modo de análise de altura de pulso, no qual todos os canais de memória são mantidos abertos, e a tensão de cada pulso de entrada é considerada como um número de canal. Por exemplo, para pulsos de entrada com tensões de 0 a 1V e disponibilidade de 1000 canais de memória, um pulso de 750 mV fará com que o canal de número 750 seja incrementado de uma unidade. Este é o modo de operação usado para levantar o espectro de fonte (Figura



21), obtido pela contagem, durante alguns minutos, do número de fótons detectados, armazenando-os segundo suas energias. Por exemplo, ao máximo do pico de 6 keV (canal de número 11), corresponderam 14972 contagens, e para o máximo do pico de 14,4 keV (canal de número 29), foram contadas 7023 unidades. Isto significa que, de todos os fótons detectados, 14972 foram raios-X de 6 keV e 7023 foram raios- $\gamma$  de 14,4 keV.

e) O MÓDULO DE SINCRONIZAÇÃO envia sinais, igualmente espaçados de um intervalo de tempo  $\Delta t$ , ao Módulo de Controle de Velocidade e ao Módulo de Contagem e Armazenamento de Dados, determinando os instantes de tempo em que a velocidade da fonte e o número de canal devem ser incrementados. Desta forma, como é mostrado na Figura 23, a cada "degrau" de velocidade estará associado um canal de memória do analisador multicanal.

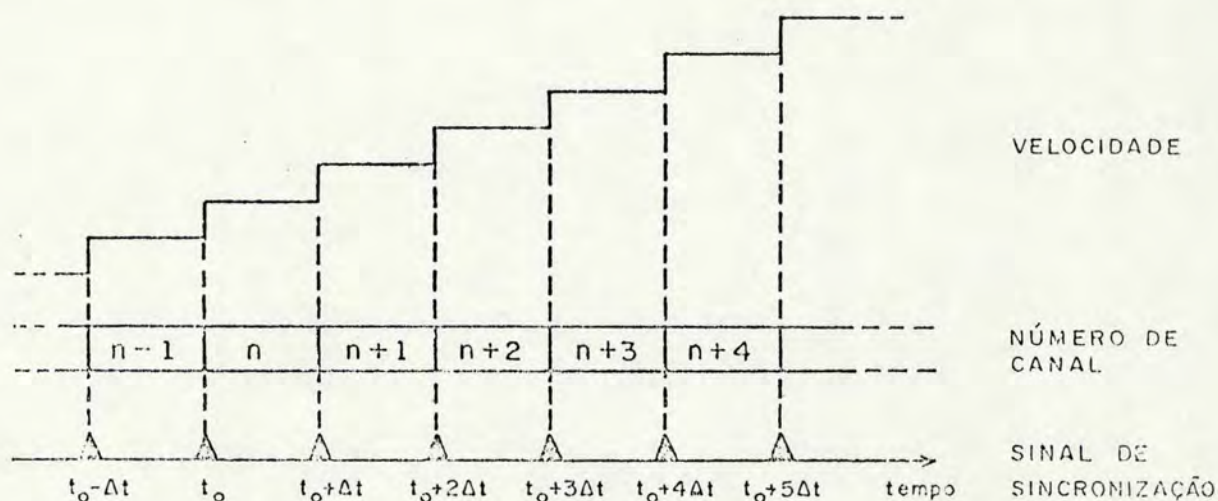


Figura 23 - Sincronização da velocidade da fonte com o analisador multicanal em uma experiência de Efeito Mössbauer.



A velocidade é uma função periódica no tempo, sendo seu período repetido, em uma experiência, tantas vezes quantas forem necessárias para que se obtenha um número de contagens por canal estatisticamente satisfatório (Capítulo V). Como todos os valores de velocidade relativa são imprimidos à fonte a cada meio ciclo da função de velocidade, as contagens obtidas para varreduras com velocidades crescente e decrescente devem estar relacionadas com os números dos canais de memória do analisador multicanal como mostra a Figura 24\* (considerando-se que o multicanal opere com disponibilidade de 512 canais de memória).

Por outro lado, a função de velocidade varia, em cada meio ciclo, linearmente com o tempo, e isto implica em que a escala de velocidade relativa do espectro Mössbauer obtido seja também linear. Como a energia de um fóton emitido pela fonte em movimento é diretamente proporcional à velocidade imprimida a esta (fórmula II.9), a escala de velocidade relativa do espectro poderá ser convertida em uma escala linear em energia. Para a radiação de 14,4 keV do  $^{57}\text{Fe}$ ,

$$1 \text{ mm/s} = 4,8 \times 10^{-8} \text{ eV.} \quad (\text{IV.1})$$

Um espectro Mössbauer obtido com este tipo de equipamento é apresentado na Figura 24b.

---

\* Em alguns equipamentos, as contagens correspondentes a velocidades crescente e decrescente são armazenadas separadamente, obtendo-se assim um espectro dobrado, onde cada metade é a imagem especular da outra.



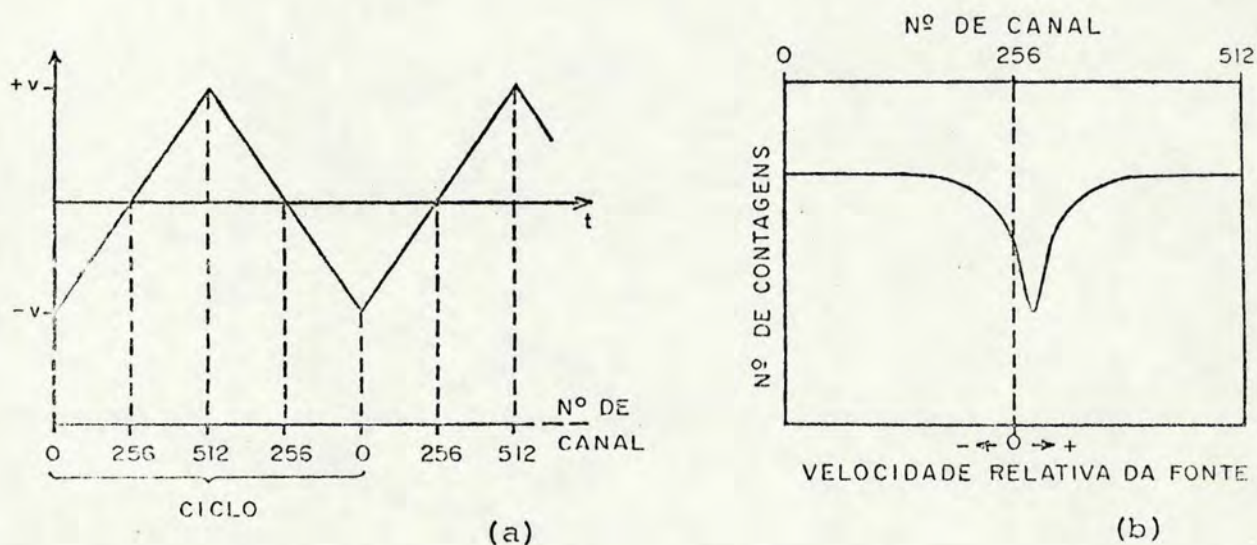


Figura 24 - (a) Relação entre a velocidade da fonte e o número de canal de memória do analisador multicanal.  
(b) Espectro Mössbauer obtido.

f) A SAÍDA DE DADOS pode ser feita de várias maneiras, pelo acoplamento, ao analisador multicanal, de dispositivos capazes de transcrever as informações armazenadas em sua memória para uma forma apropriada ao tipo de tratamento que se quer dar a estes dados.

Por exemplo, em nossos laboratórios, o andamento da experiência pode ser acompanhado em uma saída de vídeo ("display") e os dados finais retirados através de uma teleimpressora ("teletype") à qual está acoplada uma perfuradora de fita de papel. Portanto, ao final de uma experiência, podemos dispor de uma fotografia do espectro apresentado no vídeo, e/ou



uma listagem e uma fita perfurada dos números de contagens referentes a cada canal de memória do analisador multicanal.

#### IV.2 Sistema de Baixa Temperatura

Dentre os criostatos disponíveis em nossos laboratórios, optamos por um criostato de fluxo (esquemático na Figura 25) por sua estabilidade por longos períodos de tempo no intervalo de temperatura de interesse (de 80 K a temperatura ambiente).

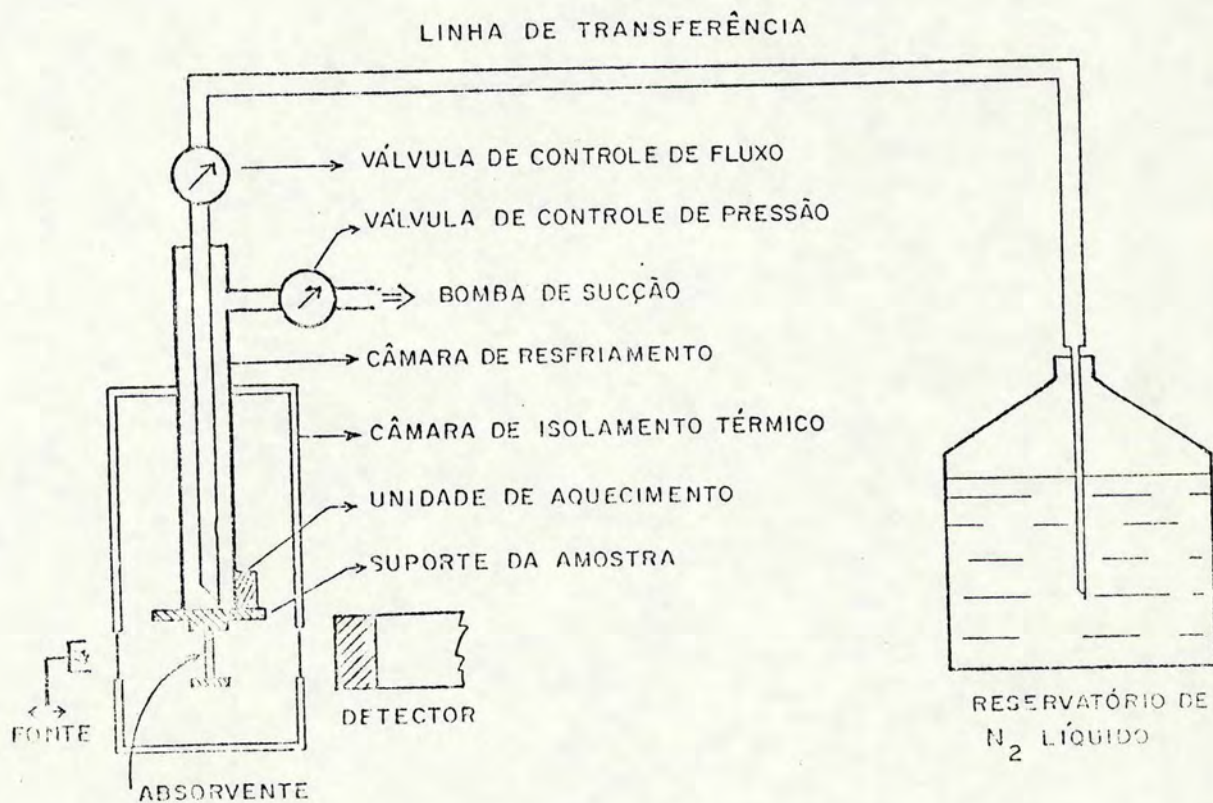


Figura 25 - Esquema simplificado de um criostato de fluxo.



A câmara de isolamento térmico é provida de "janelas" feitas de um material praticamente transparente à passagem de raios- $\gamma$ . A amostra é montada nesta câmara de forma que os raios- $\gamma$  emitidos pela fonte passem através do absorvente e alcancem o detector. O suporte da amostra está em contato térmico com a câmara de resfriamento e com a unidade de aquecimento. A estabilização da temperatura é feita pelo controle simultâneo do fluxo de resfriamento (no nosso caso, um fluxo de nitrogênio líquido) e da unidade de aquecimento.

#### IV.3 Especificações do Equipamento Experimental

Passaremos a enumerar cada um dos componentes do dispositivo experimental utilizado na obtenção de dados deste trabalho, com suas respectivas especificações de fabricação (modelo e fabricante).

Analizador multicanal: NS-900 de 512 canais - Northern

Controlador de velocidade: MN-60 - Nuclear Science Instruments

Pré-amplificador: 113 - Ortec

Amplificador: 485 - Ortec

Interface (sincronizador): construído em nossas oficinas

Fotomultiplicadora (com cristal de NaI(Tl)): N559B - Ekco

Electronics Ltd.

Criostato: CF100 - Oxford Instruments

Todas as medidas foram feitas com uma fonte de radiação gama de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de cobre, fornecida pela NENC, de intensidade inicial de 27 mCi e com intensidade real (no momento das medidas) da ordem de 5 mCi.



#### IV.4 Descrição das amostras

Neste trabalho são analisadas amostras de basalto (Capítulo III) em pó, provenientes da hidroelétrica de Itaúba (Arroio do Tigre - RS).

As amostras numeradas de 1 a 20 foram coletadas em um poço de 10 metros de profundidade, de meio em meio metro, a partir da superfície.

A amostra de número 7 foi separada, com um ímã, em duas frações identificadas como 7MAG (fração da amostra 7 atraída pelo ímã) e 7NM (fração da amostra 7 não atraída pelo ímã).

Cada absorvente Mössbauer foi preparado colocando-se uma camada uniforme da amostra a ser analisada em uma cápsula de "plexi-glass" de 2 cm de diâmetro. Os absorventes 7MAG e 7NM foram preparados com 200 mg e 350 mg de amostra, respectivamente. Para as demais amostras, utilizaram-se 400 mg.



## V - O ESPECTRO MÖSSBAUER

Os dados experimentais de uma medida de Efeito Mössbauer são uma leitura dos números de detecções em cada canal de memória do analisador multicanal (Secção IV.1.f).

Muitos raios- $\gamma$  são contados durante uma experiência, o que exige um tratamento estatístico apropriado para estes dados. Os processos de emissão e de absorção de radiação são aleatórios no tempo, obedecendo à estatística de Poisson<sup>24)</sup>, a qual estabelece que a contagem de um número  $N$  de eventos está associada uma flutuação estatística dada pelo desvio padrão do número de eventos ( $N^{1/2}$ ). É importante ressaltar que a flutuação estatística nada tem a ver com o erro experimental. Mesmo que fosse possível realizar uma experiência absolutamente precisa, a flutuação estatística ainda existiria, por ser inerente aos processos de emissão e de absorção de radiação.

O número de contagens por canal depende, entre outros fatores, da intensidade da fonte radioativa e da duração da experiência. O tempo de medida é escolhido de forma que o número de contagens por canal seja suficiente para que os picos de absorção ressonante fiquem claramente definidos, o que por sua vez depende do número de núcleos do  $^{57}\text{Fe}$  existente no absorvente e da rigidez com que estão ligados à rede.

Como apenas 2,2% do ferro natural apresenta-se na forma de  $^{57}\text{Fe}$ , a observação do Efeito Mössbauer, para amostras cujo conteúdo total de ferro é muito pequeno, é bastante difícil. Algumas vezes, este problema pode ser contornado preparando as amostras com ferro enriquecido. Por outro lado, a observação do



Efeito Mössbauer é prejudicada pela presença, na amostra, de elementos ou compostos que blindem a radiação- $\gamma$ , como por exemplo o chumbo.

Uma forma de visualizar o efeito estatístico é através da dispersão da linha de base. Define-se como efeito a razão:

$$\text{EFEITO} \equiv \frac{\Delta a}{\Delta d}, \quad (\text{V.1})$$

onde  $\Delta a$  é a intensidade do pico de absorção e  $\Delta d$ , a dispersão da linha de base (Figura 26).

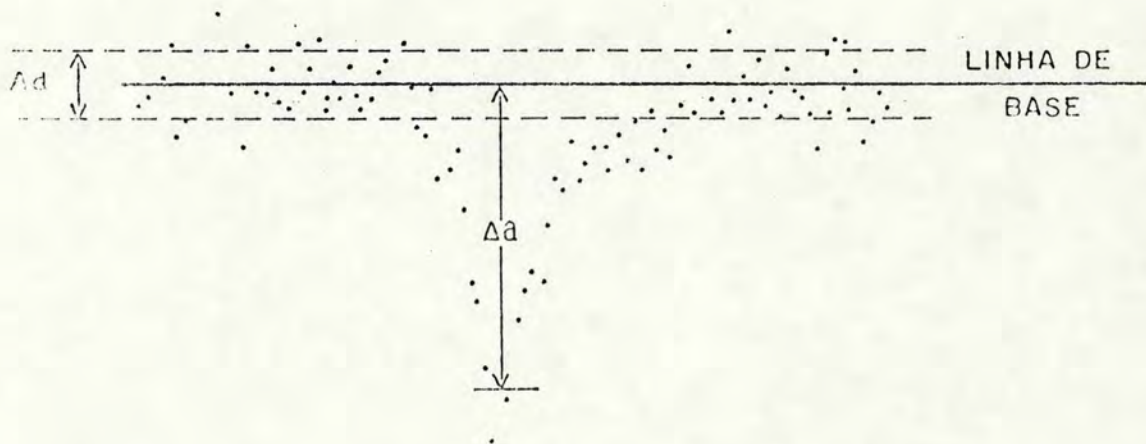


Figura 26 - Definição da intensidade do pico de absorção e da dispersão da linha de base. A linha de base é dada pelo número médio de contagens não ressonantes por canal.

A qualidade de um espectro pode ser avaliada pela comparação do efeito frente à flutuação estatística. Um critério comumente utilizado para caracterizar um bom espectro é que



o efeito para o pico menos intenso seja de 10 a 100 vezes maior do que  $100 (N^{1/2}/N)$ .

Como o número de contagens por canal, necessário para a obtenção de um bom espectro, varia muito de uma amostra para outra, alguns limites práticos são apresentados abaixo:

100 a 200 mil contagens por canal para um absorvente de ferro metálico.

300 a 500 mil contagens por canal para absorventes cujo teor total de ferro é da ordem de, no mínimo, alguns por cento em massa (na ausência de compostos que blindem a radiação- $\gamma$ ).

Alguns milhões de contagens por canal para absorventes cujo teor total de ferro é menor que 1% e/ou na presença de compostos que blindem a radiação- $\gamma$ .

A absorção de um raio- $\gamma$  em um absorvente Mössbauer ocorre, competitivamente, ou por absorção normal, ou por absorção ressonante. A probabilidade de absorção ressonante de um raio- $\gamma$  cresce com o número de núcleos ressonantes presentes na amostra, ou seja, com a quantidade de amostra usada na preparação do absorvente, até alcançar um valor máximo, a partir do qual a absorção ressonante é dita saturada. A absorção não ressonante de raios- $\gamma$  (absorção normal) aumenta com a espessura da amostra, sendo a atenuação do feixe dada por uma curva exponencial decrescente (fórmula II.5). Para que um bom espectro Mössbauer possa ser obtido, é necessário maximizar a absorção res-



sonante em relação à absorção normal. Portanto, a quantidade de amostra deve ser escolhida de forma que a absorção ressonante e a transmissão não ressonante (Figura 27) sejam as máximas possíveis, mas longe do limite de saturação e em uma região da curva onde a absorção ressonante varie de forma aproximadamente linear com a espessura.



Figura 27 - Absorção ressonante e transmissão não ressonante em função da quantidade de amostra utilizada para preparar o absorvente.

As análises do efeito (fórmula V.1) em função da quantidade de amostra e do número de contagens por canal definem os limites práticos de tempo de medida e de espessura do absorvente.

Um espectro Mössbauer é caracterizado por sua linha de base, pela intensidade, forma e posição de seus picos de absorção e por sua escala de energia. Passaremos a discutir a in



fluência, sobre estas características, de alguns fatores experimentais.

A LINHA DE BASE é definida pelo número de raios- $\gamma$  não ressonantes que atravessam o absorvente e este número é afetado pelos seguintes fatores experimentais:

1º) Intensidade da fonte.

2º) Tempo de medida.

3º) Resolução em tempo do equipamento, isto é, capacidade do equipamento em separar eventos (detecções) que ocorreram em um espaço de tempo muito curto.

4º) Distâncias fonte-absorvente e fonte-detector, pois os ângulos sólidos definidos da fonte ao absorvente e ao detector serão tanto maiores quanto menores forem as distâncias entre eles e, conseqüentemente, maior será a densidade de fótons considerada (Figura 28).

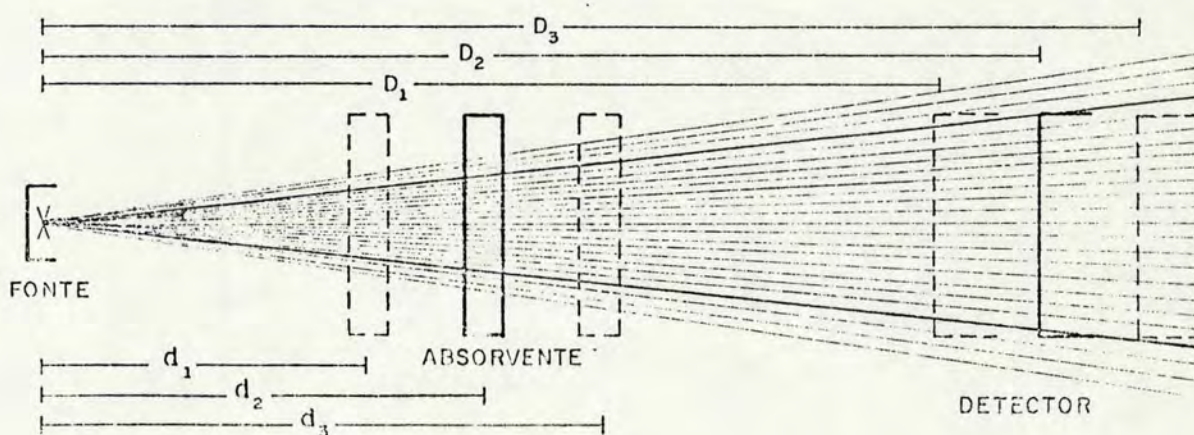


Figura 28 - A densidade de fótons (número de fótons / unidade de área do detector) considerada em uma experiência Mössbauer cresce com a diminuição das distâncias fonte-absorvente ( $d$ ) e fonte-detector ( $D$ ).



59) Espessura do absorvente, já que esta afeta a absorção normal (fórmula II.5).

69) Homogeneidade do absorvente, pois, para que a estatística de contagens seja confiável, é preciso assegurar que a probabilidade de absorção de um fóton seja a mesma para todos os pontos da superfície do absorvente, o que implica em um absorvente preparado com uma densidade constante de matéria em toda a sua extensão.

A linha de base só será linear se o número de fótons interagentes for o mesmo para cada valor de velocidade relativa. Isto só acontece se o absorvente é movimentado e a fonte, mantida fixa. Se a fonte é movimentada, a taxa de contagens (número de contagens/unidade de tempo) será levemente diferente para as várias posições da fonte (devido à variação do ângulo sólido definido entre a fonte e o detector), o que provoca deformações na linha de base<sup>22)</sup>. Entretanto, se o deslocamento da fonte é pequeno em comparação com a distância fonte-detector, este efeito será muito pequeno, diluindo-se na flutuação estatística.

A preferência pelo movimento da fonte ao invés do absorvente é justificada, principalmente, pela necessidade, em medidas a baixa ou alta temperatura, de colocar-se a amostra em um criostato ou um forno, o que é mais fácil, do ponto de vista experimental, quando a amostra é mantida fixa.

As intensidades dos PICOS DE ABSORÇÃO dependem, principalmente, das probabilidades de emissão e de absorção sem recuo dos núcleos da fonte e do absorvente, ou seja, dos fatores-f (Secção II.4) da fonte e do absorvente, mas são afetadas



também pela intensidade da fonte e pelo número de núcleos ressonantes existentes no absorvente.

As intensidades relativas das linhas de absorção do espectro de uma substância são determinadas pelas diferentes probabilidades relativas de transição entre os subníveis dos estados em consideração. Se a amostra é um monocristal, estas probabilidades dependerão da orientação da amostra em relação ao feixe incidente<sup>37)</sup>. Para amostras policristalinas delgadas, as linhas de absorção do espectro terão a mesma intensidade, se não existir interação magnética, e obedecerão a uma razão 3:2:1:1:2:3 para amostras magnéticas policristalinas não orientadas. Entretanto, estas proporções teóricas nem sempre são obtidas. Por exemplo, se o ponto de operação está próximo do limite de saturação (Figura 27), as intensidades relativas dos picos de absorção de um espectro magnético podem obedecer a outras razões, desde que o primeiro e sexto picos sejam mais intensos que o terceiro e quarto.

O aspecto mais importante na determinação da forma dos picos de absorção é o formato da linha de emissão da fonte.

A fonte deve dar uma linha Lorentziana, suficientemente estreita para assegurar uma boa resolução. Portanto, é essencial que todos os átomos da fonte estejam situados em posições perfeitamente equivalentes, possuindo simetria cúbica, na ausência de campo magnético interno, de forma que a linha de emissão de todos os núcleos da fonte estejam centradas exatamente no mesmo valor de energia. Por outro lado, é necessário que o material do qual é feita a matriz da fonte seja quimicamente inerte, de forma que sua composição química seja estável (por



exemplo, não muda por oxidação ou redução com o passar do tempo).

A Figura 29 mostra o espectro-teste para a fonte utilizada na obtenção de dados deste trabalho.

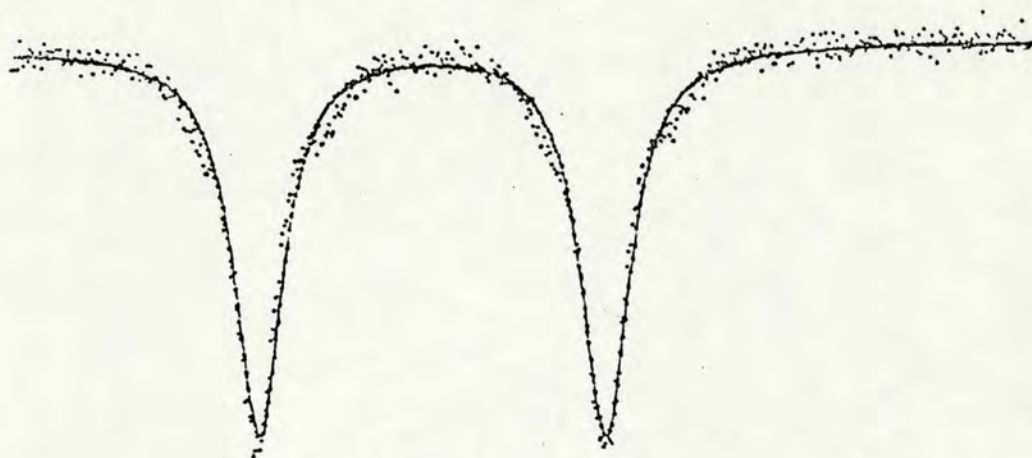


Figura 29 - Espectro de absorção de nitroprussiato de sódio para teste da fonte de  $^{57}\text{Co} : \text{Cu}$ .

Este espectro foi obtido com alta estatística de contagem e apresenta o chamado efeito de asas\* ("wing effect"), que consiste no alargamento, próximo à linha de base, das linhas de absorção. Este efeito é devido à presença, na fonte, de núcleos com linhas de emissão levemente deslocadas na escala de energia, em consequência de mudanças nas vizinhanças destes núcleos. A existência destes núcleos faz com que a linha de emissão não seja uma Lorentziana perfeita, deformando o espectro de

---

\* Este efeito é também denominado efeito lateral, de alargamento, de caudas, etc.



absorção.

As linhas do espectro de absorção podem ainda ser deformadas por efeitos de espessura da amostra<sup>37) e 38)</sup>.

Uma amostra espessa pode ser considerada como uma série de absorventes delgados, colocados de forma que os fótons não absorvidos em um deles atuem como fótons incidentes para o próximo. O número de raios- $\gamma$  que incidem sobre o primeiro absorvente, para cada valor de velocidade, será o mesmo. Para os outros absorventes, existirá um número cada vez menor de raios- $\gamma$  com energia correspondente ao mínimo da curva de absorção, mas para energias próximas ao valor de pico, este número será levemente maior, o que leva a um aumento relativo da absorção nas bordas do pico e, portanto, a um alargamento do mesmo.

A determinação das posições dos picos de absorção na escala de energia é o aspecto mais crítico do cálculo dos parâmetros hiperfinos (Apêndice A) e portanto, da identificação e caracterização da amostra. De um modo geral, estas posições são calculadas através do computador, pelo ajuste de um número pré-estabelecido de Lorentzianas aos pontos experimentais (Apêndice B).

Os fatores experimentais que afetam a ESCALA DE ENERGIA são:

19) Sincronização do Módulo de Controle de Velocidade com o Módulo de Contagem e Armazenamento de Dados (Secção IV.1.e), para que fique assegurada a correspondência entre a energia do raio- $\gamma$  interagente e o número do canal do analisador multicanal.

20) Alinhamento entre a direção de movimento da



fonte com o detector, pois se a linha de movimento da fonte estiver desviada de um ângulo  $\theta$  em relação à reta normal ao detector, serão armazenados no canal correspondente à velocidade  $v$  da fonte, raios- $\gamma$  com velocidade  $v \cos \theta$  (Figura 30).

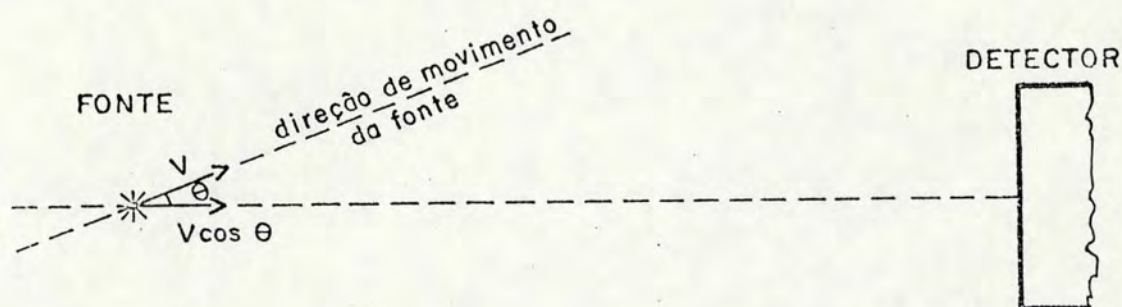


Figura 30 - Variação da componente Doppler de velocidade devida a um desvio na direção de movimento da fonte.

3º) Estabilidade (ausência de vibrações externas) do sistema fonte-absorvente, já que vibrações, mesmo que pequenas, podem afetar a componente Doppler de velocidade dos raios- $\gamma$  emitidos pela fonte.



## VI - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS

A primeira etapa de estudo envolveu medidas de Difração de Raios-X e de Efeito Mössbauer a temperatura ambiente das vinte amostras totais ("bulk").

Pelos resultados de Difração de Raios-X constatou-se apenas a presença de um pequeno conteúdo de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , não se podendo afirmar, com certeza, a existência ou não de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nas amostras, devido à superposição de linhas ou intensidades muito pequenas (Figura 31).

Os espectros Mössbauer (Figuras 32 e 33) apresentam alguma correlação em função da profundidade em que a amostra foi recolhida. Estes espectros foram obtidos a temperatura ambiente, com o equipamento nas mesmas condições, calibrado com medidas intercaladas de ferro metálico. O número de contagens por canal é da ordem de  $5,0 \times 10^5$  para todos os espectros, o que leva a uma flutuação estatística de 0,14%.

A análise das áreas de ressonância, obtidas pelo ajuste destes espectros com oito Lorentzianas independentes (Apêndice B), sugere a presença de dois compostos, um dos quais apresentando interação magnética, interdependentes no sentido de que a área total dos espectros, proporcional à quantidade de ferro existente em cada amostra, se mantém praticamente constante (linha cheia da Figura 34, que representa a média aritmética da área total dos espectros). O teor de ferro parece apresentar uma leve tendência a diminuir com a profundidade, sendo esta diminuição de cerca de 12%/10m (calculada a partir da reta pontilhada da Figura 34).



LEGENDA :

K : CAOLINITA

C : CRISTOBALITA

Q :  $\alpha$ -QUARTZO

$\alpha$  :  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$\gamma?$  :  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

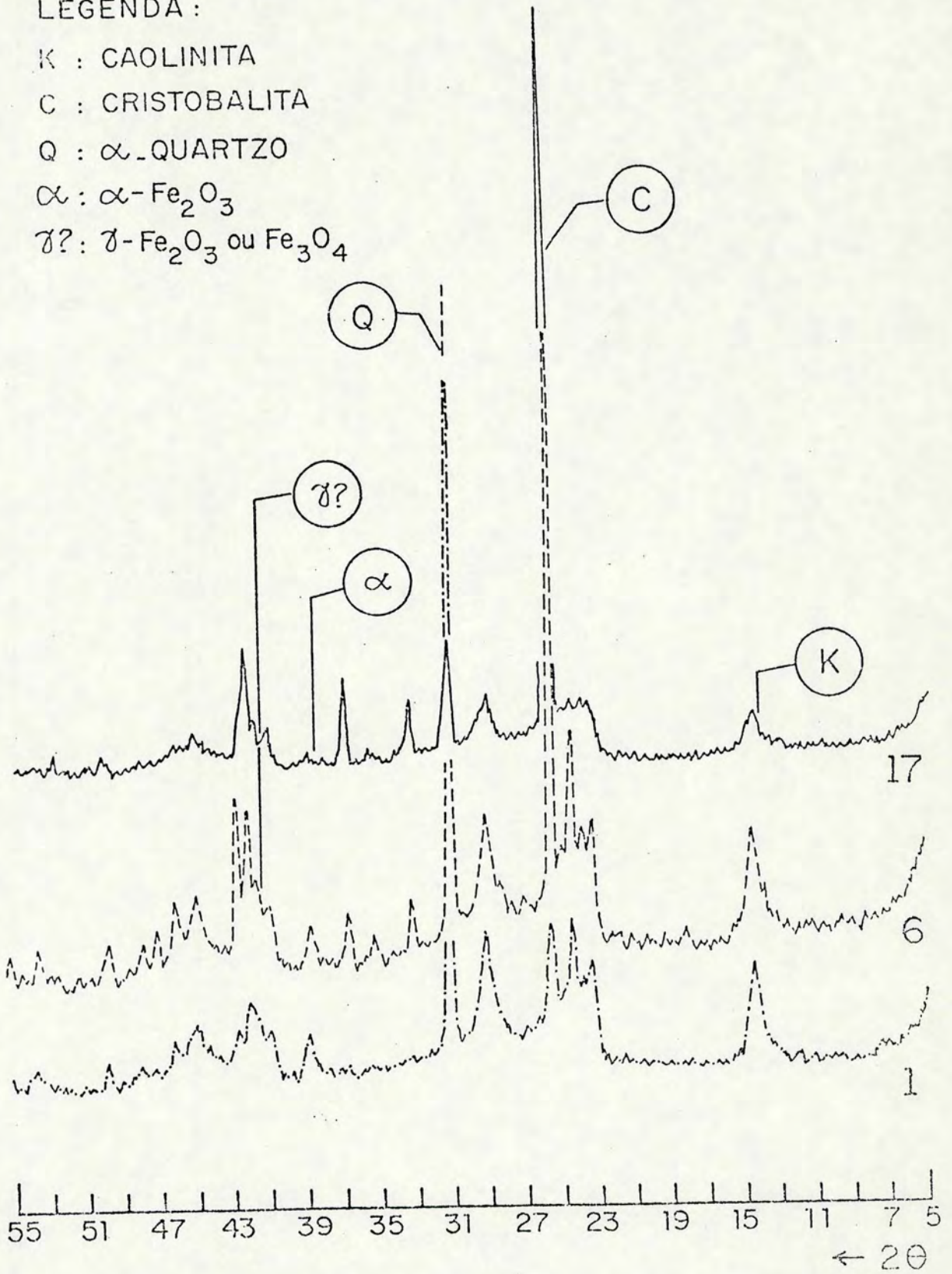


Figura 31 - Alguns difratogramas de Raios-X típicos das amostras analisadas. (Apenas os picos de difração máxima de cada substância foram assinalados.)



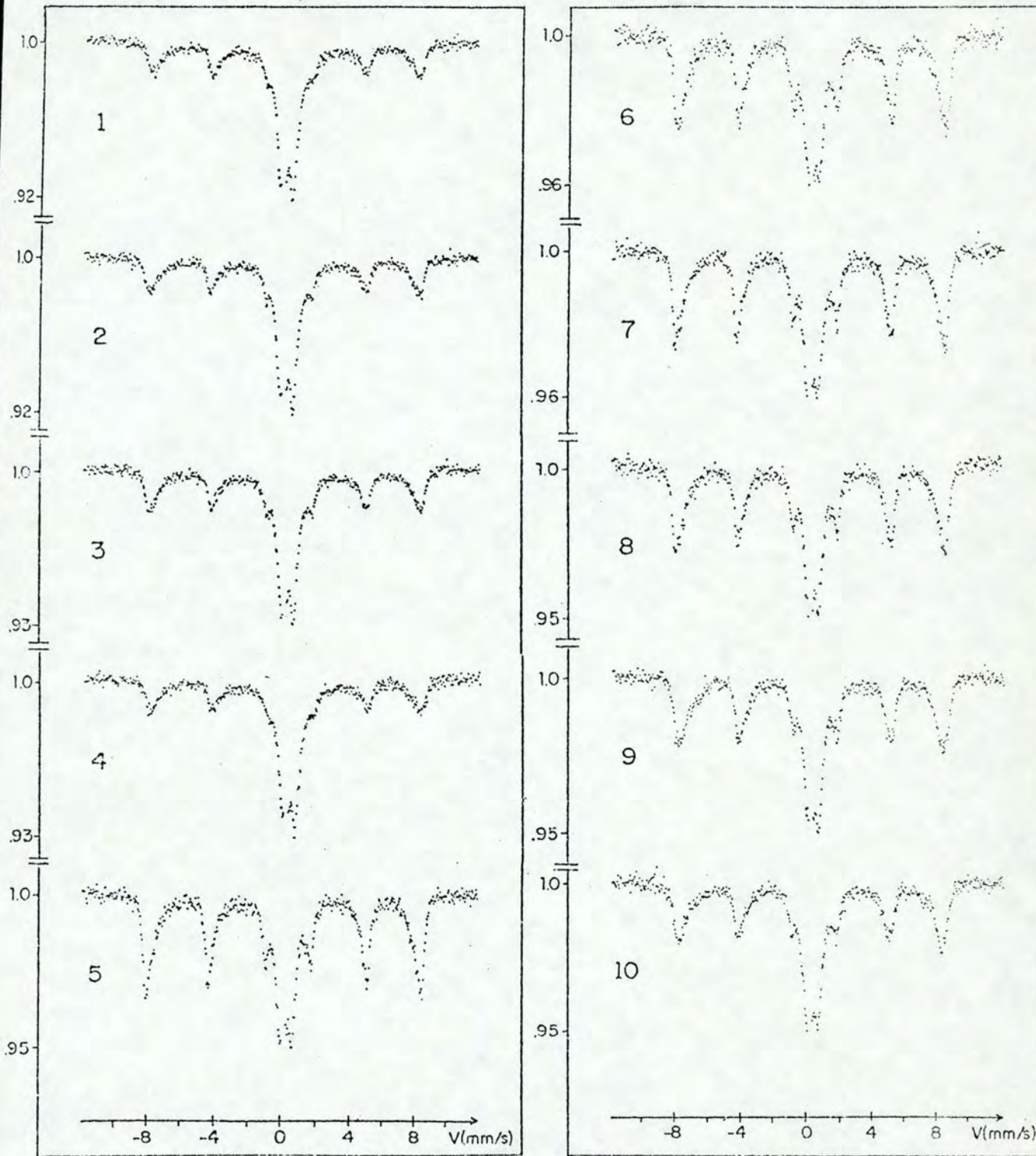


Figura 32 - Espectros Mössbauer, a temperatura ambiente, das Amostras 1 a 10.



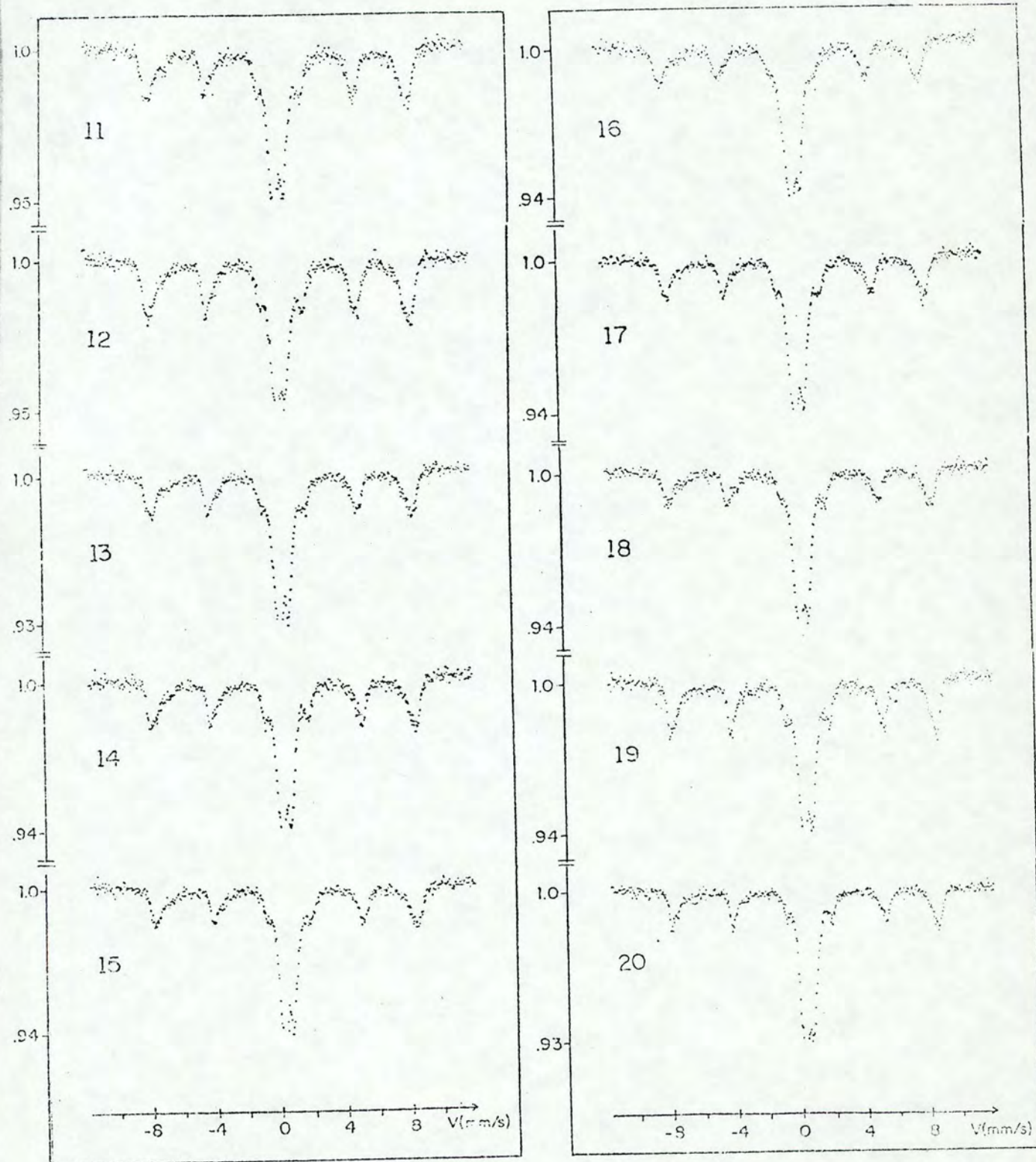


Figura 33 - Espectros Mössbauer, a temperatura ambiente, das Amostras 11 a 20.



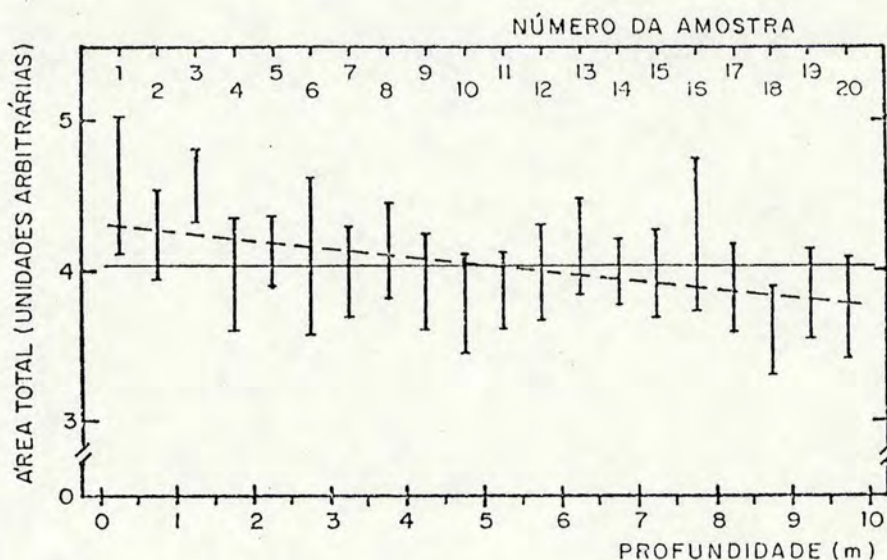


Figura 34 - Área total dos espectros Mössbauer em função da profundidade em que a amostra foi retirada. A área total média dos espectros (4,04 unidades arbitrárias) está simbolizada pela linha cheia. A linha pontilhada foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais.

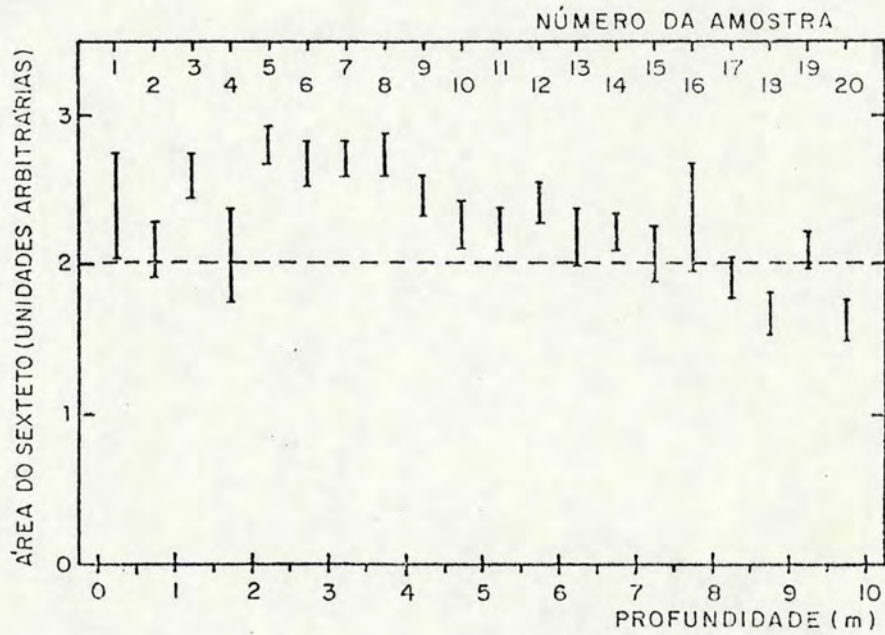
A Figura 35 apresenta o comportamento das frações magnética e não magnética (áreas parciais do sexteto e do duplo de cada espectro) em função da profundidade.

Dos dados obtidos a partir dos ajustes, usando Lorentzianas independentes\*, destes espectros, observamos que:

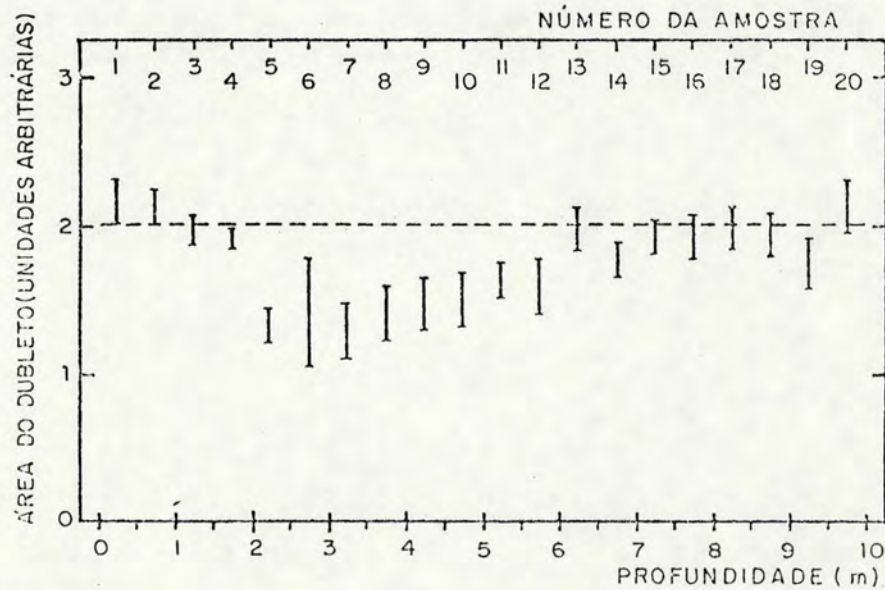
1º) O teor de ferro é praticamente o mesmo para todas as amostras (Figura 34).

\* A imposição de uma forma Lorentziana teórica para linhas de absorção experimentais assimétricas (como as dos espectros apresentados) dá resultados aceitáveis para os cálculos de áreas, mas pode levar a posições de picos deslocadas do valor real (Apêndice B).





(a)



(b)

Figura 35 - Áreas parciais (a) do sexteto e (b) do dubleto dos espectros Mössbauer em função da profundidade. A linha pontilhada representa a metade da área total média dos espectros (2,02 unidades arbitrárias).



29) Na maioria das amostras, predomina a fase magnética (Figura 35a).

39) No intervalo compreendido entre 2,0 e 10,0 m, a contribuição magnética diminui e a não magnética aumenta para profundidades crescentes (Figura 35).

49) Os deslocamentos isoméricos, calculados considerando-se as amostras como formadas apenas por um composto magnético e um não magnético, são aproximadamente iguais, compreendidos entre 0,3 e 0,4 mm/s. (Esta aproximação é grosseira, mas justificada por estarmos assumindo uma forma Lorentziana para as linhas). Este fato reforça a idéia de presença de dois compostos interdependentes.

59) Os valores de campos hiperfinos, calculados para os espectros, estão no intervalo compreendido entre 495kOe e 510kOe, campos estes característicos para óxidos de ferro, como mostra a tabela 9.

A hipótese feita foi de que o único composto de ferro presente seria o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , apresentando-se em duas diferentes fases: magnética e paramagnética (devido ao tamanho de grão)<sup>44)</sup>.

O fenômeno de uma substância magnética comportar-se como paramagnética, devido à presença de grãos pequenos, recebe a denominação de superparamagnetismo<sup>45)</sup> e, fenomenologicamente, pode ser explicado pela competição entre a energia térmica e a energia cristalina que mantém a substância magneticamente ordenada<sup>46)</sup>, de forma que, para partículas muito pequenas, a flutuação térmica leve ao anulamento do momento magnético (que caracteriza o ordenamento magnético) médio da amostra como um todo. Assim, apesar de cada partícula permanecer magneticamente



ordenada, o sistema (composto apenas por partículas pequenas) como um todo se comporta como um paramagneto<sup>47-49</sup>).

ÓXIDO	TEMP. (K)	CAMPO HIPERFINO (kOe)		REFERÊNCIA
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	300	520		39
	295	518	$\pm 0,2$	40
	300	517	$\pm 5$	41
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	300	505	$\pm 5$	41
	295	501,4 $\pm 0,7$		40
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	300	SÍTIO A	500	39
		SÍTIO B	450	
	300	SÍTIO A	495 $\pm 20$	42
		SÍTIO B	470 $\pm 20$	
	298	SÍTIO A	490 $\pm 3$	43
		SÍTIO B	459 $\pm 2$	

Tabela 9 - Campos hiperfinos a temperatura ambiente de alguns óxidos de ferro, segundo vários autores.

Campos menores do que os esperados, são comumente obtidos das análises de partículas superparamagnéticas. Por exemplo, o campo hiperfino encontrado por W.Künding e colaboradores<sup>44</sup>), para uma amostra de hematita com partículas de, na média, 180 Å de diâmetro, é de (503  $\pm 6$ ) kOe, pequeno comparado a 517 kOe (Tabela 9). Outro efeito frequentemente encontrado em espectros que apresentem superparamagnetismo é a assimetria das linhas de absorção.



As Figuras 36a e 36b<sup>44)</sup> apresentam o comportamento do espectro Mössbauer do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em função do volume médio das partículas e da temperatura, respectivamente, onde se pode observar uma clara dependência da razão entre as contribuições magnética e paramagnética com o volume médio das partículas e com a temperatura.

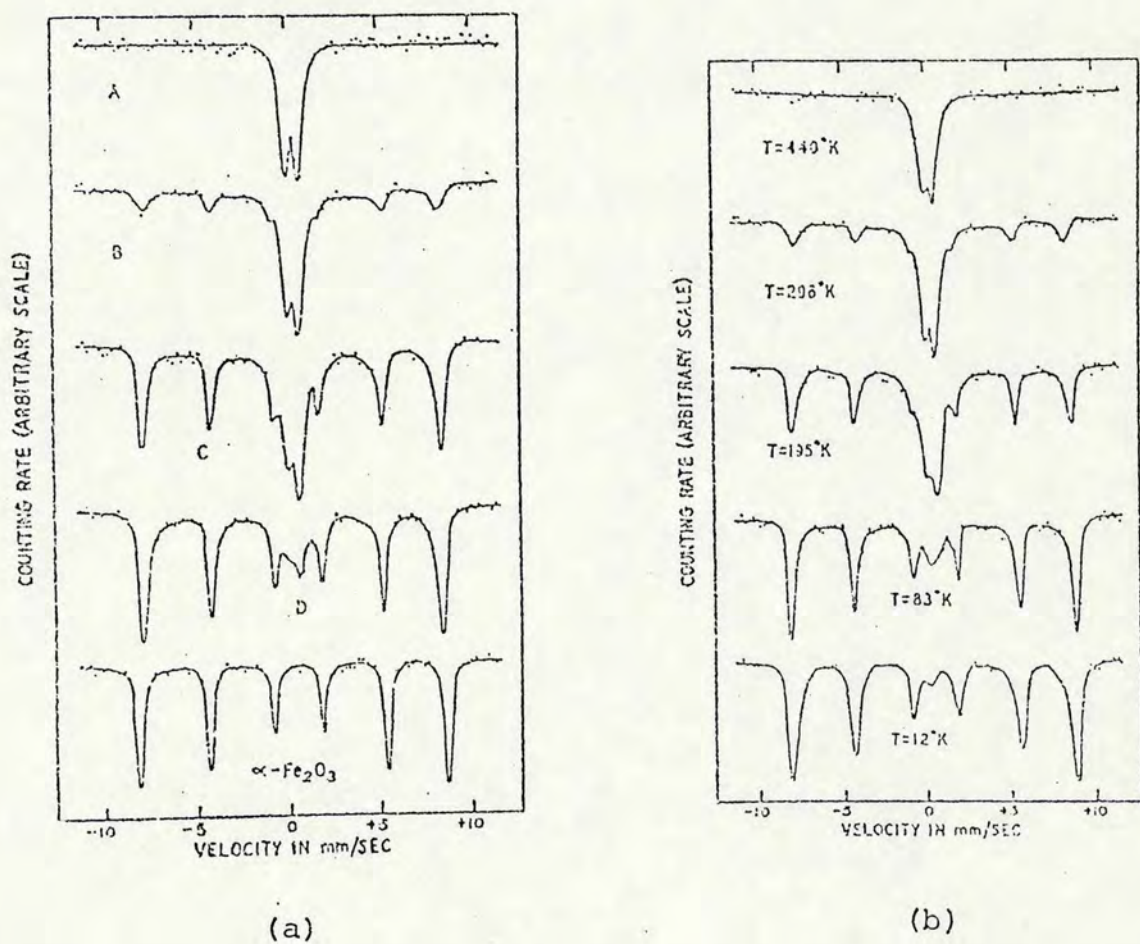


Figura 36 - (a) Espectros Mössbauer de amostras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com diâmetro médio de partículas menor que  $100 \text{ \AA}$  (amostra A),  $135 \pm 10 \text{ \AA}$  (amostra B),  $150 \pm 10 \text{ \AA}$  (amostra C),  $180 \pm 10 \text{ \AA}$  (amostra D) e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ("bulk").  
 (b) Espectros Mössbauer da amostra B a diferentes temperaturas<sup>44)</sup>.



Para testar a hipótese da existência de superpara magnetismo, foram selecionados quatro amostras para medidas a baixa temperatura, segundo os seguintes critérios:

- Maior contribuição para a área total do espectro devida ao dubleto central (Amostra 1).
- Menor contribuição para a área total do espectro devida ao dubleto central (Amostra 7).
- Maior valor de campo (Amostra 14).
- Menor interação quadrupolar para o composto magnético (Amostra 17).

Os espectros Mössbauer destas amostras, a temperatura ambiente e a baixa temperatura, são apresentados nas Figuras 37a, 37b, 38a e 38b.

A Amostra 1 (Figura 37a) mostra um comportamento, com a temperatura, bastante semelhante ao do apresentado na Figura 36b, qual seja, uma diminuição considerável da área do dubleto em relação a área do sexteto quando a temperatura é baixa. Nas Amostras 7 (Figura 37b), 14 e 17 (Figuras 38a e 38b), este efeito não é tão visível, mas existe, como pode ser observado da Figura 39.

Portanto, podemos concluir que nossas amostras realmente contêm partículas pequenas, que levam ao comportamento superparamagnético.

Se admitirmos que a única substância de ferro presente é o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , podemos calcular o volume médio das partículas de cada amostra. (Esta hipótese leva à conclusões duvidosas, mas o cálculo é apresentado a fim de ilustrar o método.)



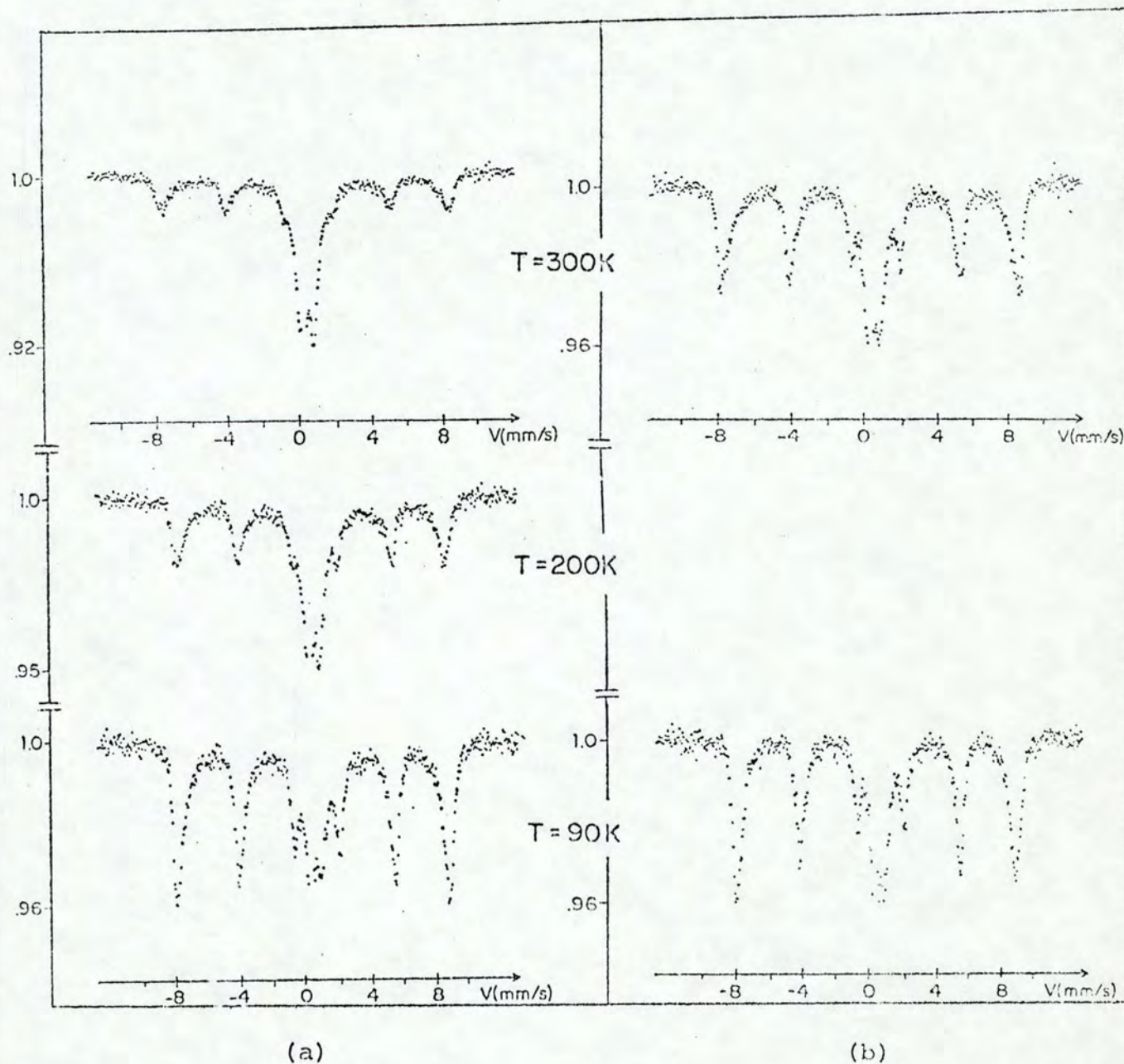
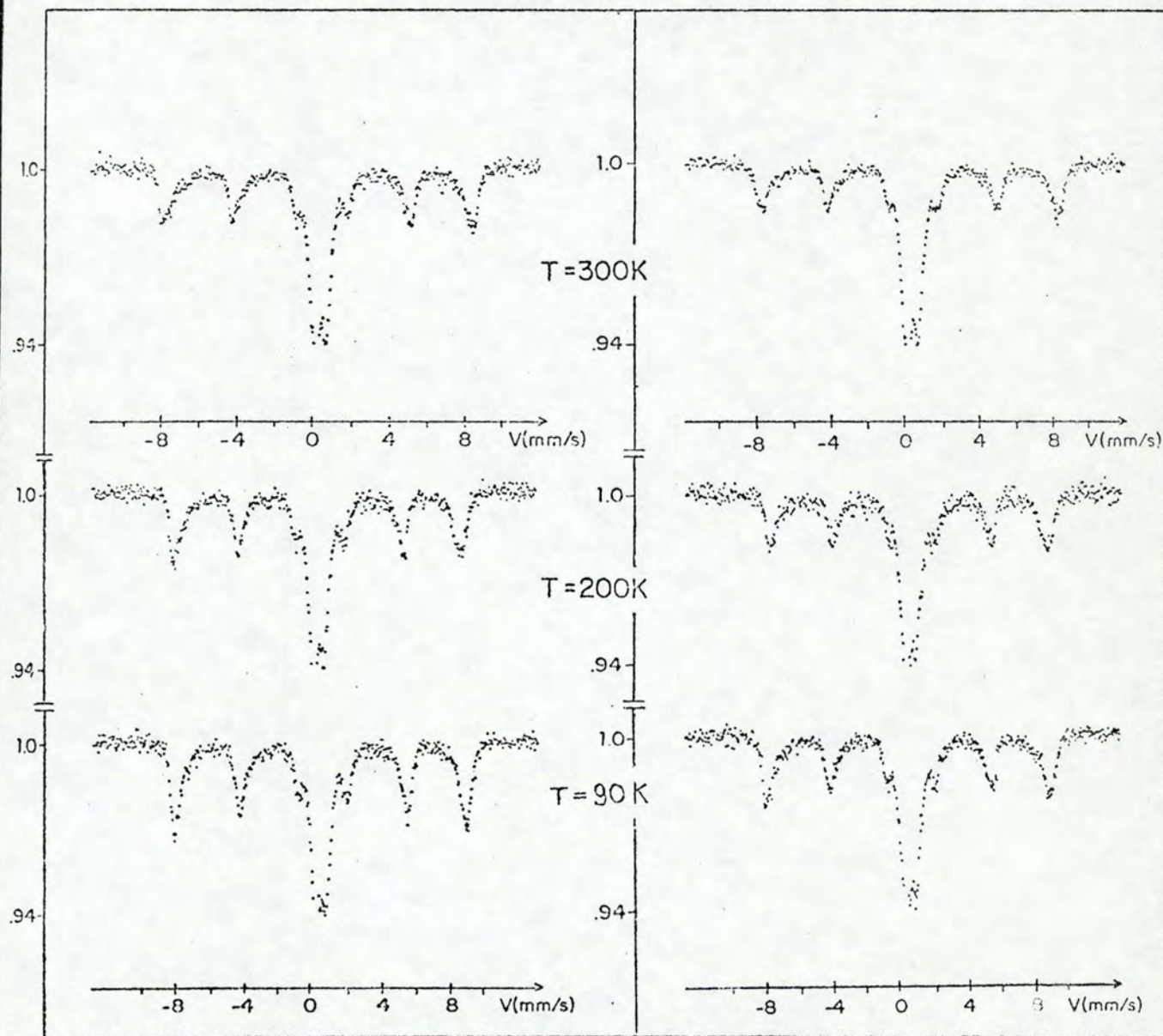


Figura 37 - Comportamento dos espectros Mössbauer das Amostras (a)1 e (b)7 com a temperatura.





(a)

(b)

Figura 38 - Comportamento dos espectros Mössbauer das Amostras (a)14 e (b)17 com a temperatura.



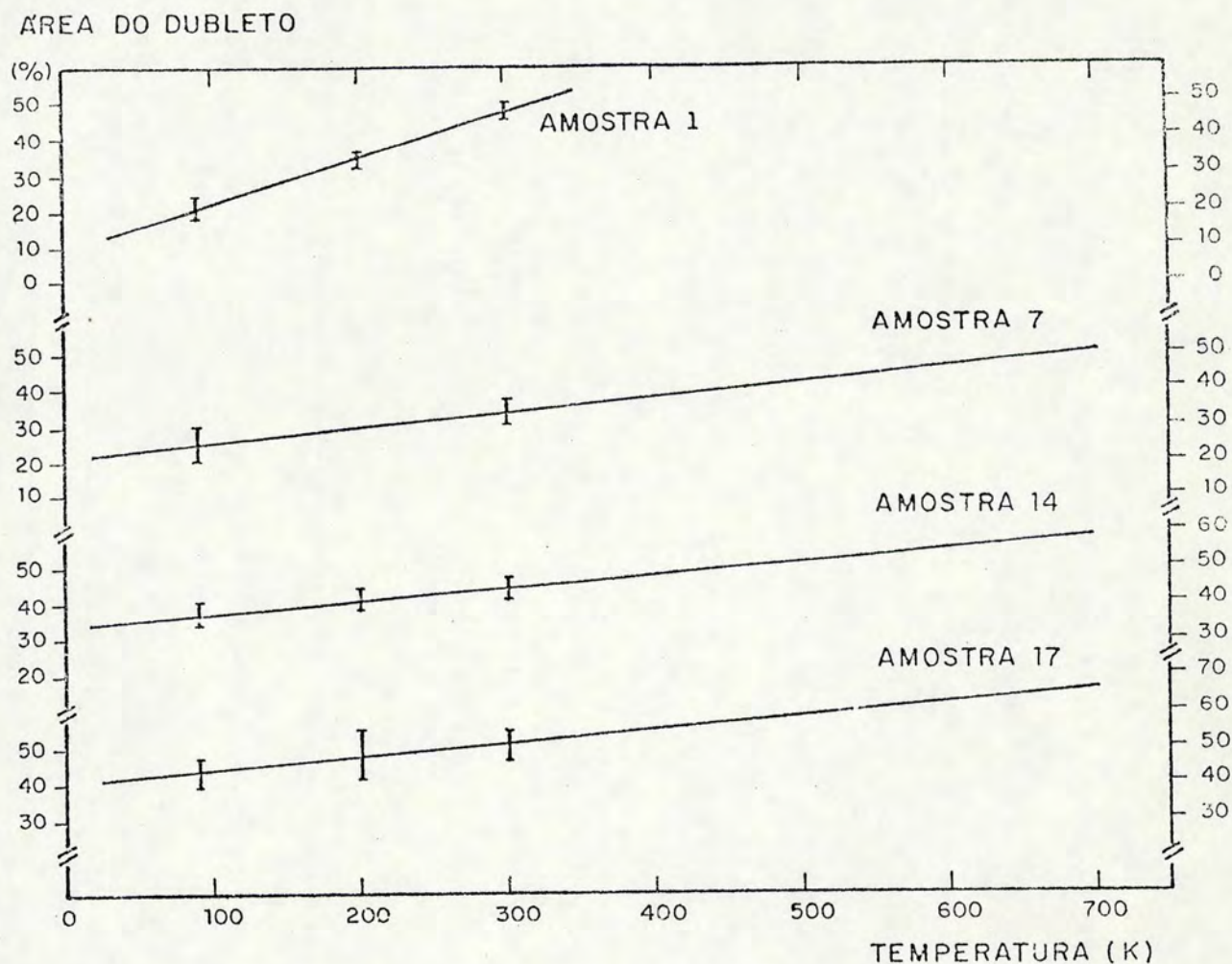


Figura 39 - Variação da área do dupleto central dos espectros das Amostras 1, 7, 14 e 17 com a temperatura.

O método, que passaremos a descrever, de determinação do volume médio das partículas a partir da variação da porcentagem de área do dupleto central com a temperatura, foi desenvolvido por W.Künding e colaboradores<sup>44)</sup>, que chegaram, teo



ricamente, para o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , a seguinte relação\*:

$$\ln(4 \times 10^{-4}k) = \frac{2k\bar{v}}{kT}, \quad (\text{VI.1})$$

$$\begin{aligned} \text{ou} \quad \bar{v} &= \frac{kT}{2k} \ln(4 \times 10^{-4}k) \\ &= A(k)T \end{aligned} \quad (\text{VI.2})$$

onde  $\bar{v}$  é o volume médio das partículas,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$ , a temperatura absoluta para a qual a contribuição devida ao dubleto central é 50% da área total do espectro. A constante de anisotropia  $k^{(50)}$ , determinada experimentalmente<sup>(44)</sup>, vale:

$$k = (4,7 \pm 1,1) \times 10^4 \text{ erg/cm}^3. \quad (\text{VI.3})$$

Admitindo que  $k$  não varie com  $\bar{v}$  e  $T$ ,

$$A(k) = \frac{k}{2k} \ln(4 \times 10^{-4}k) \quad (\text{VI.4})$$

será constante. Usando o valor de  $k$  dado na fórmula (VI.3) a constante  $A(k)$  (fórmula VI.4) será dada por

$$A(k) = (4,31 \pm 1,72) \times 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{K} \quad (\text{VI.5})$$

Inserido este valor na fórmula VI.2, obtemos finalmente

$$\bar{v}(\text{cm}^3) = (4,31 \pm 1,72) \times 10^{-21} T \quad (\text{VI.6})$$

---

\* Fórmulas análogas podem ser encontradas para outros compostos.



onde  $\bar{v}$  é o volume médio aproximado das partículas presentes na amostra e T a temperatura absoluta correspondente a uma contribuição de 50% da área total do espectro devida ao duplete.

(A fórmula IV.6 pode ser testada com os dados apresentados por W.Künding e colaboradores para a amostra B (Figura 36b). Segundo estes autores, a temperatura para a qual 50% das partículas são paramagnéticas é 206 K. Substituindo este valor na fórmula VI.6, obtemos  $\bar{v} = (8,88 \pm 3,54) \times 10^{-19} \text{ cm}^3$  que corresponde a partículas (consideradas esféricas) cujo diâmetro é

$$d = (119 \pm 18) \text{ \AA}$$

que está em boa concordância com o valor, determinado através do alargamento da linha de raio-X, de  $(135 \pm 10) \text{ \AA}^{(44)}$ .)

As temperaturas para as quais a contribuição da área do duplete é 50% da área total do espectro, para nossas amostras, podem ser obtidas pela extrapolação das retas ajustadas aos pontos experimentais da Figura 39. Estas temperaturas estão apresentadas na grade abaixo, bem como os volumes médios calculados pela fórmula VI.6 e os diâmetros das partículas (consideradas esféricas).

AMOSTRA	TEMP. (K)	VOLUME (x $10^{-18} \text{ cm}^3$ )	DIÂMETRO (\AA)
1	323	$1,39 \pm 0,56$	$139 \pm 22$
7	750	$3,23 \pm 1,29$	$183 \pm 28$
14	466	$2,01 \pm 0,80$	$157 \pm 25$
17	276	$1,19 \pm 0,47$	$131 \pm 20$



Da observação destes dados, poderíamos concluir que, se existe uma dependência contínua do tamanho das partículas com a profundidade, pelo menos a partir da Amostra 7, o tamanho de grão tende a diminuir quando a profundidade aumenta, o que não concorda com o resultado normalmente esperado para este conjunto de amostras<sup>33)</sup>.

Portanto, a hipótese de que o único composto de ferro presente nas amostras seja o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pode não estar correta, mas a existência do fenômeno de superparamagnetismo, devido a presença de partículas finamente divididas nas amostras, é incontestável.

De uma inspeção cuidadosa dos espectros apresentados nas Figuras 32 e 33, podemos observar que, realmente, existem indícios da presença de, no mínimo, um outro composto magnético. Por exemplo, ao lado direito do pico de menor energia dos espectros de várias amostras, aparece uma descontinuidade que pode ser um outro pico de absorção e, principalmente nas Amostras 11 e 18, cada linha do sexteto parece ser formada por dois picos de absorção muito próximos.

Os fatos citados acima e a acentuada assimetria das linhas de absorção dos espectros Mössbauer das amostras em análise levaram-nos a separar, por sugestão do Professor J.I. Kunrath, a Amostra 7 nas frações 7MAG e 7NM, como descrito na Secção IV.4. (A escolha, para a separação, recaiu sobre a Amostra 7 por ser esta a amostra cujo espectro apresenta a maior área de sexteto.)



Dos difratogramas de Raios-X, mostrados na Figura 40, podemos notar a semelhança entre as Amostras 7e7NM e a grande diferença existente entre as composições destas amostras em relação a Amostra 7MAG. Destes dados, foi possível confirmar a presença de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4^*$ .

Por outro lado, os espectros Mössbauer, a temperatura ambiente, destas amostras (Figura 41) apresentam diferenças bastante acentuadas.

Foram ainda realizadas medidas a baixa temperatura, das Amostras 7MAG e 7NM, na tentativa de uma melhor resolução dos espectros mas, como pode ser visto na Figura 42a, as linhas de absorção da Amostra 7MAG tendem a ficar mais superpostas com o decréscimo da temperatura. O duplete central (da Amostra 7NM) também não é bem resolvido a 80 K (Figura 42b).

Do ajuste dos dados da Amostra 7MAG, descrito em detalhe no Apêndice B, constatou-se a existência, nesta amostra, de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , havendo ainda indícios da presença de  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Não foi possível uma identificação conclusiva do du

---

\* As posições das linhas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em um difratograma de raios-X, são muito próximas das linhas da maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e, como apontado, textualmente, por E.S.Dana<sup>51</sup>):

"Magnetite, when heated to 220°C in oxygen, changes to red  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  without, however, noticeable change in magnetism or x-ray structure pattern ..."

Isto pode ser explicado pelo fato de que ambos os compostos possuem a mesma estrutura (spinel) cristalográfica, mas com distintas ocupações de sítio. (O  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é, habitualmente, representado como  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+} \square_{1/3}]_2\text{O}_4$ , onde  $\square$  denota uma vacância<sup>52) e 53).</sup>)



dublete central, devido à má definição deste nos espectros.

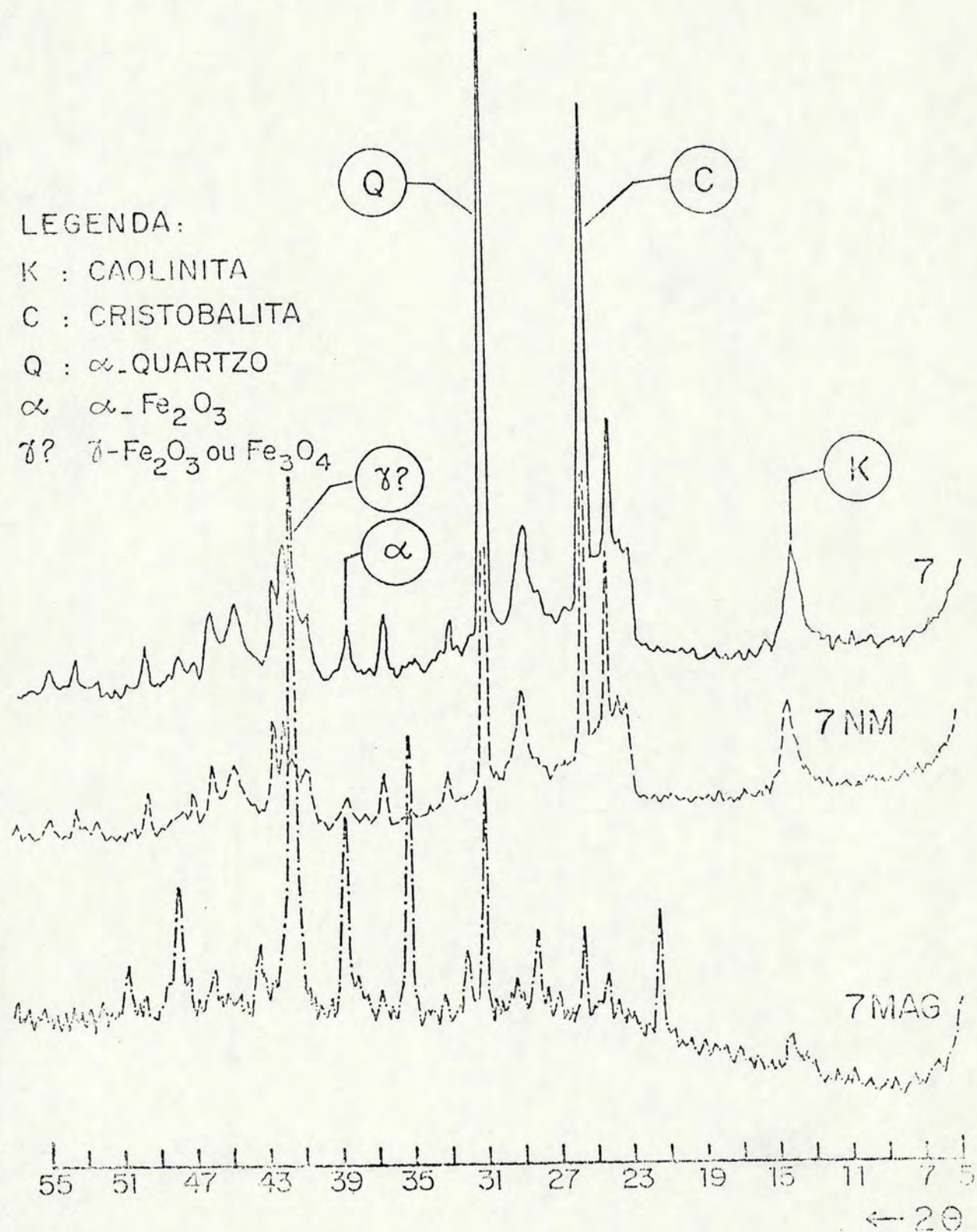


Figura 40 - Difratoogramas de Raios-X das Amostras 7, 7NM e 7MAG.  
(Apenas os picos de difração máxima de cada substância foram assinalados.)



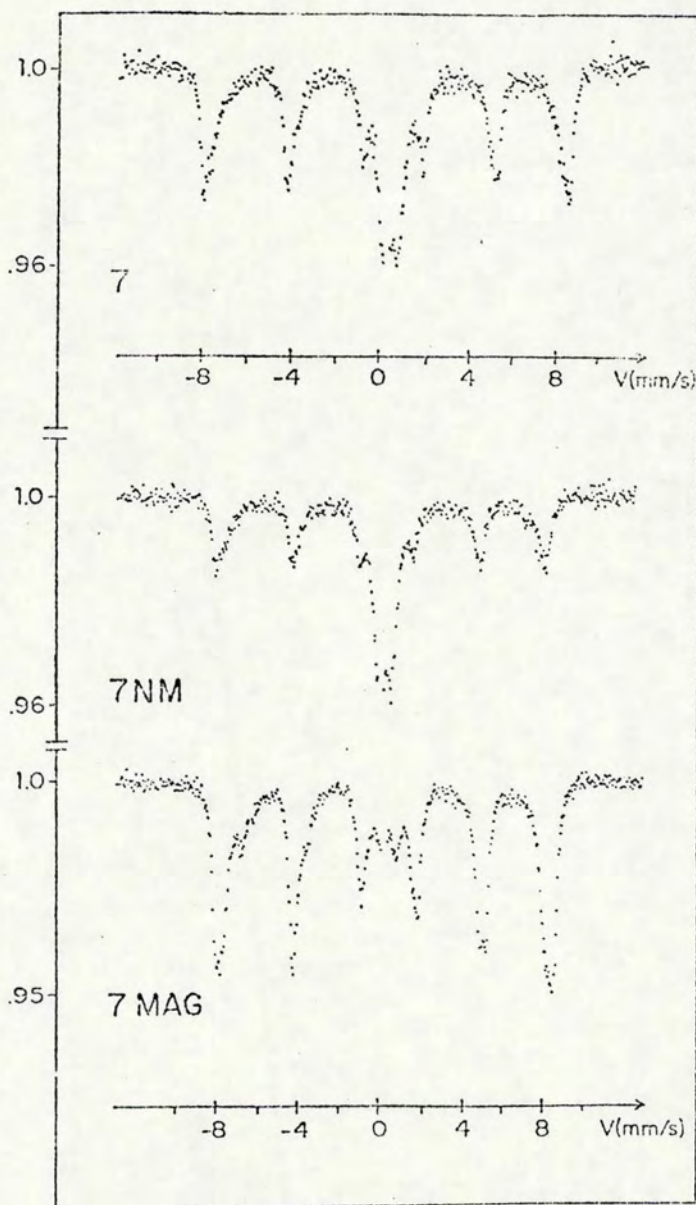


Figura 41 - Espectros Mössbauer, a temperatura ambiente, das Amostras 7, 7NM e 7MAG.



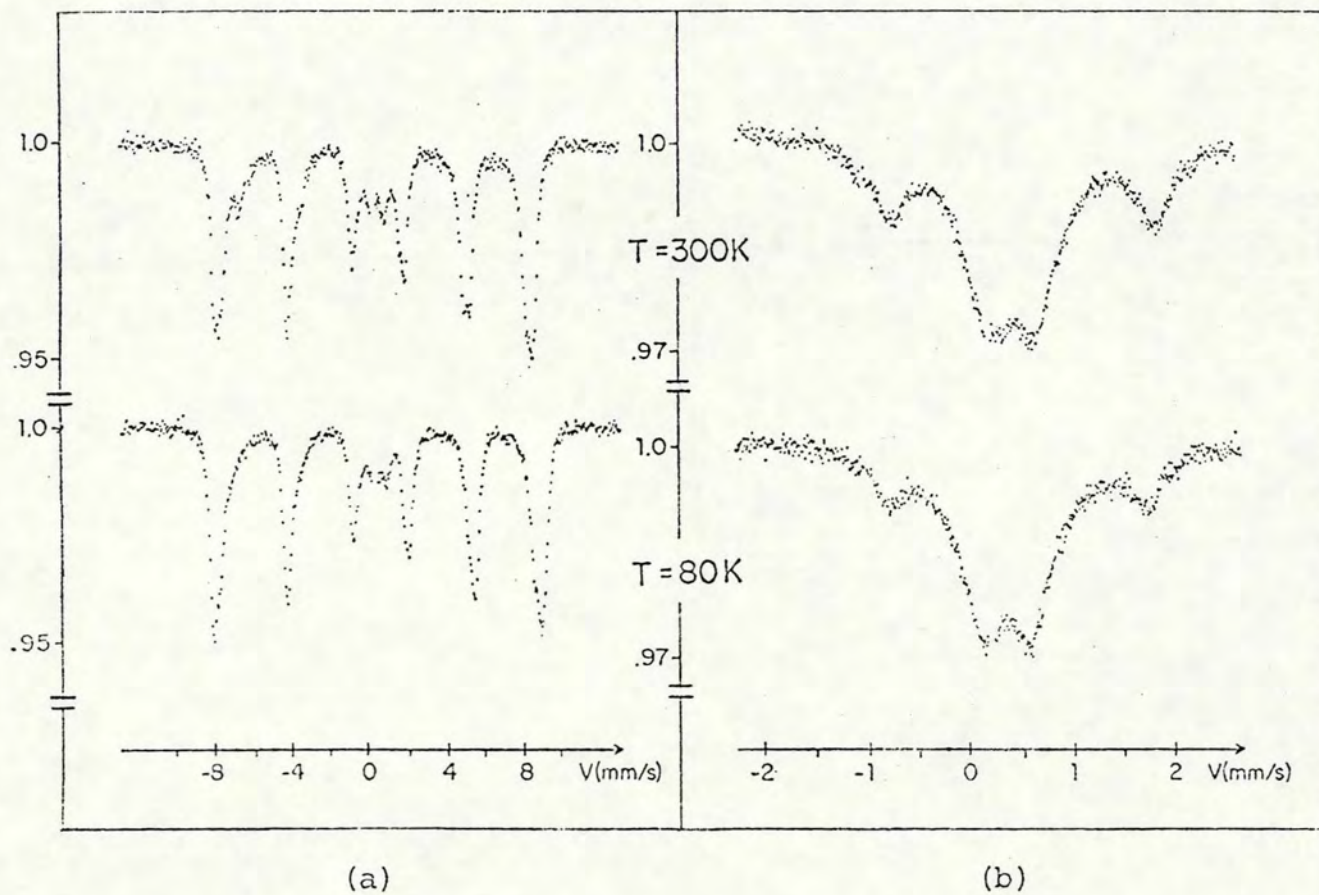


Figura 42 - Espectros Mössbauer das Amostras (a) 7MAG e (b) 7NM a temperatura ambiente e a baixa temperatura.



O conjunto de parâmetros Mössbauer obtido deste ajuste, é apresentado na tabela 10.

Substância	H (kOe)	$\delta/\text{Fe}$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	518	0,39	-0,21	0,35
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	502	0,33	-0,09	0,40
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	SÍTIO A	480	0,33	0,50
	SÍTIO B	455	0,60	
$\alpha\text{-FeOOH}$	435	0,50	0,24	0,80
Dubleto central	0	0,30-0,40	0,40-0,60	0,50-0,60

Tabela 10 - Parâmetros Mössbauer (campo hiperfino H, deslocamento isomérico em relação ao ferro  $\delta/\text{Fe}$  e acoplamento quadrupolar  $\Delta E_Q$ ) e larguras de linha ( $\Gamma$ ), utilizadas nos ajustes dos espectros das amostras ímpares a temperatura ambiente.

Valores em torno de até 0,50 mm/s são comumente encontrados na literatura, para a largura de linha. Espectros com linhas largas podem indicar, além de problemas de espessura, de forma de linha de emissão e outros (Capítulo V), má formação da amostra, como no caso da goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), que discutiremos adiante.

Os parâmetros Mössbauer obtidos para a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e para a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) estão em concordância com os fornecidos na literatura<sup>44)</sup> e 40).



O acoplamento quadrupolar nulo, encontrado para ambos os sítios da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), está em pleno acordo com os dados da tabela 11, que apresenta os parâmetros Mössbauer de uma magnetita sintética e uma natural, analisadas por B.J.Evans e S.S.Hafner<sup>43)</sup>, a temperatura ambiente.

AMOSTRA	SÍTIO	H (kOe)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\delta/\text{Fe}$ (mm/s)
SINTÉTICA	A	$491 \pm 1$	$0 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,03$
	B	$460 \pm 1$	$0 \pm 0,015$	$0,67 \pm 0,03$
NATURAL	A	$490 \pm 3$	$0 \pm 0,05$	$0,23 \pm 0,03$
	B	$459 \pm 2$	$0 \pm 0,05$	$0,62 \pm 0,03$

Tabela 11 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer da magnetita<sup>43)</sup>.

Considerando as faixas de erro, nossos deslocamentos isoméricos apresentam uma concordância razoável com os da tabela 11, mas os campos hiperfinos, obtidos para a magnetita, são menores do que os normalmente encontrados na literatura. (Sem dúvida, experiências recentes<sup>54)</sup> e <sup>55)</sup>, que ainda não foram bem compreendidas e sistematizadas, encontram este resultado, dependendo da taxa de ocupação relativa dos sítios A e B.)

As características de um espectro de goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) parecem depender fortemente das condições em que a amostra foi formada<sup>9)</sup>. Entretanto, um aspecto muito importante com relação a esta substância é a grande variação do campo hi-



perfino com a temperatura. (Por exemplo, o campo chega a passar de 364 kOe a 515 kOe, quando a temperatura varia de 295 K a 77 K<sup>56</sup>.) Este efeito pode ser visto da menor assimetria das linhas de absorção dos espectros obtidos a baixa temperatura (Figuras 37, 38 e 42a), devida ao aumento dos campos magnéticos com a diminuição da temperatura.

Excetuando o valor de campo, os dados obtidos para a goetita concordam com os apresentados na literatura<sup>57</sup>).

Os parâmetros hiperfinos Mössbauer utilizados no ajuste do dubleto central são completamente arbitrários, apesar de que vários silicatos e hidróxidos de ferro podem ser ajustados dentro dos limites obtidos. Não sendo possível resolver o dubleto central em suas componentes, este foi ajustado apenas para o cálculo de sua área total.

Os dados da tabela 10 foram utilizados para determinar as proporções aproximadas com que cada uma das substâncias contribui para a área total dos espectros das amostras ímpares a temperatura ambiente, pelo método de ajuste por soma e subtração de espectros teóricos (Apêndice B).

As Figuras 43 a 46 mostram, para as amostras ímpares, a superposição dos espectros experimental e soma; o dubleto central resultante da subtração, do espectro experimental, das contribuições devidas às substâncias magnéticas e, o espectro diferença obtido. As porcentagens de área, correspondentes a cada uma das substâncias em cada amostra, são apresentadas na tabela 12.



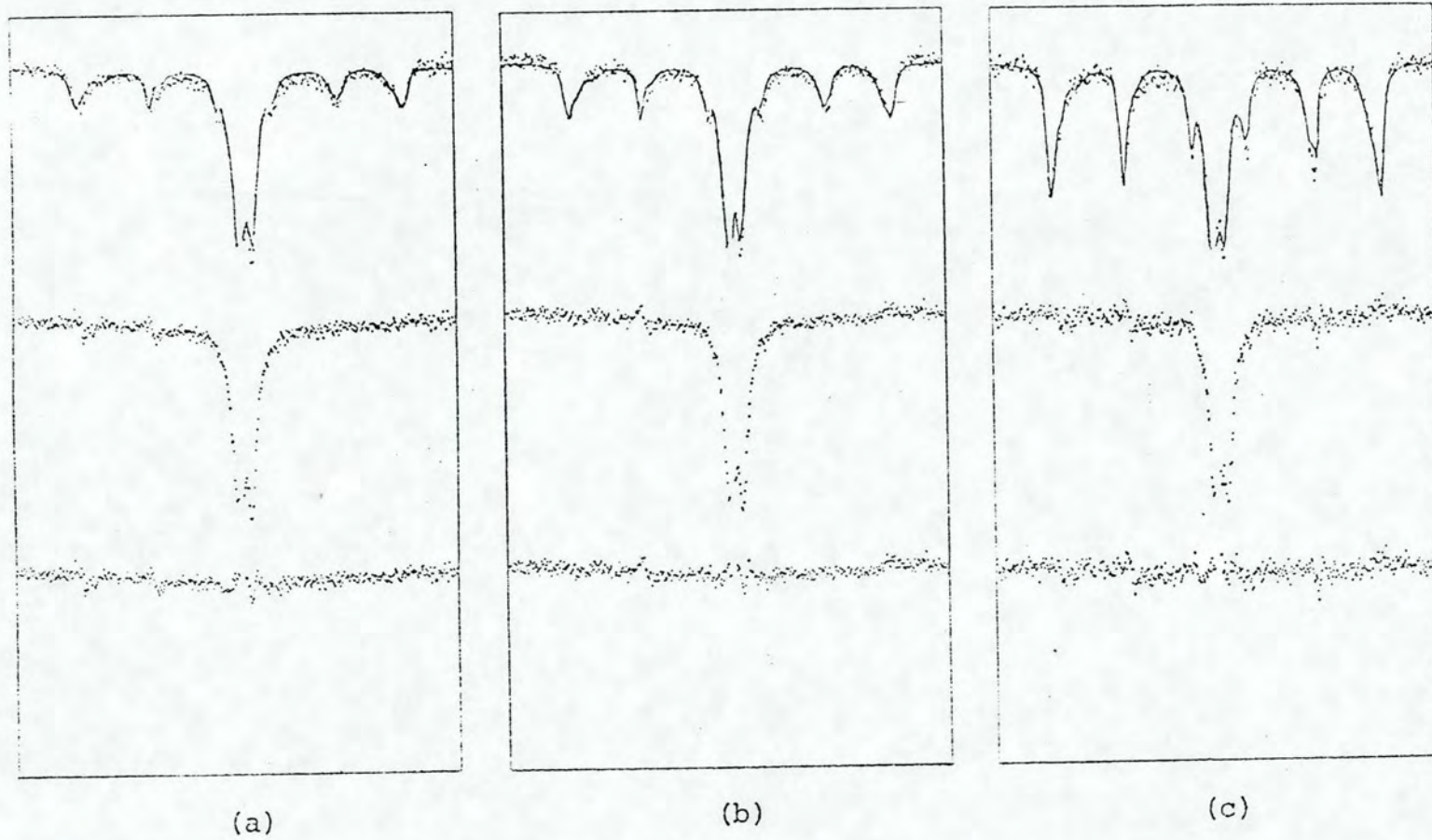


Figura 43 - Ajuste dos espectros das Amostras (a)1, (b)3 e (c)5 a temperatura ambiente.



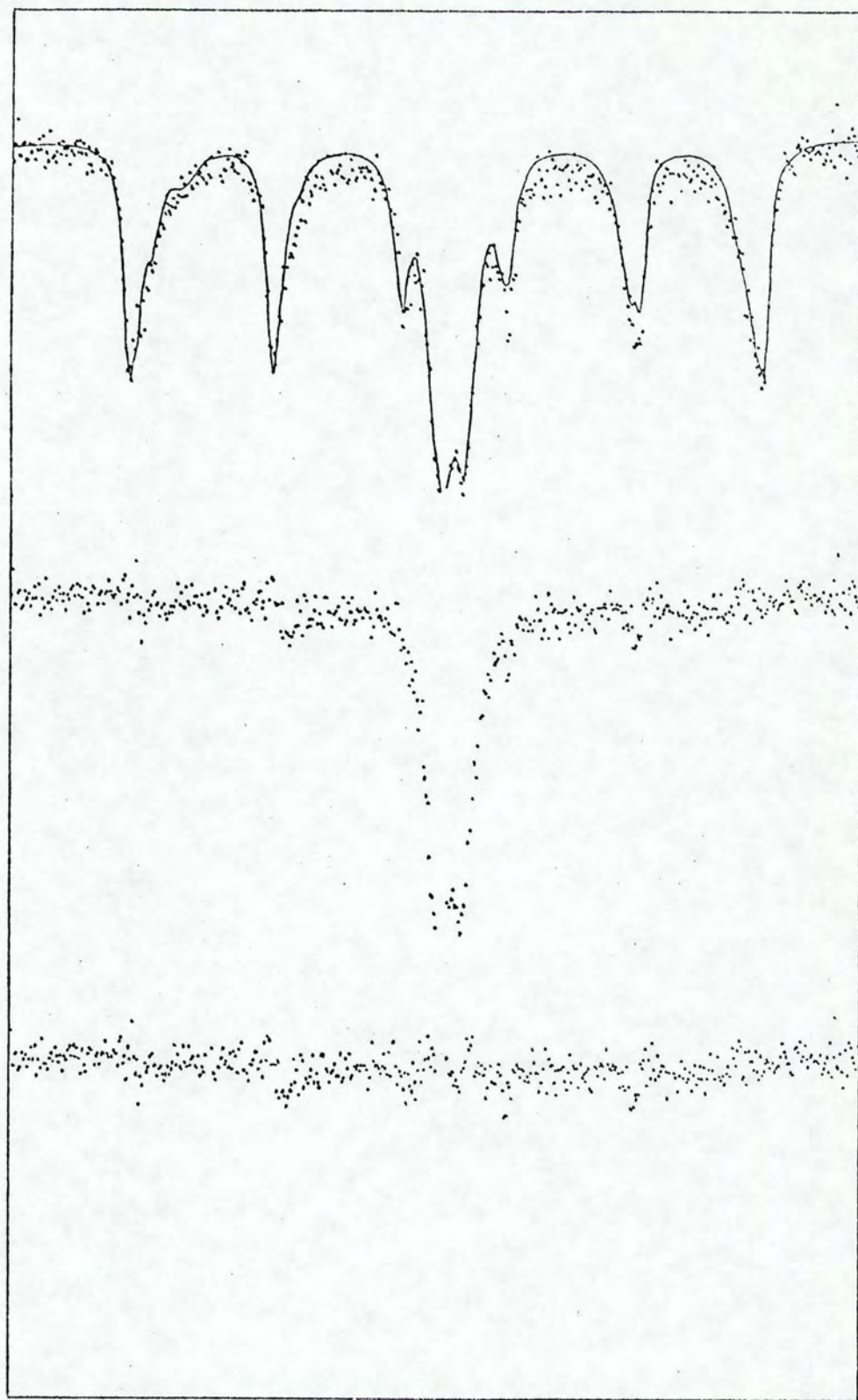


Figura 44 - Ajuste do espectro da Amostra 7 a temperatura ambiente.



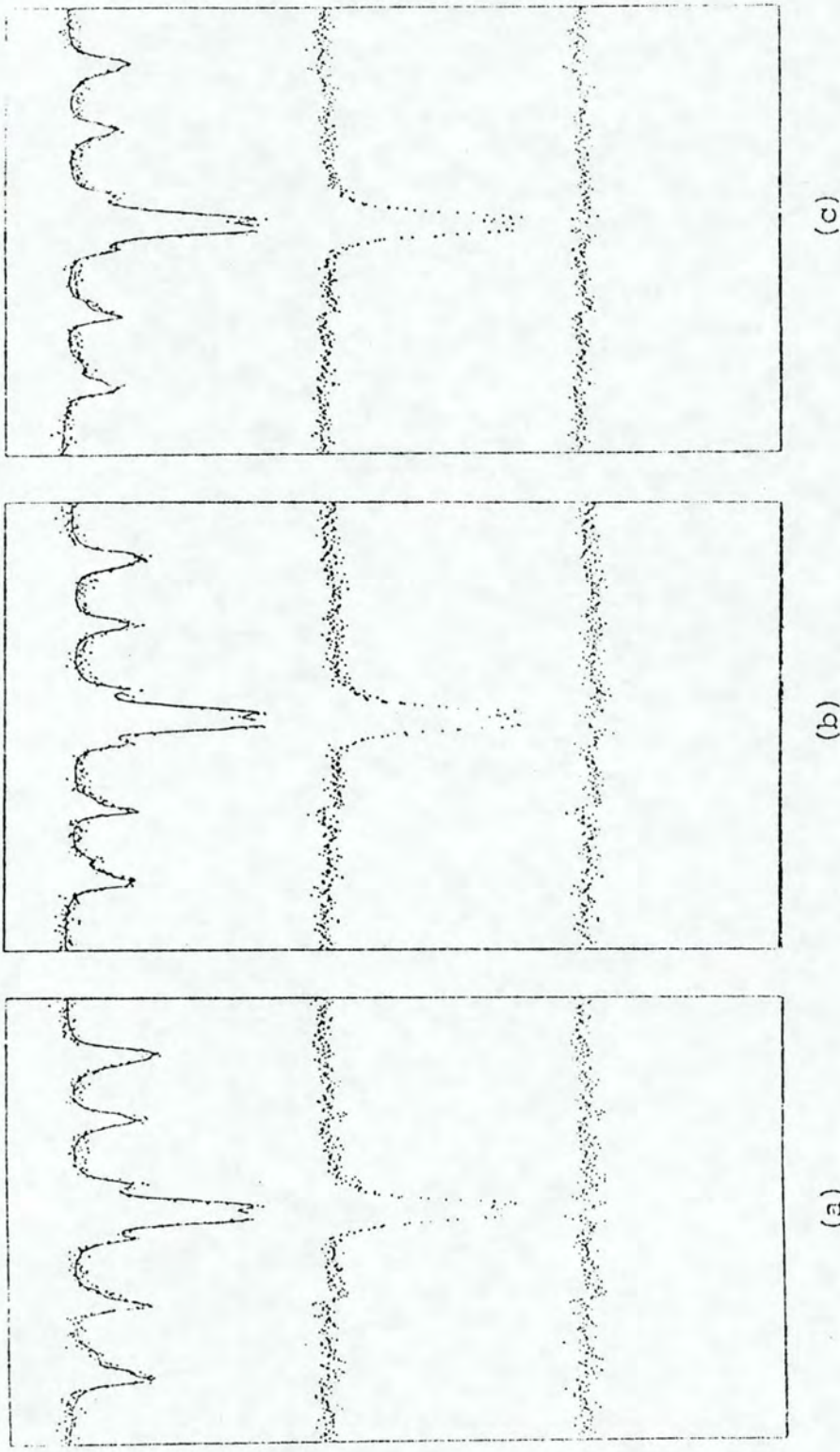
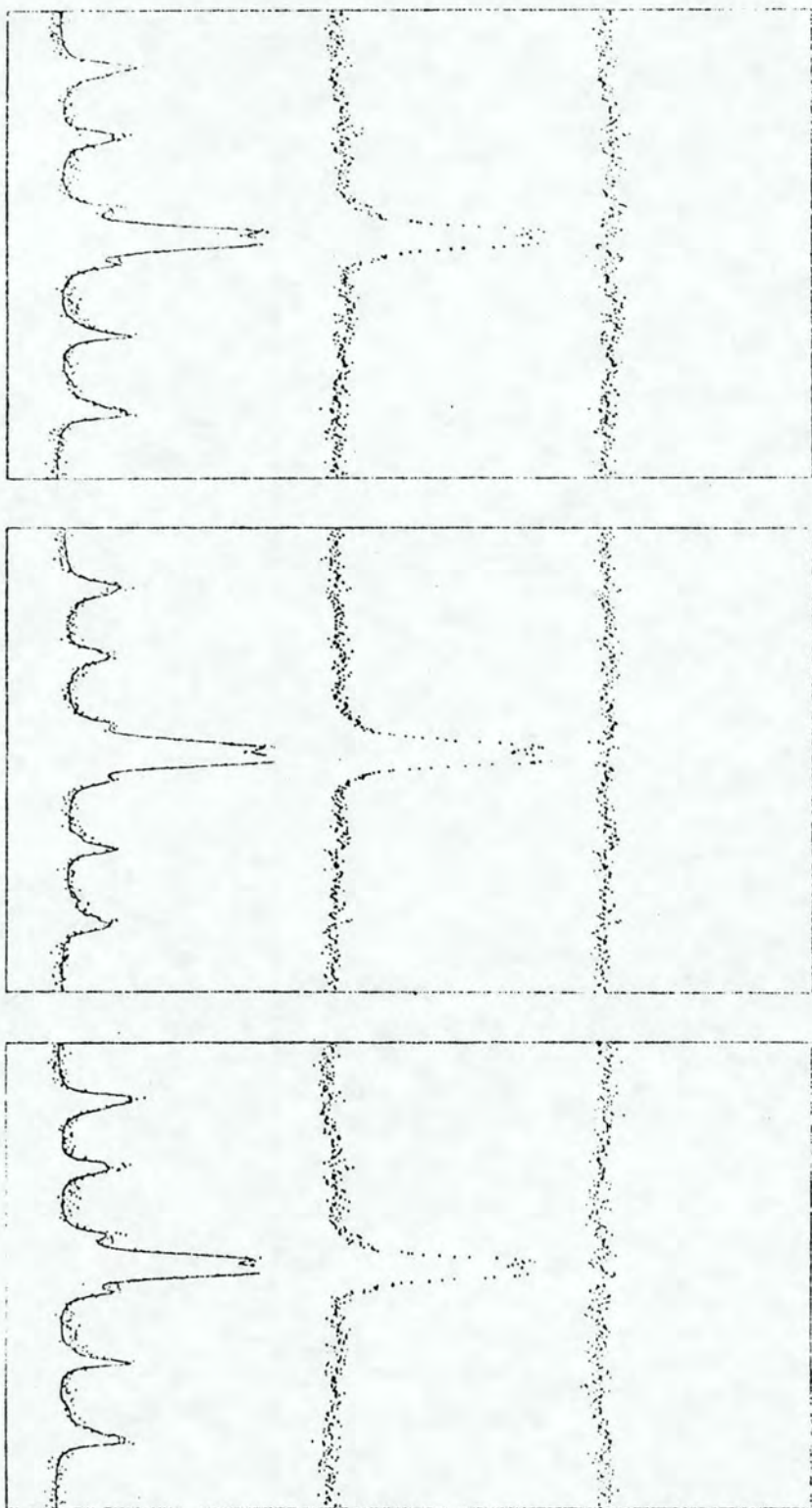


Figura 45 - Ajuste dos espectros das Amostras (a)9, (b)11 e (c)13 a temperatura ambiente.





(c)

(b)

(a)

Figura 46 - Ajuste dos espectros das Amostras (a)15, (b)17 e (c)19 a temperatura ambiente.



AMOSTRA	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\alpha\text{-FeOOH}$	DUBLETO CENTRAL
1	8,36	12,05	9,22	5,41	46,58
3	8,97	15,62	15,18	4,93	42,11
5	26,57	17,65	15,65	6,41	29,89
7	23,78	19,76	18,36	6,12	31,04
9	13,78	16,98	24,04	8,69	33,94
11	12,05	17,29	20,82	4,49	38,27
13	8,94	17,00	19,63	6,61	43,20
15	7,94	15,61	19,60	5,35	46,25
17	8,57	15,18	17,40	5,79	49,33
19	15,62	17,82	14,19	4,69	40,39

Tabela 12 - Porcentagens de área obtidas, para cada substância, do ajuste dos espectros ímpares a temperatura ambiente.

Os resultados destes ajustes são apenas aproximados, devido às imposições feitas no tratamento de dados, que passaremos a comentar a seguir.

Os parâmetros Mössbauer utilizados só são realmente apropriados para o ajuste da Amostra 7, já que foram obtidos da Amostra 7MAG. Como as outras amostras não foram submetidas a nenhum processo de separação, é muito difícil, partindo apenas dos espectros, obter-se os parâmetros hiperfinos Mössbauer de cada uma das substâncias que compõem os espectros, já que existem muitas linhas de absorção e estas apresentam-se demasiada-



mente superpostas. O uso dos dados da Amostra 7MAG para ajustar todos os espectros implica em estarmos admitindo que as substâncias com ferro, presentes nas amostras, são apenas aquelas que compõem a Amostra 7MAG, mas em diferentes proporções, e que, as características Mössbauer destas substâncias não variam muito com a profundidade. De certa forma, a área total ajustada (soma das áreas obtidas para os sextetos e dubleto) pode dar uma idéia do quanto os dados utilizados se aproximam dos parâmetros Mössbauer reais das substâncias em análise.

Normalmente, nos programas de ajuste, supõe-se que, como no nosso caso, as linhas de absorção teóricas são Lorentzianas\*. É importante ressaltar que esta hipótese é muito rigorosa, principalmente lembrando que existem problemas de alargamento da linha de emissão (Capítulo IV), o que pode dificultar a obtenção de um bom ajuste dos picos.

A imposição de intensidades relativas obedecendo à razão 3:2:1:1:2:3 leva-nos a observar efeitos de saturação (Capítulo IV) nos espectros das amostras analisadas. Como pode ser visto nas Figuras 43 a 46, o ajuste dos picos mais internos dos sextetos é sempre pior.

Mesmo admitindo que as suposições citadas acima fossem absolutamente corretas, algum erro sempre seria introduzido pelo critério visual utilizado para definir o fator de intensidade dos espectros teóricos (Apêndice B).

---

\* Alguns programas mais sofisticados usam outras formas de linha como, por exemplo, a superposição ponderada de uma Lorentziana e uma Gaussiana.



O duplete central, resultante da subtração dos espectros magnéticos, é apresentado em separado nas Figuras 43 a 46, para dar uma idéia do quanto as imperfeições do espectro de referência final são devidas a ele.

As áreas totais dos espectros, apresentadas na Figura 34, são as áreas de espectros teóricos, isto é, são as áreas totais ajustadas por oito Lorentzianas independentes.

A Figura 47 mostra as áreas totais dos espectros experimentais, onde a média aritmética das áreas totais dos espectros é 4,16 unidades arbitrárias (linha cheia), e a diminuição do teor de ferro, calculada por regressão linear das áreas experimentais totais, é de cerca de 20%/10m (um pouco maior que o valor calculado da Figura 34 de 12%/10m).

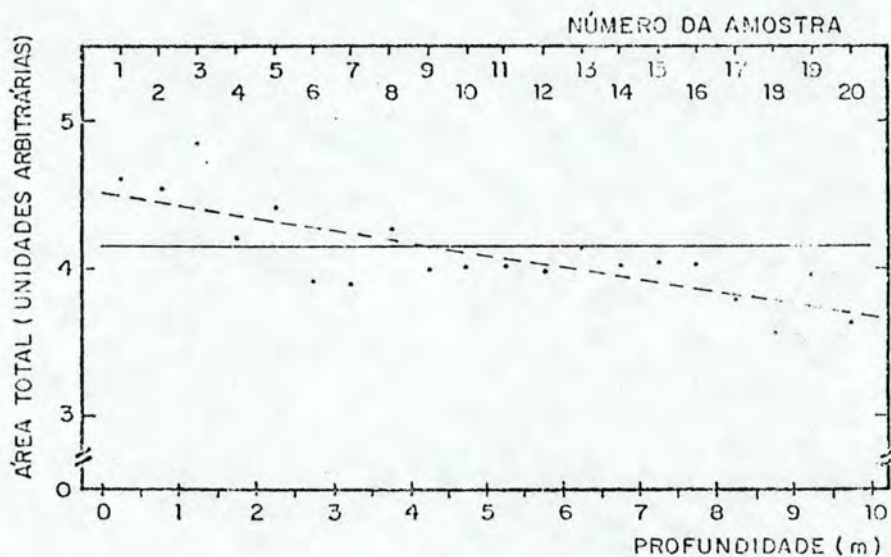


Figura 47 - Área total dos espectros experimentais em função da profundidade em que a amostra foi retirada. A linha cheia simboliza a área total média dos espectros e a linha pontilhada é resultado do cálculo de regressão linear dos pontos experimentais.



Como discutido no Apêndice C, as áreas correspondentes a cada substância em um espectro Mössbauer (Tabela 12) não dão, diretamente, as porcentagens de massa desta substância na amostra. A porcentagem em massa, de cada substância  $i$  da amostra, é dada por (Apêndice C)

$$\% = 100 R_i , \quad (\text{VI.7})$$

e,

$$R_i = \frac{M_i}{M}$$

$$= \frac{S_i A_i}{\sum_k \epsilon_k^i S_k A_k} \quad (\text{VI.8})$$

onde  $M_i$  é a massa de substância  $i$  presente em uma amostra de massa  $M$ ,  $A_i$  é a área, no espectro, correspondente à substância  $i$  e  $S_i$ , o fator estequiométrico desta substância (tabela C-2). A constante Mössbauer relativa  $\epsilon_k^i$  é definida como

$$\epsilon_k^i = \frac{f_i}{f_k}$$

onde  $f_i$  e  $f_k$  são os fatores- $f$  de substâncias  $i$  e  $k$ , respectivamente. A tabela C-1 mostra alguns valores de  $\epsilon_k^i$  medidos experimentalmente<sup>40)</sup>.

As porcentagens de massa correspondentes às substâncias magnéticas das amostras ímpares, calculadas a partir das fórmulas VI.7 e VI.8 com os dados da Tabela 12, considerando apenas as substâncias magnéticas, são apresentadas na Tabela 13. (A contribuição do dubleto central não pôde ser incluída nos cálcu



los por não conhecermos a constante Mössbauer relativa correspondente a este.)

As porcentagens de área, normalizadas à área total dos sextetos (soma das áreas correspondentes, para cada amostra, ao  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\alpha\text{-FeOOH}$  dadas na Tabela 12) são também apresentadas, para comparação, na Tabela 13.

AMOSTRA	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (%)		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (%)		$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (%)		$\alpha\text{-FeOOH}$ (%)	
	A	M	A	M	A	M	A	M
1	24	24	34	30	26	30	15	16
3	20	20	35	30	34	38	11	12
5	40	40	27	23	24	26	10	10
7	35	35	29	25	27	30	9	10
9	22	21	27	23	38	41	14	14
11	22	22	32	27	38	42	8	9
13	17	17	33	30	38	41	13	13
15	16	16	32	28	40	44	11	12
17	18	18	32	28	37	41	12	13
19	30	30	34	30	27	30	9	10

Tabela 13 - Porcentagens de área (A) e de massa (M) das substâncias magnéticas nas amostras ímpares.

A Figura 48 mostra, graficamente, os resultados da Tabela 13.

Concluindo, podemos resumir os resultados obtidos,



por Efeito Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , das amostras de basalto analisadas, dizendo que:

1º) foi constatada a presença de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , em diferentes proporções, e de, possivelmente, um pequeno conteúdo de  $\alpha\text{-FeOOH}$ , em todas as amostras. O cálculo das proporções destes compostos em cada amostra forneceu valores aproximados por, principalmente, problemas de ajuste dos espectros e

2º) a existência do fenômeno de superparamagnetismo, devido à presença de partículas muito pequenas, é indubitável, mas o cálculo do volume médio das partículas superparamagnéticas só pode ser feito se pudermos identificar a substância superparamagnética e se conhecermos a contribuição desta para o duplete central do espectro.

Podemos ainda acrescentar que os valores de campo anormalmente pequenos, obtidos para o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , são uma forte indicação de que este seja o composto superparamagnético.



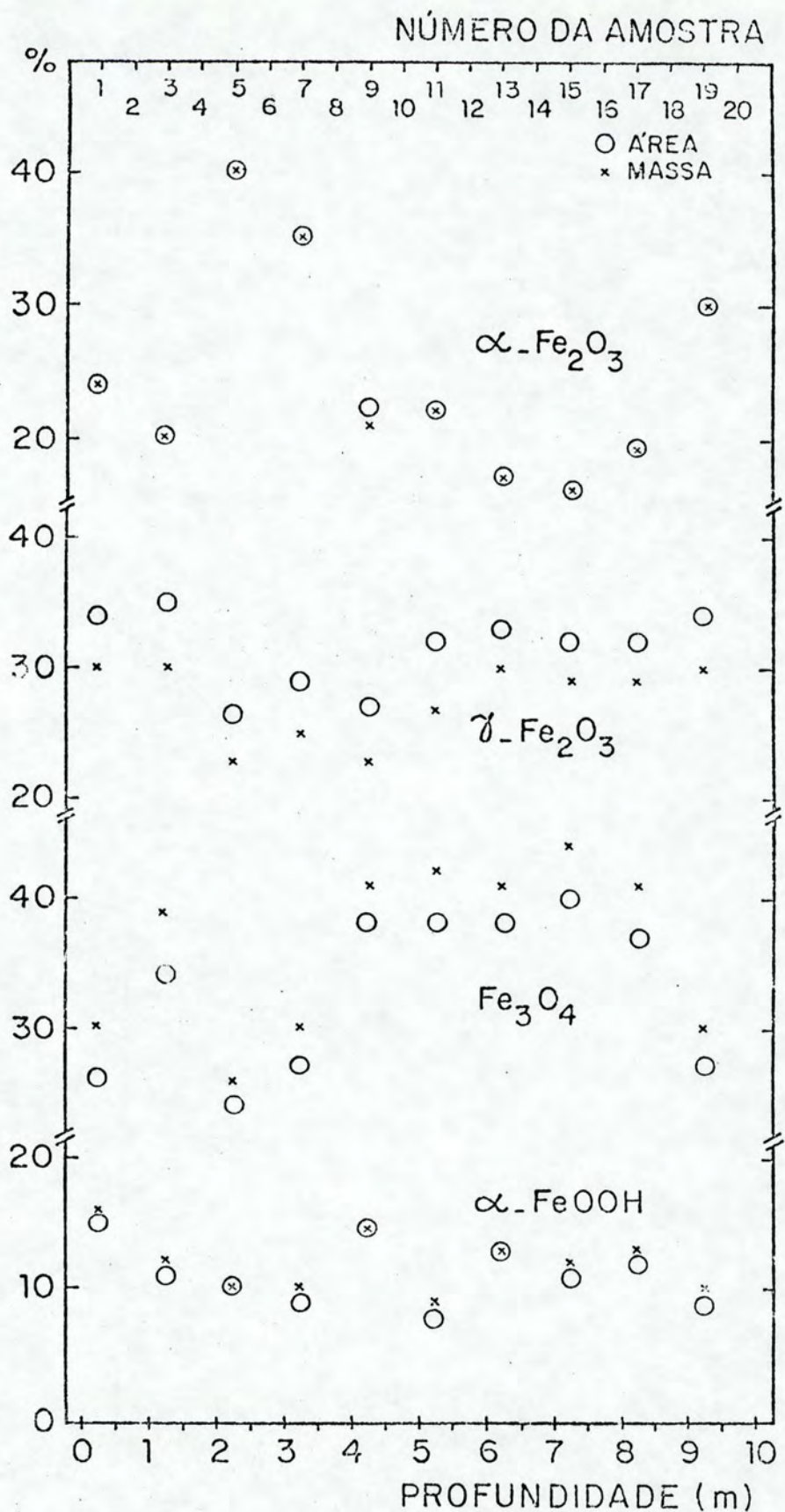


Figura 48 - Porcentagens de área e de massa das substâncias magnéticas nas amostras ímpares em função da profundidade em que a amostra foi recolhida.



## VII - CONCLUSÃO

O Efeito Mössbauer tem sua base no fenômeno de absorção ressonante de radiação  $\gamma$ , que depende, criticamente, da vizinhança dos núcleos emissores e absorventes.

Por medir interações de energia muito pequenas ( $\sim 10^{-9}$  eV) do núcleo com seu ambiente cristalino e eletrônico, o Efeito Mössbauer pode detectar pequenas diferenças nesta vizinhança, o que leva a uma identificação muito precisa das substâncias em análise. Portanto, os parâmetros Mössbauer ( $\delta$ ,  $\Delta E_Q$ , H e f) individualizam as substâncias. Os parâmetros hiperfinos  $\delta$ ,  $\Delta E_Q$  e H qualificam a substância e a análise quantitativa é feita através do fator-f.

Além da identificação qualitativa e quantitativa, o Efeito Mössbauer pode ainda fornecer valiosas informações sobre a cristalinidade e granulometria da amostra.

No caso de tamanho de grãos, a técnica é particularmente poderosa, não só por detectar o superparamagnetismo que, normalmente, não é observado pela grande maioria das técnicas, como também por possibilitar, em muitos casos, o cálculo do volume médio das partículas a partir dos espectros.

Outra característica favorável do Efeito Mössbauer é o fato de ser uma técnica não destrutiva de análise.

Em comparação à Difractometria de Raios-X, a Espectroscopia Mössbauer pode detectar, seletivamente, quantidades menores de compostos ( $\sim 1\%$ ) e ainda, evidenciar a presença de pequenas deformações locais e a existência de vacâncias nos entornos dos sítios ocupados pelo núcleo Mössbauer, o que é, muitas



vezes, de difícil observação no difratograma de raios-X.

Entretanto (como em qualquer outra técnica), o problema deve ser simplificado ao máximo antes de ser atacado, valendo, como regra geral, o fato de que uma amostra complexa a ser analisada deve, sempre que possível, passar por algum tipo de separação, a fim de reduzir a imprecisão dos ajustes e evitar que os métodos computacionais utilizados precisem ser demasiadamente sofisticados. Neste caso, a solução do problema estudado pode vir de comparação do espectro da amostra total com os espectros mais simples de suas frações. Mas se, mesmo com a separação das amostras, a identificação não puder ser feita, normalmente, medidas a diferentes temperaturas, elucidam a questão.

Por outro lado, deve-se ter muito cuidado com problemas de fonte radioativa e no equipamento, pois muitos deles podem levar a efeitos fictícios nos espectros.

Finalmente, vale ressaltar a importância da utilização de ferramentas físicas modernas à resolução de problemas propostos em outras áreas, destacando a Espectroscopia Mössbauer como uma excelente técnica interdisciplinar.



## APÊNDICE A

## OBTENÇÃO DA ESCALA DE VELOCIDADE E DOS PARÂMETROS HIPERFINOS DE UMA SUBSTÂNCIA A PARTIR DE SEU ESPECTRO MÖSSBAUER

Para que os dados experimentais de uma experiência Mössbauer possam ser interpretados em termos das energias das interações sofridas pelos núcleos Mössbauer em análise, é necessário estabelecer-se a relação existente entre cada canal de memória do analisador multicanal e o correspondente "degrau" de velocidade (ou de energia) relativa (Secção IV.1.e).

Em unidades absolutas, especificadas pelo Módulo de Controle de Velocidade (Secção IV.1.a), ao primeiro\* e ao último canais de memória do analisador multicanal correspondem, respectivamente, os valores máximos de velocidade de afastamento (-v) e de aproximação (+v) da fonte em relação ao absorvente (Secção IV.1.f) e, se a eletrônica fosse perfeitamente linear (o que rigorosamente, em geral, não acontece), o valor zero de velocidade seria dado pelo canal central da porção de memória utilizada do analisador multicanal.

A conversão de unidades de velocidade para unidades de energia é dada pela relação

$$\begin{aligned} E(v) &= E(0) + \Delta E(v) \\ &= E(0) + \frac{v}{c} E(0) , \end{aligned} \tag{A.1}$$

---

\* Na realidade, por razões de eletrônica, usa-se o segundo canal, pois o primeiro é utilizado para uma contagem auxiliar de tempo (intrínseco ao equipamento).



onde  $v$  é a velocidade da fonte em relação ao absorvente,  $E(0)$  é a energia do raio- $\gamma$  emitido pela fonte em repouso e  $\Delta E(v)$ , o acréscimo ou decréscimo de energia devido ao efeito Doppler (fórmula II.9).  $E(0)$  depende do material do qual é feita a fonte de radiação, já que a energia dos raios- $\gamma$ , emitidos por um núcleo ligado em um sólido, é função da interação eletrostática da carga nuclear com a densidade de elétrons que possuem probabilidade não nula de se encontrarem na região ocupada por este núcleo (Secção II.7.a) e esta densidade de elétrons é afetada pela vizinhança do átomo ao qual pertence o núcleo emissor.

Entretanto, mesmo fontes feitas de um mesmo material nunca são estritamente iguais. Por esta razão, para que diferentes medidas possam ser comparadas e para medir a estabilidade do equipamento, utilizam-se espectros de calibração de substâncias padrões.

Uma substância, para ser usada como padrão de calibração, deve ser quimicamente bem definida, estável, de fácil obtenção e de propriedades bem conhecidas. As substâncias padrões de calibração comumente utilizadas em Efeito Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  são o  $\alpha\text{-Fe}$  e o  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (nitroprusiato de sódio)<sup>58)</sup>. Na Figura A-1 são mostradas as separações, em unidades de velocidade, entre os picos de absorção dos espectros destas substâncias padrões.

Um método alternativo para medir a escala de velocidades, mas de forma absoluta, baseia-se nos princípios da interferometria ótica, como por exemplo o método de calibração por interferometria laser<sup>22)</sup>. Sua precisão é maior, mas devido às dificuldades experimentais envolvidas, o padrão de  $\alpha\text{-Fe}$  é utili-



zado, em geral, para calibrar a escala de velocidades, mesmo quando se faz Efeito Mössbauer de outros núcleos.

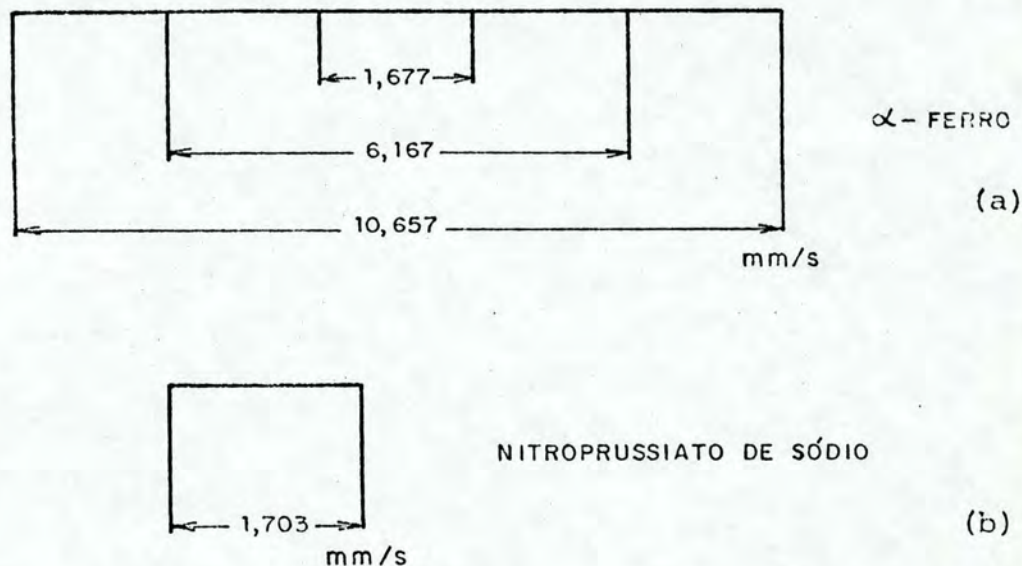


Figura A-1 - Separações relativas entre os picos, em unidades de velocidade, dos espectros do (a)  $\alpha$ -ferro e do (b) nitroprussiato de sódio<sup>58)</sup>.

A unidade de ESCALA DE VELOCIDADE RELATIVA de um espectro, isto é, a velocidade relativa por canal, é dada pelo fator de calibração de velocidade, obtido dividindo-se a separação entre dois picos dados na Figura A-1, pelo correspondente número de canais no espectro. (No caso do  $\alpha$ -ferro, toma-se a média entre os três fatores de calibração de velocidade, calculados para os três pares de picos relacionados entre si na Figura A-1a.)

Analogamente, define-se o fator de calibração de



campo, calculado a partir do campo interno de uma substância magnética padrão. A separação entre as linhas externas do espectro de  $\alpha$ -ferro equivale a<sup>58)</sup>

$$H_i^{Fe} = (330 \pm 3) \text{ kOe} \quad (\text{A.2})$$

(1 Oe =  $1/4\pi \times 10^3$  A/m) e portanto, o fator de calibração de campo é dado pela razão entre este valor e o número de canais correspondente no espectro, e suas unidades são kOe/canal.

Dos parâmetros hiperfinos Mössbauer, somente o deslocamento isomérico depende da origem da escala de energia. Valores de acoplamento quadrupolar e de campo hiperfino magnético interno são função apenas das separações entre picos de absorção no espectro. As unidades destes parâmetros na literatura são, normalmente, kOe para o campo hiperfino magnético interno e mm/s para o acoplamento quadrupolar e deslocamento isomérico.

Na descrição que segue, restringiremo-nos apenas à obtenção dos parâmetros hiperfinos de substâncias que contêm Fe, a partir de seus espectros.

O CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO INTERNO de uma substância magnética é obtido do produto do número de canais que separam o primeiro e o sexto picos de absorção do espectro (Secção II.7c) pelo fator de calibração de campo.

O ACOPLAMENTO QUADRUPOLAR de uma substância, definido como  $2e$  (Secções II.7b e II.7d), é calculado multiplicando-se o fator da calibração de velocidade pelo número de canais correspondente a esta interação no espectro.

Na ausência de interação magnética, o acoplamento quadrupolar é dado pela separação entre os dois picos do espec-



tro (Secção II.7b).

Para um espectro apresentando interação magnética e quadrupolar combinadas,

$$\Delta E_Q = \frac{(P_6 - P_5) - (P_2 - P_1)}{2} = 2\epsilon, \quad (\text{A.3})$$

onde  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_5$  e  $P_6$  são os canais correspondentes às posições do primeiro, segundo, quinto e sexto picos do espectro (Secção II.7d).

O DESLOCAMENTO ISOMÉRICO de uma substância em relação a um padrão é dado pela distância do centróide do espectro à origem da escala de velocidade definida pelo padrão. O centróide do espectro dá a energia correspondente à transição Mössbauer dos níveis nucleares não desdobrados ( $E_0$  na Secção II.7) do absorvente.

Geometricamente, o centróide é definido como o centro de gravidade do espectro.

A origem da escala de velocidades, quando definida por um absorvente padrão, é dada pelo canal correspondente ao centróide do espectro da substância padrão. Em relação à fonte, o zero de velocidade é dado pelo canal central da memória do analisador multicanal, mas esta referência é criticamente afetada pelas condições de linearidade do equipamento.

A posição do centróide em um espectro depende das interações apresentadas por este e pode ser calculada como descrito abaixo.

Um espectro no qual a única interação hiperfina presente é o deslocamento isomérico apresenta apenas um pico



(Secção II.7a) e seu centróide é dado pela própria posição do pico.

Se a interação quadrupolar também estiver presente, o espectro terá dois picos (Secção II.7b), e o centróide será o canal equidistante a estes picos, ou seja,

$$C = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (\text{A.4})$$

onde  $P_1$  e  $P_2$  são as posições dos picos.

Para um espectro magnético puro, isto é, na ausência de interação quadrupolar, o centróide é dado pela média aritmética dos centróides parciais das linhas tomadas aos pares,  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$ , definidos como

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{P_1 + P_6}{2} \\ C_2 &= \frac{P_2 + P_5}{2} \\ C_3 &= \frac{P_3 + P_4}{2} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

onde  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$ ,  $P_5$  e  $P_6$  são as posições dos seis picos do espectro (Secção II.7c). Portanto,

$$\begin{aligned} C &= \frac{C_1 + C_2 + C_3}{3} \\ &= \frac{P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6}{6} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

No caso em que o espectro magnético apresenta in-



teração quadrupolar, o centróide é dado pela fórmula

$$c = \frac{1}{2} \left( C_1 + \frac{C_2 + C_3}{2} \right)$$

$$= \frac{2P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + 2P_6}{8} \quad (\text{A.7})$$

onde  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  são os centróides parciais dados pelas fórmulas A.5. A substituição, na fórmula A.7, das posições dos picos pelas respectivas energias (fórmulas II.16), dará o valor  $E_0''$  para a energia correspondente ao centróide do espectro.

O deslocamento isomérico, definido (Secção II.7a) como a diferença entre as energias de transição do núcleo absorvente e do núcleo fonte em suas respectivas vizinhanças (fórmula II.15), pode ter sua definição generalizada para

$$\delta_A^P = E_A - E_P = \delta_A - \delta_P, \quad (\text{A.8})$$

onde  $\delta_A^P$  é o deslocamento isomérico de um absorvente A em relação a um padrão P, que pode ser ou a matriz da fonte utilizada, ou um absorvente padrão de referência.  $E_A$  e  $E_P$  são as energias características do absorvente e do padrão,  $\delta_A$  é o deslocamento, em relação a uma origem arbitrária, do centróide do espectro do absorvente A em análise e  $\delta_P$ , o deslocamento, em relação a mesma origem, do zero da escala de velocidade definido pela padrão P.

A Figura A-2 apresenta a escala de deslocamentos isoméricos para a transição de 14,4 keV do  $^{57}\text{Fe}$ , para matrizes de fonte e substâncias padrões usuais, em relação ao  $\alpha\text{-Fe}$ .



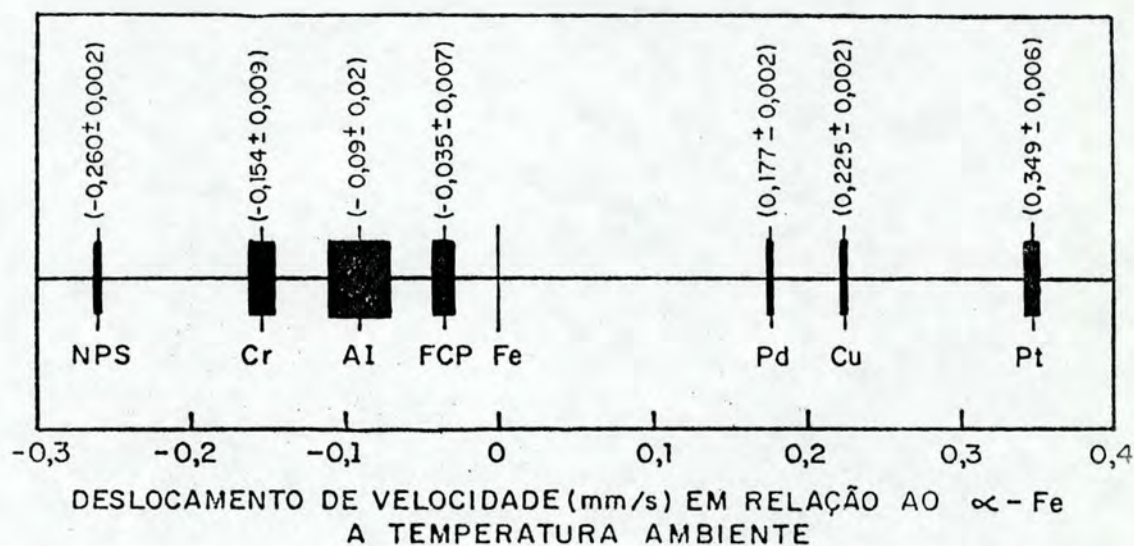


Figura A-2 - Escala de deslocamentos isoméricos para a transição de 14,4 keV do  $^{57}\text{Fe}$  para algumas fontes e substâncias padrões utilizadas em Efeito Mössbauer, em relação ao  $\alpha$ -Fe<sup>58</sup>). Na figura:

NPS = nitroprussiato de sódio

AI = aço inox\*

FCP = ferrocianeto de potássio

Desta escala, podemos calcular os deslocamentos isoméricos de absorventes padrões de referência em relação a matrizes de fonte. Consideremos que duas fontes, por exemplo Cr e Cu, são utilizadas para levantar dois espectros de  $\alpha$ -Fe. Em condições de boa linearidade do equipamento, o canal central do espectro corresponderá à energia de emissão da fonte em repouso,

\* A larga banda de valores para o aço inox é devida às diferenças de composição existentes para esta liga.



isto é, a fonte define o zero da escala de velocidade. Nestas condições, no caso da fonte de Cr, o centróide do espectro de  $\alpha$ -Fe estará deslocado, em relação ao canal central, de +0,154 mm/s (para a direita). Para a fonte de Cu, o deslocamento do centróide do espectro será para a esquerda, apresentando um deslocamento isomérico de -0,225 mm/s em relação à fonte (Figura A-2).

Se o absorvente fosse o nitroprussiato de sódio (NPS) e a fonte, de Cr, poderíamos calcular o deslocamento isomérico do absorvente em relação a esta fonte, usando a fórmula A.8:

$$\begin{aligned}\delta_{\text{NPS}}^{\text{Cr}} &= \delta_{\text{NPS}} - \delta_{\text{Cr}} \\ &= (-0,260 \text{ mm/s}) - (-0,154 \text{ mm/s}) = -0,106 \text{ mm/s}\end{aligned}$$

onde  $\delta_{\text{NPS}}$  e  $\delta_{\text{Cr}}$  são lidos, em relação ao  $\alpha$ -Fe, diretamente da Figura A-2. Analogamente, para uma fonte de Cu, obtêm-se

$$\delta_{\text{NPS}}^{\text{Cu}} = \delta_{\text{NPS}} - \delta_{\text{Cu}} = -0,485 \text{ mm/s} .$$

Na prática, dado um espectro de uma substância em análise, o deslocamento isomérico desta, em relação à fonte, é calculado multiplicando-se o fator de calibração de velocidade pelo número de canais correspondente ao deslocamento do centróide deste espectro em relação ao canal central. O deslocamento isomérico de uma substância (A) em relação a um absorvente padrão de referência (P) é obtido substituindo-se, na fórmula A.8, os deslocamentos isoméricos da substância em análise ( $\delta_A$ ) e do padrão de referência ( $\delta_P$ ) em relação à fonte.



Frequentemente, em especial para comparar dados de autores diversos, ocorre que uma medida de deslocamento isomérico, relacionada a um padrão (fonte ou absorvente), precisa ser expressa em relação a um outro padrão. O procedimento, nestas circunstâncias, pode ser ilustrado considerando-se três exemplos, como segue.

1º) O deslocamento isomérico de uma substância em análise (A) em relação a um absorvente padrão de referência (por exemplo, o FCP) deve ser relacionado a outro absorvente padrão (por exemplo, o NPS).

Usando a fórmula A.8, podemos escrever:

$$\delta_A^{\text{NPS}} = \delta_A - \delta_{\text{NPS}}$$

$$\delta_A^{\text{FCP}} = \delta_A - \delta_{\text{FCP}}$$

Tomando a diferença entre as fórmulas acima, e isolando  $\delta_A^{\text{NPS}}$ , obtemos:

$$\delta_A^{\text{NPS}} = \delta_A^{\text{FCP}} + \delta_{\text{FCP}} - \delta_{\text{NPS}} \quad (\text{A.9})$$

onde  $\delta_A^{\text{FCP}}$  é o deslocamento isomérico conhecido e  $\delta_A^{\text{NPS}}$ , o procurado. Para  $(\delta_{\text{FCP}} - \delta_{\text{NPS}})$  podemos usar os valores dados na Figura A-2 em relação ao  $\alpha\text{-Fe}$ , uma vez que a diferença entre deslocamentos isoméricos independe da origem considerada. Isto pode ser visto da fórmula A.8, definindo-se



$$\delta_{\text{FCP}}^{\text{Fe}} = \delta_{\text{FCP}} - \delta_{\text{Fe}}$$

$$\delta_{\text{NPS}}^{\text{Fe}} = \delta_{\text{NPS}} - \delta_{\text{Fe}}$$

e tomando-se a diferença entre estas relações:

$$\delta_{\text{FCP}} - \delta_{\text{NPS}} = \delta_{\text{FCP}}^{\text{Fe}} - \delta_{\text{NPS}}^{\text{Fe}} = + 0,225 \text{ mm/s} , \quad (\text{A.10})$$

onde o valor numérico foi calculado da Figura A-2.

Finalmente, substituindo A.10 em A.9, obtemos:

$$\delta_{\text{A}}^{\text{NPS}} = \delta_{\text{A}}^{\text{FCP}} + 0,225 \text{ mm/s} .$$

29) O deslocamento isomérico de uma substância em análise (A) em relação a uma fonte (por exemplo, Cr), deve ser relacionado a outra fonte (por exemplo, Cu).

Da fórmula A.8 vem:

$$\delta_{\text{A}}^{\text{Cu}} = \delta_{\text{A}} - \delta_{\text{Cu}}$$

$$\delta_{\text{A}}^{\text{Cr}} = \delta_{\text{A}} - \delta_{\text{Cr}} .$$

Como no caso anterior, resolve-se este sistema de equações para isolar o deslocamento isomérico procurado, obtendo-se

$$\begin{aligned} \delta_{\text{A}}^{\text{Cu}} &= \delta_{\text{A}}^{\text{Cr}} + \delta_{\text{Cr}} - \delta_{\text{Cu}} \\ &= \delta_{\text{A}}^{\text{Cr}} - 0,379 \text{ mm/s} \end{aligned}$$



onde  $\delta_A^{Cr}$  é o deslocamento isomérico conhecido,  $\delta_A^{Cu}$  é o procurado e  $(\delta_{Cr} - \delta_{Cu})$  é calculado, em relação ao  $\alpha$ -Fe, da Figura A-2.

39) O deslocamento isomérico de uma substância em análise (A) em relação a uma fonte (por exemplo, Cu), deve ser relacionado a um absorvente padrão de referência (por exemplo, o NPS).

O procedimento a ser seguido é exatamente o mesmo dos casos anteriores. A partir da fórmula A.8, define-se

$$\delta_A^{NPS} = \delta_A - \delta_{NPS}$$

$$\delta_A^{Cu} = \delta_A - \delta_{Cu}$$

Tomando a diferença entre estas relações e isolando o deslocamento isomérico procurado, temos:

$$\delta_A^{NPS} = \delta_A^{Cu} + \delta_{Cu} - \delta_{NPS} \quad (A.11)$$

Da Figura A-2,  $\delta_{Cu} - \delta_{NPS} = + 0,485$  mm/s. Substituindo este valor em A.11, obtemos finalmente

$$\delta_A^{NPS} = \delta_A^{Cu} + 0,485 \text{ mm/s} .$$

Portanto, valores de deslocamentos isoméricos são sempre calculados a partir da fórmula A.8 e, lembrando que a diferença entre deslocamentos isoméricos independe da origem comum considerada, esta diferença pode ser obtida da Figura A-2 (ou equivalente), tomando qualquer padrão como origem.



## APÊNDICE B

## O TRATAMENTO DE DADOS

A identificação de uma substância através de seu espectro Mössbauer é feita a partir das posições das linhas de absorção que, para espectros simples e bem definidos, podem ser obtidas, com uma precisão razoável, diretamente dos números de canal correspondentes aos mínimos dos picos de absorção. Entretanto, para picos superpostos ou mal definidos, o erro introduzido por este método será muito grande, tornando-se necessária a utilização de um computador e um programa adequado para o cálculo das posições de linha.

Por outro lado, a forma, a largura e a área dos picos de absorção do espectro podem fornecer importantes informações (Capítulo IV), o que torna imprescindível o uso do computador.

Um bom programa para tratamento de dados de Efeito Mössbauer deve ser capaz de, a partir de um certo número preestabelecido de picos, definidos e vinculados entre si através de um conjunto de parâmetros iniciais, calcular, iterativamente, a melhor superposição de linhas ajustável aos pontos experimentais dados, fornecendo, como resultado, as intensidades, larguras, posições e áreas encontradas para estes picos. Entretanto, um programa iterativo onde existem vínculos entre os parâmetros a serem variados, além de requerer máquinas de grande porte, apresenta grandes dificuldades do ponto de vista de programação.

Os ajustes de espectro, apresentados neste traba-



lho, foram feitos com um computador pequeno (HP 2100A), utilizando dois programas que passaremos a comentar.

a) Método de ajuste por Lorentzianas independentes

O programa de ajuste por Lorentzianas independentes está dimensionado para compor espectros com até vinte picos. Seus dados de entrada são os pontos experimentais, o primeiro e o último canal a ser considerado para o cálculo da linha de base, o número de picos e suas larguras e posições aproximadas\*. Com estes dados, o computador compõe um espectro teórico, compara com o espectro experimental, recalcula os parâmetros (selecionados pelo operador) que define os picos (intensidades, larguras e posições) e, iterativamente, vai ajustando estes parâmetros até que o limite de convergência, definido no programa, seja alcançado.

Como saída de dados, este programa fornece uma listagem das áreas (em unidades arbitrárias), intensidades relativas, larguras (em canais) e posição (número do canal) de todos os picos, e a linha de base (em número de contagens). A saída de uma listagem ou um gráfico dos pontos experimentais e teóricos é opcional.

A tabela B-1 apresenta os dados obtidos do ajuste, com Lorentzianas independentes, de um espectro de calibração ( $\alpha$ -Fe).

---

\* As intensidades dos picos são inicialmente arbitradas pelo próprio programa.



PICO	ÁREA (unid.arbitr.)	INTENSIDADE (unid.rel.)	LARGURA (nº de canais)	POSIÇÃO (nº de canal)
P <sub>1</sub>	1,05 ± 0,03	0,09 ± 0,00	7,04 ± 0,15	149,02 ± 0,05
P <sub>2</sub>	0,73 ± 0,03	0,07 ± 0,00	6,30 ± 0,18	192,76 ± 0,06
P <sub>3</sub>	0,38 ± 0,03	0,04 ± 0,00	5,56 ± 0,28	236,36 ± 0,10
P <sub>4</sub>	0,40 ± 0,03	0,04 ± 0,00	6,17 ± 0,32	268,98 ± 0,11
P <sub>5</sub>	0,75 ± 0,03	0,08 ± 0,00	6,24 ± 0,17	312,57 ± 0,06
P <sub>6</sub>	1,01 ± 0,03	0,09 ± 0,00	6,71 ± 0,14	356,38 ± 0,05

Tabela B-1 - Dados do ajuste, por Lorentzianas independentes, de um espectro de  $\alpha$ -Fe com 512 canais.

Destes dados, podemos observar que a razão 3:2:1:1:2:3 não é cumprida para as intensidades mas sim, pelas áreas, e que as linhas tem, em média, uma largura de  $(6 \pm 1)$  canais. O fator de calibração de velocidade e o centróide do espectro, calculados deste espectro são, respectivamente, 0,051 mm/(s x canal) e "canal" 252,68.

Este programa foi utilizado para o ajuste preliminar dos espectros de todas as amostras (Figuras 32 e 33), a fim de calcular as áreas e posições aproximadas dos picos, supondo estes espectros compostos por oito linhas de absorção. O cálculo de posições forneceu apenas valores aproximados, devido à asimetria das linhas, pois a Lorentziana que melhor ajusta uma linha experimental assimétrica não é aquela centrada na posição de pico (Figura B-1).



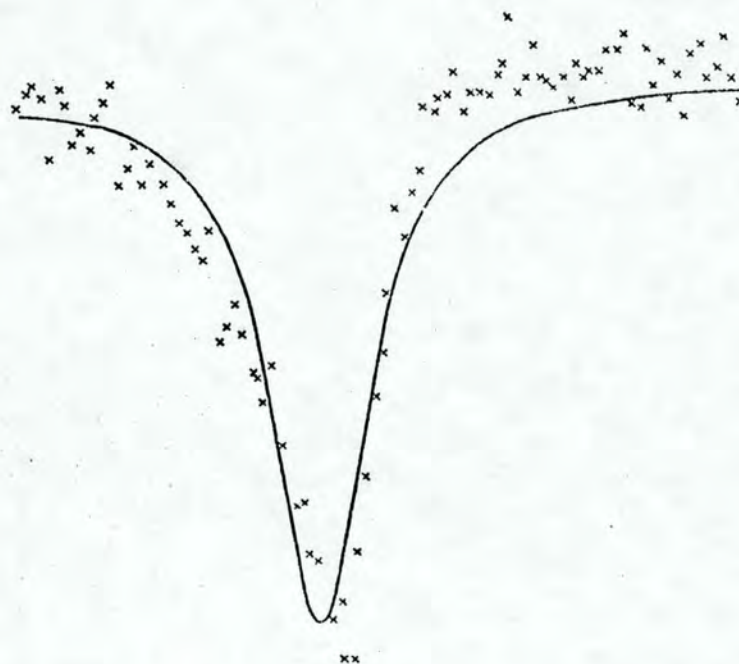


Figura B-1 - Ajuste de um pico experimental assimétrico por uma linha Lorentziana teórica.

O ajuste, com este programa, de espectros que apresentam mais de vinte linhas, pode ser feito por partes, isto é, subdividindo o espectro total em um certo número de espectros parciais\*.

O espectro da Amostra 7MAG foi ajustado desta maneira, com 26 picos (4 sextetos e um dubleto), mas apenas os valores de campo puderam ser obtidos (Figura B-2) pois o cálculo dos outros parâmetros não conduz, no nosso caso, a resultados conclusivos, uma vez que exigindo a associação, essencialmente arbitrária, entre os vários picos do espectro teórico, leva a

---

\* Os números dos canais que delimitam a parte do espectro a ser levada em consideração no ajuste são definidas, pelo operador, no começo do programa.



muitos conjuntos de parâmetros possíveis.

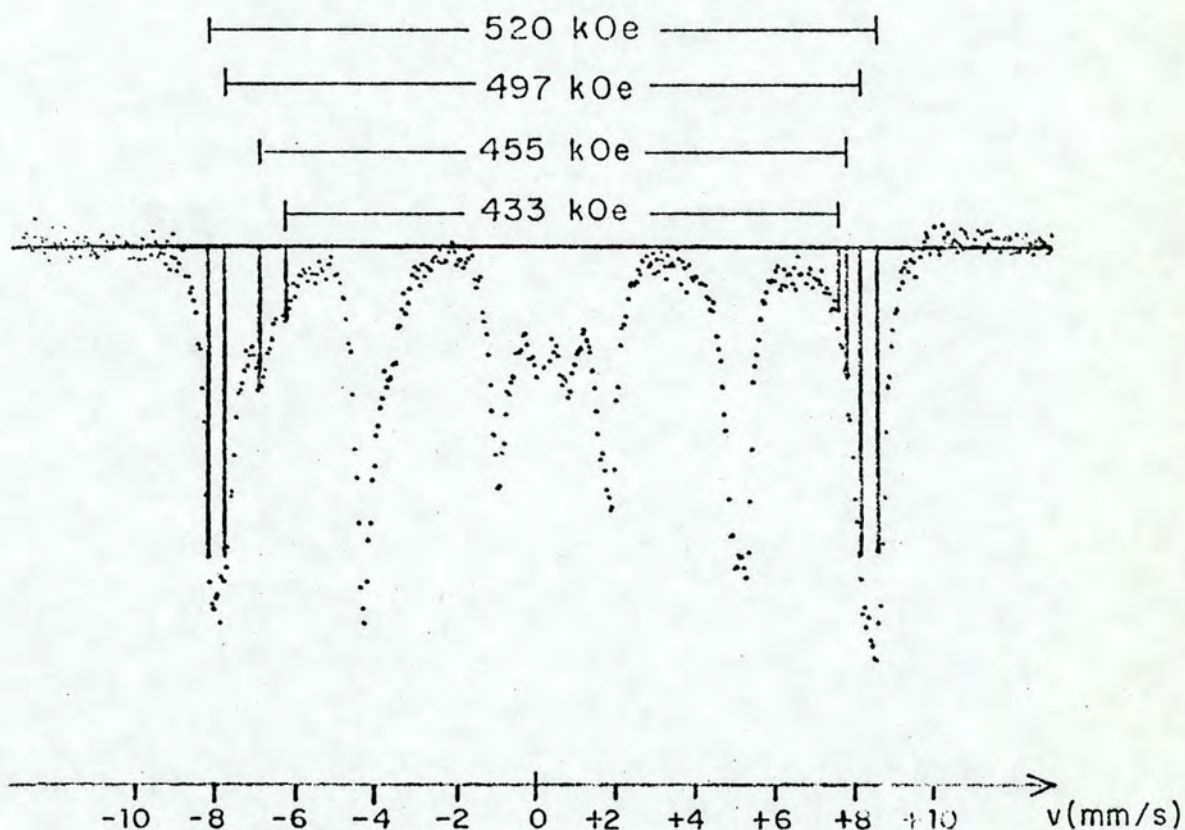


Figura B-2 - Campos hiperfinos obtidos do ajuste, por Lorentzianas independentes, do espectro da Amostra 7MAG.

Entretanto, o que nos levou a desistir do uso deste programa foi o fato de que ajustes diferentes, igualmente satisfatórios, podem ser obtidos com um mesmo conjunto de parâmetros iniciais, mudando apenas a ordem em que os parâmetros devem ser variados. Isto pode ocorrer para ajustes de espectros onde a superposição dos picos é muito grande. Na tabela B-2, são apresentados os resultados de dois ajustes, utilizando o mesmo conjunto de parâmetros iniciais (obtidos de um ajuste prelimi-



nar), ilustrados na Figura B-3.

PICO	PARÂMETROS INICIAIS		AJUSTE A			AJUSTE B		
	$\Gamma_i$	$P_i$	$I_A$	$\Gamma_A$	$P_A$	$I_B$	$\Gamma_B$	$P_B$
1	8	168	0,34	7,76	167,9	0,36	8,10	168,2
2	10	172	0,06	6,41	171,0	0,10	9,30	174,0
3	11	174	0,06	7,08	174,5	0,10	12,00	182,9
4	15	183	0,11	16,83	182,0	0,02	15,53	200,4

Tabela B-2 - Resultados de dois ajustes de um grupo de picos, com o mesmo conjunto de parâmetros iniciais.

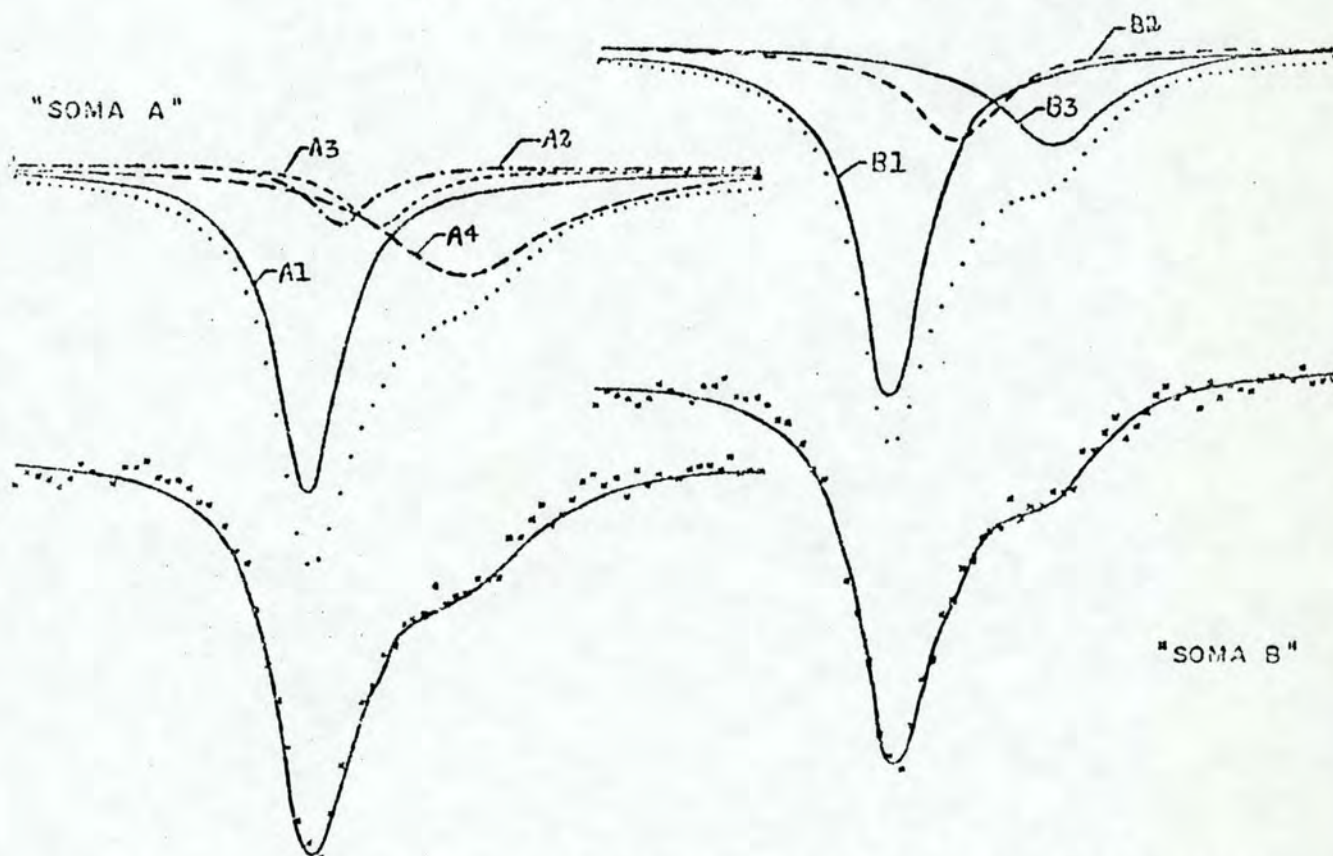


Figura B-3 - Ajustes A e B (O pico 4 do ajuste B não foi representado para facilitar a visualização da figura e por ser muito pouco intenso).



Esta figura e esta tabela referem-se apenas a um dos grupos de picos (cada pico aparente do sexteto do espectro foi suposto como formado por 4 picos) do espectro da Amostra 7MAG. O ajuste A difere do ajuste B apenas pelo fato de termos deixado variar, em primeiro lugar, as intensidades de todos os picos, até que a convergência fosse alcançada (já que as intensidades são arbitradas inicialmente). A partir daí, os ajustes são idênticos, onde a variação dos parâmetros foi feita por grupo de picos, ou seja, deixando variar as intensidades, larguras e posições dos quatro picos que compõem um grupo, alternando os grupos (na mesma ordem em ambos os ajustes).

De qualquer forma, para espectros com linhas razoavelmente bem definidas, o método de ajuste por Lorentzianas independentes fornece ótimos resultados e, mesmo para espectros com linhas superpostas e/ou mal definidas, o método pode dar valias informações sobre as possibilidades de conjunto de parâmetros Mössbauer para as substâncias presentes na amostra.

b) Método de ajuste por soma e subtração de espectros teóricos (MASSET)

Este programa é a combinação de um programa feito para somar espectros teóricos a partir dos parâmetros hiperfinos Mössbauer com a idéia, apresentada por A.J.Muir<sup>59)</sup> de decomposição de um espectro Mössbauer nos espectros de seus componentes ("stripping techniques").

O diagrama de blocos simplificado do programa é apresentado na Figura B-4.



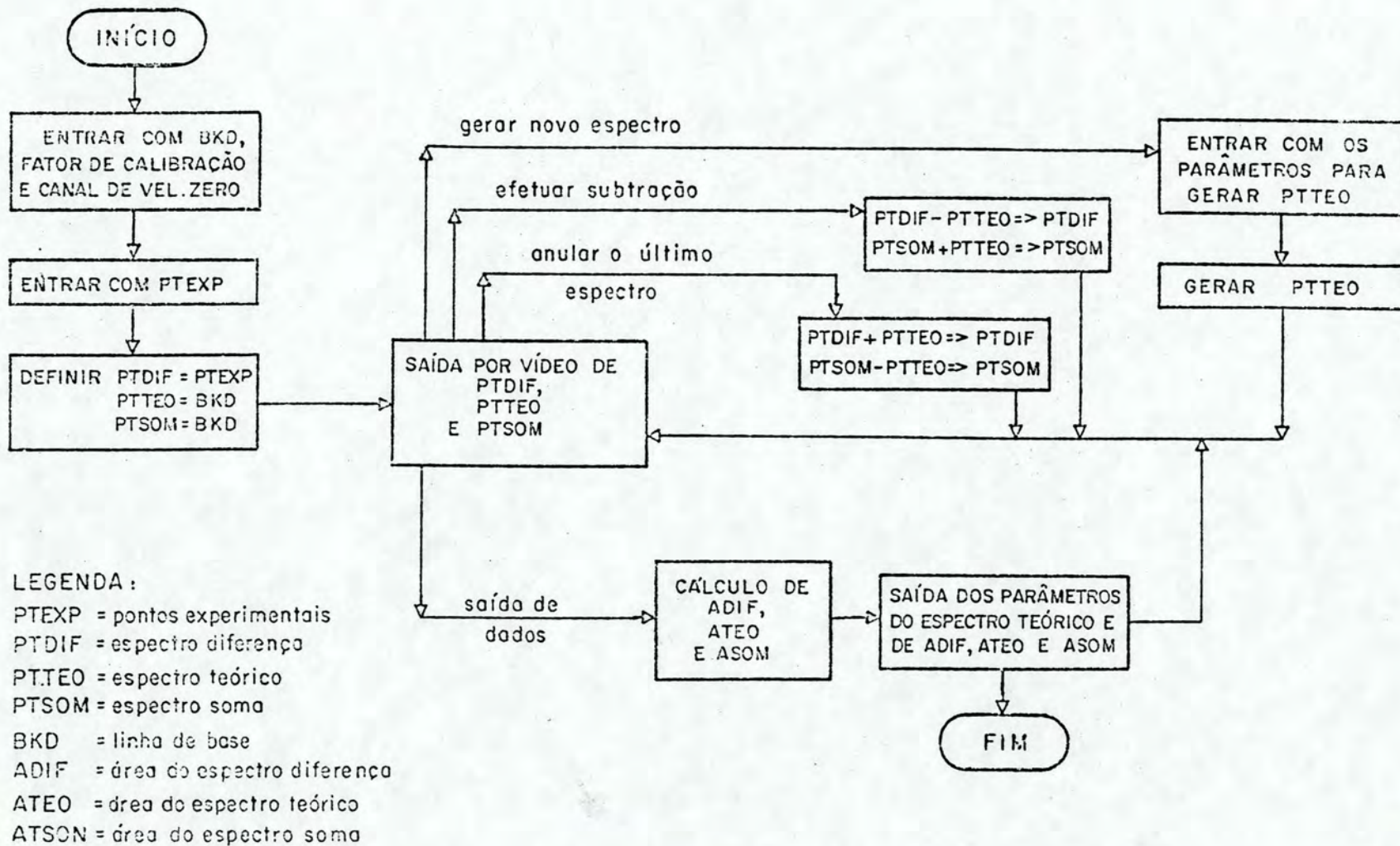


Figura B-4 - Diagrama de blocos do programa baseado no MASSET.



Os dados de entrada exigidos pelo programa são:

- 1º) fator de calibração e canal correspondente ao zero de velocidade;
- 2º) pontos experimentais;
- 3º) primeiro e último canais a serem considerados para o cálculo da linha de base; e
- 4º) parâmetros hiperfinos Mössbauer do espectro teórico e fator de intensidade para as linhas de absorção.

A filosofia básica do programa é a seguinte: subtrair, do espectro experimental, os espectros teóricos das substâncias conhecidas da amostra e, a partir do espectro diferença resultante, identificar as demais substâncias que estão presentes na amostra.

O teste do programa MASSET foi feito com um espectro de calibração ( $\alpha$ -Fe), usando, como parâmetros de entrada, os dados obtidos do ajuste por Lorentzianas independentes apresentado na tabela B-1:

fator de calibração = 0,051 mm/(s x canal)

canal de velocidade zero = 252,68

largura de linha = 6 canais

e os valores teóricos dos parâmetros hiperfinos Mössbauer do  $\alpha$ -Fe ( $\delta_{Fe} = 0,0$  mm/s;  $\Delta E_Q = 0,0$  mm/s e  $H = 330$  kOe) e da razão de intensidades (3:2:1:1:2:3). O resultado do ajuste é apresentado na Figura B-5, de onde se pode notar o quanto um ajuste teórico rigoroso se afasta dos pontos experimentais.



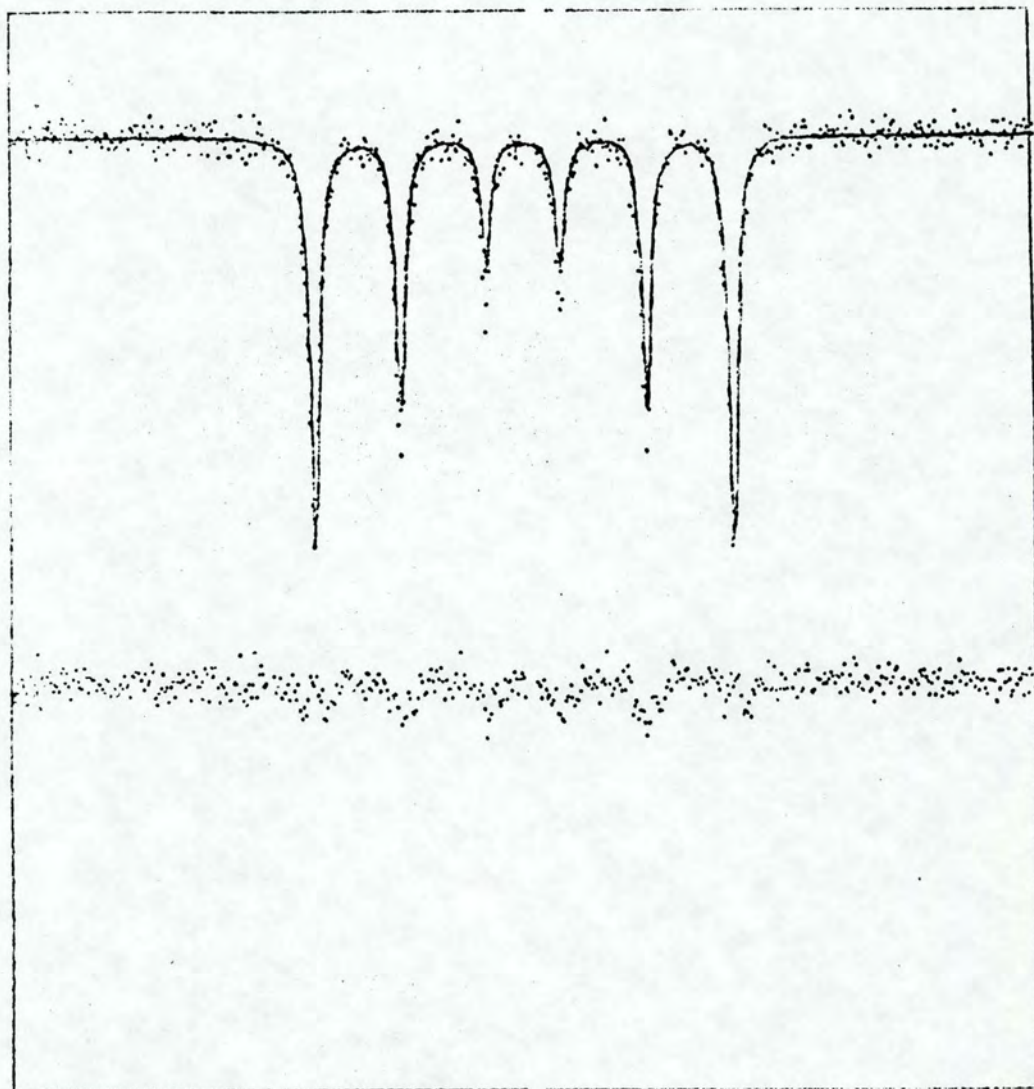


Figura B-5 - Resultado do ajuste, pelo MASSET, de um espectro de calibração ( $\alpha$ -Fe).

Para ilustrar o uso do programa baseado no MASSET, a Figura E-6 apresenta o ajuste pormenorizado dos sextetos da Amostra 7MAG.



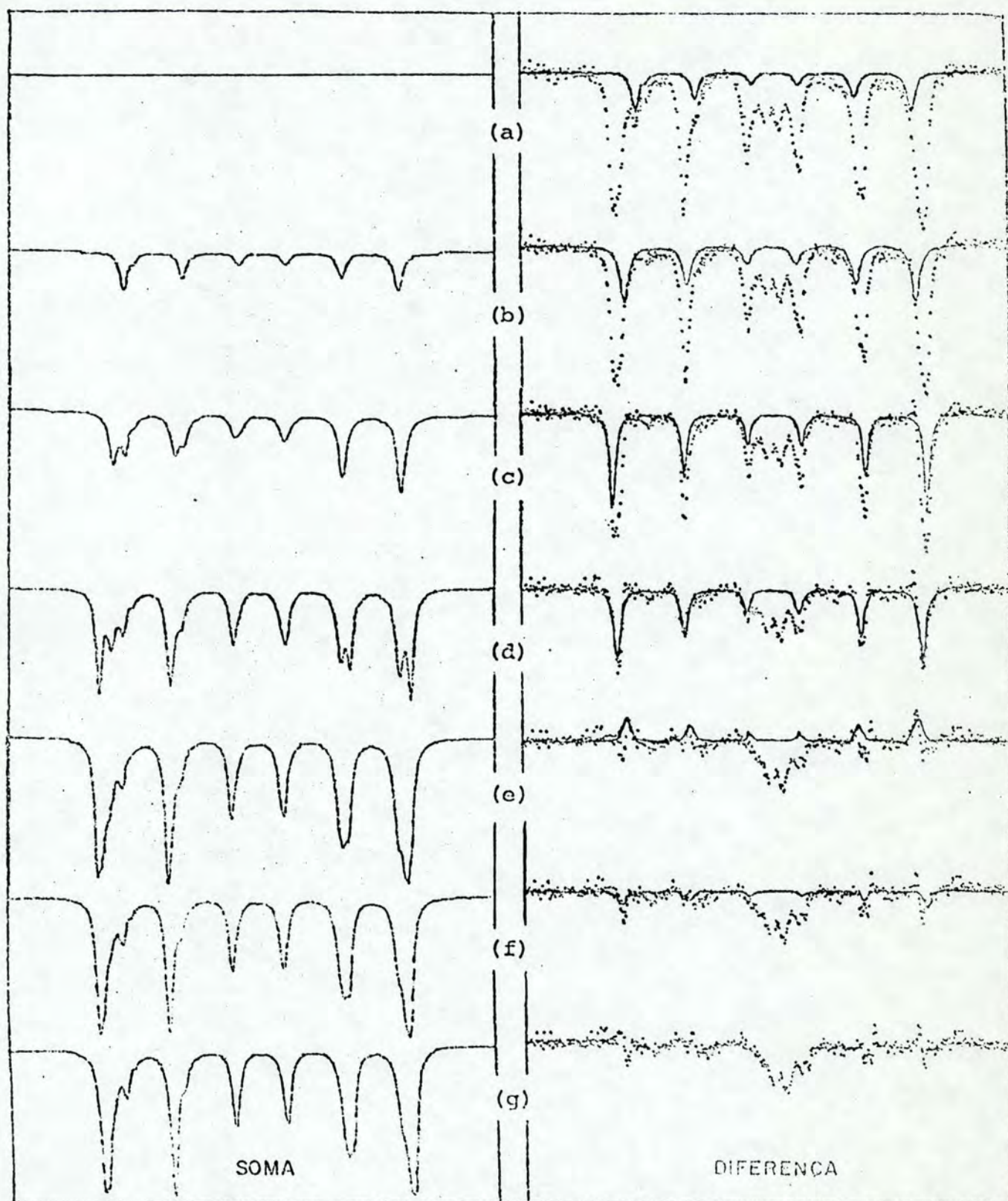


Figura B-6 - Ajuste, pelo MASSET, do espectro da Amostra 7MAG. (A descrição da figura é feita no texto.)



Inicialmente, o espectro diferença é definido como sendo o espectro experimental e o espectro soma, a linha de base. Cada espectro teórico gerado é subtraído do espectro diferença anterior e adicionado ao espectro soma anterior. As razões de intensidades relativas entre os picos dos espectros magnéticos teóricos foram 3:2:1:1:2:3 e a intensidade absoluta de cada espectro, ajustada visualmente pela saída por vídeo do computador. O critério utilizado, para o ajuste da intensidade absoluta do espectro teórico, foi que o espectro diferença, resultante da subtração deste espectro teórico do espectro diferença anterior, apresentasse ainda a forma de um espectro composto por Lorentzianas (a intensidade do espectro do sítio A do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na Figura B-6b foi, propositadamente, mal ajustada, para exemplificar o uso deste critério). Passaremos, agora, a descrever o ajuste dos sextetos da Amostra 7MAG, apresentado na Figura B-6, onde a coluna da esquerda mostra os espectros soma e a da direita, os espectros diferença e os espectros teóricos subtraídos.

Em primeiro lugar, geramos o espectro teórico correspondente ao sítio B do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura B-6a) que, subtraído dos pontos experimentais e adicionado à linha de base, leva aos espectros soma e diferença da Figura B-6b, na qual é também apresentado o espectro teórico do sítio A do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Na Figura B-6c, a soma é o espectro do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com seus dois sítios e sobre o diferença, o espectro correspondente ao  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

O difratograma de raios-X da Amostra 7MAG (Figura 40) mostra a presença de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e/ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Do espectro Mössbauer, a existência de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na amostra é facilmente confirmada pelo valor de campo de cerca de 518 kOe (Figura B-2)



que, para óxidos de ferro, é o maior campo hiperfino encontrado, a temperatura ambiente, em medidas de Efeito Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ . A presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é indicada, no espectro Mössbauer, pelo pequeno pico que sobressai do grupo de linhas correspondente ao pico de menor energia do espectro, já que o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresenta dois sextetos.

Entretanto, a presença de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  também foi confirmada. A Figura B-5d mostra o espectro desta substância, superposto à diferença obtida da subtração dos espectros de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  do experimental. Como pode ser notado nesta figura, apenas o ajuste da parte interna das linhas externas não é muito bom. Isto ocorre sempre que existem intensidades mal ajustadas (maiores do que as necessárias) em um ou mais espectros teóricos anteriores. Na Figura B-6e, este efeito foi compensado pela subtração de um espectro, com intensidades negativas, do sítio B do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que leva à necessidade de consideração de mais um espectro de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com intensidade pequena (Figura B-6f). Os espectros soma e diferença finais obtidos são mostrados na Figura B-6g.

Na Figura B-7 está a comparação do espectro experimental com o espectro soma e do espectro diferença com a linha de base. O dubleto central não foi ajustado, mas do espectro diferença nota-se, claramente, a presença de, no mínimo, dois dubletos.

As regiões assinaladas por setas no espectro de diferença (Figura B-7) correspondem, aproximadamente, aos parâmetros da goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), com um valor de campo hiperfino de 435 kOe.



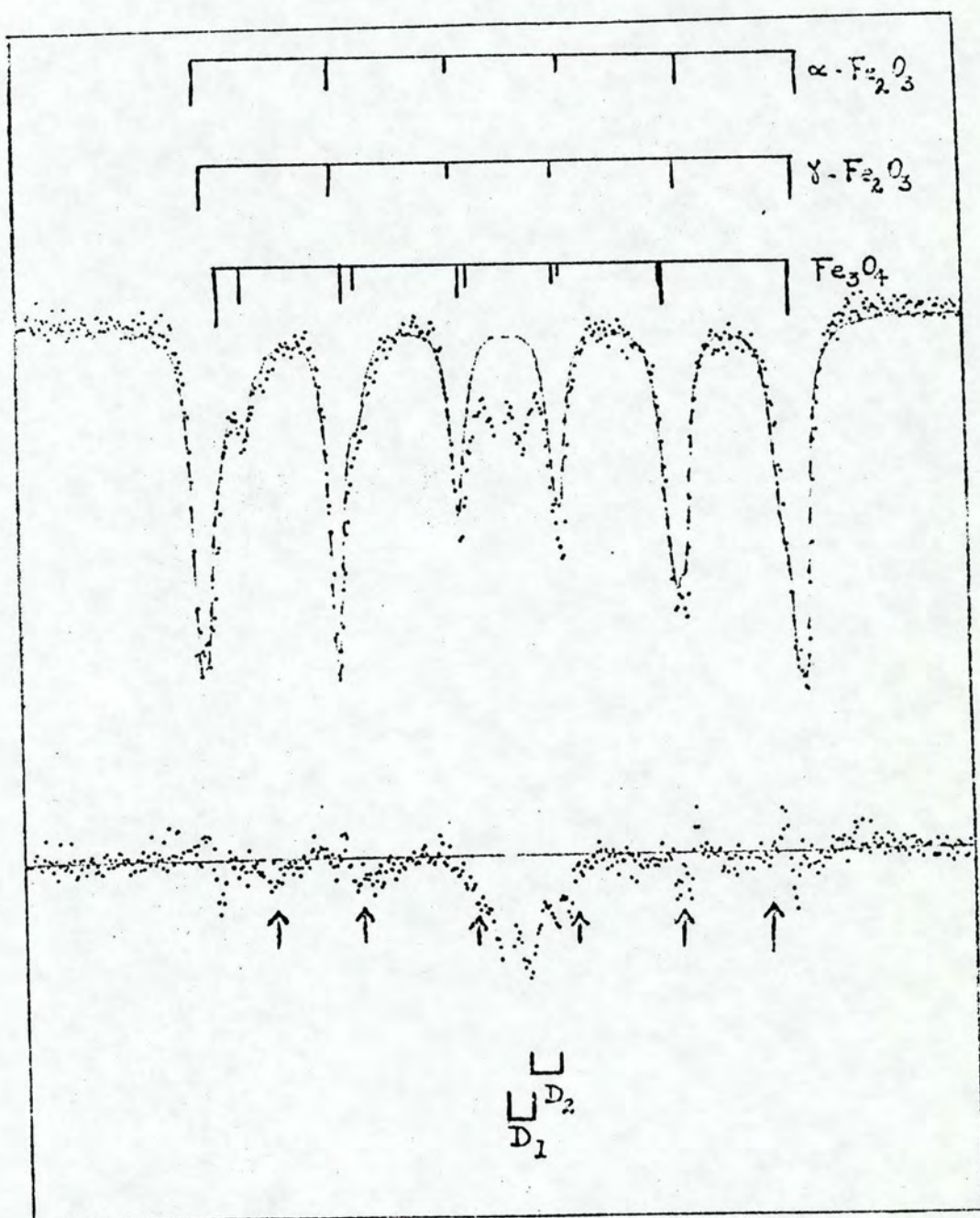


Figura B-7 - Resultado final do ajuste, pelo MASSET, dos sextetos da Amostra 7MAG. As setas indicam as posições dos picos do  $\alpha\text{-FeOOH}$ .



A principal vantagem deste método de ajuste é que, uma vez identificadas uma ou mais substâncias, o espectro diferença, dando uma melhor idéia da contribuição devida apenas às substâncias incógnitas, pode facilitar a identificação dos demais compostos presentes na amostra. Por outro lado, existe a possibilidade de impor vínculos entre todos ou alguns picos.

Por outro lado, o fato de que o ajuste não é feito iterativamente, mas por comparação visual dos espectros teóricos e diferenças, não permite definir, no programa, algum tipo de teste quantitativo que dê uma medida de qualidade do ajuste, ou seja, não é possível afirmar que o ajuste obtido é o melhor possível.



## APÊNDICE C

## ANÁLISE QUANTITATIVA DO ESPECTRO MÖSSBAUER

No espectro Mössbauer de um absorvente delgado, a área  $A_i$  devida a uma substância  $i$  deve ser proporcional à densidade  $n_i$  de núcleos ressonantes Mössbauer pertencentes a esta substância no absorvente. Portanto, podemos escrever<sup>40)</sup>:

$$A_i = k f_i n_i \quad (C.1)$$

onde  $f_i$  é o fator-f da substância  $i$  (Secção II.4), que representa a proporção de raios- $\gamma$  absorvidos sem recuo e é um parâmetro característico da substância, e  $k$  é uma constante que depende de características do isótopo Mössbauer (abundância e coeficiente de conversão interna) e da fonte utilizada (fator-f e intensidade), além de outros fatores experimentais (coeficiente de atenuação linear total de radiação- $\gamma$  dado na fórmula II.5, tempo de medida, rendimento do detector, etc.) e um fator de transformação dimensional.

Em princípio, a fórmula C.1 pode ser utilizada para calcular a quantidade com que uma substância  $i$  se apresenta em uma amostra, mas medidas absolutas de fatores-f são muito difíceis, por ser quase impossível controlar todos os fatores que influenciam o valor de  $k$ . Entretanto, valores relativos podem ser obtidos.

Se trabalharmos com razões de áreas, a constante  $k$  pode ser eliminada e obtemos



$$\frac{A_i}{A_j} = \epsilon_j^i \frac{n_i}{n_j}, \quad (\text{C.2})$$

onde

$$\epsilon_j^i \equiv \frac{f_i}{f_j} \quad (\text{C.3})$$

é a chamada constante Mössbauer relativa, que pode ser medida preparando-se amostras nas quais uma substância referência é adicionada à substância em análise, em uma proporção atômica de 1 para 1 de núcleos Mössbauer em cada substância. As constantes Mössbauer relativas são características das substâncias, em relação a uma substância tomada como referência, mas dependem da temperatura e do tipo (monocristal, folha ou pó) de amostra analisada, através dos fatores-f. Alguns valores de  $\epsilon_j^i$ , a temperatura ambiente, para substâncias com Fe, são dados na tabela C-1.

Na descrição que segue, citaremos sempre o átomo de ferro, mas esta descrição é válida para qualquer isótopo Mössbauer.

Uma vez conhecidas as constantes Mössbauer relativas, a fórmula C.2 pode ser invertida para dar as razões entre as densidades de átomos de Fe presentes em cada substância na amostra, ou seja,

$$\frac{n_i}{n_j} = \epsilon_i^j \frac{A_i}{A_j} \quad (\text{C.4})$$

Por outro lado,

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{M_i(\text{Fe})}{M_j(\text{Fe})} \quad (\text{C.5})$$



onde  $M_i(\text{Fe})$  e  $M_j(\text{Fe})$  são as massas de ferro presentes na amostra, nas formas  $i$  e  $j$ , respectivamente. Portanto, substituindo a fórmula C.5 em C.4,

$$\frac{M_i(\text{Fe})}{M_j(\text{Fe})} = \epsilon_i^j \frac{A_i}{A_j} \quad (\text{C.6})$$

A razão entre a massa da substância  $i$  ( $M_i$ ) e a massa de ferro  $M_j(\text{Fe})$  existente na substância referência  $j$  é obtida multiplicando-se a razão  $M_i(\text{Fe})/M_j(\text{Fe})$  pelo fator estequiométrico da substância  $i$ , definido como

$$S_i = \frac{m_i}{m_i(\text{Fe})}$$

onde  $m_i$  é a massa molecular da substância  $i$  e  $m_i(\text{Fe})$ , a massa de ferro contida em  $m_i$ . Alguns valores de  $S_i$  são dados na Tabela C-2. Portanto, a massa de substância  $i$ , em relação a massa de ferro na substância referência  $j$ , é dada por

$$\frac{M_i}{M_j(\text{Fe})} = S_i \frac{M_i(\text{Fe})}{M_j(\text{Fe})} \quad (\text{C.7})$$

Usando as fórmulas C.3, C.6 e C.7, podemos calcular a razão  $R_i$  entre a massa de substância  $i$  e a massa total de  $k$  compostos de ferro presentes na amostra:

$$\begin{aligned} R_i &= \frac{M_i}{\sum_k M_k} \\ &= \frac{S_i \frac{M_i(\text{Fe})}{M_j(\text{Fe})}}{\sum_k S_k \frac{M_k(\text{Fe})}{M_j(\text{Fe})}} \end{aligned}$$



$$R_i = \frac{S_i \epsilon_i^j A_i}{\sum_k S_k \epsilon_k^j A_k}$$

$$R_i = \frac{S_i A_i}{\sum_k S_k \epsilon_k^i A_k}$$

onde a soma é efetuada sobre todos os compostos considerados. O produto  $(100 R_i)$  dá a porcentagem de massa, da substância  $i$ , da massa total considerada.



$\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$	Fe-FOLHA	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\alpha\text{-FeOOH}$
Fe (FOLHA)	1	$0,82 \pm 0,04$	$0,94 \pm 0,10$	$0,71 \pm 0,07$	$0,86 \pm 0,16$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$1,22 \pm 0,06$	1	$1,15 \pm 0,07$	$0,87 \pm 0,04$	$1,05 \pm 0,15$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$1,06 \pm 0,12$	$0,87 \pm 0,06$	1	$0,76 \pm 0,08$	$0,92 \pm 0,18$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$1,40 \pm 0,13$	$1,15 \pm 0,05$	$1,33 \pm 0,14$	1	$1,21 \pm 0,22$
$\alpha\text{-FeOOH}$	$1,16 \pm 0,22$	$0,95 \pm 0,13$	$1,10 \pm 0,23$	$0,83 \pm 0,15$	1

Tabela C-1 . Constantes Mössbauer relativas  $\epsilon_j^i$  para alguns compostos de Fe a temperatura ambiente.



SUBSTÂNCIA	$S_i$
Fe	1,0000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4298
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,3820
FeOOH	1,5911

Tabela C-2 - Fatores estequiométricos para algumas substâncias.



## REFERÊNCIAS

- 1) A.G.Maddock, "Mössbauer Spectroscopy and its Applications", Panel Proceedings Series, IAEA, Vienna (1972) 329.
- 2) C.L.Herzenberg, "Mössbauer Effect Methodology", ed. by I.J. Gruverman, Plenum Press, New York 5 (1970) 209.
- 3) Lj.Nalovic, G.Pedro and C.Janot, "Proc.Int.Clay Conf.", Appl.Publ.Ltd. (1975) 601.
- 4) Z.P.Yershova, A.P.Nikitina, Yu.D.Perfil'ev and A.M.Babeshkin, "Proc.Int.Clay Conf.", Appl.Publ.Ltd. (1975) 211.
- 5) R.M.Housley, M.Blander, M.Abdel-Gawad, R.W.Grant and A.H. Muir Jr., "Proc. Apollo 11 Lunar Sc. Conf." 3 (1970) 2251.
- 6) B.A.Goodman and M.J.Wilson, Clay Minerals 11 (1976) 153.
- 7) I.Dézsi and M.Fodor, Phys.Stat.Sol. 15 (1966) 247.
- 8) N.H.Gangas, A.Simopoulos, A.Kostikas, N.J.Yassoglou and S. Filippakis, Clay and Clay Minerals 21 (1973) 151.
- 9) A.Govaert, C.Dauwe, J. de Sitter and E. De Grave, J.Physique 37 (1976) C6-291.
- 10) J.A.Morice, V.C.Rees and T.D.Rickard, J.Inorg.Nucl.Chem. 31 (1969) 3797.
- 11) A.Simopoulos, A.Kostikas and N.H.Gangas, "Proc. 5th Int. Conf. on Mössbauer Spectroscopy", ed. by M.Hucl and T.Zemčík, Nucl. Inf. Center, Prague 3 (1973) 759.
- 12) L.Häggström, R.Wäppling and H.Annersten, Phys.Stat.Sol. 33 (1969) 741.
- 13) M. de Coster, H.Pollak and S.Amelinckx, Phys.Stat.Sol. 3 (1963) 283.
- 14) E.Frank, F.Labenski and C.Saragovi-Badler, Radiochem. Radioanal. Letters 14 (1973) 349.



- 15) H.Pollak, M. de Coster and S.Amelinckx, Phys.Stat.Sol. 2 (1962) 1653.
- 16) A.S.Plachinda, Yu.I.Tarasevich, V.I.Gol'danskii, F.D. Ovcharenko, E.F.Makarov, I.P.Suzdalev and Z.E.Suyunova, Sov. Phys. Crystallogr. 19 (1975) 477.
- 17) N.Malathi, S.P.Puri and I.P.Saraswat, J.Phys.Soc. Japan 26 (1969) 680.
- 18) G.K.Wertheim, "Mössbauer Effect: Principles and Applications", Academic Press, New York (1965).
- 19) H.Frauenfelder, "Introduction to Mössbauer Spectroscopy", ed. by L.May, Plenum Press, New York (1971).
- 20) H.Frauenfelder, "The Mössbauer Effect", W.A.Benjamin Inc., New York (1962).
- 21) J.Danon, "Many-Body Probl. and Other Selected Topics in Theor.Phys.", ed. by M.Moshinsky, T.A.Brody and G.Jacob, Gordon and Breach Sc. Publ., New York 2 (1966) 813.
- 22) G.M.Bancroft, "Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists", McGraw-Hill Book Co., London (1973).
- 23) E.Frank, Ciencia e Investigación 27 (1971) 307.
- 24) R.D.Evans, "The Atomic Nucleus", McGraw-Hill Book Co., New York (1955).
- 25) R.M.Eisberg, "Fundamentals of Modern Physics", John Wiley & Sons Inc., New York (1961).
- 26) M.Alonso and E.J.Finn, "Fundamental University Physics", Addison-Wesley Publ. Co., Massachusetts 3 (1973).
- 27) S.Devanarayanan, J.Scient.Ind.Res. 33 (1974) 222.
- 28) P.A.Flinn, "Mössbauer Effect Methodology", ed. by I.J. Gruverman, Plenum Press, New York 9 (1974) 245.



- 29) B.Keisch, J.Physique 35 (1974) 151.
- 30) R.G.Burns, "Mineralogical Applications of Crystal Field Theory", Cambridge University Press (1970).
- 31) B.N.Figgis, "Introduction to Ligand Fields", Intersc.Publ., New York (1966).
- 32) J.D.Dana, "Manual de Mineralogia", Ao Livro Técnico, São Paulo 2 (1969).
- 33) M.L.L.Formoso, discussão particular.
- 34) A.Roisenberg, Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFRGS (1974).
- 35) M.D.Castillo, "Instrumentation in Applied Nuclear Chemistry", ed. by J.Krugers, Plenum Press (1973) 43.
- 36) W.A.Ross, "Instrumentation in Applied Nuclear Chemistry", ed. by J.Krugers, Plenum Press (1973) 263.
- 37) N.N.Greenwood and T.C.Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman-Hall, London (1971).
- 38) S.Margulies and J.R.Ehrman, Nucl.Inst. and Met. 12 (1961) 131.
- 39) Y.Fujio, Jap.J.Appl.Phys. 12 (1973) 1850.
- 40) W.Meisel und G.Kreysa, Z.Anorg.Allg.Chem. 395 (1973) 31.
- 41) Yu.F.Krupyanskii and I.P.Suzdalev, Sov.Phys. JETP 38 (1974) 859.
- 42) A.Ito, K.Ôno and Y.Ishikawa, J.Phys.Soc. Japan 18 (1963) 1465.
- 43) B.J.Evans and S.S.Hafner, J.Appl.Phys. 40 (1969) 1411.
- 44) W.Künding, H.Bömmel, G.Constabaris and R.H.Lindquist, Phys. Rev. 142 (1966) 327.
- 45) C.P.Bean, J.Appl.Phys. 26 (1955) 1381.



- 46) M.C.Hobson Jr. and H.M.Gager, *J. of Catalysis* 16 (1970) 254.
- 47) A.P.Amulyavichus and I.P.Suzdalev, *Sov.Phys. JETP* 37 (1973) 859.
- 48) A.M.Afanas'ev, I.P.Suzdalev, M.Ya.Gen, V.I.Gol'danskii, V.P. Korneev and E.A.Manykin, *Sov.Phys. JETP* 31 (1970) 65.
- 49) I.P.Syzdalev, *Sov.Phys.Sol.State* 12 (1970) 775.
- 50) S.Chikazumi, "Physics of Magnetism", John Wiley & Sons Inc., New York (1964).
- 51) E.S.Dana, "A Textbook of Mineralogy", ed. by W.E.Ford, John Wiley & Sons Inc., New York (1932).
- 52) G.W. van Ooesterhout and C.J.M.Rooijmans, *Nature* 181 (1958) 44.
- 53) E.J.W.Verwey, *Z.Krist.* 91 (1935) 65.
- 54) E.Frank e C.S. de Badler, dados não publicados.
- 55) J.I.Kunrath e E.Frank, dados não publicados.
- 56) M.J.Rossiter and A.E.M.Hodgson, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 27 (1965) 63.
- 57) A.Z.Hrynkievycz and D.S.Kulgawczuk, *Phys.Letters* 24 (1963) 689.
- 58) J.G.Stevens and V.E.Stevens, "Mössbauer Effect Data Index", IFI/Plenum, New York (1970).
- 59) A.H.Muir Jr., "Mössbauer Effect Methodology", ed. by I.J. Gruverman, Plenum Press, New York 4 (1968) 75.