

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

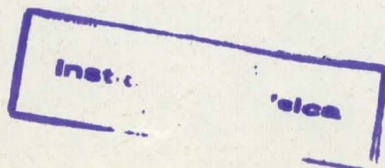
ESTUDO DE
SOLUÇÕES CONGELADAS DE NITROPRUSSIATO DE SÓDIO
PELA TÉCNICA MOSSBAUER (*)

Werner Arthur Mundt

Dissertação de trabalho realizado sob a orientação do Prof. Tullio Sonnino para a obtenção do título de Mestre em Ciências pela Faculdade de Filosofia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

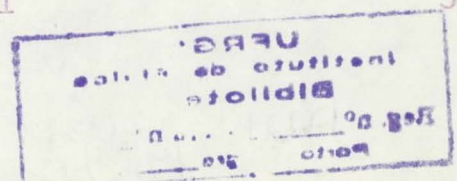
(*) Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes Instituições:

Agência Internacional de Energia Atômica, Conselho Nacional de Pesquisas, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico, Air Force Office of Scientific Research, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Conselho de Pesquisas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



SUMÁRIO

	Pag.
1. Introdução	1
2. Descrição do sistema experimental	3
2.1 Sistema de aquisição de dados	3
2.1.1 Fonte radioativa	3
2.1.2 Sistema de movimentação da fonte (Drive)	5
2.1.3 Detecção	5
2.1.4 Processamento	6
2.1.4.1 Espectros de energia	6
2.1.4.2 Espectros Mössbauer	6
2.2 Criostato	6
2.3 Absorventes	8
2.4 Contrôles de temperatura	8
3. A espectroscopia Mössbauer (aspectos teóricos)	12
3.1 Interações eletrostáticas. Expansão de multipolo	12
3.1.1 Deslocamento isomérico (I.S.)	18
3.1.2 Interações de quadrupolo	19
3.1.2.1 Momento de quadrupolo nuclear	20
3.1.2.2 Interações hiperfinas com o gradiente de campo elétrico.	21
3.1.2.3 O gradiente de campo elétrico. Caso do Fe.	23
3.2 Interações magnéticas.	33
3.3 A probabilidade do Efeito Mössbauer	37
3.4 A constante de acoplamento quadrupolar do Nitroprus-sisto de Sódio	44
4. Medidas experimentais	48
4.1 Objetivos	48
4.2 Sistemática e resultados experimentais	48
4.3 Discussão e interpretação dos resultados	51
4.3.1 Série A	51
4.3.2 Série B	52
Apêndice: Análise do erro experimental	55



Resumo

Os resultados de experiências de Efeito Mössbauer são freqüentemente interpretados em termos da estrutura eletrônica molecular; no entanto se o núcleo Mössbauer está ligado covalentemente em um íon complexo, são ignorados os efeitos dos íons externos.

A fim de estudar estes efeitos foram realizadas medidas de soluções aquosas congeladas de Nitroprussiato de Sódio ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em diversas concentrações, desde 0,05M até 1,4M (sol. saturada), bem como em diferentes concentrações de íons Na^+ , adicionando NaCl à solução 0,1M. As medidas foram efetuadas à temperatura de N_2 líquido. Foi observado um acréscimo de cerca de 9% no desdobramento quadrupolar, comparado com o Nitroprussiato sólido.

Medidas em função da temperatura em soluções aquosas 0,1M mostraram o efeito de rearranjo cristalino do gelo entre -110°C e -80°C . A -50°C se restabelece o valor do desdobramento observado no sólido, sendo que o processo é irreversível na faixa de temperaturas observadas.

Interpretação: Efeitos diretos dos íons Na^+ podem ser desconsiderados por se acharem muito afastados do núcleo de ferro, no entanto os mesmos íons polarizam no Nitroprussiato sólido os grupos negativos (CN), afetando as ligações Fe-CN e consequentemente as populações das orbitais d_{ϵ} do íon Fe^{II} . Na solução, o íon complexo é circundado pelas moléculas do solvente e a polarização é removida, resultando um acréscimo do splitting quadrupolar.

Abstract

The results of Mössbauer experiments are frequently interpreted in terms of the molecular electronic structure; however, in the case that the Mössbauer nucleus is covalently bound in a complex ion, the effects of the external ions are ignored.

In order to study these effects, measurements were done in aqueous solutions of Sodium Nitroprusside ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in different concentrations between 0.05M and 1.4M (saturated solution), as well as in different concentrations of Na^+ ions, adding NaCl to a 0.1M solution. Measurements were done at liquid N_2 temperature. A quadrupole splitting about 9% larger was observed, as compared to the solid salt.

Measurements in function of temperature in 0.1M aqueous solutions showed the effect of crystalline rearrangement of ice between -110°C and -80°C . At -50°C the splitting attains the value observed in the solid, the process being irreversible in the range of temperatures that were examined.

Interpretation: Direct effects of the Na^+ ions can be ignored, because of the distance between these ions and the Iron ion. A polarization of the negative CN groups by the Na^+ ions is possible in the solid, affecting in this way the Fe-CN bond and, accordingly, the populations of the various d_g iron orbitals. In the solution, the complex ion is surrounded by solvent molecules and the polarization is removed, thus increasing the quadrupole splitting.

1 - Introdução

O estudo de soluções congeladas oferece perspectivas interessantes para a espectroscopia Mössbauer.

A atividade neste campo é relativamente recente (a partir de 1964) e se concentra na investigação de interações solvente-soluto. Pode-se, desta forma, de maneira indireta, estudar a influência da estrutura cristalina nas interações hiperfinas observadas geralmente em compostos no estado sólido. Isto se torna particularmente atrativo nos casos em que o isótopo Mössbauer está ligado covalentemente a íons complexos, casos em que a análise dos resultados se tem procedido normalmente em termos da estrutura eletrônica molecular, ignorando-se os efeitos dos íons da estrutura cristalina (lattice).

Nos últimos anos, o efeito Mössbauer foi aplicado a soluções aquosas de diversos sais inorgânicos de ferro, com a finalidade de estudar os arranjos cristalinos das moléculas de água em temperaturas entre -190° e -0°C , [39,40].

Entretanto, já medidas de soluções congeladas de I^{129} em iodo molecular (solventes orgânicos), [41], demonstraram que a influência do lattice pode ser bem importante. Medidas em soluções de ferroceno mostraram variações na anisotropia da fração sem recuo f (efeito Goldanskii), dependendo do tipo de solvente orgânico usado.

Abre-se assim um campo de pesquisa que, entre outras possibilidades, oferece a de se poderem obter informações sobre os verdadeiros parâmetros moleculares, independentemente da estrutura cristalina característica do estado sólido. Neste sentido se afiguram como mais promissoras as investigações de soluções congeladas de compostos que formam no estado sólido os cristais denominados moleculares. Como tal, o Nitroprussiato de Sólido

dio, extensivamente estudado, apresentava-se como primeiro candidato a um estudo em soluções congeladas, como parte de um extenso programa em desenvolvimento no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, abrangendo não somente compostos de ferro, como também de outros isótopos Mössbauer.

2. Descrição do sistema experimental

2.1 Sistema de aquisição de dados

Duas séries de medidas foram efetuadas; a 1ª com medidas à temperatura ambiente e a N₂ líquido, e a 2ª incluindo medidas em função da temperatura. Os diagramas em bloco dos sistemas de aquisição de dados usados estão representados nos diagramas em bloco das figs. 1 e 2, constando essencialmente dos seguintes componentes:

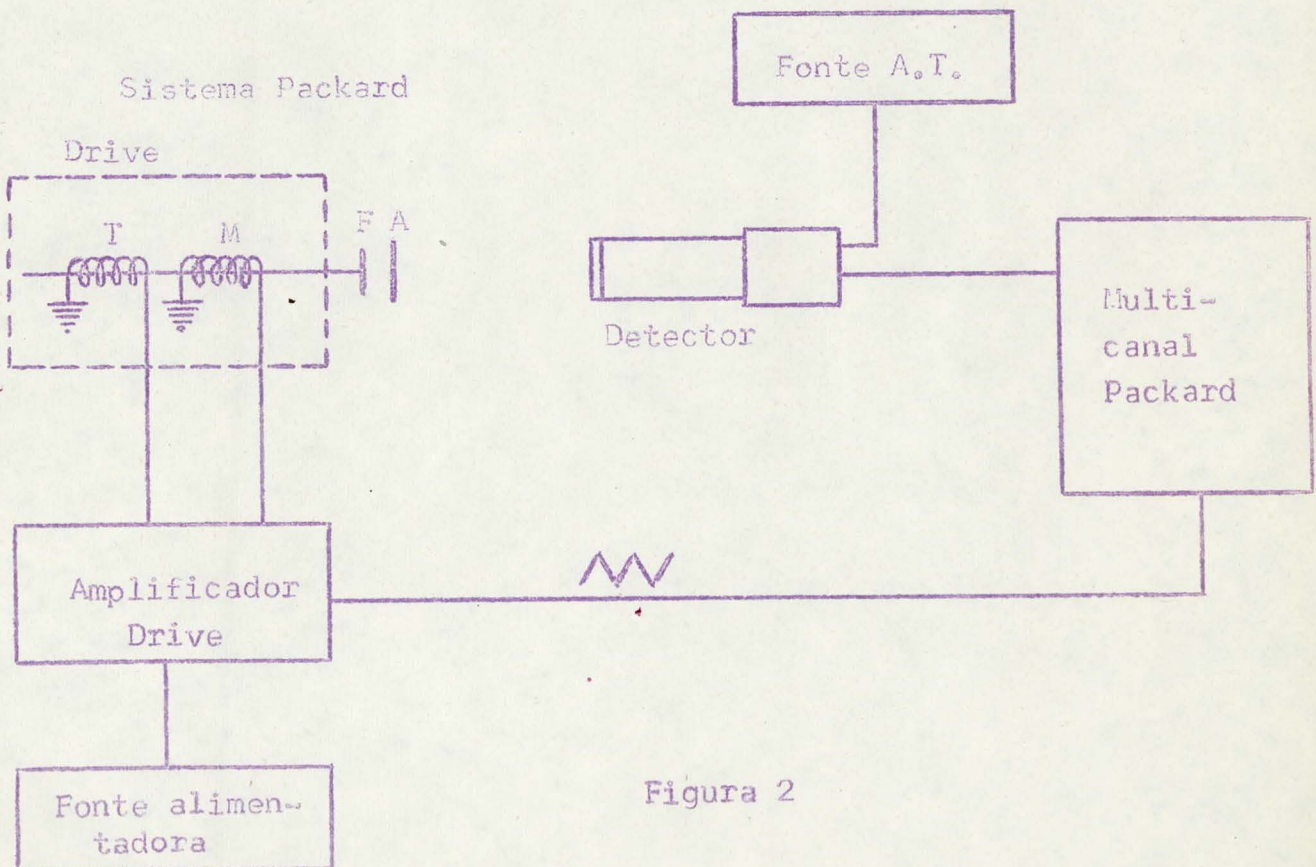
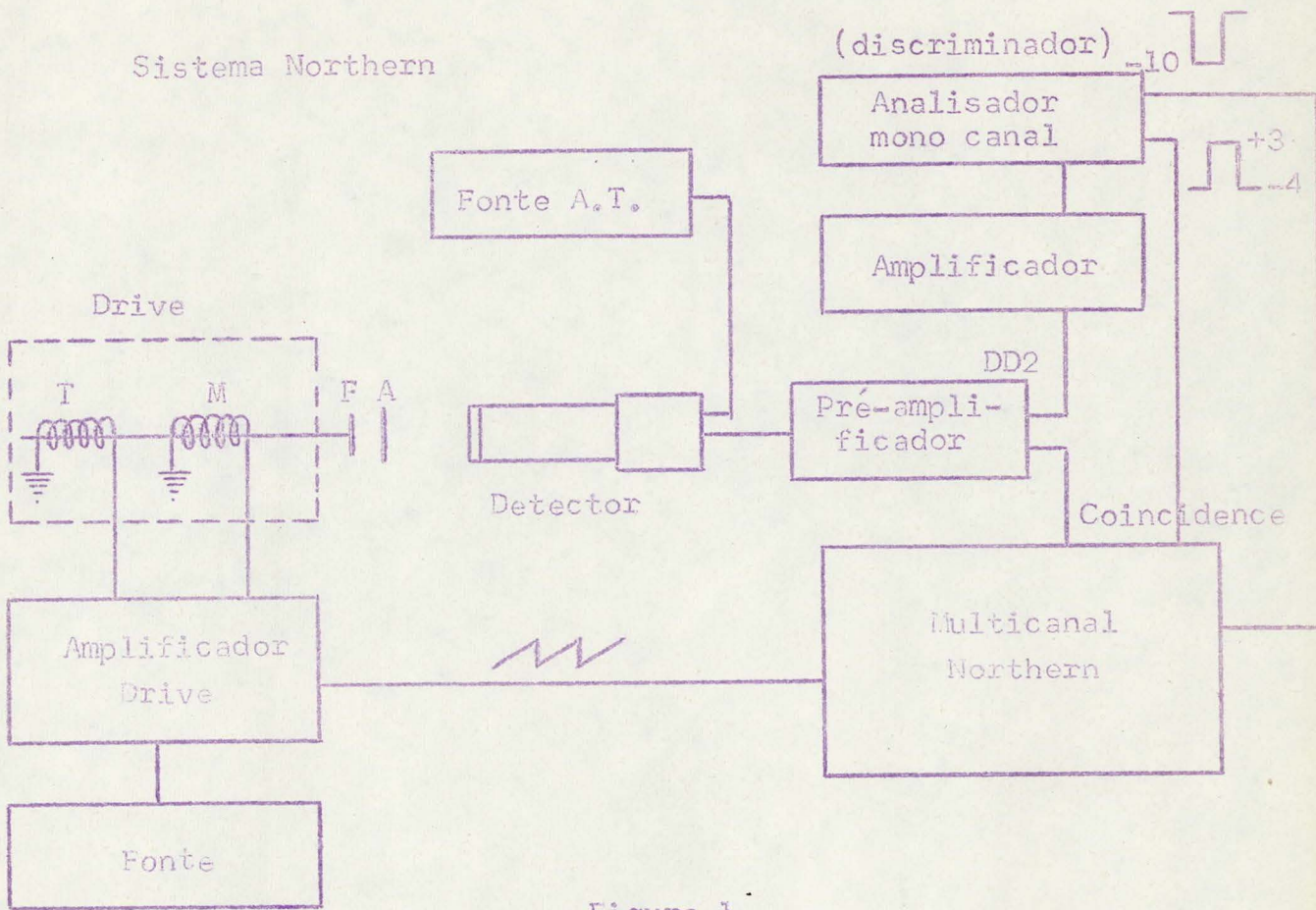
- Fonte radioativa de Co⁵⁷ (F)
- Sistema de movimentação da fonte F (Drive)
- Absorvente (A)
- Detector de raios γ , com fonte de alta tensão
- Analisador multicanal

2.1.1 Fonte radioativa

Foi utilizada no presente trabalho uma fonte de Co⁵⁷ em matriz de cromo adquirida com a intensidade nominal de 10 mC (atualmente com cerca de 2 mC), de vida média de 270 dias (decaimento do Co⁵⁷ para níveis excitados do Fe⁵⁷, por captura de elétrons). Ver figura 3.

A desexcitação final do Fe⁵⁷ (14.41 keV \rightarrow 0) com emissão dos raios γ que constituem a linha Mössbauer utilizada, concorre com conversão interna de elétrons, com o coeficiente $\alpha \approx 9$.

Dadas as características da matriz de cromo, a linha de emissão é simples (unsplit), pela ausência de acoplamentos hiperfinos detectáveis.



2.1.2 Sistema de movimentação da fonte (Drive)

O Drive consta de duas bobinas montadas em eixo comum, que oscilam no campo magnético homogêneo do entreferro de ímãs permanentes de alto-falante. A bobina motora (M) é acionada com aceleração constante por um sinal extraído do analisador multicanal e após devidamente amplificado no amplificador do Drive. No multicanal Northern o sinal era de onda dente de serra, no Packard, onda triangular. A 2ª bobina detectora (D), acompanhando o movimento da 1ª, gera o sinal de realimentação, que corrige o movimento da bobina motora de modo a assegurar uma resposta do drive dentro de um limite de erro aceitável ($< 0.2 \%$). Conforme a velocidade máxima desejada, era possível no 2º sistema variar a frequência de oscilação do mesmo, de modo a limitar a excursão das bobinas no campo magnético, assegurando a sua permanência na zona homogênea do mesmo.

O amplificador é convencional, utilizando dois amplificadores operacionais Philbrick, e foi projetado e construído na Divisão de Eletrônica.

2.1.3 Deteccão

A deteção dos raios de 14.4 keV foi realizada com uma unidade integrada de fotomultiplicadora Harshaw de 10 estágios acoplada de fábrica com um cintilador de cristal de NaI(Tl) de 0.8 mm de espessura. As medidas foram realizadas em geometria de transmissão, usando-se como absorvente $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em pó e soluções congeladas do mesmo composto.
Fonte de alta tensão: Brasele e Fluke.

2.1.4 Processamento

2.1.4.1 Espectros de energia

No sistema Northern, o espectro de energia da fonte era obtido integrando o sinal da fotomultiplicadora, ligada a um pré-amplificador e a seguir a um amplificador DD2 Cosmic. Os sinais de saída do amplificador eram então analisados num analisador monocanal. Ajustando a janela do discriminador, somente os sinais correspondentes à linha de 14,4 keV davam entrada no multicanal, passando pelo ADC (analog to digital converter) do mesmo, funcionando no modo PHA (pulse height analysis).

No sistema Packard todo o processamento acima descrito foi realizado no próprio multicanal, usando o seu amplificador interno.

2.1.4.2 Espectros Mössbauer

Para a obtenção do espectro Mössbauer o multicanal funciona no "multiscaler mode", tendo sido usado 128 canais nos espectros obtidos com o Northern e 200 canais, com o P. A gama de velocidade da fonte é distribuída, entre máxima velocidade positiva (aproximação da fonte) e máxima velocidade negativa, em intervalos de velocidade, associando a cada um um canal do multicanal. Enquanto a fonte permanece num determinado intervalo de velocidade, são acumuladas contagens no canal correspondente.

2.2 Criostato

O criostato empregado nas medidas a baixa temperatura está esquematizado na fig. 4.

De construção bastante primitiva, prestou no entanto

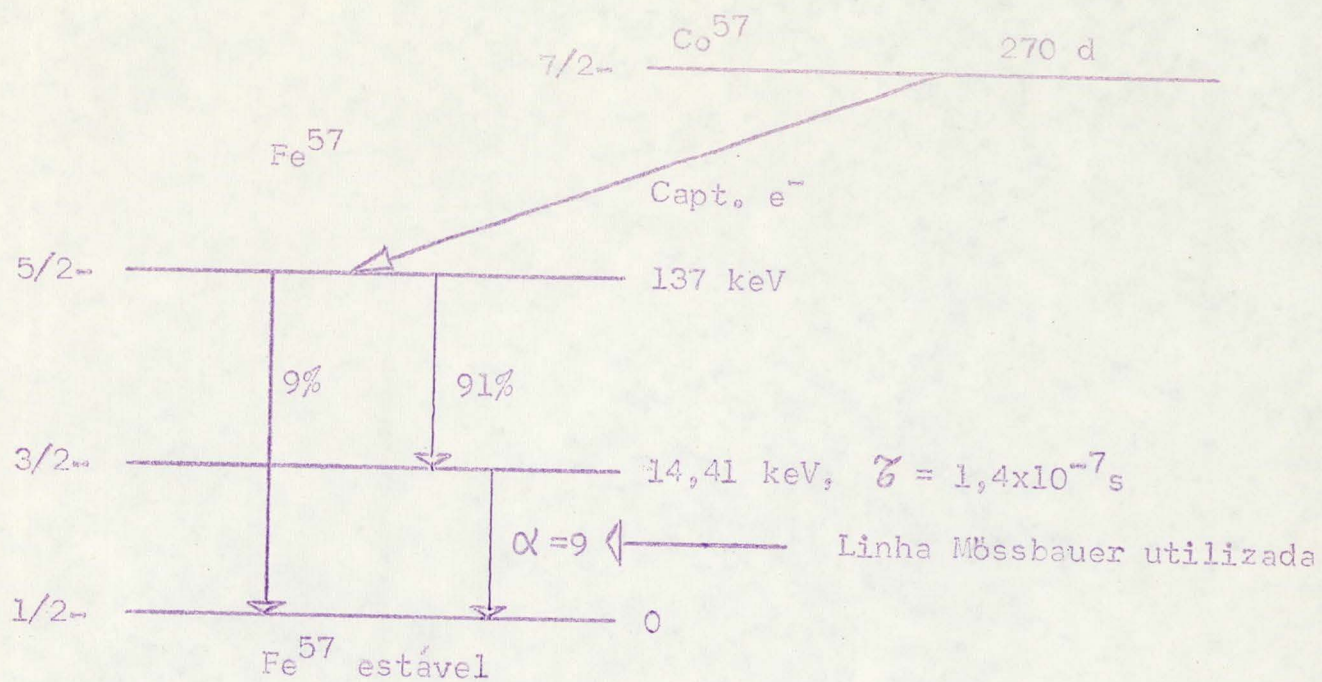


Figura 3

Criostato

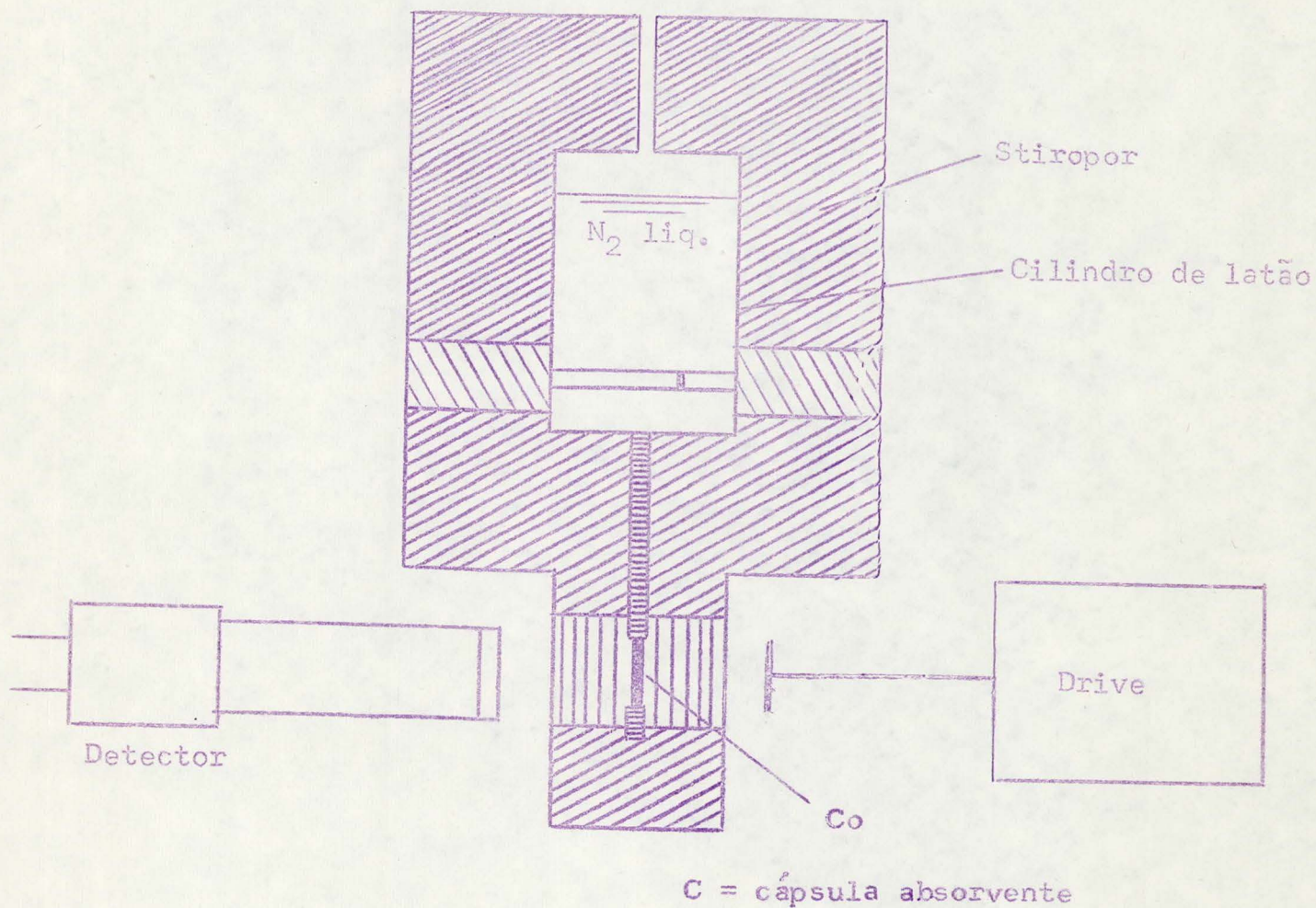


Figura 4

bons serviços, embora o consumo um pouco grande de nitrogênio. A cápsula do absorvente era colocada inicialmente no interior do tubo A. Em virtude da geometria desfavorável (distância grande entre fonte e detector), acrescido o enfraquecimento progressivo da fonte, foi introduzida uma modificação, soldando-se ao fundo do recipiente de N_2 líquido uma barra de cobre para suporte da cápsula do absorvente.

2.3 Absorventes

As amostras de absorventes eram de dois tipos:

a) Nitroprussiato de Na sólido: A amostra foi pulverizada e colocada em cápsula de plexiglás, por sua vez presa a um anel de alumínio, em contato térmico com a fonte fria (N_2 líquido).

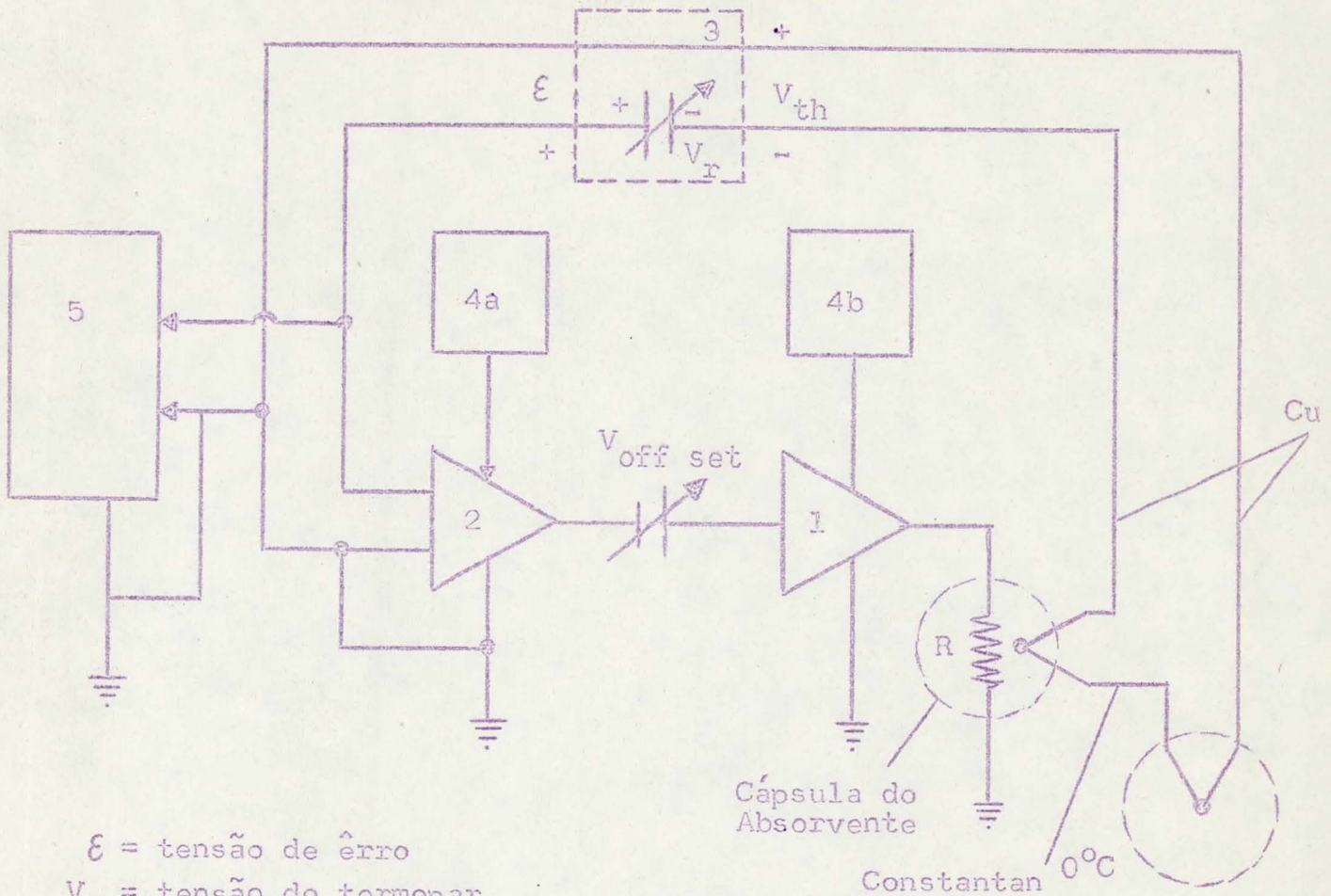
b) Soluções congeladas: Foi construída uma cápsula especial (fig. 7) de alumínio com janelas constituídas de lâminas de mylar. Um orifício convenientemente colocado permite a injeção da solução e a introdução do terminal do termo-par para medida da temperatura. Uma resistência elétrica de 11Ω de Níquel-Cromo enrolada em torno da cápsula permite aquecer a amostra à temperatura controlada desejada. Um anel de plexiglás, colocado em torno da cápsula, proporciona o isolamento térmico necessário para possibilitar o seu aquecimento até próximo de $0^\circ C$.

2.4 Contrôle de temperatura

O sistema de contrôle de temperatura, esquematizado na fig. 5, foi projetado e construído na Divisão de Eletrônica.

Uma caixa de referência 3 (fig. 6), constituída de componentes de precisão e devidamente calibrada de acôrdo com o termopar a ser utilizado (no caso era formado de Cu-Constantan), fornece a tensão de referência correspondente à temperatura dese

Sistema de controle de temperatura



- ϵ = tensão de erro
- V_t = tensão do termopar
- V_R = tensão de referência
- V_{off} = tensão de offset
- R = Resistência de aquecimento
- 1 = Amplificador de potência (DC) 15W
- 2 = Amplificador operacional (Philbrick P65A) ganho utilizado: 10^4
- 3 = Caixa de referência
- 4a = Fonte de alimentação $\pm 15V$ (50 mA)
- 4b = Fonte de alimentação + 12V (1.5A)
- 5 = Registrador gráfico HP680

Figura 5

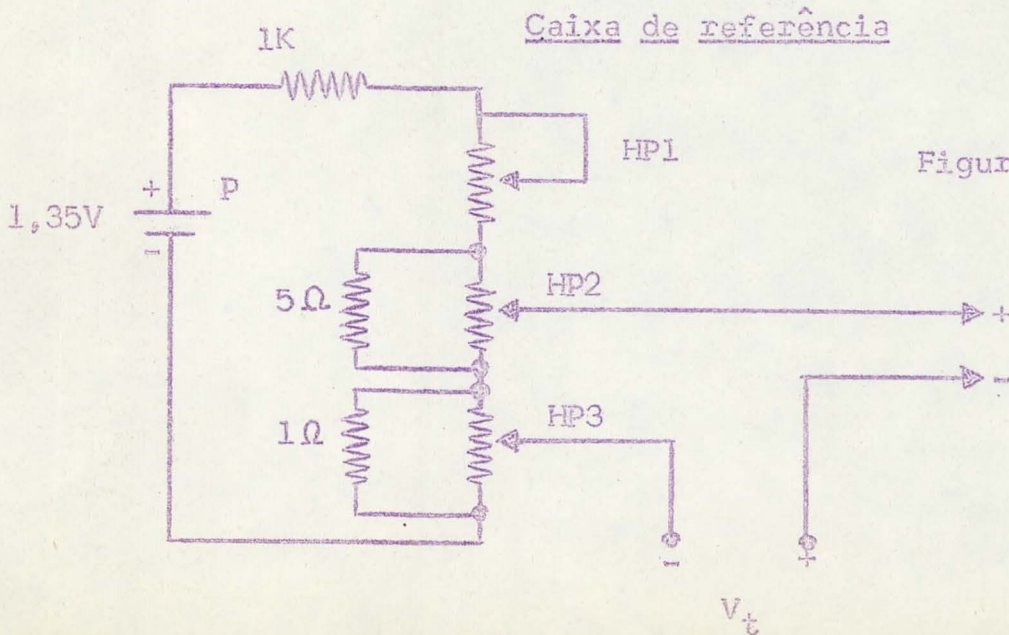


Figura 6

para o ampli-
ficador ope-
racional

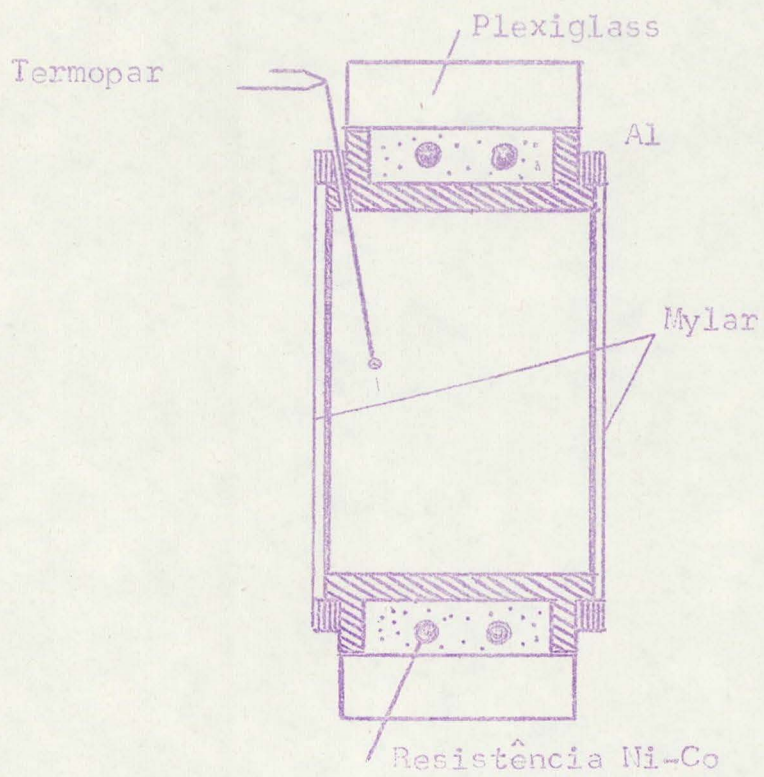


Figura 7

3. A espectroscopia Mössbauer (aspectos teóricos)

A emissão e absorção ressonante de raios γ sem recuo (Efeito Mössbauer) possibilita a observação de interações hiperfinas do núcleo emissor (e/ou absorvente) com campos provenientes de cargas ou correntes externas ao mesmo.

Estas interações serão a seguir examinadas do ponto de vista teórico, mostrando-se sua relação com os chamados espectros Mössbauer observados experimentalmente, salientando o tipo de informação que se pode obter através dos mesmos. A probabilidade do efeito Mössbauer será discutida por sua relação com a dinâmica da rede cristalina. Finalmente, com vistas às medidas experimentais que deram origem ao presente trabalho, será apresentado o caso particular do Nitroprussiato de Sódio.

3.1 Interação eletrostática. Expansão de multipolo

Consideremos um núcleo, cuja densidade de carga vamos designar por $\rho_n(\vec{r}_n)$, e a distribuição de carga externa, devida aos elétrons atômicos e de átomos vizinhos, $\rho_e(\vec{r}_e)$.

A energia do núcleo no campo eletrostático das cargas circundantes, descrito pelo campo escalar potencial

$$\phi(\vec{r}_n) = \int_{r_e} \frac{\rho_e(\vec{r}_e)}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|} d^3\vec{r}_e \quad (1)$$

é dada classicamente por

$$H = \int_{\vec{r}_n} \rho_n(\vec{r}_n) \phi(\vec{r}_n) d^3\vec{r}_n = \int_{\vec{r}_n} d^3\vec{r}_n \int_{\vec{r}_e} d^3\vec{r}_e \rho_n(\vec{r}_n) \rho_e(\vec{r}_e) \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|} \quad (2)$$

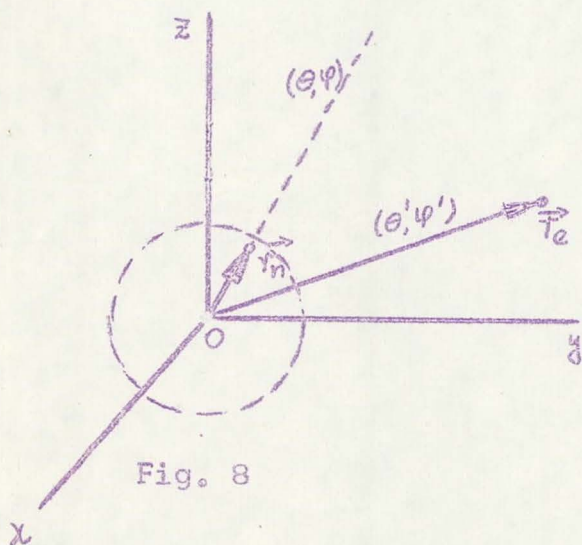


Fig. 8

A 1ª integral se limita ao volume nuclear. $\frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|}$, que representa o potencial de uma carga unitária em \vec{r}_e , no ponto \vec{r}_n , pode ser expandido em termos dos polinômios de Legendre, [1]:

$$\frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{r_n^\lambda}{r_e^{\lambda+1}} P_\lambda(\cos \gamma) \quad (3)$$

onde γ é o ângulo entre \vec{r}_n e \vec{r}_e , com coordenadas esféricas angulares (θ, φ) e (θ', φ') , respectivamente, e r_n , resp. r_e , representa o módulo do vetor posição maior dos \vec{r}_n ou \vec{r}_e . $P_\lambda(\cos \gamma)$ pode ser expresso em termos dos harmônicos esféricos $Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi)$ e $Y_{\lambda\mu}(\theta', \varphi')$, usando o teorema de adição dos esféricos harmônicos, [1]:

$$P_\lambda(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda\mu}^*(\theta', \varphi') Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi), \quad (4)$$

de modo que

$$\frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|} = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \cdot \frac{r_n^\lambda}{r_e^{\lambda+1}} Y_{\lambda\mu}^*(\theta', \varphi') Y_{\lambda\mu}(\theta, \varphi). \quad (5)$$

Considerando que

$$Y_{\lambda\mu}^*(\theta', \varphi') = (-1)^\mu Y_{\lambda, -\mu}(\theta', \varphi'), \quad (6)$$

$$\frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|} = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (-1)^\mu \frac{4\pi}{2\lambda+1} \cdot \frac{r_n^\lambda}{r_e^{\lambda+1}} Y_{\lambda, -\mu}(\theta', \varphi') Y_{\lambda, \mu}(\theta, \varphi). \quad (7)$$

Substituindo em (2), temos

$$H = \int d^3\vec{r}_n \left(\int d^3\vec{r}_e \rho_n(\vec{r}_n) \rho_e(\vec{r}_e) \sum_{\lambda, \mu} (-1)^\mu \frac{4\pi}{2\lambda+1} \cdot \frac{r_n^\lambda}{r_e^{\lambda+1}} Y_{\lambda, -\mu}(\theta', \varphi') Y_{\lambda, \mu}(\theta, \varphi) \right) \quad (8)$$

Vamos agora distinguir duas situações:

1 - $r_n = r_e$, isto é, considerar apenas cargas eletrônicas externas ao núcleo;

2 - Admitir também $r_> = r_n$.

No 1º caso, a (8) pode ser escrita, pondo $r_> = r_e$,
 $r_< = r_n$ e rearranjando os termos,

$$H = \sum_{\lambda, \mu} (-1)^\mu \frac{4\pi}{2\lambda+1} \left(d^3 \vec{r}_n \rho_n(\vec{r}_n) r_n^\lambda Y_{\lambda\mu}(\vec{r}_n) \right) \left(d^3 \vec{r}_e \rho_e(\vec{r}_e) \frac{1}{r_e^{\lambda+1}} Y_{\lambda, -\mu}(\vec{r}_e) \right) \quad (9)$$

As integrais podem ser encaradas como elementos de matriz de operadores tensoriais esféricos

$$V_{\lambda, -\mu} = \int \rho_e(\vec{r}_e) \frac{1}{r_e^{\lambda+1}} Y_{\lambda, -\mu}(\vec{r}_e) d^3 \vec{r}_e \quad (10)$$

$$Q_{\lambda\mu} = \int \rho_n(\vec{r}_n) r_n^\lambda Y_{\lambda\mu}(\vec{r}_n) d^3 \vec{r}_n \quad (11)$$

O primeiro, envolvendo somente a distribuição de carga externa, descreve o que se chama o operador momento de 2^λ - polo daquela carga.

O 2º é definido como a μ -ésima componente do operador momento de 2^λ -polo do núcleo.

Assim, podemos escrever de maneira sintética

$$H = \sum_{\lambda, \mu} (-1)^\mu \frac{4\pi}{2\lambda+1} V_{\lambda, -\mu} Q_{\lambda\mu} \quad (12)$$

a energia de interação eletrostática entre o núcleo e a distribuição de carga externa em termos dos tensores $V_{\lambda, -\mu}$ e $Q_{\lambda\mu}$.

Os vários termos da expansão (12):

O térmo $\lambda=0$, com $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, se reduz a

$$H_0 = Ze \int \frac{\rho_e}{r_e} d^3 \vec{r}_e$$

e representa a energia de interação núcleo-elétrons externos, considerado o núcleo como puntual (mono pole-interaction). Produz simplesmente um deslocamento de todos os níveis de energia do núcleo de um mesmo valor.

Como no que segue nos interessam transições entre dois estados nucleares durante a emissão, resp. absorção ressonante de quantas γ , o que se examina são diferenças de energia $E_{\text{exc}} - E_{\text{gr}}$; êste deslocamento é desprovido de interêsse.

O termo $\lambda = 1$ corresponde à interação de dipolo elétrico, que não é observada experimentalmente. É explicada pelo fato de que os estados nucleares possuem paridade definida e não têm momento dipolar estático.

O termo $\lambda = 2$ não se anula em geral, dependendo isto da simetria da distribuição de carga externa, isto é, mais precisamente, nos casos em que a simetria da distribuição dos átomos na estrutura cristalina fôr inferior à cúbica. Esta interação de quadrupolo elétrico envolve os momentos de quadrupolo do núcleo e da distribuição de carga elétrica. As componentes (em número de 5, $\lambda = 2$, $\mu = -2, \dots, +2$) do tensor esférico de 2ª ordem $V_{2,-\mu}$ podem ser expressas por suas correspondentes em coordenadas cartesianas, que são as componentes do tensor gradiente de campo elétrico (EFG). As $V_{2,-\mu}$ podem ser encaradas como as componentes esféricas do tensor EFG. Com $\lambda = 2$, o hamiltoniano de interação toma a forma

$$H_Q = \sum_{\mu} (-1)^{\mu} \frac{4\pi}{5} Q_{2\mu} V_{2,-\mu} \quad (13)$$

$$\text{com } Q_{2\mu} = \int_{\text{núcleo}} \rho_n(\vec{r}_n) r_n^2 Y_{2\mu}(\vec{r}_n) d^3 r_n \quad (14)$$

$$\text{e } V_{2,-\mu} = \int_{\text{espaço}} \rho_e(\vec{r}_e) \frac{1}{r_e^3} Y_{2,-\mu} d^3 r_e \quad (15)$$

Note-se que a restrição $r_e > r_n$ não afeta o valor encontrado para H_Q , pois somente elétrons $s(l = 0)$ apresentam uma densidade de probabilidade $|\psi|_{\text{núcleo}}^2$ diferente de zero no pequeno volume nuclear (somente elétrons s penetram no núcleo sensível

mente). Como suas funções de onda são esféricamente simétricas, não há contribuição para o EPG.

As interações de 2^λ -polo com $\lambda > 2$ são usualmente muito pequenas ou nulas. Isto se deve principalmente ao valor da relação $\frac{Y_n^2}{r_e^3}$ no hamiltoniano.

A restrição $r_n = r_e$ impede no entanto o aparecimento na expressão (8) da importante interação da carga eletrônica (elétrons) dentro do volume nuclear com a distribuição de carga nuclear. Esta interação dá origem ao chamado deslocamento isomérico (isomer shift = I.S.).

Retomando a expansão (8) e considerando apenas o termo $\lambda = 0$, ficamos com

$$H_{\lambda=0} = \iint \frac{\rho_n(\vec{r}_n) \rho_e(\vec{r}_e)}{r_{ne}} d^3\vec{r}_n d^3\vec{r}_e \quad (16)$$

Em aproximação de 1ª ordem, admitem-se as densidades de carga ρ_n e ρ_e como esféricamente simétricos, possibilitando uma integração imediata sobre as variáveis angulares.

$$H_{\lambda=0} = (4\pi)^2 \int_0^R \int_0^\infty \frac{\rho_n \rho_e}{r_{ne}} r_n^2 r_e^2 dr_n dr_e \quad (17)$$

Esta expressão pode ser então desdobrada na soma de duas integrais

$$H_{\lambda=0} = (4\pi)^2 \int_0^R \rho_n r_n^2 \left(\int_0^{r_n} \frac{\rho_e}{r_n} r_e^2 dr_e + \int_{r_n}^\infty \frac{\rho_e}{r_e} r_e^2 dr_e \right) dr_n \quad (18)$$

A fim de separar a parte que constitui simplesmente a energia de interação coulombiana do núcleo puntual H_0 , escreve-se a 2ª parcela entre parênteses como

$$\int_{r_n}^\infty = \int_0^\infty - \int_0^{r_n}$$

com o que

$$H_{\lambda=0} = (4\pi)^2 \int_0^R \rho_n r_n^2 dr_n \int_0^{r_n} \left(\frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_e} \right) \rho_e r_e^2 dr_e + H_0. \quad (19)$$

Interessa-nos a interação $H_{\lambda=0} - H_0 = \delta$, que poderá ser detectada experimentalmente quando houver diferenças na densidade de carga nuclear entre dois estados isoméricos do núcleo, ou variar a densidade eletrônica no volume nuclear de um composto para outro.

Pode-se admitir constante a densidade de carga eletrônica no volume nuclear:

$$\rho_e = -e |\Psi(o)|^2, \quad (20)$$

onde $\Psi(o)$ é a função de onda eletrônica, $-e$ é a carga do elétron.

A integração de expressão acima conduz a

$$\begin{aligned} \delta &= -(4\pi)^2 e |\Psi(o)|^2 \left(\int_0^R \rho_n r_n^2 \frac{r_n^2}{3} dr_n - \int_0^R \rho_n r_n^2 \frac{r_n^2}{2} dr_n \right) \\ &= \frac{(4\pi)^2}{6} e |\Psi(o)|^2 \int_0^R \rho_n r_n^4 dr_n. \end{aligned}$$

Lembrando que

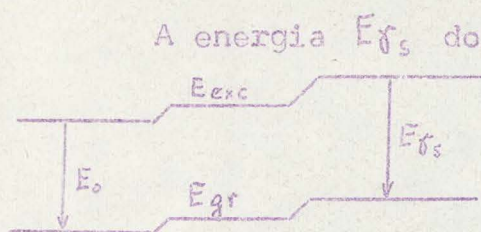
$$\langle r_n^2 \rangle = \frac{\int \rho_n r_n^2 d^3 \vec{r}_n}{\int \rho_n d^3 \vec{r}_n} = \frac{4\pi \int_0^R \rho_n r_n^4 dr_n}{Ze},$$

vem a expressão

$$\delta = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi(o)|^2 \langle r_n^2 \rangle \quad (21)$$

para a energia de interação entre os elétrons e a carga nuclear no volume do núcleo.

3.1.1 Deslocamento isomérico (I.S.)



A energia E_{γ_s} do fóton γ emitido, isto é, a energia da transição entre dois níveis da fonte (source) de radiação pode ser escrita

$$E_{\gamma_s} = (E_{exc} + \delta_{exc}) - (E_{gr} + \delta_{gr}) = E_0 + \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\Psi(o)|_s^2 (\langle r_n^2 \rangle_{exc} - \langle r_n^2 \rangle_{gr}),$$

onde E_0 seria a energia de emissão do núcleo na ausência de interação com outras cargas.

Analogamente para a energia da transição de um núcleo absorvente:

$$E_{\gamma_a} = E_0 + \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\Psi(o)|_a^2 (\langle r_n^2 \rangle_{exc} - \langle r_n^2 \rangle_{gr}).$$

Sendo $|\Psi(o)|_s^2 \neq |\Psi(o)|_a^2$ e $\langle r_n^2 \rangle_{exc} \neq \langle r_n^2 \rangle_{gr}$, haverá uma diferença de energia na emissão e absorção, que é denominada o deslocamento isomérico, dado por

$$I.S. = E_{\gamma_a} - E_{\gamma_s} = \frac{2\pi}{3} Z e^2 (\langle r_n^2 \rangle_{exc} - \langle r_n^2 \rangle_{gr}) (|\Psi(o)|_a^2 - |\Psi(o)|_s^2) \quad (22)$$

Representa o deslocamento da linha espectral do núcleo absorvente, relativamente a uma dada fonte radioativa.

A fim de se poder observar absorção ressonante é necessário compensar o I.S. com um movimento relativo de fonte e absorvente, com uma velocidade

$$v = c \frac{I.S.}{E_0} \quad (23)$$

Numa ulterior aproximação se pode admitir que a densidade de carga nuclear seja constante no seu volume,

$$\rho_n = \frac{Ze}{\frac{4}{3} \pi R^3} \quad (24)$$

Neste caso

$$\langle \gamma_n^2 \rangle = \frac{3}{5} R^2$$

Então

$$I.S. = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_{exc}^2 - R_{gr}^2) (|\Psi(o)|_a^2 - |\Psi(o)|_s^2) \quad (25)$$

Sendo a diferença de raio entre os dois estados pequena, é válido escrever-se

$$\Delta R^2 \cong 2R \Delta R$$

$$I.S. = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) (|\Psi(o)|_a^2 - |\Psi(o)|_s^2) \quad (26)$$

podendo-se ainda usar $R = R_0 A^{1/3}$, onde R_0 é o raio nuclear unitário.

Medidas do I.S. determinam apenas o produto do fator nuclear $R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)$ pelo fator atômico $(|\Psi(o)|_a^2 - |\Psi(o)|_s^2)$. Procurando usar compostos em que as funções de onda $\Psi(o)$ podem ser estimadas com razoável precisão, pode-se achar o valor de $\frac{\Delta R}{R}$ para o núcleo em estudo. Medidas de I.S. permitem então obter informação sobre variações de $|\Psi(o)|^2$ entre diversos compostos de um dado isótopo. $|\Psi(o)|^2$ depende sensivelmente do tipo de ligação química, onde se necessita levar em conta ainda efeitos de blindagem de elétrons por outros elétrons da coroa eletrônica. Por esta razão o I.S. é importante na investigação das ligações químicas, motivo pelo qual é também denominado "chemical shift".

3.1.2 Interações de quadrupolo

O Hamiltoniano de interação de quadrupolo, dado pelas (13), (14) e (15) será examinado agora com mais detalhe. Utilizando a representação com base nas auto-funções de momento angulares, os harmônicos esféricos, podemos aproveitar o formalismo desenvolvido na teoria correspondente em mecânica quântica.

3.1.2.1 Operador momento de quadrupolo nuclear $Q_{2\mu}$

Em Mecânica Quântica o Operador Q_2 é representado por

$$(Q_{2\mu})_{op} = (r_n^2 Y_{2\mu}(\vec{r}_n), \rho_{n,op}(\vec{r}_n)) \quad (27)$$

onde $\rho_{n,op}$ é o operador densidade de carga nuclear. $Q_{2\mu}$ é um tensor esférico irredutível de ordem 2 e seus elementos de matriz para estados nucleares de momentum angular I e I' podem ser expressos usando o teorema de Wigner-Eckart, [2],

$$\langle I' m' | Q_{2\mu} | I m \rangle = (-1)^{I'-m'} \begin{pmatrix} I' & 2 & I \\ -m' & \mu & m \end{pmatrix} \langle I || Q_2 || I' \rangle \quad (28)$$

onde o último fator é o elemento de matriz reduzido do operador e

$$\begin{pmatrix} I' & 2 & I \\ -m' & \mu & m \end{pmatrix}$$

são símbolos $3j$ [2].

O momento de quadrupolo estático Q de um estado nuclear é definido convencionalmente através do valor esperado do operador de quadrupolo para o estado $m = I$, (Q_{20}):

$$\begin{aligned} eQ &= 2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \langle II | Q_{20} | II \rangle \\ &= 2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \langle I || Q_2 || I \rangle \\ &= 2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{2I(2I-1)^{1/2}}{[(2I+3)(2I+2)(2I+1)2I]^{1/2}} \langle I || Q_2 || I \rangle \end{aligned} \quad (29)$$

Este momento de quadrupolo estático descreve o desvio da distribuição de carga nuclear da simetria esférica. Como se

observa, somente estados com $I > 1/2$ terão $Q \neq 0$.

3.1.2.2 Interação hiperfina (com o gradiente de campo elétrico)

Para um mesmo estado $|I\rangle$ do núcleo o Hamiltoniano \mathcal{H}_Q irá determinar a energia de interação para os diversos valores de m .

Havendo diferenças, a degenerescência dos estados m será parcial ou totalmente levantada (no caso, parcialmente, como se verá), provocando um desdobramento (splitting) do nível de energia do estado $|I\rangle$ (Q.S.).

Caso o campo eletrostático externo possa ser descrito classicamente, ou seja, como produzido por cargas macroscópicas atômicas ou íons em um cristal, $V_{2,-\mu}$ aparece simplesmente como fator na expressão dos elementos de matriz do hamiltoniano,

$$\begin{aligned} \langle I m' | \mathcal{H}_Q | I m \rangle &= (-1)^{\mu} \frac{4\pi}{5} \langle I m | Q_{2\mu} | I m' \rangle V_{2,-\mu} \\ &= (-1)^{I-m'+\mu} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m' & \mu & m \end{pmatrix} \langle I || Q_2 || I \rangle V_{2,-\mu} \frac{4\pi}{5} \end{aligned} \quad (30)$$

Os autovalores de energia $E_Q(m)$ são obtidos diagonalizando a matriz de interação com uma matriz unitária U conveniente.

Uma simplificação considerável se obtém se o campo eletrostático é axialmente simétrico e se escolhermos o eixo de simetria como eixo z de quantização, usando o chamado sistema principal de eixos do gradiente de campo elétrico (P.A.S.).

Neste caso, pela simetria axial [3],

$$V_{2,\pm 2} = V_{2,\pm 1} = 0$$

$$V_{20} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{2z}$$

(31)

onde ϕ é o potencial eletrostático (1).

Os elementos de matriz (30) tomam a forma

$$\langle I m' | \mathcal{H}_Q | I m \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{5}} (-1)^{I-m'} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \langle I || Q_2 || I \rangle V_{2z} \quad (32)$$

A matriz \mathcal{H}_Q agora já é diagonal, como se depreende da propriedade dos símbolos $3j$: só são diferentes de zero para $m = m'$.

O elemento reduzido da matriz $\langle I || Q_2 || I \rangle$ pode ser obtido de (29), de modo que

$$\begin{aligned} E_Q(m) &= \langle I m | \mathcal{H}_Q | I m \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{5}} (-1)^{I-m} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} e Q \frac{V_{2z}}{\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}} \\ &= (-1)^{I-m} \frac{e Q V_{2z}}{4} \frac{\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}} \end{aligned} \quad (33)$$

A avaliação dos símbolos $3j$, conduz à fórmula final simples

$$E_Q(m) = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} e Q V_{2z} \quad (34)$$

A expressão (34) contém m na 2ª potência, o que diz que estados, que diferem apenas no sinal de m , permanecem degenerados: a degenerescência é apenas parcialmente levantada.

No caso do ferro o estado excitado $I = \frac{3}{2}$ se desdobra em 2 estados. O estado fundamental, com $Q=0$, não se altera. Fig.9.

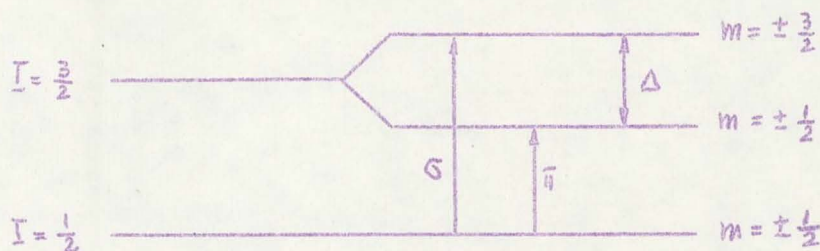


Figura 9

Em problemas de simetria não cilíndrica, como ocorre freqüentemente em compostos cristalinos, o tratamento do tensor EFG se faz melhor em coordenadas cartesianas.

No sistema de eixos principais são nulas as componentes cruzadas V_{xy} , V_{xz} , V_{yz} , etc., restando não nulas em geral apenas as componentes V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} do tensor EFG. Introdúz-se a notação

$$e q = V_{zz} \quad e \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (35)$$

onde η representa um parâmetro de assimetria do EFG. Com simetria axial $\eta = 0$, $V_{xx} = V_{yy}$. $0 \leq \eta \leq 1$, se escolhermos os eixos de maneira a se ter $V_{zz} \geq V_{xx} \geq V_{yy}$.

Num típico espectro Mössbauer em que há apenas interação de quadrupolo no absorvente, se observam duas linhas, cujo espaçamento é uma medida da diferença de energia entre os dois

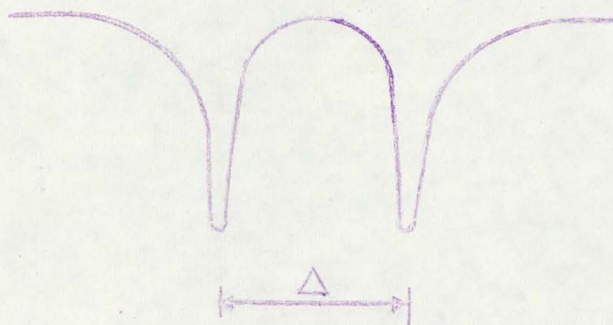


Fig. 10

sub-níveis desdobrados. O espaçamento em energia dos 2 níveis é dado no caso geral por [4].

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (37)$$

A identificação de qual dos picos corresponde à transição 0 e qual à π , depende de uma determinação do sinal da chamada constante de acoplamento quadrupolar $e^2 q Q$ [5].

3.1.2.3 O gradiente de campo elétrico (EFG). Caso do Fe

Medidas da constante de acoplamento quadrupolar $e^2 q Q$ dão apenas o produto de um fator nuclear (Q) e um fator atômico ($q = \frac{V_{zz}}{e}$, no caso de ser axialmente simétrico o campo eletrostático externo, $q(1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2}$ no caso geral). A situação é análoga

à relativa ao I.S.

Determinações cuidadosas do EFG em casos favoráveis (por exemplo, cristais iônicos com estrutura cristalina bem definida) permitem a avaliação do momento de quadrupolo estático Q do núcleo (no caso do Ferro⁵⁷ intervém apenas o Q do estado excitado $I = 3/2$). Obtiveram-se desta forma diversos valores para o Q do Fe⁵⁷ [6 - 11], sendo que vamos adotar $Q = + 0,28$ barns [9].

Seguem algumas considerações sobre os problemas relacionados com a determinação do EFG no local do núcleo, focando particularmente o caso do ferro.

O EFG resultante no núcleo é originado, no caso geral, tanto pelos elétrons atômicos como pelos íons que circundam o átomo na estrutura cristalina. Vamos por isto examinar em separado estas duas contribuições.

a) Contribuição da estrutura cristalina

Em muitos casos podem ser consideradas como pontuais as cargas nos pontos da rede cristalina (lattice points), bem como bem conhecida sua posição obtida por métodos cristalográficos. A densidade de carga será expressa então por

$$\rho_e = \sum_i e_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) , \quad (37)$$

de modo que

$$\begin{aligned} (V_{2,-\mu})_{lat} &= \sum_i e_i \int Y_{2,-\mu}(\vec{r}) \frac{1}{r^3} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) d^3\vec{r} \\ &= \sum_i e_i Y_{2,-\mu}(\vec{r}_i) \frac{1}{r_i^3} \end{aligned} \quad (38)$$

onde \vec{r}_i é o vetor posição da carga e_i .

Interessam, normalmente, apenas os vizinhos mais próximos do núcleo em estudo.

Como se mencionou anteriormente, o cálculo do EFG se faz, particularmente neste caso, mais simples em coordenadas car

tesianas, através de $q_{lat} = \frac{(V_{zz})}{e}$ e de η , usando o sistema de eixos principais do EFG (PAS).

Considerando uma carga e_i num ponto \vec{r}_i , o potencial num ponto \vec{r} é

$$V(\vec{r}) = \frac{e_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}, \quad e \quad (39)$$

temos para as componentes do EFG no PAS,

$$V_{zz} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 = e_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5}$$

$$V_{xx} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 = e_i \frac{3x_i^2 - r_i^2}{r_i^5}$$

$$V_{yy} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0 = e_i \frac{3y_i^2 - r_i^2}{r_i^5}$$

$$\eta V_{zz} = V_{xx} - V_{yy} = e_i \frac{3(x_i^2 - y_i^2)}{r_i^5} \quad (40)$$

Somando sôbre as cargas do lattice

$$q_{lat} = \frac{(V_{zz})_{lat}}{e} = \frac{1}{e} \sum e_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5}$$

$$\eta q_{lat} = \frac{1}{e} \sum e_i \frac{3(x_i^2 - y_i^2)}{r_i^5} \quad (41)$$

Estas expressões podem ser escritas em termos das coordenadas esféricas dos pontos de lattice, usando as fórmulas de transformação

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$\frac{z_i^2}{r_i^2} = \cos^2 \theta_i$$

$$\frac{x_i^2 - y_i^2}{r_i^2} = \frac{r_i^2 \sin^2 \theta_i \cos^2 \varphi_i - r_i^2 \sin^2 \theta_i \sin^2 \varphi_i}{r_i^2} = \sin^2 \theta_i \cos 2\varphi_i$$

$$q_{\text{lat}} = \frac{1}{e} \sum_i e_i \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3}$$

(42)

$$\eta_{\text{lat}} q_{\text{lat}} = \frac{1}{e} \sum_i e_i \frac{3 \sin^2 \theta_i \cos 2\varphi_i}{r_i^3}$$

Foram desenvolvidos programas de computador para o cálculo destas chamadas somas de lattice (lattice sum), porém obviamente surgem dificuldades se o cristal não puder ser considerado extritamente iônico, a carga a distribuir ao ponto de lattice não sendo perfeitamente conhecida, acrescentando ainda o fato de em geral não se poder considerá-la como puntual. Pode haver ainda dúvida sobre a exata localização dos pontos de lattice em torno do núcleo em foco.

O EFG no local do núcleo (0,0,0) devido ao campo elétrico cristalino (CEF) não se resume apenas à expressão acima. Há um efeito indireto pelo fato de que o CEF provoca uma "deformação" da função de onda da coroa eletrônica, que em geral aumenta consideravelmente o EFG. Este efeito é descrito pelo chamado fator de anti-blindagem de Sternheimer (antishielding factor), [12-16], de modo que se pode escrever como valor efetivo de V_{zz} ,

$$q_{\text{lat}} = (1 - \delta_{\infty}) q_{\text{lat}}$$

$$\eta'_{\text{lat}} q_{\text{lat}} = (1 - \delta_{\infty}) \eta_{\text{lat}} q_{\text{lat}}$$

(43)

onde $(1 - \delta_{\infty})$ é o fator de Sternheimer.

As dificuldades inerentes ao cálculo de δ_{∞} introduzem um fator apreciável de incerteza nas avaliações de q'_{lat} .

b) Contribuição da coroa eletrônica

Esta contribuição será examinada, considerando o caso particular do ferro, de interesse no presente trabalho. Interessam em 1ª linha os compostos ferrosos de alto spin (momentum angular total).

A configuração eletrônica do íon ferroso Fe^{2+} livre é $\text{Ar}3d^6$, estado 5D_4 , em obediência à regra de Hund, preservada em campos cristalinos fracos.

Cinco elétrons 3d ocupam um conjunto de orbitais esféricamente simétrico, sendo que o 6º elétron se distribui no íon livre, equitativamente nas cinco orbitais 3d restantes, mantendo-se simetria esférica da função de onda eletrônica: ausência de EFG no núcleo.

Dependendo da simetria do CEF, a degenerescência pode ser parcialmente levantada, criando condições para a criação de um EFG. Funções de onda de elétrons 3d foram calculadas na aproximação de Hartree-Fock por Freeman e Watson [17].

A fim de examinar a ação do CEF interessa-nos essencialmente a parte angular das funções de onda orbitais 3d, que podem ser expressas em termos dos harmônicos esféricos.

No caso mais simples o íon ferroso é circundado por 6 átomos vizinhos em simetria octaédrica. Para este caso é conveniente escolher para os cinco estados degenerados do elétron 3d externo as seguintes combinações lineares de harmônicos esféricos, que apresentam invariância quanto à inversão de eixos (incl. time-reversal invariant) [18]

$$|x^2 - y^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2,-2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^3}$$

$$|3z^2 - r^2\rangle = Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^3}$$

(44)

$$|yz\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{21} + Y_{2,-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}$$

$$|xz\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2,-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} \quad (44)$$

$$|xy\rangle = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2,-2}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2}$$

Podemos agora, aproveitando a (40), com $e_i = -e$, escrever o valor esperado de q_{at} e $\eta_{at} q_{at}$ para cada um dos estados degenerados acima. Genericamente,

$$\langle q_{at} \rangle = \frac{\langle V_{zz} \rangle}{e} = - \left\langle \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \right\rangle = - \langle r^{-3} \rangle_{3d} \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \langle Y_{20} \rangle$$

$$\langle \eta_{at} q_{at} \rangle = - \left\langle \frac{3(x^2 - y^2)}{r^5} \right\rangle = - \langle r^{-3} \rangle_{3d} \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \langle Y_{22} + Y_{2,-2} \rangle \quad (45)$$

Por exemplo, no estado $|xy\rangle$, um elétron 3d dará origem a um EFG, descrito pelos elementos de matriz

$$\langle xy | q | xy \rangle = - \langle r^{-3} \rangle_{3d} \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \frac{1}{2} \langle Y_{22} - Y_{2,-2} | Y_{20} | Y_{22} - Y_{2,-2} \rangle$$

$$\langle xy | \eta q | xy \rangle = - \langle r^{-3} \rangle_{3d} \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \frac{1}{2} \langle Y_{22} - Y_{2,-2} | Y_{22} + Y_{2,-2} | Y_{22} - Y_{2,-2} \rangle$$

As integrais a calcular envolvem o produto de 3 harmônicos esféricos e podem ser avaliadas conforme ref. [19]. Hoy et al. [8], apresentam tabeladas as integrais de interesse no caso, com o que se pode obter

$$\begin{aligned} \langle xy | q | xy \rangle &= - \langle r^{-3} \rangle_{3d} \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \frac{1}{2} \left(-\frac{2}{7} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} + 0 + 0 + \left(-\frac{2}{7} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \right) \right) = \\ &= \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d} \end{aligned}$$

$$\langle xy | \eta q | xy \rangle = - \langle r^{-3} \rangle_{3d} \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \frac{1}{2} (0) = 0$$

Sòmente quando a simetria fôr inferior à cúbica (octaedro distorcido), a interação do campo cristalino (caso típico rômboico) com o átomo de ferro provoca o levantamento da degenerescência das orbitais 3d.

Para que apareça um EFG é necessário mais que estas orbitais sejam desigualmente populadas, caso contrário ainda permaneceria simetria esférica na função de onda 3d. Ver Fig. 11.

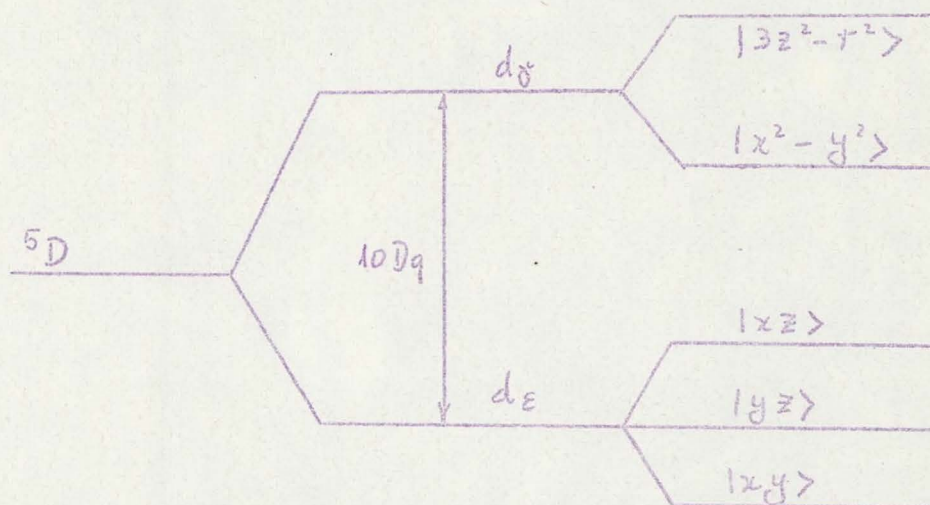


Figura 11

A população das diversas orbitais é comandada pelo fator de Boltzmann $\exp(-\frac{E_n}{kT})$, onde E_n é a energia associada a cada uma das cinco orbitais. Como os tempos de transição térmica entre êstes estados [20,21] (10^{-9} - 10^{-11} s) são bem menores do que os tempos de precessão quadrupolar ($\sim 10^{-8}$ s), os valores de q_{at} e $\eta_{at} q_{at}$ são obtidos pela média estatística do conjunto de estados em equilíbrio térmico:

$$q_{at} = \frac{\sum_n \langle q_{at} \rangle e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}}$$

$$\eta_{at} q_{at} = \frac{\sum_n \langle \eta_{at} q_{at} \rangle e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}}$$

(46)

A energia de separação $10Dq$ (entre o dubleto d_{γ} e o tripleto d_{ϵ}) é em geral muito grande comparada com as correspondentes aos estados singletos ($10Dq \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [7]. Com isto é negligenciável a contribuição dos estados d_{γ} para o EFG, de modo que ficamos com as orbitais d_{ϵ} apenas.

A temperaturas elevadas estes 3 estados se encontram praticamente equipopulados e o resultado é $q_{at} \approx 0$, não se observando experimentalmente desdobramento quadrupolar (Q.S.) no espectro Mössbauer.

Somente a temperaturas mais baixas, em que o estado mais baixo $|xy\rangle$ tem sua população gradativamente aumentada, é que se pode observar o Q.S., que tende a um valor de saturação em que

$$q_{at} = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d}$$

A expressão acima não é correta no sentido de que não foi considerado o efeito de polarização da parte interna da coroa eletrônica pelo elétron externo 3d, incluindo a própria subcamada semipreenchida 3d. Esta situação é descrita pelo fator de blindagem de Sternheimer (1-R), de modo que o limite de baixa temperatura para q_{at} será

$$q'_{at} = (1-R) q_{at} \quad \left| \text{lim. baixa temperatura} \right.$$

com $0 < R < 1$.

Chega-se assim à expressão

$$\Delta_{at} = \frac{1}{2} e^2 Q (1-R) \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d} \cdot F \cdot \left(1 + \frac{\eta_{at}^2}{3}\right)^{1/2}$$

para o Q.S. devido à coroa eletrônica, onde F é um fator de redução que atende à dependência de temperatura de q_{at} e é ainda característico de cada composto, pelas considerações que se seguem.

Em primeiro lugar, a fórmula acima foi obtida na hipótese de um cristal ferroso essencialmente iônico. Efeitos de co-

valência, em alterando sensivelmente a população dos orbitais d_g , modifica a constante de acoplamento quadrupolar. A avaliação deste fator de covalência α^2 introduz nova incerteza na obtenção de q'_{at} . α^2 está em geral entre 0,6 e 0,9.

A consideração do acoplamento spin-órbita introduz novo fator de alteração, [7].

c) EFG efetivo

O valor efetivo do tensor gradiente de campo elétrico no local do núcleo pode ser expresso então por

$$q_{ef} = (1-R)q_{at} + (1-\delta_{\infty})q_{lat}$$

$$\eta q_{ef} = (1-R)\eta_{at}q_{at} + (1-\delta_{\infty})\eta_{lat}q_{lat} \quad (47)$$

considerando as duas contribuições discutidas acima. Note-se ainda que as (47) representam mesmo assim apenas uma aproximação da situação real, pelo fato de terem sido tratados independentemente as duas contribuições, quando na realidade elas não o são, como facilmente se compreende.

Em cristais iônicos ferrosos a contribuição atômica é a predominante, o que explica a sensível dependência de temperatura dos Q.S. observados (q_{lat} depende muito fracamente da temperatura, pois varia quase que exclusivamente com a expansão térmica do cristal).

Já é muito diferente a situação em compostos férricos, cuja configuração é $Ar 3d^5, {}^6S_{5/2}$, com os cinco elétrons 3d preenchendo pela metade a camada 3d, em simetria esférica. A contribuição direta q_{at} é inexistente, restando apenas a indireta, pela polarização devida ao campo cristalino.

Esta situação explica o fato dos pequenos valores do Q.S. observados em compostos férricos, bem como sua frquíssima dependência de temperatura.

Os casos de covalência merecem algumas considerações adicionais. Ligações covalentes ocorrem quando as forças que atuam sobre o íon (ferroso ou férrico) são muito fortes, [22]. Os elétrons preferem ocupar as seis orbitais d_{ξ} , a regra de Hund é violada.

Há pareamento dos spins dos elétrons 3d, com o que estes compostos são de baixo spin.

Fala-se de valências formais II e III dos íons de ferro, formando-se estados $1S_0$ e $2D_{5/2}$, respectivamente.

Se já nos compostos iônicos há muitas incertezas na avaliação dos diversos parâmetros que influem no valor do EFG, discordando os resultados de diversos autores, mais complicada ainda é a situação nos compostos covalentes, tendo as informações obtidas até agora caráter mais qualitativo do que quantitativo.

3.2 Interações magnéticas

Partindo do Hamiltoniano de interação entre um campo eletromagnético descrito pelo potencial vetorial A

$$\mathcal{H} = \int_{\text{núcleo}} \vec{A} \cdot \vec{j}_n d\tau, \quad \begin{cases} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \vec{H} = \text{rot } \vec{A} \end{cases} \quad (48)$$

onde \vec{j}_n é a densidade de corrente do núcleo, pode-se, realizando uma expansão em harmônicos esféricos semelhante ao caso eletrostático, definir um tensor esférico momento de 2^λ - polo magnético, que é expresso por, [3],

$$M_{\lambda\mu} = \frac{e\hbar}{2Mc} \sum_{\mathbb{R}} \left[g_s \overset{(k)}{\rightarrow}{S} + \frac{2}{\lambda+1} g_l \overset{(k)}{\rightarrow}{L} \times \nabla (r^{(k)\lambda} Y_{\lambda\mu}(r^{(k)})) \right] \quad (49)$$

onde $g_s^{(k)}$ = fator g do k-ésimo núcleon

$\vec{s}^{(k)}$ = vetor spin k-ésimo núcleon

$g_l^{(k)}$ = fator g orbital do k-ésimo núcleon

$\vec{l}^{(k)}$ = momentum angular orbital do k-ésimo núcleon

$\frac{e\hbar}{2Mc}$ = magneton nuclear = μ_N

M = massa do próton

O operador momento de multipolo magnético é um operador tensorial irredutível de ordem 2λ e seus elementos de matriz podem ser expressos pelo teorema de Wigner-Eckart (vide (28)).

Um estado nuclear só pode possuir um momento de multipolo estático para λ ímpar, pois a paridade de $M_{\lambda\mu}$ é $\pi=(-1)^{\lambda+1}$.

O momento magnético estático mais importante é o momento de dipolo magnético ($\lambda = 1, \mu = 0$) comumente designado como "momento magnético μ_I de um estado nuclear $|I\rangle$ " e que é definido por

$$\begin{aligned}\mu_I &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle II | M_{1, \mu=0} | II \rangle \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \begin{pmatrix} I & 1 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \langle I || M_1 || I \rangle \\ &= \frac{\sqrt{4\pi} I}{[3(2I+1)(I+1)I]^{1/2}} \langle I || M_1 || I \rangle\end{aligned}\quad (50)$$

(Compare-se com (29)).

O operador correspondente é um operador vetorial (tensor de 1ª ordem), e pode ser escrito

$$\vec{\mu}_I = g_I \frac{e\hbar}{2Mc} \cdot \vec{I} = g_I \mu_N \vec{I} \quad (51)$$

onde \vec{I} é o operador do momentum angular total e g_I é o fator g do estado nuclear $|I\rangle$.

3.2.1 Interação magnética estática

A interação entre um campo magnético estático \vec{H} e um momento de dipolo magnético estático $\vec{\mu}$ é descrita pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H, \quad (52)$$

se escolhermos o eixo dos z como paralelo a \vec{H} e o vetor \vec{H} tem as componentes (0,0,H). A matriz de interação

$$\begin{aligned} \langle I m' | \mathcal{H} | I m \rangle &= -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle I m | M_1 | I m' \rangle H \\ &= -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} (-1)^{I-m'} \begin{pmatrix} I & 1 & I \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \langle I || M_1 || I \rangle H \\ &= -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{m}{[(2I+1)(I+1)]^{1/2}} \langle I || M_1 || I \rangle H \end{aligned} \quad (53)$$

obtida em analogia com (30), é diagonal e os auto-valores de energia serão dados por

$$E_M(m) = \langle I m | \mathcal{H} | I m \rangle = -g_I \mu_N H m_I, \quad (54)$$

com $m_I = -I, \dots, +I$.

Um estado nuclear de spin I se desdobra então em $2I+1$ estados, espaçados igualmente do valor

$$E_M(m) - E_M(m+1) = g_I \mu_N H \quad (55)$$

No caso do ferro a interação magnética hiperfina desdobra o estado fundamental ($I = \frac{1}{2}$) em dois sub-estados \underline{m} e o nível de 14,4 keV ($I = \frac{3}{2}$) em quatro sub-estados.

Obedecida a regra de seleção $\Delta m = 0, \pm 1$, seis transições são observadas, correspondendo ao espectro Mössbauer de seis picos igualmente espaçados, observado no ferro metálico, por exemplo (ausência de Q.S. simultâneo). Note-se que as transições

observadas se dão entre o estado fundamental e o estado excitado do núcleo, e não entre sub-estados m , como ocorre em fenômenos de ressonância magnética.

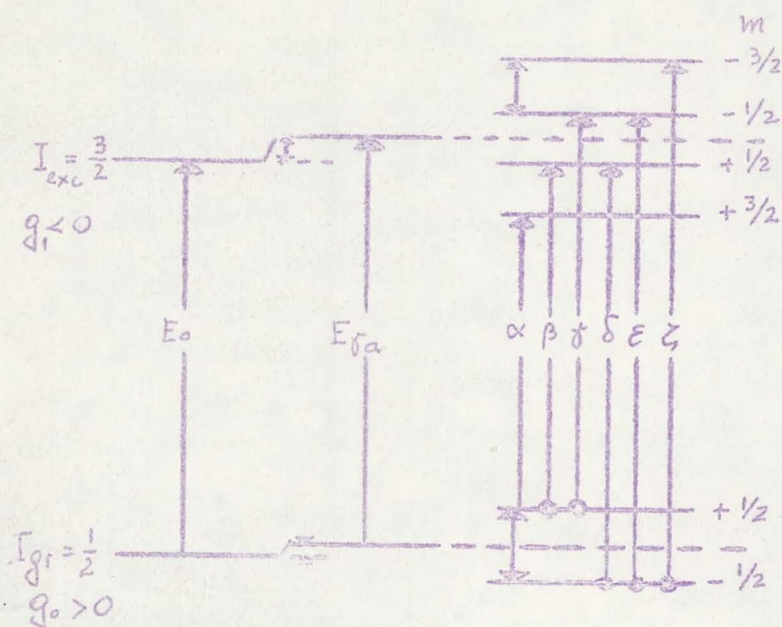


Figura 12

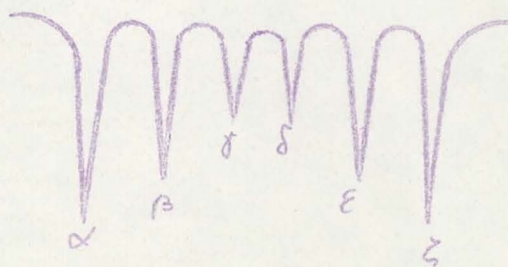


Figura 13

Como se depreende da fig. 13, pode-se escrever para a separação em energia entre picos (expressa em geral em termos da velocidade Doppler da fonte):

$$\begin{aligned} E(\beta) - E(\alpha) &= -\Delta E_1 = g_1 \mu_N H_{int} \\ E(\epsilon) - E(\beta) &= \Delta E_0 = -g_0 \mu_N H_{int} \end{aligned} \quad (56)$$

Como o fator g_0 do estado fundamental é conhecido (determinado por outras técnicas), o espectro Mössbauer permite determinar tanto o fator g_1 do estado excitado, como a magnitude do campo interno efetivo do núcleo H_{int} .

São diversas as contribuições para este campo e sua avaliação pode ser bastante elaborada em muitos casos. Não serão examinadas neste trabalho.

3.3 A probabilidade do efeito Mössbauer

Vamos considerar um espectro Mössbauer de um único pico de absorção, na ausência de deslocamento isomérico. A restrição $I.S. = 0$ não afeta as considerações que seguem.

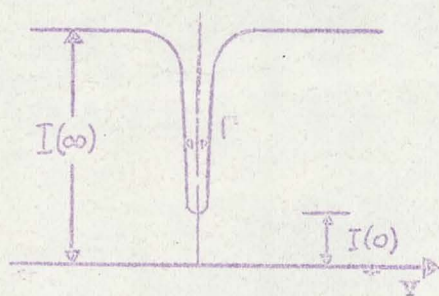


Figura 14

Como o detector conta, além dos quanta γ emitidos sem recuo, quanta não ressonantes presentes no espectro de energia na faixa delimitada para análise (janela do discriminador), torna-se necessária uma correção de "background", de modo que a intensidade do efeito, considerado o background, será escrita

$$p_e = \frac{I(\infty) - I(0)}{I(\infty) + B}$$

$$p = \frac{I(\infty) + B}{I(\infty)} p_e = k p_e \quad (58)$$

Nosso propósito é relacionar o parâmetro experimental p com a probabilidade f do efeito Mössbauer, que é o limite da frequência relativa de emissões sem recuo do núcleo "amarrado" a

uma rede cristalina. Tais processos são aqueles em que não são excitados fonons no lattice (zero-phonons processes), seja na emissão, seja na absorção ressonante. A energia de recuo requerida pela conservação de momentum é neste caso absorvida pelo cristal como um todo, sem alterar o estado vibracional do mesmo. f será denominado também fração sem recuo: preferentemente no que segue, simplesmente fator f .

f = fração sem recuo na emissão

f' = fração sem recuo na absorção

Outras nomenclaturas para f : fator de Debye-Waller, fator de Lamb Mössbauer.

Sabe-se que, na maioria dos casos a temperatura moderada, podem as forças de ligação inter-atômica nos cristais ser consideradas como harmônicas, isto é, proporcionais ao afastamento do átomo da posição de equilíbrio. Nesta aproximação harmônica (átomos como osciladores harmônicos tridimensionais), chega-se à seguinte expressão, [23], para a fração sem recuo:

$$f = \exp\left(-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) \quad (59)$$

onde λ é o comprimento de onda do fóton emitido e $\langle x^2 \rangle$ é o deslocamento médio quadrático do núcleo, calculado na média temporal sobre a vida média do estado excitado τ . τ está ligado pela relação de incerteza de Heisenberg com a largura natural Γ da linha de emissão, centrada em torno da energia E_0 da transição, por

$$\tau \cdot \Gamma = \hbar \quad (60)$$

Praticamente em todos os casos as larguras de linha de emissão e de absorção observadas experimentalmente são maiores do que Γ .

O fator de Debye-Waller para emissão ou absorção de radiação a zero-fonon é conhecido de longa data, [24,25], determi-

nado essencialmente pelo momentum transferido e pela amplitude média de oscilação dos átomos da rede cristalina:

$$f = \exp \left\{ - \frac{2R}{3NkT} \int_0^{\infty} \frac{\rho(\omega)}{\hbar\omega/kT} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right) d\omega \right\} \quad (61)$$

onde $R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$ é a energia de recuo,

N é o número de átomos no cristal,

$\rho(\omega)$ é a função de distribuição de freqüência dos osciladores.

Usando-se o modelo de Debye para o cristal,

$$\rho(\omega) = 9N \left(\frac{\hbar}{k\theta_D} \right)^3 \omega^2 \quad \text{para} \quad \hbar\omega \leq k\theta_D$$

$$= 0 \quad \text{"} \quad \hbar\omega > k\theta_D$$

θ_D é a chamada temperatura de Debye, determinada pela freqüência limite ω_D da distribuição $\rho(\omega)$.

(61) toma então a forma

$$f = \exp \left\{ - \frac{3R}{2k\theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}, \quad (62)$$

onde se põs

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

Grande probabilidade sem recuo se obtém de acôrdo com a (62) para baixas temperaturas, para cristais com temperatura de Debye elevada e para transições com baixa energia E_0 . O limite de transição adequada neste sentido está em cêrca de 150-170 keV.

A integral da (62) foi tabelada por Zener [26]. Para $T \ll \theta_D$ se obtém para f um valor independente de temperatura

$$f = \exp \left(- \frac{3R}{2k\theta_D} \right), \quad T \ll \theta_D \quad (63)$$

Observa-se que no cálculo de f a distribuição de freqüência $\rho(\omega)$ dos osciladores foi multiplicada pela função pêso

$$F = \frac{1}{x} \left(\frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad \text{com} \quad x = \frac{\hbar \omega}{kT}$$

Os espectros de vibrações reais dos cristais não concordam com o espectro de Debye, nas frequências mais elevadas, $\omega > \frac{\omega_D}{2}$, de modo que a descrição da distribuição de fonons por um modelo de Debye conduz a uma temperatura θ_D dependente da temperatura. Apesar disto medidas do fator f mostraram que para $T \gg \frac{\theta_D}{2}$ e $T \ll \theta_D$ se pode esperar um valor fixo para θ_{ef} . Segundo Springer [27]:

$$\begin{aligned} T \gg \theta_D: \quad \theta_{ef} &= \hbar \sqrt{\frac{3}{\langle \omega^{-2} \rangle}} \\ T \ll \theta_D: \quad \theta_{ef} &= 3\hbar/2 \langle \omega^{-1} \rangle \end{aligned} \quad (64)$$

Nestas faixas se obtém, ao contrário de uma temperatura de Debye "termodinâmica", uma temperatura efetiva θ_{ef} , independente da temperatura.

A distribuição espectral dos quanta emitidos com uma energia média $E_0 = E_{exc} - E_{gr}$ obedece a uma Lorentziana

$$L_{em}(E) = \frac{\Gamma^2/4}{(E-E_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (65)$$

É evidente que quando $E = E_0 \pm \Gamma/2$, $L_{em}(E) = \frac{1}{2} L_{em}(E_0)$, o que diz que a largura natural Γ é a largura da "linha" de emissão a meia altura.

A absorção dos quanta no sistema absorvente segue a mesma lei (65), dando a probabilidade relativa de absorção $L_{abs}(E)$ de um fóton de energia E .

Com a movimentação da fonte com uma velocidade v relativa ao absorvente, os fótons que atingem o absorvente sofrem um desvio de energia por efeito Doppler dado por

$$\Delta E = E_0 \frac{v}{c} \quad (66)$$

Assim em (65) deve-se colocar $E_0(1 + \frac{v}{c})$ em vez de E_0 . Com velocidade crescente, a condição de ressonância fica destru-

ída por cada vez mais quanta, isto é, mais quanta atingem o detector. Pela medida da transmissão como função da velocidade relativa se obtém uma convolução do espectro de emissão com o de absorção, ou seja, a "linha Mössbauer", cuja largura é no caso ideal 2Γ . A seção de choque para absorção ressonante no sistema absorvente segue a mesma dependência de energia da (65), isto é,

$$\sigma(E) = \sigma_0 L_{abs}(E) = \sigma_0 \frac{\Gamma^2/4}{(E-E_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (67)$$

onde

$$\sigma_0 = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \frac{2I_{exc} + 1}{2I_g + 1} \cdot 2\pi \left(\frac{hc}{E_0} \right)^2 \quad (68)$$

é a seção de choque para ressonância exata, α é o coeficiente de conversão interna total da transição, I_{exc} e I_g , os spins dos estados excitados e fundamental.

Considerando então inicialmente uma fonte "fina" (sem auto-absorção), pode-se escrever para o número relativo de fótons absorvidos, [4],

$$p(\nu) = \int_0^{\infty} f \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{dE}{[E - E_0(1 + \frac{\nu}{c})]^2 + \Gamma^2/4} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{n f' \sigma_0 \Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}\right) \right\} \quad (69)$$

onde n = número de núcleos capazes de absorção ressonante por cm^2 .

A quantidade $p(\nu)$ pode ser determinada em princípio de maneira fácil experimentalmente, pois

$$p(\nu) = \frac{I(\infty) - I(\nu)}{I(\infty)} \quad (70)$$

O valor de máxima absorção definido acima, (57), foi calculado por Mössbauer e Wiedemann [28]:

$$p(0) = p = f \left[1 - \exp(-ta/2) \right] J_0(ita/2), \quad (71)$$

onde ta representa a espessura efetiva do absorvente definida

por

$$t_a = n f' \sigma_0 = n_a \cdot a \cdot d \cdot \sigma_0 \cdot f' \quad (72)$$

com n_a = número de núcleos do elemento Mössbauer no composto por grama, a sendo a abundância isotópica do núcleo ressonante, d a espessura do absorvente.

$J_0(i\lambda/2)$ é uma função de Bessel de ordem zero, com argumento imaginário.

Usando a (71) e determinando a dependência de p como função da espessura efetiva t_a , é possível achar f e f' .

Quando a fonte não for fina, isto é, quando é necessário levar em conta o efeito de auto-absorção na fonte, a expressão para $p(0)$ toma a forma

$$p(0) = \frac{f}{\pi K(t_s)} [K(t_s) + K(t_a) - K(t_s + t_a)] \quad (73)$$

onde

$$K(\lambda) = \lambda \exp\left(-\frac{\lambda}{2}\right) [J_0(i\lambda/2) + J_1(i\lambda/2)] \quad (74)$$

J_1 = função de Bessel de 1ª ordem de argumento imaginário, t_s = espessura efetiva da fonte. Este resultado é devido a Bykov et al., [29].

Normalmente as larguras das linhas de emissão e de absorção reais diferem por razões várias da largura natural: $\Gamma_{em} \gg \Gamma$, $\Gamma_{abs} \gg \Gamma$. Pode-se verificar que as considerações acima (com), permanecem válidas mesmo quando $\Gamma_{em}, \Gamma_{abs} \gg \Gamma$, somente deve-se usar para σ_0 o valor $\sigma_0 \frac{\Gamma}{\Gamma'}$, onde Γ' é a largura real, com o que se usará a espessura efetiva

$$t_a = n f' \sigma_0 \frac{\Gamma}{\Gamma'} \quad (75)$$

Com relação à largura da linha Mössbauer Γ_{exp} , Visscher, [30], mostrou que para $t_a \gg 10$, a curva de absorção é ain-

da uma lorentziana de largura Γ_{exp} , com um erro máximo de 2%.

Bykov, [29], mostrou que a relação

$$\Gamma_{exp} = \frac{t_a \exp(-\frac{t_a}{2}) [J_0(it_a/2) + J_1(it_a/2)]}{1 - \exp(-\frac{t_a}{2}) J_0(it_a/2)} \quad (76)$$

coincide de maneira quase completa, para $0 \leq t_a \leq 6$, com os resultados de Margulies e Ehrman, [31]. Para $6 \leq t_a \leq 10$ o desvio atinge 3% para $t_a = 10$.

As determinações de f e f' ainda são relativamente simples quando o espectro Mössbauer apresenta mais de uma linha, bem resolvidas ($2\Delta/\Gamma > 6$), devido a interações hiperfinas na fonte ou no absorvente. No caso, por exemplo, de espectro desdobrado no absorvente, deve-se no expoente da (69) efetuar um somatório sobre as diversas linhas, com peso relativo dado pela probabilidade de transição de cada uma (intensidade relativa).

Uma outra técnica para determinar f e f' consiste em utilizar a área sob a curva Mössbauer, que se obtém integrando a (67) para todas as velocidades [4],

$$S = \int p(v) dv = f \bar{n} t_a \exp(-\frac{t_a}{2}) [J_0(it_a/2) + J_1(it_a/2)], \quad (77)$$

que apresenta a vantagem de não depender da forma da linha de emissão, isto é, não depende da espessura do emissor (desde que a área seja expressa relativa ao número de núcleos emissores).

Parece por isto preferível em geral usar a dependência de S de t_a , em vez da de p de t_a , para calcular f e f' .

Cristais moleculares

Nestes cristais em geral a estrutura cristalina é diferente da cúbica, e a célula unitária contém muitos átomos de na-

tureza diferente.

A relação entre f e os parâmetros cristalinos pode se tornar muito mais complicada. É possível assumir, [32], que a vibração do núcleo emissor ou absorvente consiste da superposição de dois tipos de vibração, em faixas de frequência distinta: vibrações de alta frequência do átomo na molécula e de baixa frequência da molécula como um todo. O átomo é neste caso ligado ao cristal inteiro de duas maneiras: ligações fortes químicas na formação do complexo e ligações mais fracas inter-moleculares.

Pode-se neste caso escrever, [32], como 1ª aproximação,

$$f' = f'_M f'_C \quad (78)$$

onde f'_M é a probabilidade de que vibrações intra moleculares não sejam excitadas, e f'_C é a probabilidade de que vibrações inter moleculares não sejam excitadas. Para f'_M pode-se usar um modelo de Einstein e f'_C , um modelo de Debye.

3.4 A constante de acoplamento quadrupolar do Nitroprussiato de Sódio

O Nitroprussiato de Sódio (N.S.) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, objeto do presente trabalho, é um composto diamagnético (ausência de interação magnética hiperfina) que cristaliza no sistema ortorrômbico, space group $D_{2h} - P_{nmm}$. A célula unitária contém quatro moléculas em duas orientações distintas, e tem dimensões dadas por $a = 11,84 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $b = 6,17 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 15,43 \pm 0,08 \text{ \AA}$.

Êstes resultados foram obtidos por técnica de difração de raios X [33]. Trata-se de um típico cristal molecular, sendo que a molécula de N.S. é formada por um íon complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ ligado iônicamente aos anions Na^+ .

O íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ (N.P.) apresenta a estrutura de um oc

taedro distorcido, com simetria essencialmente do "point-group" C_{4v} . O átomo de ferro ocupa aproximadamente o centro do octaedro ficando quatro grupos CN dispostos equatorialmente, e o restante grupo CN colocado colinearmente com o Fe e o grupo NO. Fig. 15.

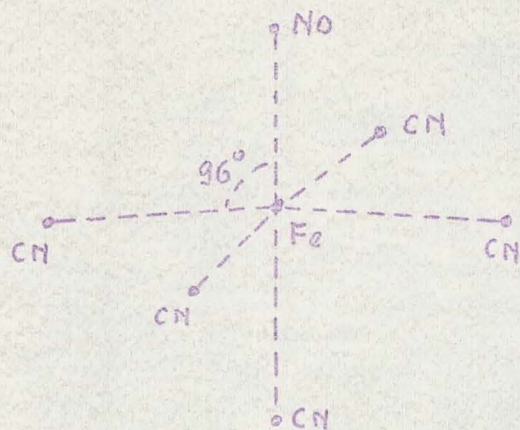


Figura 15

A distorção do octaedro resulta da forte ligação do íon ferroso Fe^{II} com o grupo NO, bem mais próximo do Fe que os grupos CN, todos eles a uma mesma distância do ferro - ($Fe-N = 1,63 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $Fe-C = 1,90 \pm 0,02 \text{ \AA}$). Pelo mesmo fato, o átomo de Fe é afastado da posição equatorial, em direção ao NO, formando-se um ângulo N-Fe-C de 96° .

A configuração eletrônica do íon ferroso no íon N.P. é de baixo spin (violação da regra de Hund) com os elétrons 3d ocupando todas as orbitais d_{ϵ} . No estado fundamental atômico a configuração é $(|xz\rangle; |yz\rangle)^4 (|xy\rangle)^2$, [34], com os elétrons do dubleto de energia mais baixa ($|xz\rangle, |yz\rangle$) fortemente delocalizados pela influência das orbitais 2p do ligando nitrosila (NO). Os elétrons $|xy\rangle$ são fracamente de-localizados na direção dos ligandos equatoriais, [35].

Admite-se que esta expansão assimétrica das orbitais d_{ϵ} constitua o fator principal no Q.S., observado no N.S. sólido a temperatura ambiente: $\Delta = 1,712 \pm 0,003 \text{ mm/s}$ (média de resultados recentes, [36,37,38]).

Segundo Danon, [35], é muito pequena a contribuição dos elétrons 4p, co-participantes da ligação covalente Fe-NO. Desta forma, segundo a tabela (1), o gradiente de campo elétrico no local do núcleo pode ser escrita

$$q = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d} n_{zy} - \frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d} (n_{xz} + n_{yz}) \quad (79)$$

onde n_{xy} , n_{xz} e n_{yz} indicam a população efetiva das respectivas orbitais.

Usando a (37), com $\eta = 0$,

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 q Q.$$

Com $Q = + 0,28$ barns se encontra

$$q = \frac{2\Delta}{e^2 Q} \cong 4,09 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$$

Danon estima $n_{xy} = 1,74$, baseado em dados de outros complexos do tipo MX_5NO e da ligação covalente com o ligando CN em $\text{Fe(III)} (\text{CN})_6^{3-}$, achando então

$$n_{zx} + n_{zy} = 2,98.$$

Com estes valores o gradiente de campo elétrico no local do Fe é positivo, o que determina no espectro Mössbauer as duas transições σ e π .

Tudo indica, pela simetria do íon N.P., que $n_{zx} \cong n_{zy}$, com o que $\eta \cong 0$, coincidindo o eixo z do PAS do EFG com a direção CN-Fe-NO. Grant et al. [38] dão $\eta = 0,01 \pm 0,01$, o que confirma a previsão acima.

É interessante observar que na avaliação do EFG, não foi considerada nem a influência direta nem a indireta (polarização das orbitais) dos íons Na^+ da molécula N.S.

A influência direta dos íons Na^+ , em sua posição no lattice, no valor do EFG foi descartada num cálculo realizado

realizado no decorrer d'êste trabalho.

Deve-se ainda mencionar que o desdobramento quadrupolar do N.S. varia extremamente pouco com a temperatura, o que torna a substância interessante como padrão para a espectroscopia Mössbauer, conforme foi aliás já proposto pelo National Bureau of Standards, [36]. Acrescente o fato de que a largura de linha dos dois picos de absorção é das menores encontradas entre os compostos de ferro $\Gamma_{\text{exp}} = 0,202 \text{ mm/s}$, [35].

4 - Medidas experimentais

4.1 Objetivos

Um dos objetivos do trabalho experimental, que ora se apresenta, consistia em examinar a possível influência de polarização das orbitais do íon ferroso pelos íons Na^+ , realizando para êste fim medidas de soluções congeladas do N.P. Em solução, com o provável afastamento dos íons de Na do complexo N.P., uma variação do Q.S. permitiria apreciar êste possível efeito.

Visava-se ainda, com medidas em função da temperatura, examinar também possíveis efeitos do rearranjo cristalino do gêlo em tórno de -90° a -100°C , observado por diferentes pesquisadores [39,40].

4.2 Sistemática e resultados experimentais

Foram realizadas duas séries de medidas. Na série A, além de medidas de contrôle à temperatura ambiente, tendo como absorvente N.P. sob forma de pó cristalino, foram estudadas soluções congeladas de N.S. à temperatura de -80°K (aproximadamente a de N_2 líquido). Foi estudada a dependência da concentração de N.S. em solução aquosa (o N.S. é fortemente solúvel em água), assim como da concentração iônica de Na (solução aquosa com NaCl). Foi medida também uma amostra de muito pequena concentração (fraca solubilidade) de N.S. em etanol.

Os espectros Mössbauer obtidos (tanto da série A como da B) foram ajustados por mínimos quadrados a curvas Lorentzianas com auxílio do computador IBM 1130 do Centro de Processamento de Dados da UFRGS, utilizando um programa em uso no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas da Guanabara, adaptados a nossas condições e conveniências.

Os resultados obtidos se encontram na tabela 2. Alguns espectros típicos estão apresentados nas figs. 17 a 20.

A calibração da escala de velocidade Doppler foi efetuada com o valor de $\Delta = 1,712$ mm/s.

Tomando por exemplo a distância entre picos do espectro I, 33,62 canais, (dado fornecido pelo computador) se obtém

$$\frac{1,712}{33,62} = 0,05092 \text{ mm/s/canal,}$$

definindo a escala de velocidades. Com êste fator de conversão foram calculados os dados da tabela 2. O deslocamento isomérico é referido à fonte em matriz de cromo.

A série B consistiu essencialmente de medidas em função da temperatura de soluções congeladas aquosas 0,1M de N.S., usando o multicanal P. Os resultados estão apresentados na tabela 3. Alguns espectros típicos estão apresentados nas figs. 21 a 28.

Calibração de velocidade da série B:

Foi tomada a média de duas medidas (21 e 26) de $\Delta : 62,50$ canais.

$$\frac{1,712}{62,50} = 0,02739 \text{ mm/s/canal.}$$

Deslocamento isomérico: igualmente referido à fonte em matriz de Cr.

Nº	Temp.	Γ_1	Γ_2	Δ	I.S.	Absorventes
		mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	
I	Amb.	0,281	0,287	1,712	0,151	N.P. sólido
II	80°K	0,257	0,284	1,721	0,085	" "
III	80°K	0,255	0,250	1,870	0,079	Sol 0,05 M em H ₂ O
IV	80°K	0,305	0,283	1,875	0,073	Sol 0,1 M
V	80°K	0,298	0,289	1,878	0,079	Sol 0,168 M
VI	80°K	0,332	0,327	1,874	0,074	Sol saturada
VII	80°K	0,227	0,244	1,890	0,078	Sol 0,1 M + NaCl 1,0M
VIII	80°K	0,190	0,215	1,891	0,084	Sol 0,1 M + NaCl 2,0M
IX	80°K	-	-	1,896	0,083	Sol Etanol

Tabela 2

Nº	Temp. °C	Γ_1 mm/s	Γ_2 mm/s	Δ mm/s	I.S. mm/s	Absorventes
1	-166°	0,308	0,323	1,866	0,120	Sol. aquosa O, 1M N.P.
2	-150°	0,302	0,295	1,876	0,128	Idem
3	-130°	0,310	0,349	1,880	0,128	Idem
4	-110°	0,328	0,320	1,850	0,142	Idem
5	- 90°	0,295	0,343	1,761	0,085	Idem
6	- 70°	0,333	0,341	1,726	0,115	Idem
7	- 50°	0,270	0,261	1,720	0,088	Idem
8	-110°	0,296	0,306	1,723	0,072	Idem
9	-130°	0,285	0,294	1,726	0,064	Idem
11	-100°	0,297	0,286	1,712	0,067	Idem
12	-160°	0,308	0,318	1,861	0,056	Idem
13	-110°	0,291	0,272	1,851	0,068	Idem
14	-166°	0,279	0,274	1,808	0,048	Idem, c/papel filtro
15	-172°	0,324	0,312	1,873	0,057	Idem
16	-130°	0,306	0,329	1,872	0,074	Idem
17	-110°	0,290	0,284	1,869	0,080	Idem
18	-100°	0,312	0,303	1,870	0,080	Idem
19	- 90°	0,307	0,275	1,845	0,089	Idem
20	+ 23°	0,342	0,314	1,858	0,129	N.P. desidratado
21	+ 23°	0,257	0,260	1,722	0,117	N.P. sól., Caps. Plexygl.
22	+ 50°	0,241	0,264	1,731	0,126	N.P. sól., Caps. Al
23	+ 70°	0,233	0,262	1,744	0,132	Idem
24	+ 90°	0,237	0,266	1,732	0,144	Idem
25	+110°	0,212	0,254	1,731	0,153	Idem
26	+ 23°	0,269	0,271	1,702	0,114	N.P. sól., Caps. Plexygl.
27	+ 23°	0,260	0,283	1,738	0,116	N.P. sól., Caps. Al
28	+ 23°	0,298	0,327	1,711	0,118	N.P. sól., Caps. Al, nova amostra
31	+ 90°	0,307	0,304	1,687	0,157	" " " "

Tabela 3

4.3 Discussão e interpretação dos resultados

4.3.1 Série A

Da tabela dois se depreende:

1. Foi constatado um pequeno acréscimo de Δ (0,5%), ao passar-se de temperatura ambiente (23°C) à de 80°K, o que confirma a afirmação anterior da muito fraca dependência da temperatura do Q.S. do N.S. sólido.

2. Em solução aquosa congelada de N.S. à temperatura de 80°K se observa um acréscimo apreciável da constante de acoplamento quadrupolar, da ordem de ~9% com relação ao N.S. sólido.

O acréscimo constatado se revelou praticamente independente da concentração de N.S., bem como da concentração iônica de Na, inclusive sendo o mesmo para a solução em etanol. Esta independência dos fatores acima apontados é muito importante como orientação para uma interpretação da variação observada, que resultou a seguinte:

- Admite-se que no Nitroprussiato de sólido os dois íons Na^+ polarizem os grupos CN, facilmente polarizáveis, dada sua localização no lattice. Conseqüentemente, também são afetadas as ligações Fe-CN, influenciando portanto na população das diversas orbitais d_{ϵ} . O aumento de q observado na solução congelada, implica numa variação relativa das populações orbitais equatoriais (n_{xy}) e axiais ($n_{xz} + n_{yz}$), conforme a fórmula (79). Um acréscimo de n_{xy} explicaria o fato. O mecanismo que daria origem a esta variação seria simplesmente o de que, na solução, o íon complexo fica circundado pelas moléculas do solvente, com o que a polarização dos ligandos CN é removida. O valor encontrado para o Q.S. na solução seria então o verdadeiro parâmetro do íon complexo N.S. Note-se ainda que na molécula do N.S. cristalino se acham presentes os dois dipolos das moléculas de água de cristalização,

que devem exercer uma influência semelhante sobre as orbitais dos elétrons 3d.

Voltar-se-á mais adiante a este assunto.

Cumprе ressaltar que, dadas as dificuldades próprias da análise do íon complexo N.P., [35,41], as conclusões podem ser quando muito de natureza qualitativa.

3. As variações de largura de linha observadas com a concentração são explicadas pelas diferentes espessuras efetivas do absorvente, já que em todas as amostras congeladas o volume de solução era sempre o mesmo, dado pelas dimensões da cápsula.

4. A variação do deslocamento isomérico (I.S.) do sólido para as soluções congeladas é explicado pelo deslocamento Doppler de 2ª ordem, dependente da temperatura, [4].

Os resultados da série A foram reprodutíveis, como se verificou com a repetição de algumas medidas.

4.3.2 Série B

No gráfico da figura 16 se apresentam valores do Q.S. em função da temperatura, extraídos da tabela 3.

As medidas a baixa temperatura até -130°C apresentam essencialmente o mesmo valor dentro do erro experimental. Entre -110° e -80°C , aproximadamente, observa-se um decréscimo acentuado do Q.S. que tende ao valor do N.S. cristalino, a -50°C . Um resfriamento posterior da mesma amostra revela que o processo não é reversível; pois se mantém aproximadamente o mesmo valor encontrado a -50°C .

O fenômeno é conhecido e foi investigado por diversos pesquisadores, [39,40]. É devido a uma transição de fase do gelo. Congelado bruscamente, o gelo cristaliza numa fase meta-es -

tável cúbica ficando os anions presos aleatoriamente a distâncias, em média consideravelmente maiores do que no cristal. Observa-se que o congelamento brusco é indispensável para o estudo de soluções congeladas, a fim de evitar precipitação do composto da solução. Por outro lado, esta observação de Nozik et al. corrobora a interpretação do aumento de Q.S. discutida acima.

A fase cúbica se transforma de maneira irreversível na fase hexagonal usual, a temperaturas mais elevadas. Durante esta transição de fase se desenvolve um acentuado processo de difusão de íons que, em muitos casos (sais iônicos), leva inclusive ao desaparecimento do efeito Mössbauer: $\langle x^2 \rangle \gg 0$ dos íons Fe. Isto não foi observado no caso do N.S., conforme é de esperar, dada a situação do íon Fe^{II} no interior do íon complexo N.P.. Entretanto, durante esta difusão devem os anions Na^+ vir a ocupar suas posições normais na estrutura da molécula, o que restabelece o valor encontrado no N.S. cristalino para o Q.S.. O subsequente abaixamento da temperatura não altera mais a situação. Medidas as temperaturas abaixo de N_2 líquido permitiriam verificar a existência ou não de um ciclo de histerese.

Foi ainda examinada uma amostra desidratada até 185°C o N.S., que mostrou um Q.S. da mesma ordem de grandeza das soluções congeladas. O afastamento dos dipolos da água de cristalização altera portanto também a população das orbitais d_{ϵ} , por exemplo, reduzindo a população ($n_{xz} + n_{yz}$). Conclui-se assim que também os dipolos de H_2O polarizam as orbitais 3d do íon Fe^{II} no complexo N.P.

Foram efetuadas também medidas do N.S. cristalino a temperaturas acima do ambiente. Os espectros apresentam uma deformação que ainda não pôde ser explicada, sendo que inclusive os resultados não foram reprodutíveis.

Um exame da tabela 3 mostra que as determinações do

deslocamento isomérico não são consistentes com as medidas da série A.

A causa desta anomalia foi pesquisada e encontrada numa característica própria do sistema de Drive utilizado. Os valores de I.S. encontrados não são assim aproveitáveis nesta série, não sendo porém afetadas as medidas do Q.S.

APÊNDICE

Análise do erro experimental

Calibrações de velocidade dos 2 sistemas, utilizando ferro natural (enriquecido em Fe^{57}) como absorvente [42], permitiram constatar que a linearidade do sistema era melhor do que 0,2%.

Para o presente trabalho a calibração de velocidade foi baseada na média de dados experimentais de outros autores, relativos ao desdobramento quadrupolar do Nitroprussiato de Sódio.

A estimativa do erro experimental das medidas efetuadas em nosso laboratório se fundamentou nas seguintes considerações:

a) Série A

Foram consideradas como estatisticamente equivalentes as medidas realizadas com diferentes concentrações de N.S. em solução congelada.

Foi assim obtido um erro de $\pm 0,005$ mm/s a admitir em cada medida de Δ .

b) Série B

Foram consideradas como estatisticamente equivalentes as medidas efetuadas a temperatura inferior a -120°C . Erro obtido: $\pm 0,010$ mm/s.

Medidas do desdobramento quadrupolar em função da temperatura

⊙ → Solução congelada

△ → Solução congelada em papel de filtro

• → Sólido

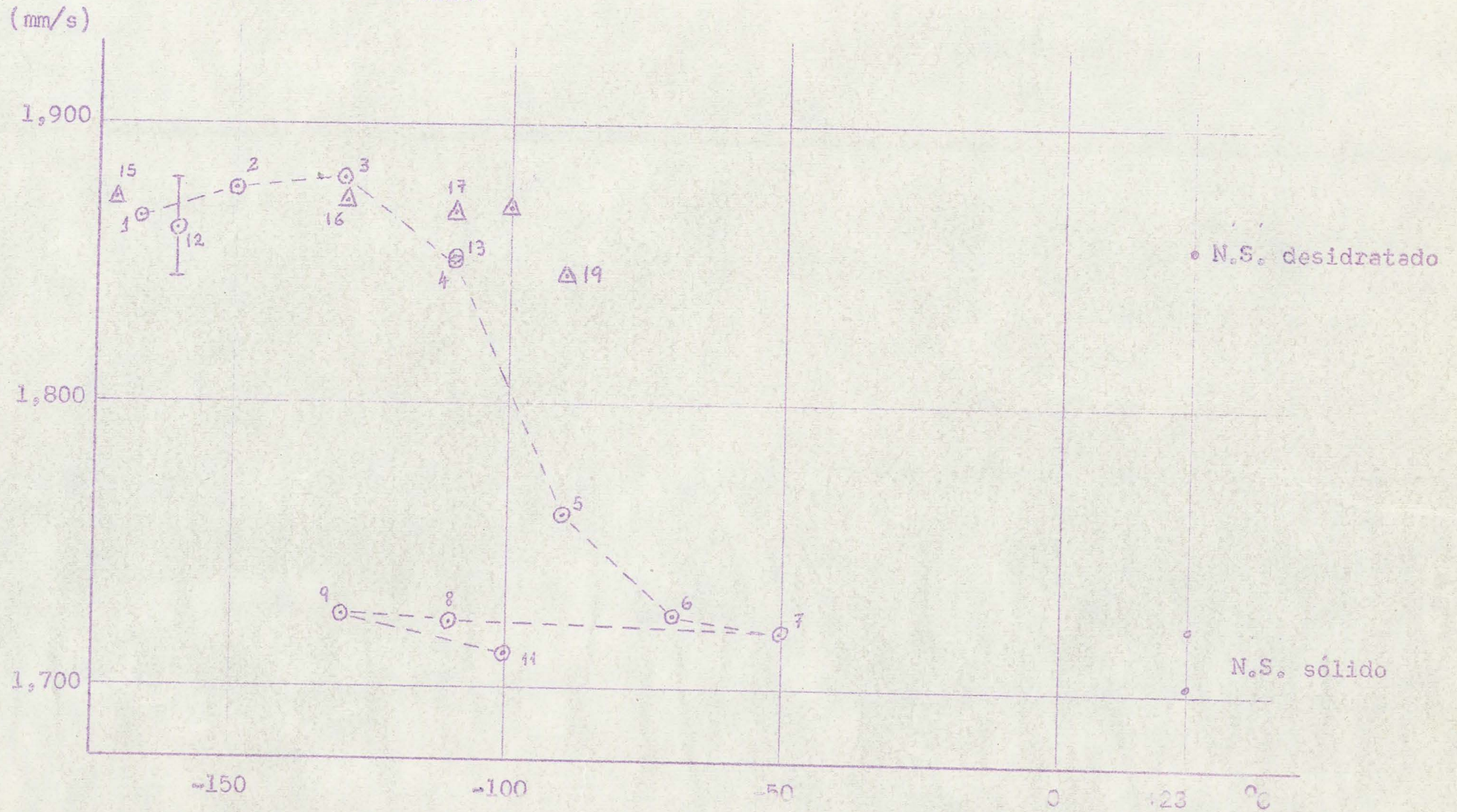


Figura 16

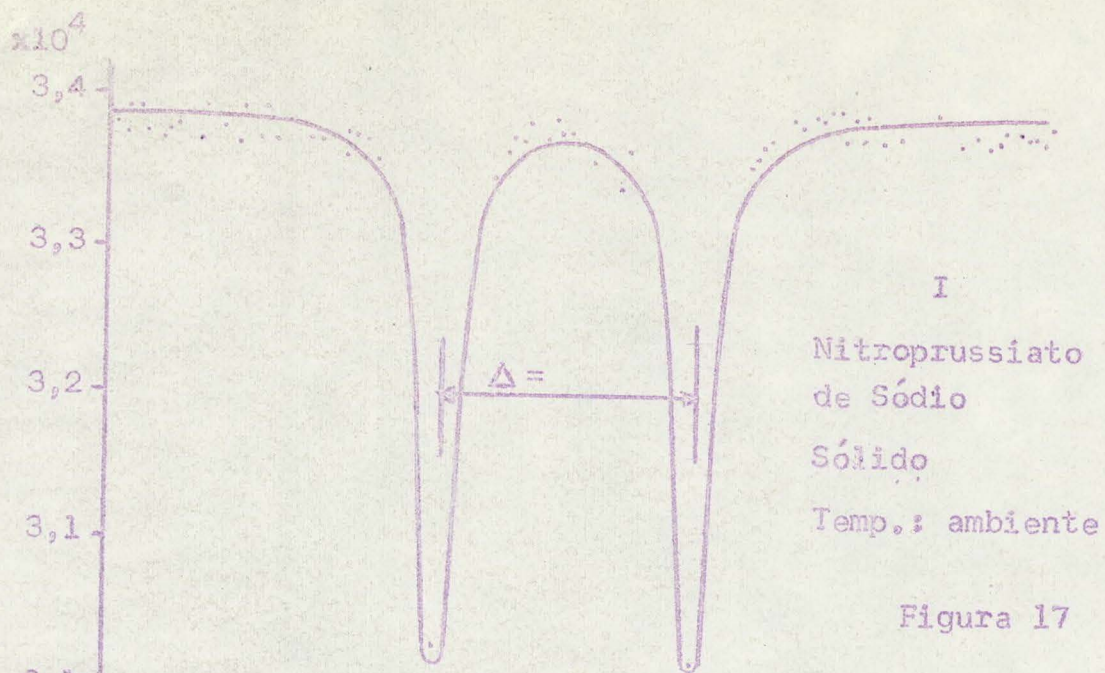


Figura 17

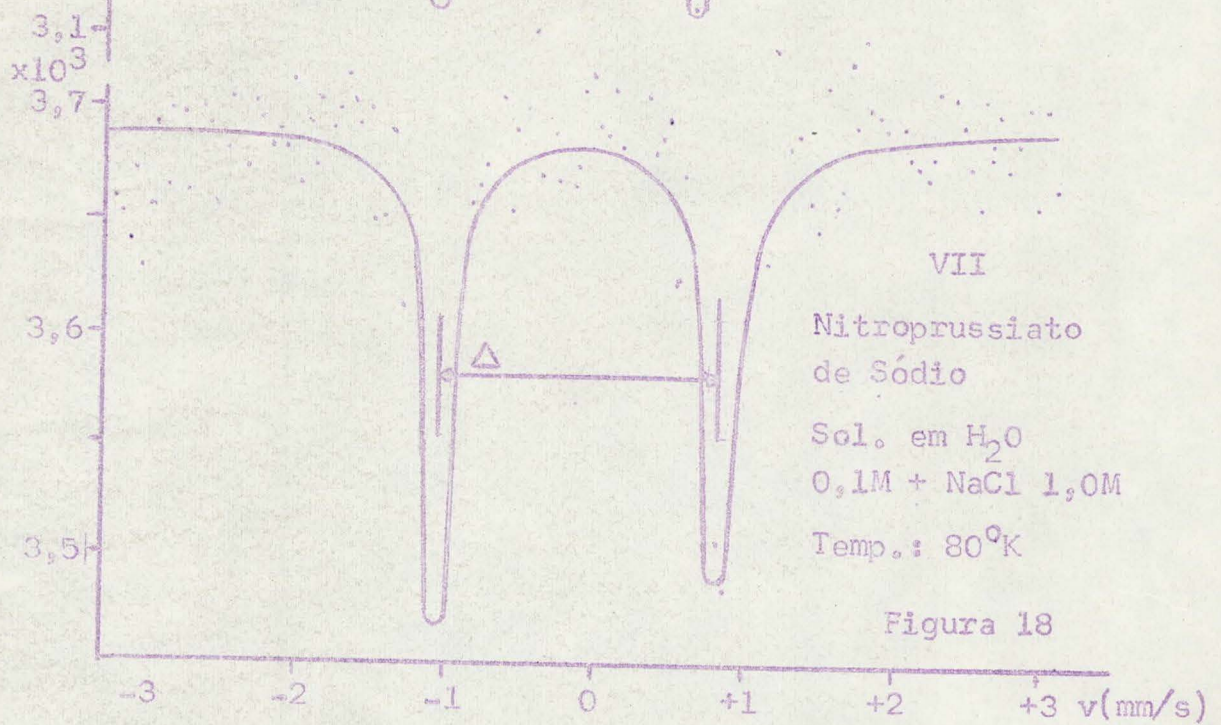
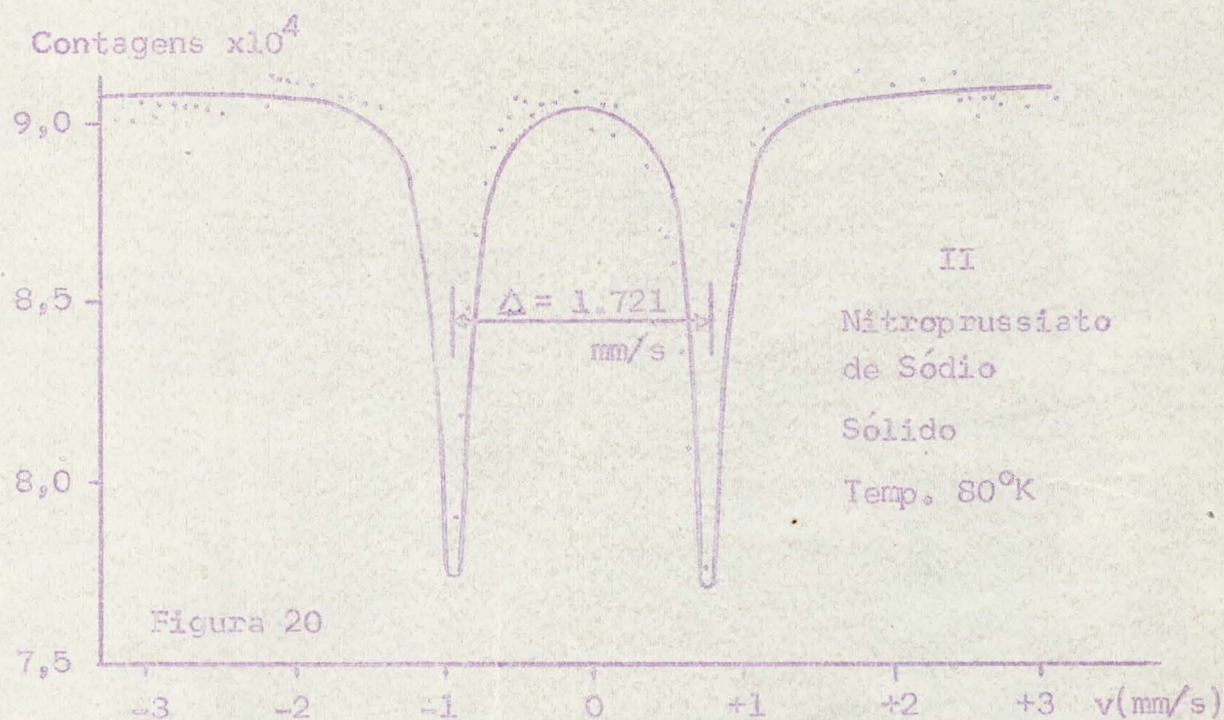
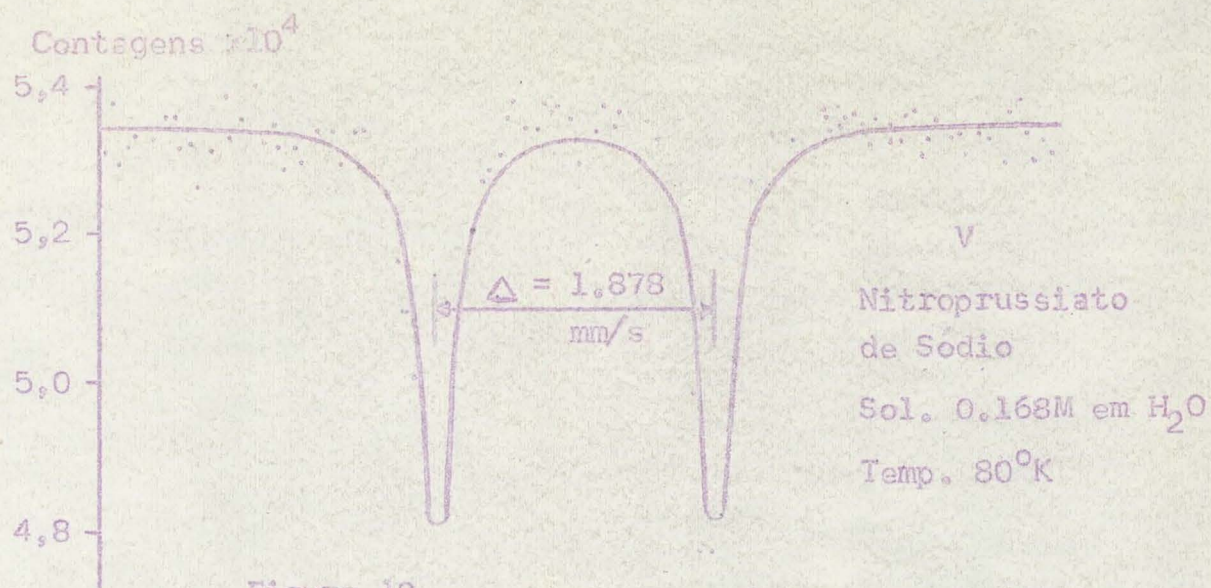
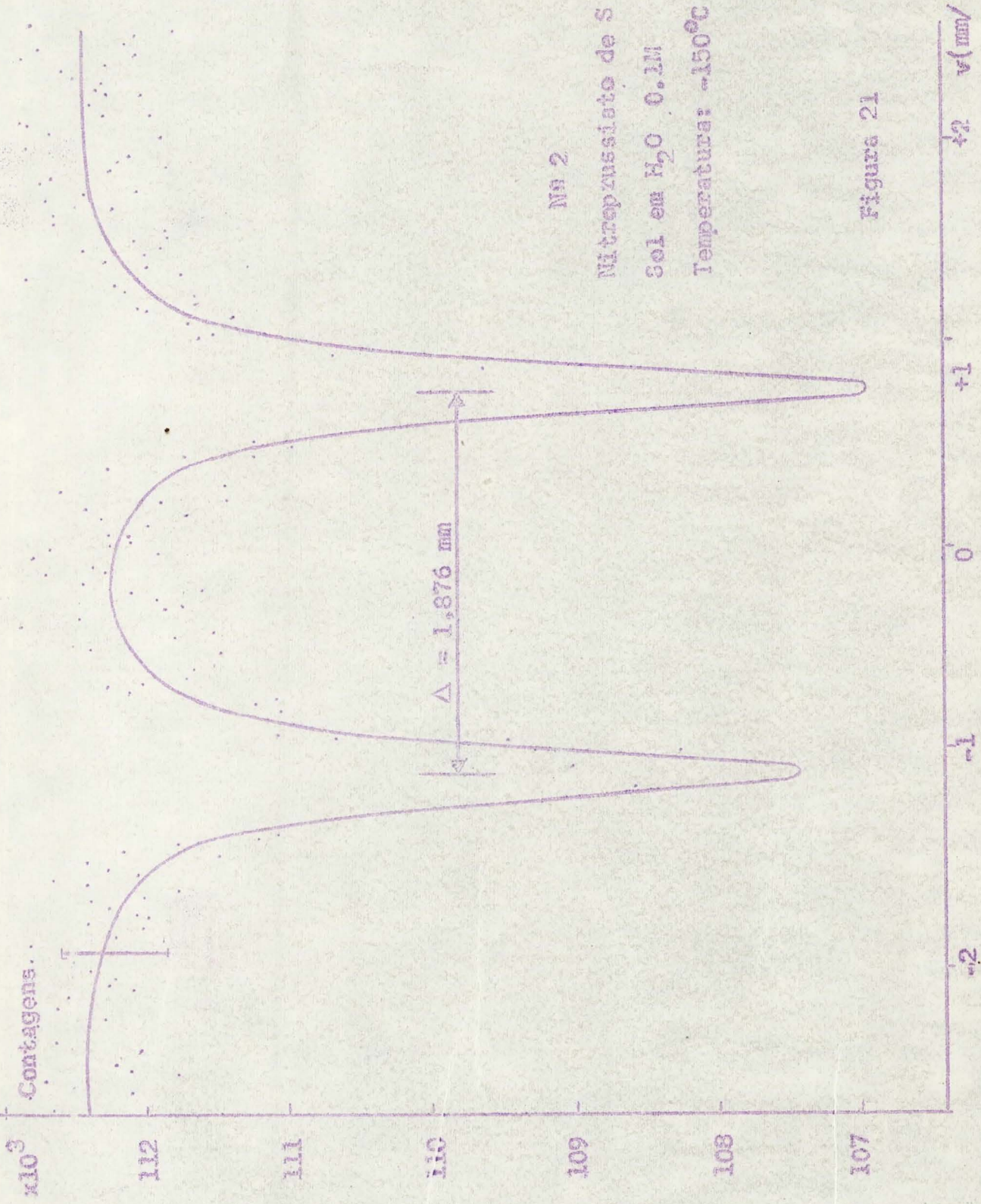


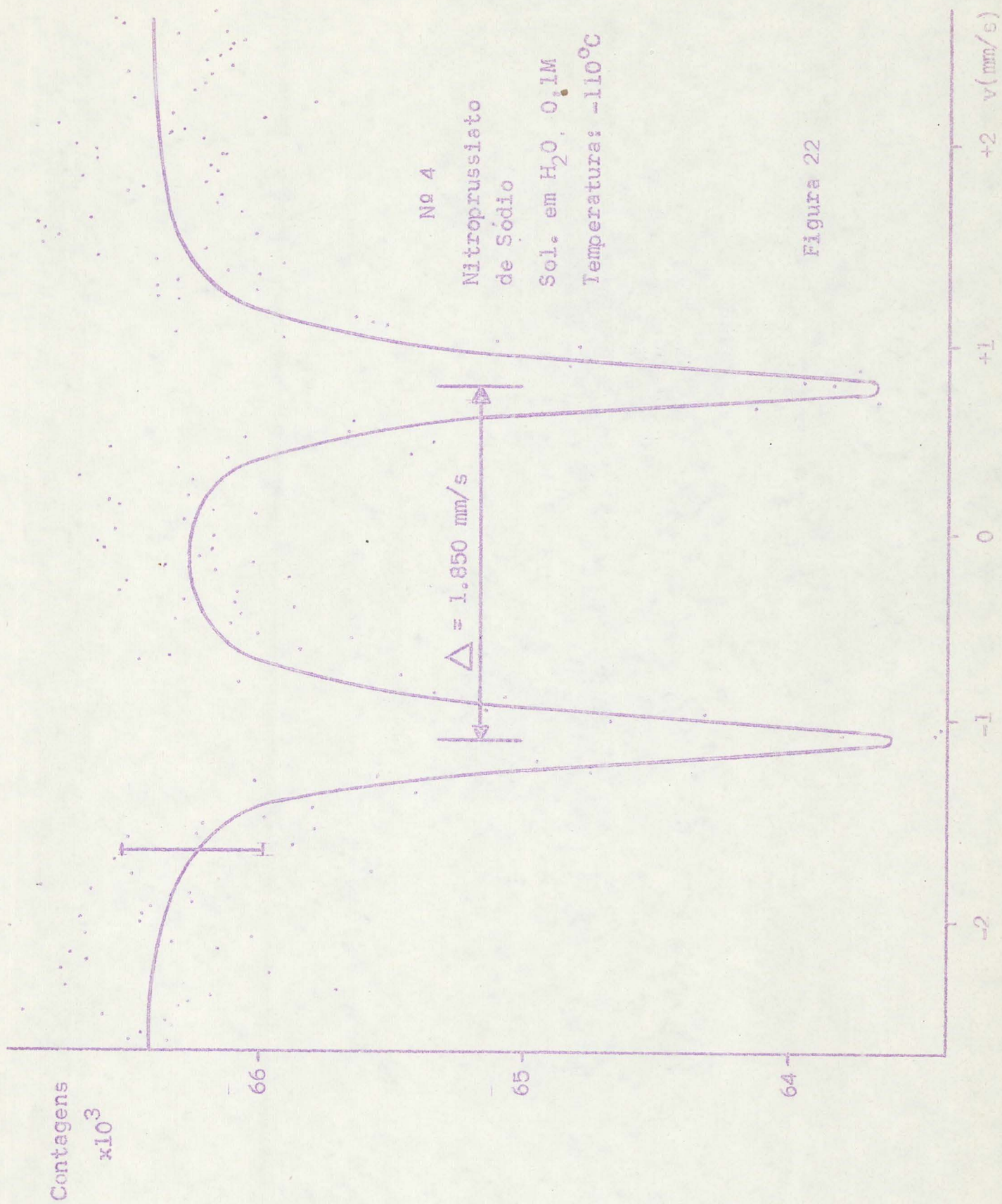
Figura 18





Nº 2
 Nitroprusiato de S
 Sol em H₂O 0.1M
 Temperatura: -150°C

Figura 21



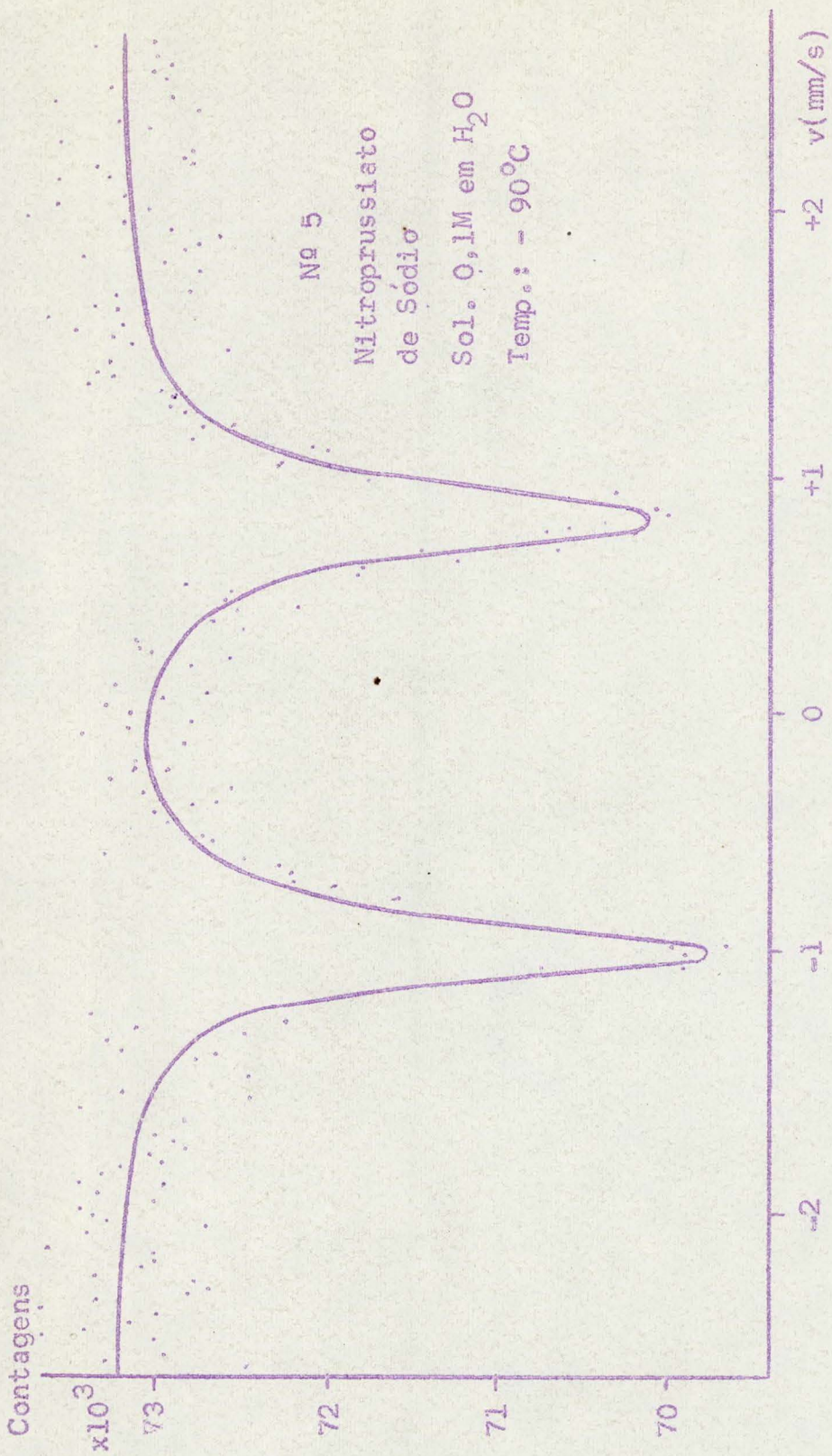
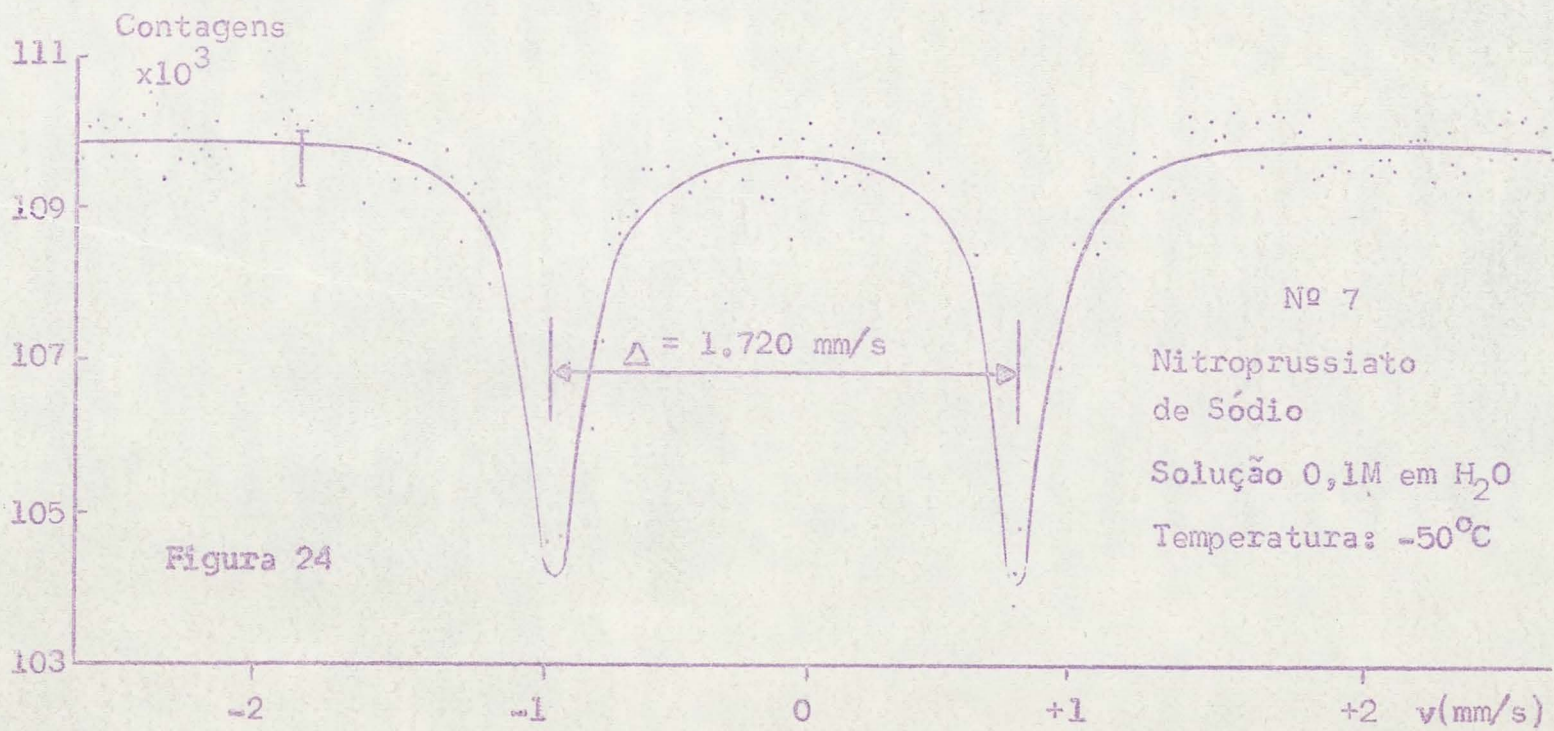
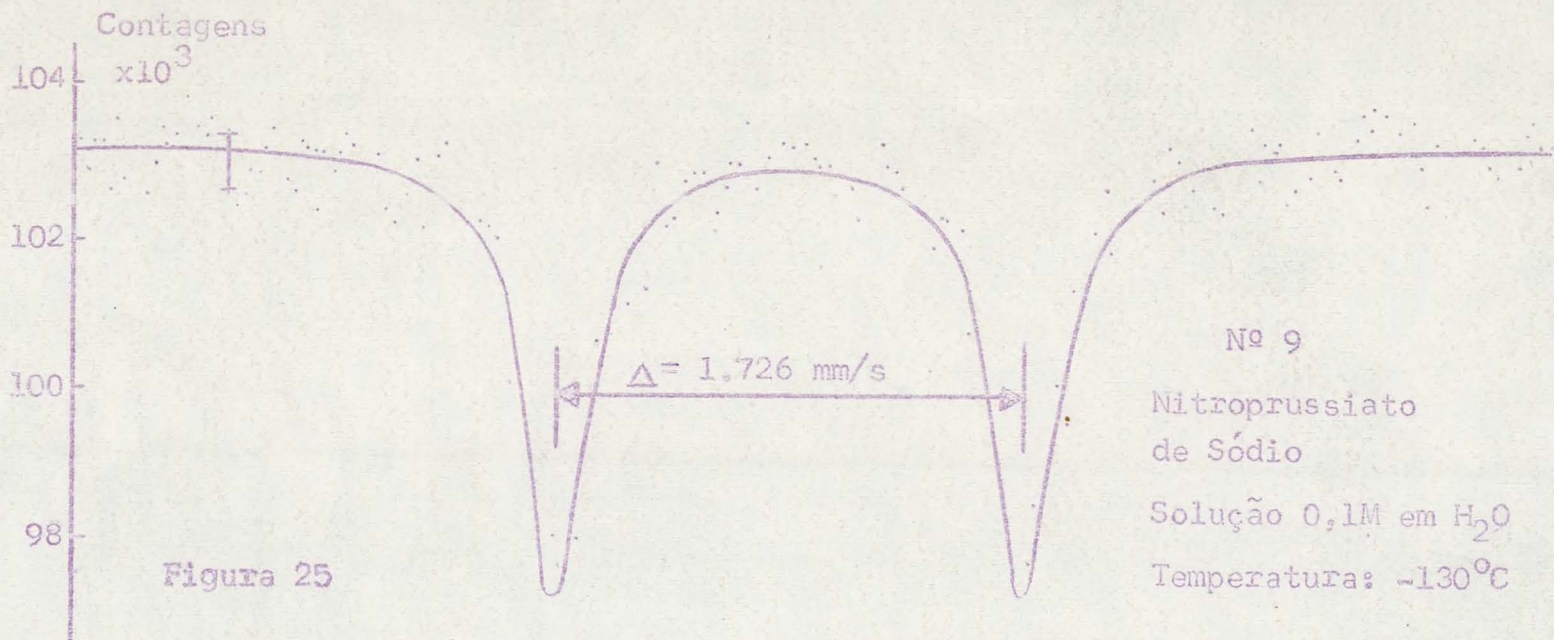


Figura 23



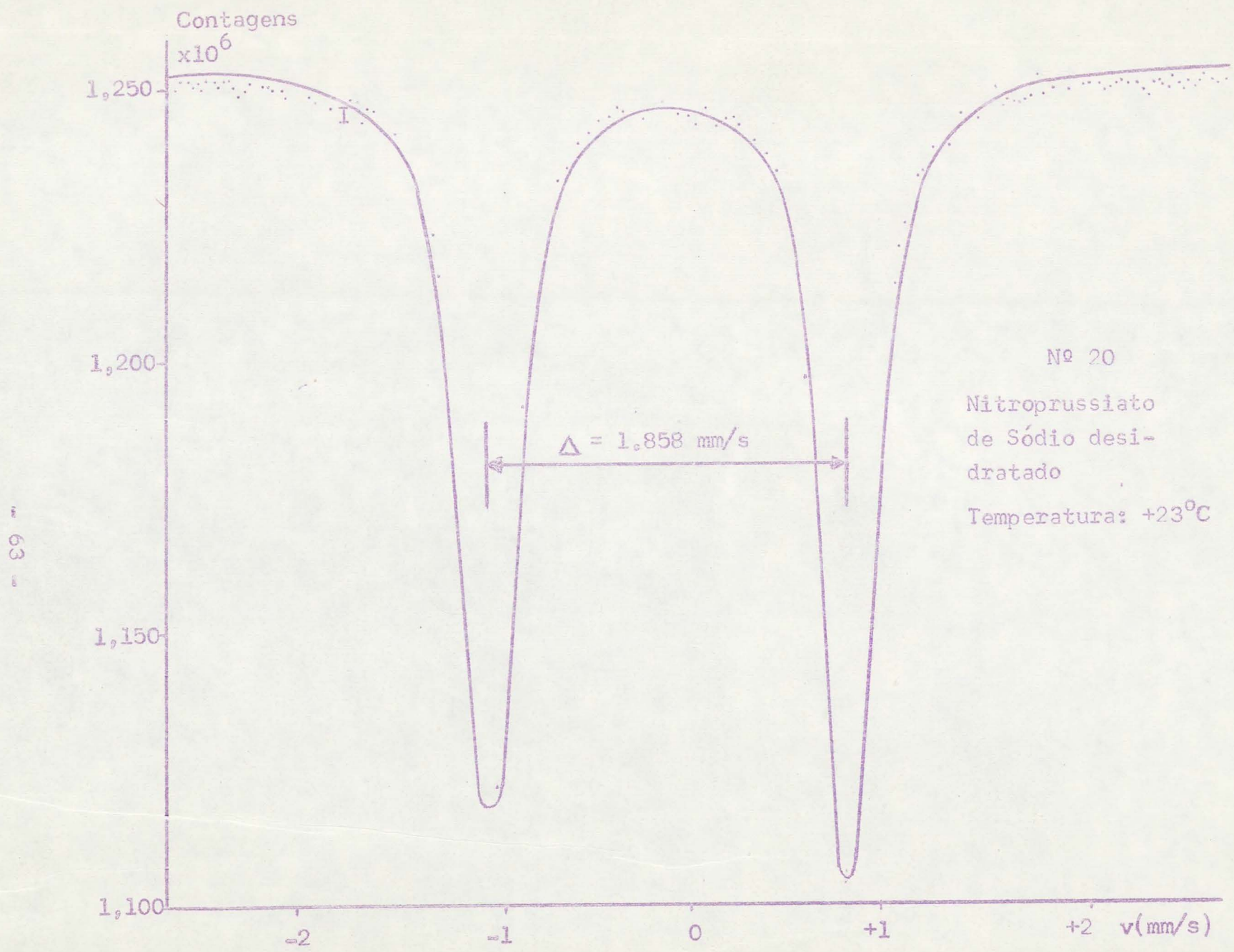


Figura 26

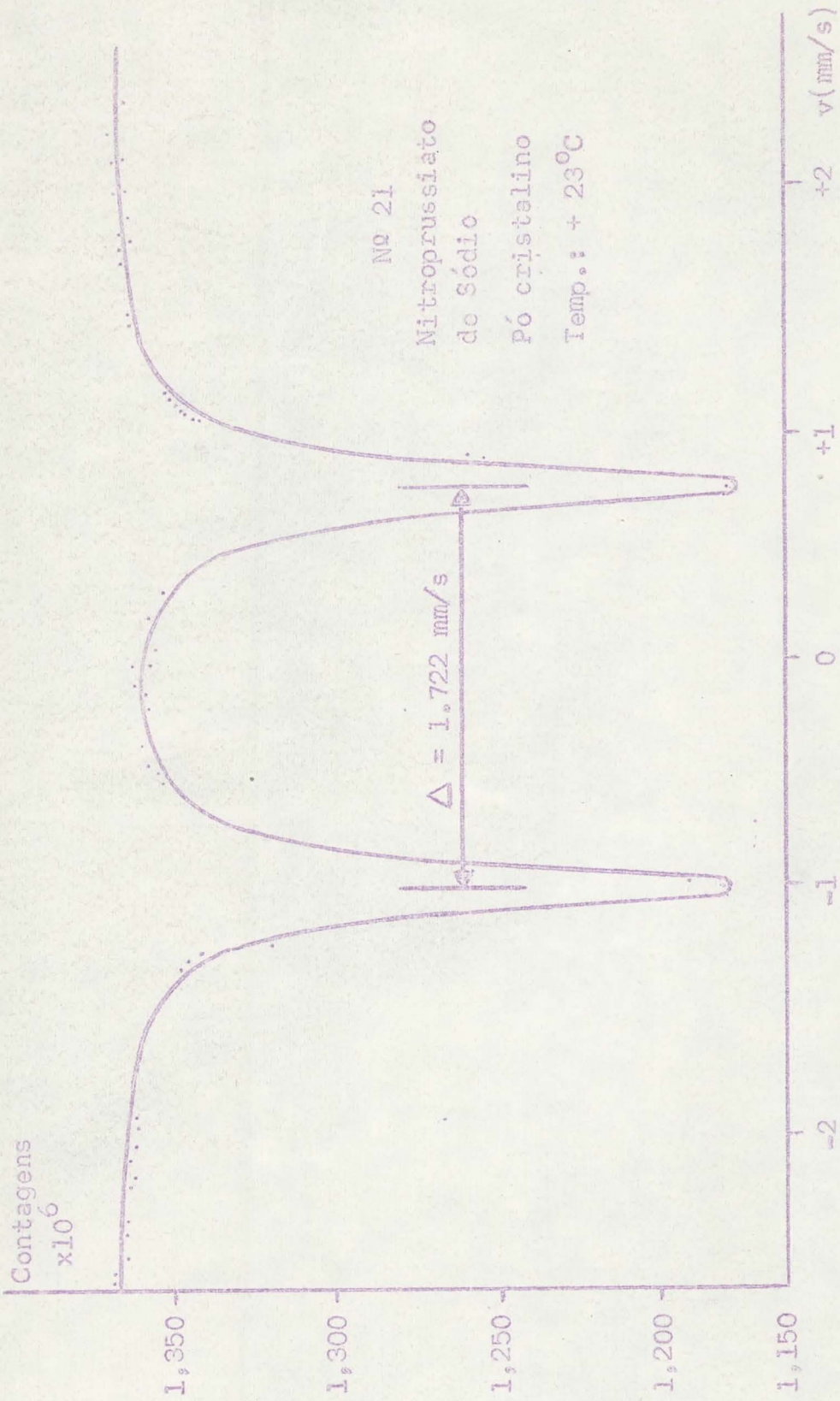
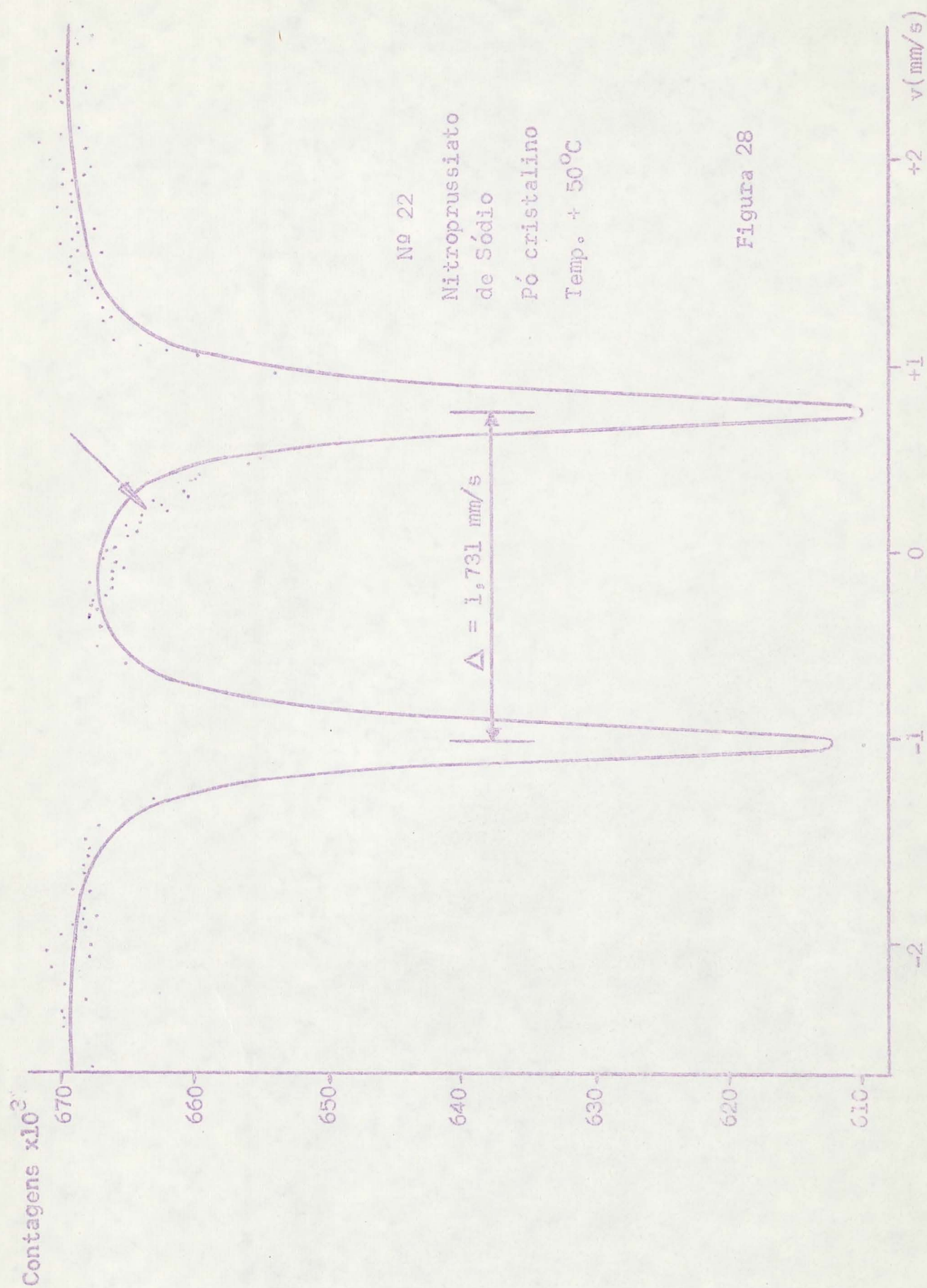


Figura 27



Bibliografia

1. Jackson, J.D., Classical Eledrodynamics.
2. Edmonds, A.R., Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press.
3. Alder, K. and Steffen, R.M., Ann.Rev.Nucl.Sci. 14, 403 (1964)
4. Goldanski, V.I. and Makarov, E.F., Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, Academic Press (1968).
5. Townes, C.H. and Shawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill (1963).
6. Lang, L.G., De Benedetti, S. and Ingalls, R., J.Phys.Soc.Japan, 17, Suppl. B-1131 (1962).
7. Ingalls, R., Phys.Rev. 133, A 787 (1964).
8. Hoy, G.R., and Barros, F.de S., Phys.Rev. 139, A929 (1965).
9. Sternheimer, R.M., Phys.Rev., 130, 1423 (1963).
10. Sharma, R.R., and Das, T.P., J.Chem.Phys., 41, 3581 (1964).
11. Artmann, J.O., Phys.Rev. 146, 541 (1966).
12. Foley, H.M. and Sterneheimer, R.M., Phys.Rev. 92, 1460 (1953).
13. Foley, H.M., Sternheimer, R.M. and Tycko, G., Phys.Rev. 93, 734 (1954).
14. Sternheimer, R.M., Phys.Rev., 96, 951 (1954).
15. Sternheimer, R.M. and Foley, H.M., Phys.Rev. 102, 731 (1956).
16. Sternheimer, R.M., Phys.Rev. 132, 1637 (1963).
17. Freeman, A.J. and Watson, R.E., Phys.Rev., 131, 2566 (1963).
18. Ballhausen, C.J., Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill (1964).
19. Rose, M.E., Elementary Theory of Angular Momentum, John Wiley and Sons, (1957).
20. Tinkham, M., Proc.Roy.Soc. (London) A236, 535 (1956).
21. Ohtsuka, H., Abe, Kanda, E., Sci.Rept.Tohoku Univ. 9A, 476 (1957).

22. De Benedetti, S., Barros, F. de S., Hoy, G.R., Ann. Rev. Nucl. Sci., 16, 31 (1966).
23. Wertheim, G.K., Mössbauer Effect, Principles and Applications, Academic Press (1964).
24. Debye, P., Ann. Physik 43, 49 (1914).
25. Weller, J., Ann. Physik 79, 261 (1926).
26. Zener, C., Phys. Rev., 49, 122 (1936).
27. Springer, T., Nukleonik, 3, 110 (1961).
28. Mössbauer, R.L. and Weidmann, W., Z. Physik, 159, 33 (1960).
29. Bykov, G.A., Khien, Fam Zni, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz., 43 909 (1962).
30. Visscher, W.M., The Evolution of the Transmission Integral Los Alamos Sci. Lab. 1959.
31. Margulies, S. and Ehrman, J.R., Nucl. Instr. and Methods, 12 131 (1961).
32. Gonser, U., J. Phys. Chem., 66, 564 (1962).
33. Manoharan, P.T. and Hamilton, W.C., Inorg. Chem., 2, 1043 (1963).
34. Manoharan, P.T. and Gray, H.B., J. Am. Chem. Soc., 87, 3340 (1965).
35. Danon, J. and Ianaraila, L., Chem. Phys., 47, 382 (1967).
36. National Bureau of Standards, Standard Reference Material 725 for Mössbauer Differential Chemical Shift for Iron-57.
37. Spijkerman, J.J., Ruegg, F.C., De Voe, J.R., in "Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics" IAEA, Vienna (1966), pg. 254.
38. Grant, R.W., Housley, R.M., Gonser, U., Phys. Rev. 178, 523 (1969)
39. Dézsi, L., Keszthelyi, L., Molnar, B. and Pócs, L., Phys. Letters 18, 28 (1965).
40. Nozik, A.J. and Kaplan, M., J. Chem. Phys., 47, 2960 (1967).
41. Bucksban, S., Goldstein, C., Sonnino, T., J. Che. Phys. 49, 5477

(1968).

42. Mössbauer Effect Data Index - 1958-1965, Interscience Publishers.