

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

FT 76.84. (R.F.)

EFEITOS DE RECOBRIMENTO E DE VOLUME
NAS INTERAÇÕES HIPERFINAS DO $^{57}\text{Fe}^{2+}$
EM COMPOSTOS FERROSOS QUASE IÔNICOS*

por

Moacir Indio da Costa Júnior

Dissertação realizada sob a orientação
do Dr. P.J.VICCARO e apresentada ao
Instituto de Física da UFRGS em preen-
chimento parcial dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em Ciências

* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições:
Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
(CNPq) e Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico (BNDE).

PÔRTO ALEGRE

1976



Para os meus sobrinhos

OSVALDO AUGUSTO
LUCIANA
e ARMANDO.



A G R A D E C I M E N T O S

Especialmente a James Viccaro pela proposição do problema, pelas valiosas discussões e pelas inúmeras sugestões recebidas, pelos ensinamentos e pelo constante acompanhamento de todas as fases do trabalho.

A João Batista M. da Cunha pela valiosa ajuda no preparo e na identificação dos carbonatos.

A Heinrich Höhn pela montagem do sistema de baixa temperatura e pelo auxílio prestado para o excelente funcionamento do criostato de hélio líquido.

A Harvey Rutt pelo ensino da técnica, pelo uso da câmara de alta pressão na síntese hidrotérmica dos carbonatos.

A Euclides Fraga pelo empenho na preparação do sulfato de ferro enriquecido bem como pelo fornecimento dos reagentes básicos.

A Otelio Machado pelas medidas de espectros de raios-X dos carbonatos.

A Adalberto Vasquez pelos programas de computador utilizados no ajuste dos espectros, pelo constante apoio e interesse demonstrados.

A John D. Rogers pela minha iniciação em pesquisa em Efeito Mössbauer e pelo interesse demonstrado no presente trabalho.

A Juergen Rochol e P. Prates pelo interface utilizado na conexão do espectrômetro com o multicanal.

A Sérgio Bordini, Philippe Navaux, Celso Müller, Renato Brito, Tiaraju Wagner, José Medero e Francisco Moser pelo excelente trabalho de apoio em eletrônica e computação.

A João Amaral pela execução do projeto de uma câmara de alta pressão usada na síntese dos carbonatos.

A Ivo Bello, Joel Bellanca e Nilo Martins pela execução mecânica de todos os projetos necessários à parte experimental do trabalho.

A Ana Nunes e Mara Campani pelo cuidadoso trabalho de datilografia executado e a Zuleika Berto pela classificação e arranjo das referências bibliográficas.

A Sérgio Teixeira pela execução de parte dos desenhos.

A Sheila Ferreira e Ivone Hildebrand pelo excelente apoio e incentivo recebidos na execução desta dissertação.

A Maria Helena P.F.V. Correa, Irineu Kunrath e aos demais colegas pelo constante incentivo e interesse no trabalho.

A todos os demais que, de um modo ou de outro, contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

Pôrto Alegre, julho de 1976.

Moacir Indio da Costa Júnior

RESUMO

Os efeitos de covalência na magnitude dos parâmetros hiperfinos do ^{57}Fe têm sido objeto de várias investigações. No caso do ferro divalente, parece haver uma correlação entre o deslocamento isomérico (δ), o desdobramento quadripolar (ΔE_Q) e o campo de contato de Fermi (H_C). Tem sido proposto que esta correlação pode ser explicada em termos de um modelo fenomenológico baseado na deslocalização dos orbitais $3d$ do Fe, a qual nenhuma aproximação de orbitais moleculares parece ser capaz de descrever. Em nosso trabalho, nos concentramos em vários compostos ferrosos quase iônicos, para os quais se espera que a transferência de carga seja negligenciável. Supomos um modelo de aglomerado no qual a função de onda de muitos centros é descrita, apenas, em termos de recobrimento. Mais ainda, espera-se também que nesses casos a contribuição $4s$ do Fe seja negligenciável também. Encontramos uma correlação definitiva entre o recobrimento total $3d$ de Fe com os orbitais dos ligantes e o δ , mas nenhuma correlação de tal tipo para o ΔE_Q . O primeiro resultado indica que a blindagem $3d-3s$ pode ser importante nestes casos, enquanto o segundo resultado nos leva a acreditar que o ΔE_Q não seja descrito completamente por tal modelo de aglomerado. Como ajuda no esclarecimento desses resultados realizamos medidas de efeito Mössbauer do ^{57}Fe , embebido nos carbonatos $(M_{1-x}\text{Fe}_x)\text{CO}_3$ com $M=\text{Ca}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}$; todos os quais são isoestruturais. Uma análise dos dados mostra que, neste caso (como também naquele do Fe embebido nos fluoretos), as tendências observadas podem ser correlacionadas a um efeito de volume devido a diferentes tamanhos de sítio para o

Íon Fe^{2+} . Mostramos, no caso dos fluoretos, que os efeitos são idênticos aos efeitos induzidos por pressão se levarmos em conta distorções locais.

ABSTRACT

The effects of ion covalency on the magnitude of ^{57}Fe hyperfine parameters has been the subject of various investigations. In the case of divalent Fe, there seems to be a correlation between isomer shift (δ), quadrupole splitting (ΔE_Q) and Fermi contact field (H_C). It has been proposed that this correlation can be explained in terms of a phenomenological model based on the delocalization of the Fe 3d orbitals, which no current molecular orbital approach seems capable to describe. In our work we have concentrated on several nearly ionic ferrous compounds for which one expects charge transfer to be negligible. We have assumed a cluster model in which the multicentered wave function is described in terms of overlap only. Furthermore, one expects also in these cases that the Fe 4s contribution is negligible. We have found a definite correlation between the total Fe 3d overlap with the ligand orbitals and δ but no such correlation for ΔE_Q . The former result indicates that 3d-3s shielding may be important in these cases while the latter result leads us to believe that ΔE_Q may not be completely described by a cluster model. To help clarify these results, we have made ^{57}Fe Mössbauer effect measurements in Fe substituted carbonates $(\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{CO}_3$ with $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}$; all of which are isostructural. An analysis of the data show that in this case (and that of the Fe substituted fluorides) the trends observed can be correlated to a volume effect due to the different site sizes for the Fe^{2+} ion. We have shown that in the case of the fluorides, the effects are identical with pressure induced effects if local distortions are taken into account.

Í N D I C E

	Pág.
A - INTRODUÇÃO	1
B - MÉTODOS EXPERIMENTAIS	7
Fonte e Esquema de Desintegração Radioativa	7
Instrumentação	8
Sistema de Baixa Temperatura	10
Soluções Sólidas dos Carbonatos	11
Síntese Hidrotérmica	11
Estrutura Cristalina	15
Preparação de Amostras	18
Calibração e Tratamento de Dados	20
C - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM COMPOSTOS FERROSOS	22
Configuração de Íon Livre e Modelo Iônico Puntiforme do Sólido	22
Interações Hiperfinas	25
Modelo de Aglomerado Molecular para o Sólido	33
Efeitos de Covalência nas Interações Hiperfinas	38
D - MODELO DE AGLOMERADO COM DISTORÇÃO POR RECOBRIMENTO	48
"Orbitais Congelados" no Método de MO-LCAO	48
Modelo de Aglomerado com Distorção por Recobrimento para o Fe ²⁺	49
Integrais de Recobrimento para dois Centros	55
Distorção por Recobrimento e Desdobramento Quadripolar do Fe ²⁺	60
Deslocamento Isomérico e Recobrimento	78

	Pág.
E - RNG DO $^{57}\text{Fe}^{2+}$ NA SÉRIE $(\text{M} \cdot 99\text{Fe} \cdot 01)\text{CO}_3$	89
Medidas à Temperatura Ambiente	90
Medidas à Baixa Temperatura	90
Discussão dos Resultados	104
F - DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES	119
APÊNDICE A	126
APÊNDICE B	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

A. INTRODUÇÃO

Ressonância nuclear gama sem recuo (RNG), ou Efeito Mössbauer, é o fenômeno da emissão ou da absorção de raio gama, por um núcleo atômico ligado a um sólido, sem perda de energia devida ao recuo nuclear e sem alargamento térmico de linha.

A aplicação técnica da RNG, através da Espectroscopia Mössbauer, permite a observação direta dos termos monopolar elétrico, dipolar magnético e quadripolar elétrico da expansão multipolar da energia de interação hiperfina entre o núcleo atômico e as cargas eletrônicas circunvizinhas. Essas interações hiperfinas, conhecidas como deslocamento isomérico, interação dipolar magnética e acoplamento quadripolar, são expressas como o produto de uma quantidade nuclear por uma quantidade eletrônica ou fator eletrônico. Sendo bem conhecidas as propriedades nucleares envolvidas nas interações, pode-se obter informação sobre os fatores eletrônicos representados pela densidade de carga eletrônica, pelo campo magnético hiperfino e pelo gradiente de campo elétrico no sítio nuclear.

O presente trabalho tem como um dos objetivos o estudo das interações hiperfinas monopolar e quadripolar elétricas do ⁵⁷Fe em compostos ferrosos quase iônicos. Nesses compostos, os fatores eletrônicos nessas interações são separados, usualmente, em duas contribuições: uma associada aos elétrons atômicos do núcleo em questão; a outra associada às cargas mais distantes, tais como aquelas atribuídas aos íons nos demais sítios da rede cristalina do sólido.

As contribuições associadas aos elétrons atômicos

do íon ferroso são dominantes frente àquelas associadas aos demais íons. No chamado modelo de aglomerado ("cluster model"), as contribuições dos demais íons se restringem aos íons vizinhos mais próximos do íon ferroso na rede cristalina. Os demais íons podem ser ou ignorados, ou então tratados por uma aproximação simples. Por exemplo, a contribuição ao gradiente de campo elétrico associado à rede, pode ser calculada através de um modelo de cargas puntiformes. Neste trabalho, essa contribuição é ignorada por ser pequena frente àquela associada ao próprio íon ferroso.

No caso da densidade de carga eletrônica no núcleo, a contribuição dos elétrons atômicos é dada pelos elétrons s . A contribuição do aglomerado está associada aos efeitos de covalência (deslocalização ou transferência de carga) e aos efeitos de distorção por recobrimento dos orbitais atômicos do íon ferroso pelos orbitais dos demais íons do aglomerado, efeitos esses que podem afetar direta e indiretamente a densidade de carga eletrônica no núcleo.

Quanto ao gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo do íon ferroso, a contribuição maior é atribuída à distribuição de carga eletrônica $3d$ que é perturbada pelo campo elétrico cristalino, pela covalência e pelos efeitos de distorção por recobrimento associados aos íons do aglomerado.

Para os compostos ferrosos quase iônicos, estudados neste trabalho, é de se esperar que os efeitos de transferência de carga, ou de covalência, sejam negligenciáveis. Desse modo, teremos de considerar apenas os efeitos de distorção por recobrimento na função de onda do íon ferroso. Para isso, fare

mos uso de funções de onda para íons livres, esperando que os resultados sejam mais ou menos satisfatórios dependendo dos compostos serem mais ou menos iônicos.

Outro objetivo do presente trabalho, é a determinação das interações hiperfinas do ^{57}Fe colocado como impureza substitucional na série dos carbonatos do tipo calcita (CaCO_3) e isoestruturais ao FeCO_3 (siderita).

A escolha de tal série se prende ao fato de que sendo igual a simetria local (trigonal), o efeito de geometria será o mesmo e poderemos observar a influência da variação da distância interiônica nas interações hiperfinas da impureza de ferro (efeitos de volume), através da RNG do ^{57}Fe . Além disso, os resultados poderão ser comparados com os dados obtidos, também por NGR, para o ^{57}Fe colocado como impureza substitucional na série dos fluoretos do tipo rutila (TiO_2), isoestruturais ao FeF_2 , e com os dados de pressão obtidos para o FeF_2 , conforme trabalhos publicados na literatura.

A exposição que se segue foi dividida em cinco capítulos (B, C, D, E, F) e dois apêndices (A, B).

No Capítulo B, descrevemos o esquema de desintegração nuclear do ^{57}Fe que se origina do ^{57}Co por captura de elétrons, a técnica e instrumentação utilizadas para se observar a RNG do ^{57}Fe , o sistema de baixa temperatura, o método de obtenção dos carbonatos dopados com ferro, a estrutura cristalina dos mesmos, a preparação de amostras, a calibração e tratamento de dados.

No Capítulo C, descrevemos de maneira resumida a configuração eletrônica do íon ferroso livre e o modelo iônico

puntiforme do sólido onde esse íon se encontra embebido. Abordamos, também de maneira resumida, aspectos das interações hiperfinas do ^{57}Fe , fazemos uma descrição rápida de um modelo de aglomerado molecular para o sólido, utilizando um esquema de orbitais moleculares e tratamos dos efeitos de covalência nas interações hiperfinas em compostos ferrosos.

No Capítulo D, fazemos a descrição de um modelo de aglomerado molecular, para o íon ferroso em um sólido iônico, através do método de orbitais moleculares formados por combinações lineares de orbitais atômicos.

Usamos funções de onda para íons livres na descrição de efeitos de distorção nos orbitais do íon ferroso, causados pelos seus recobrimentos com os orbitais dos íons do aglomerado.

Através do uso dos orbitais moleculares, investigamos os efeitos da distorção por recobrimento na densidade de carga eletrônica ρ , no núcleo de ferro e no gradiente de campo elétrico, procurando uma possível correlação entre o recobrimento e os observáveis Mössbauer representados pelo deslocamento isomérico e pelo desdobramento quadripolar. Os resultados teóricos, obtidos pela aplicação do modelo a alguns compostos ferrosos puros e quase iônicos, mostram que não há correlação entre o recobrimento e o desdobramento quadripolar observado nesses compostos. Obtêm-se, porém, uma correlação entre o recobrimento da camada $3d$ e o deslocamento isomérico, e as possíveis implicações resultantes dessa correlação são discutidas.

No Capítulo E, é feita a análise e a discussão dos resultados obtidos pela RNG do ^{57}Fe diluído nos carbonatos do

tipo calcita. Os resultados obtidos para o deslocamento isomérico e para o desdobramento quadripolar do Fe^{2+} nessa série, são comparados com aqueles obtidos para o Fe^{2+} diluído na série dos fluoretos do tipo rutila (TiO_2) e isoestruturais ao FeF_2 . A comparação dos resultados dessa série isoestrutural com os resultados obtidos para o FeF_2 sob pressão, evidenciam um mecanismo de distorção local associado ao volume da impureza de ferro colocada substitucionalmente nas redes dos fluoretos.

No Capítulo F, fazemos uma discussão dos resultados obtidos da aplicação do modelo de aglomerado para o Fe^{2+} , tanto nos compostos puros como nas séries onde o íon ferroso se encontra diluído. Mostramos que há uma consistência na correlação entre o recobrimento da camada $3d$ e o deslocamento isomérico, o que nos permite fazer uma estimativa do valor do deslocamento isomérico para o íon ferroso livre.

As conclusões do trabalho são apresentadas e são apontadas as perspectivas para futuras investigações, tendo como objetivo a determinação experimental de uma sistemática de efeitos de transferência de carga e de volume nas interações hiperfinas do ^{57}Fe na série dos carbonatos.

No Apêndice A, apresentamos as funções de onda para íons livres utilizadas nos cálculos de integrais de recobrimento e no Apêndice B, descrevemos um método de se obter essas integrais.

As figuras são apresentadas ao longo do texto, conforme o capítulo a que elas se referem. As referências bibliográficas são citadas pelo(s) sobrenome(s) do(s) autor(es), se-

guido pelo ano de publicação, estando agrupadas por ordem alfabética no fim do trabalho.

B. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

FONTE E ESQUEMA DE DESINTEGRAÇÃO RADIOATIVA

Nas nossas medidas utilizamos uma fonte de ^{57}Co incorporado a uma matriz de cobre com espessura de $12\ \mu\text{m}$, comprada da firma NEW ENGLAND NUCLEAR (USA), e com uma atividade inicial de 27 mCi.

O isótopo 57 do cobalto é utilizado universalmente como fonte porque a sua meia-vida é suficientemente longa (270 dias) e porque a sua desintegração gama é eficiente em popular o primeiro estado excitado nuclear (nível Mössbauer de 14,4 keV) do ferro 57.

A figura B.1 mostra o esquema parcial da desintegração do ^{57}Co . Esta se dá através das seguintes etapas:

a) o estado excitado com energia de 136,4 keV é populado por captura de elétron (eficiência 99,84%);

b) 11% das desexcitações desse estado resultam em raios gamas de 136,4 keV e 85%, em raios gama de 122,1 keV, que populam o primeiro estado nuclear excitado.

Devido à alta taxa de conversão interna da transição de 14,4 keV, apenas 10% das desexcitações nucleares, via primeiro estado excitado, resultam em raios gamas.

A transição gama de 14,4 keV ocorre entre o estado nuclear com $I = 3/2$ e o estado nuclear fundamental com $I = 1/2$, sem mudança de paridade, sendo do tipo M1 preferencialmente. O tempo de vida desse nível é de 97,7 ns, resultando em uma largura de linha mínima de 0,19 mm/s para a ressonância Mössbauer (GREENWOOD e GIBB 1971).

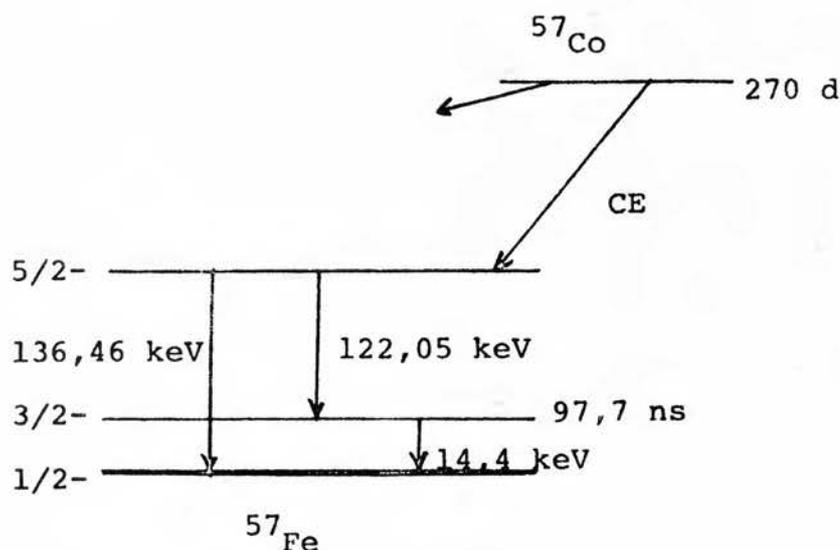


FIGURA B.1 - Esquema parcial de desintegração do $^{57}_{27}\text{Co}$

INSTRUMENTAÇÃO

A técnica utilizada faz uso de um espectrômetro Mössbauer, de aceleração constante, acoplado a um analisador multicanal que opera no modo multi-escalar ida-vinda.

A figura B.2 mostra o esquema simplificado, e em bloco, do arranjo experimental.

O espectrômetro consiste, basicamente, de um sistema de detecção das radiações gamas e de um transdutor eletromecânico para movimentar a fonte radioativa. O sistema de detecção compõe-se de: um detetor de cintilação (DC) formado por um cristal de NaI(Tl) de 0,1 mm de espessura acoplado opticamente a uma fotomultiplicadora (EMI-6097); um pré-amplificador ORTEC 113 (PA); um amplificador linear ORTEC 25 (AMP) e um discrimi-

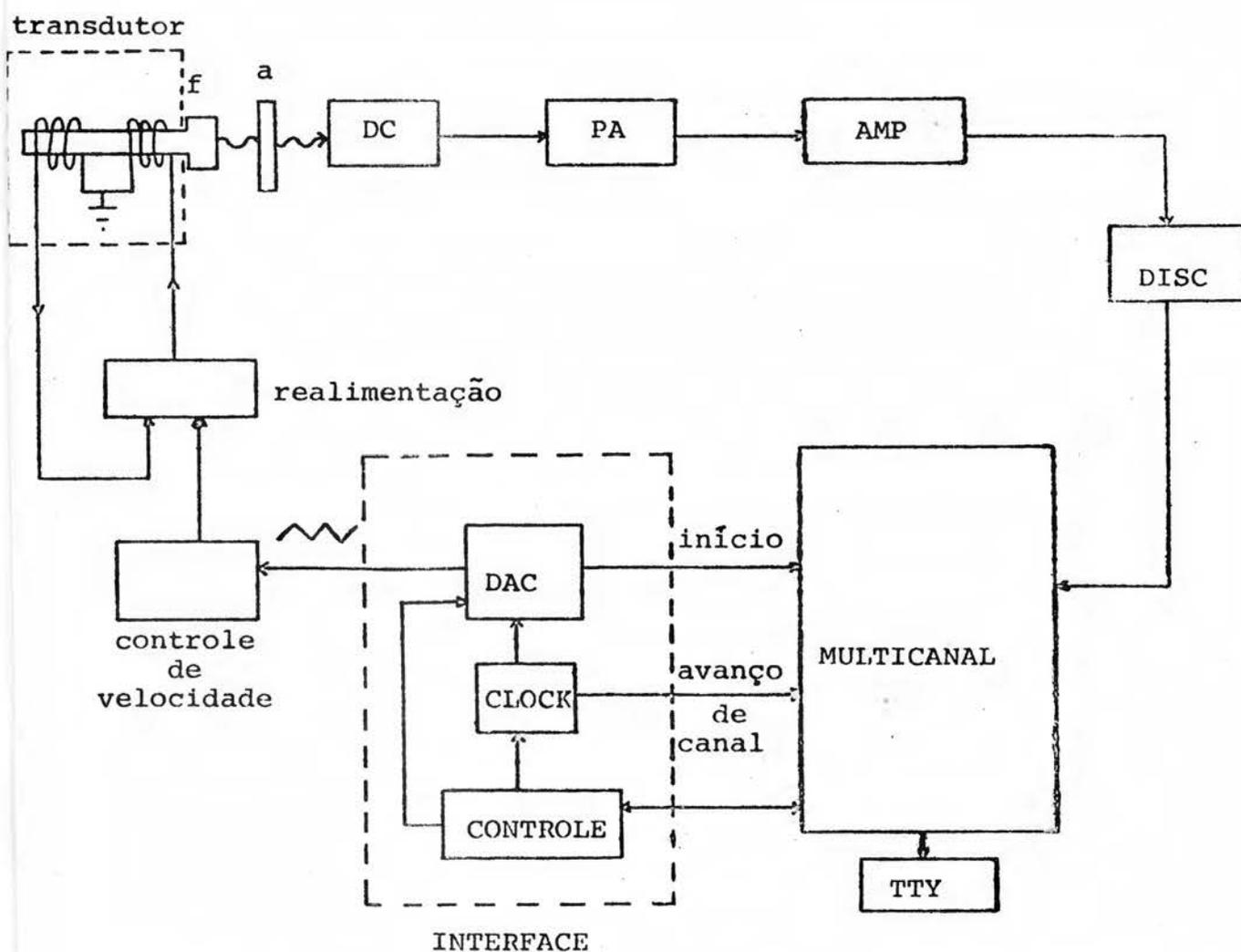


FIGURA B.2 - Espectrômetro para medidas de RNG com geometria de transmissão.

nador (DISC) ou analisador monocanal. O transdutor eletromecânico serve para movimentar a fonte com variação constante em velocidade de acordo com o sinal de tensão gerado por um conversor analógico-digital (DAC). A velocidade relativa fonte-absorvente é definida como positiva quando a fonte se aproxima do absorvente (vinda) e negativa, quando se afasta (ida).

A seleção dos pulsos de tensão, oriundos da detecção dos raios gamas de 14,4 keV, é feita operando-se o multicanal no modo altura-de-pulso em coincidência com o discriminador. Uma vez feita a seleção, opera-se o multicanal no modo multiescalar, onde cada canal permanece aberto por um determinado período de tempo recebendo esses pulsos em sincronismo com a variação de velocidade do transdutor, para o registro da taxa de contagem em função da velocidade relativa instantânea do sistema fonte-absorvente (DALE 1975). A sincronização é feita por um oscilador de cristal ("clock").

O sistema de realimentação serve para controlar e corrigir o movimento do transdutor.

Na figura B.2, o interface (ROCHOL e PRATES 1975) controla ambos os modos de operação do multicanal. No caso da operação em altura-de-pulso, o interface desliga o sistema de realimentação e o próprio transdutor. As mudanças no modo de operação do equipamento são feitas através do dispositivo de controle do interface.

SISTEMA DE BAIXA TEMPERATURA

Para as medidas à temperatura de hélio líquido, uti

lizamos um criostato HARWELL (CRANSHAW 1974), mostrado esquematicamente na figura B.3. O absorvente é fixado à extremidade de um bastão de micarta e mergulhado no hélio, a partir do topo do criostato, podendo ser trocado sem perder-se vácuo e sem grande perda de hélio. Esse sistema permite que se faça transferência de He liquefeito em cerca de 10 minutos. O tanque de He tem capacidade para 3 litros e o consumo normal do sistema é da ordem de um litro/dia, possibilitando longos tempos de medida.

A fonte radioativa é mantida à temperatura ambiente, pois o sistema não permite o seu resfriamento.

SOLUÇÕES SÓLIDAS DOS CARBONATOS

As soluções sólidas do FeCO_3 em MCO_3 , onde $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$, são representadas pela fórmula $\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ sendo x a fração atômica. Para $x = 1$, teremos a siderita pura, enquanto que para $x = 0$ teremos o carbonato MCO_3 puro. Para que o íon ferroso possa ser considerado como uma impureza isolada no carbonato hospedeiro, a sua fração atômica deve ser baixa. Escolhemos $x = 0,01$ por ser um valor pequeno e porque nos permite comparação com resultados publicados na literatura.

SÍNTESE HIDROTÉRMICA

Os carbonatos dopados foram sintetizados hidrotermi

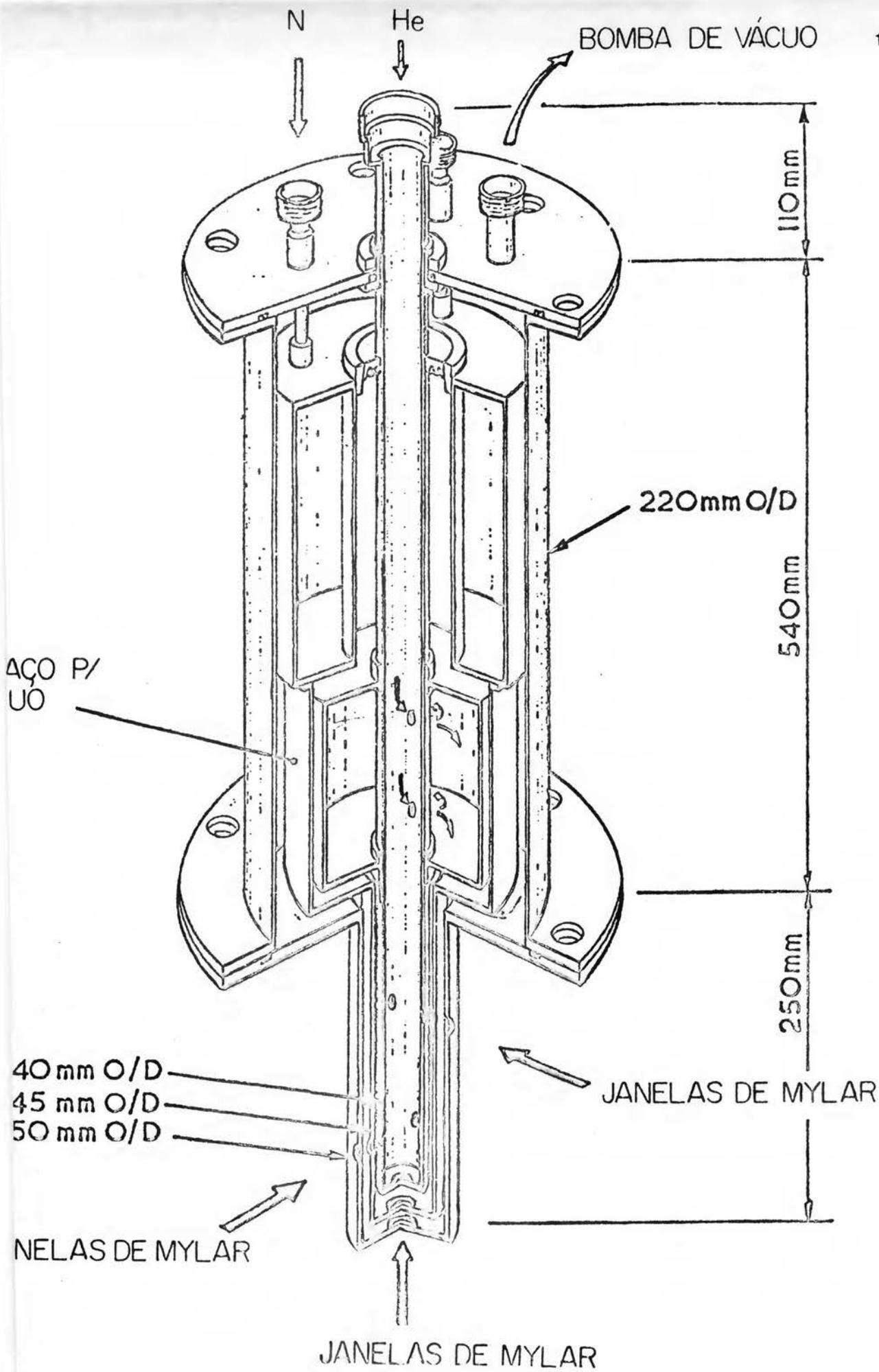
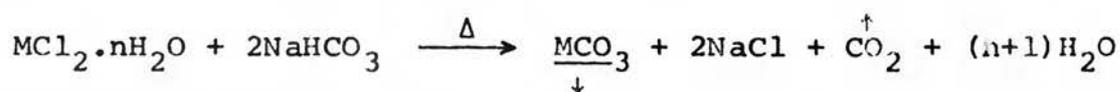


FIGURA B.3

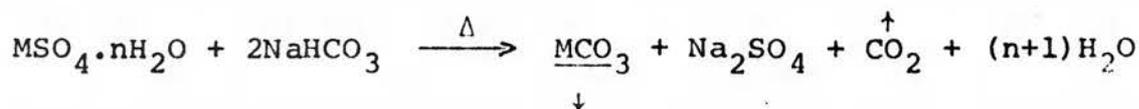
CRIOSTATO HARWELL

camente através de um método, já desenvolvido (RUTT e NICOLA 1974) aqui no Instituto de Física, que utiliza pressão de CO_2 para uma cristalização mais rápida e para aumentar e acelerar o rendimento da síntese hidrotérmica.

A síntese pode ser feita ou a partir de um cloreto hidratado do metal M apropriado, segundo a reação



ou a partir do sulfato hidratado correspondente, segundo a reação



Uma vez que os sulfatos são mais estáveis e menos higroscópicos que os cloretos, escolhemos a segunda reação. A única exceção foi feita na síntese do CaCO_3 onde utilizamos a primeira reação devido à insolubilidade em água do sulfato de cálcio hidratado. Primeiramente, adiciona-se sulfato de ferro hidratado à massa do sulfato hidratado do metal, na proporção adequada. A massa total é dissolvida em 4 ml de água e depois misturada com 18 ml de água contendo bicarbonato de sódio (NaHCO_3) dissolvido, em ligeiro excesso ao exigido pela reação estequiométrica. Ambas as soluções são feitas em água destilada saturada de CO_2 .

Misturam-se as soluções em um tubo de pirex que é, então, colocado em uma câmara de aço inoxidável (figura B.4), capaz de suportar pressões internas de até 130 atmosferas. Adiciona-se 11 g de CO_2 sólido e fecha-se a câmara.

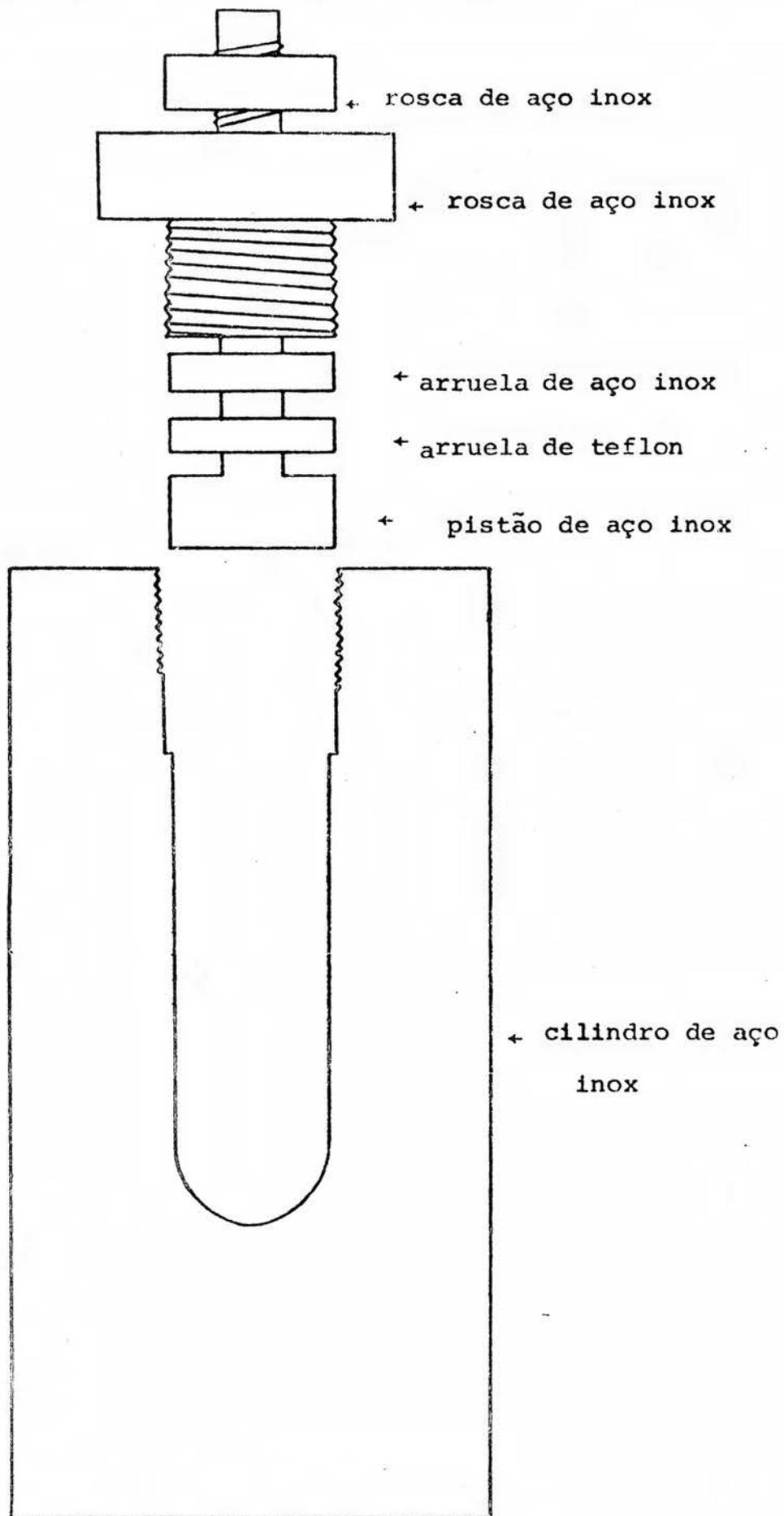


FIGURA B.4

Esta é, posteriormente, aquecida até 265°C , temperatura que se mantém por 24-72 horas.

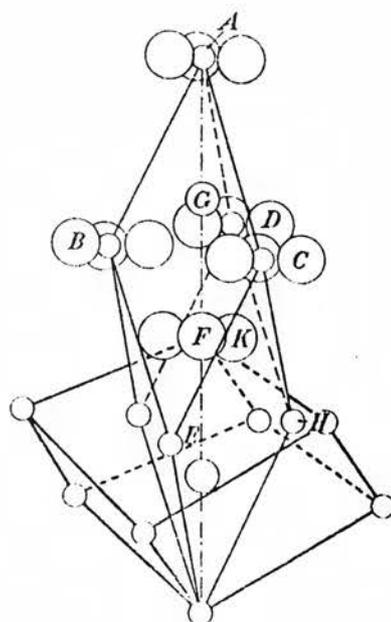
ESTRUTURA CRISTALINA

A forma pura dos carbonatos apresenta uma estrutura cristalina romboédrica tipo calcita (CaCO_3), com propriedades de simetria do grupo espacial $D_{3d}^6 = R\bar{3}C$ (WYCKOFF 1964), conforme se vê na figura B.5.

Há dois íons metálicos por célula unitária molecular com dimensões dadas na tabela B.1. Cada íon metálico situa-se no centro de um octaedro distorcido trigonalmente ao longo da direção cúbica $[111]$ e está coordenado a 6 radicais CO_3 , de modo que seus vizinhos mais próximos são 6 íons O^{-2} .

A confirmação dessa estrutura cristalina para FeCO_3 (siderita) e para os demais carbonatos dopados com ferro foi obtida por difração de raios-X. Devido à baixa concentração atômica, não se detetou a presença do ferro nestes carbonatos.

LANGLÈS (1952) descreveu duas formas para o NiCO_3 , uma de cor amarela, outra de cor verde. O nosso composto, dopado com ferro, apresentou-se como um sólido bem cristalizado, de cor verde pálida. A difração de raios-X confirmou apenas uma forma cujos parâmetros de rede concordaram com aqueles indicados na tabela B.1. RUTT e NICOLA (1974) confirmaram também apenas uma forma para o carbonato de níquel puro.



A - carbono

G - ferro ou metal

B, C, D, F, K - oxigênio

FIGURA B.5 - Ilustração da estrutura cristalina dos carbonatos do tipo calcita (CaCO_3)

	Célula Unitária		Pseudo Célula Hexagonal		u	R (Å)
	a_o (Å)	α	a_o'' (Å)	c_o'' (Å)		
CaCO ₃	6,3753	46° 4,6'	4,9900	17,061	0,2593	2,356
CdCO ₃	6,1306	47° 19,1'	4,9204	15,298	0,2614	2,288
MnCO ₃	5,9050	47° 43,1'	4,7771	15,664	0,2692	2,195
FeCO ₃	5,7954	47° 43,3'	4,6887	15,373	0,2743	2,142
ZnCO ₃	5,6833	48° 19,6'	4,6528	15,025	0,2764	2,110
CoCO ₃	5,6650	48° 33,1'	4,6581	14,958	0,2761	2,109
MgCO ₃	5,6752	48° 10,9'	4,6330	15,016	0,2776	2,101
NiCO ₃	5,5795	48° 35,7'	4,5975	14,723	0,2757	2,071

TABELA B.1 - Parâmetros de rede para os carbonatos de arranjo romboédrico da calcita (CaCO₃) (GRAF 1961)

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Em uma experiência de efeito Mössbauer, com geometria de transmissão, mede-se a radiação transmitida através do absorvente. Em um máximo de ressonância, e considerando-se um absorvente uniforme de espessura t_a (em mg/cm^2), a transmissão dessa radiação é expressa (MARGULIES e EHRMAN 1961) pela fórmula:

$$T(o) = e^{-(\mu/\rho) t_a} (1 - \exp(-\frac{T_a}{2})) I_0(\frac{i T_a}{2}) f_s \equiv e^{-(\mu/\rho) t_a} \epsilon$$

onde

μ : coeficiente de massa para a absorção da radiação gama de comprimento de onda λ

ρ : densidade do material

$$T_a = f_a n_a a_a \sigma_o t_a$$

f_a, f_s : fatores de Debye-Waller para o absorvente e para a fonte

n_a : nº de átomos por cm^3

a_a : abundância do isótopo Mössbauer

σ_o : seção de choque para a absorção gama ressonante

I_0 : função de Bessel de ordem zero

O fator $\exp((-\mu/\rho) \cdot t_a)$ representa a atenuação da radiação gama pelo absorvente de espessura t_a e ϵ , a magnitude da absorção ressonante máxima.

No caso em que ocorre grande espalhamento não-ressonante, atenuando sobremaneira o feixe de radiação incidente no absorvente como acontece nos carbonatos que contém elementos pesados (Mn, Co, Ni, Zn, Cd), e a concentração de ferro é pe-

quena, haverá uma redução considerável na magnitude do efeito, ϵ . Tudo isto tende a reduzir a resolução de um espectro medido. Para que haja um equilíbrio entre a atenuação e ϵ , devemos utilizar um valor ótimo para a espessura do absorvente. Este valor é calculado usando-se a atenuação como fator limite e utilizamos enriquecimento isotópico (20% de ^{57}Fe) para aumentar a magnitude do efeito e melhorar a resolução do espectro a ser medido. Para uma radiação de $\lambda = 0,85 \text{ \AA}$ (no caso de 14,4 keV, $\lambda = 0,86 \text{ \AA}$), os coeficientes de massa são conhecidos (tabela B.2) e a transmissão, calculada para 100 mg de material, varia desde 22%, caso do ZnCO_3 (1% Fe), até 90%, caso do CaCO_3 (1% Fe), com um valor médio para t_a de $0,08 \text{ mg/cm}^2$ de Fe^{57} . Uma vez obtida a quantidade desejada de material, esta é colocada dentro de uma cápsula de plexiglas, em forma de pastilha e com diâmetro de 2 cm, e fechada hermeticamente, servindo de amostra para a análise espectroscópica Mössbauer.

Elemento	(μ/ρ)	Massa Atômica
C	0,935	12,01
O	2,11	16
Mg	6,85	24,32
Ca	30,50	40,08
Cd	45,50	112,40
Mn	57,30	54,94
Fe	63,40	55,85
Co	69,70	58,93
Ni	76,20	58,71
Zn	89,80	65,37

TABELA B.2 - Coeficientes de massa para absorção, (μ/ρ), em cm^2/g , de uma radiação gama de $\lambda = 0,85 \text{ \AA}$ e massas atômicas dos elementos componentes dos carbonatos estudados.

CALIBRAÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS

Um espectro Mössbauer é obtido pelo registro da taxa de contagem dos raios gama em função da velocidade relativa fonte-absorvente e o que se observa na tela do osciloscópio do analisador multicanal é essa taxa (escala vertical) versus velocidade relativa (escala horizontal).

As unidades de velocidade empregadas na escala hori

zontal são proporcionais à mudança real na energia do raio gama, (E_g), mudança provocada pelo deslocamento Doppler e dada por $E = (V/C)E_g$, onde V é a velocidade relativa fonte-absorvente e C , a velocidade da luz. Como a escala é relativa à energia do raio gama emanado da fonte, normalmente se emprega um absorvente cujo espectro fornece um padrão já conhecido para calibrar a escala de velocidades. Os absorventes mais usados para essa calibração são o ferro metálico e o nitroprussiato de sódio, $\text{Na}_2\{\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

As taxas de contagem obtidas após cada experiência são codificadas em decimal e saem sob a forma de uma fita de papel perfurada através do teletipo acoplado ao multicanal. As informações desejadas (parâmetros hiperfinos) são obtidas após a análise dos dados da fita, por um minicomputador HP2100 que utiliza um programa de ajuste por mínimos quadrados. Esse programa gera uma superposição de funções lorentzianas cujas amplitudes, larguras e posições são parâmetros a serem variados até que ocorra o melhor ajuste entre os pontos calculados, (Y_i), para a função lorentziana, resultante da superposição das outras, e os dados, (D_i), do espectro experimental. A minimização da quantidade $\sum_i (Y_i - D_i)^2 / D_i$ fornece o grau de otimização do ajuste por mínimos quadrados.

C. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM COMPOSTOS FERROSOS

CONFIGURAÇÃO DE ÍON LIVRE E MODELO IÔNICO PUNTIFORME DO SÓLIDO

O íon Fe^{2+} livre tem configuração eletrônica $(\text{Ar}) 3d^6$, segundo a aproximação de campo central ou de partícula independente (MESSIAH 1966). A camada eletrônica $3d$ está parcialmente preenchida com 6 elétrons, os quais estão sujeitos a uma mútua repulsão originada pelas interações coulombiana e de troca, esta resultante da aplicação do princípio de PAULI. Essa repulsão intereletrônica, agindo na configuração de campo central, determina os níveis espectroscópicos do íon ferroso livre. O estado eletrônico fundamental é o termo 5D e o sistema é descrito por uma função de onda multieletrônica formada pela combinação linear apropriada dos determinantes de SLATER, constituídos pelos orbitais atômicos ocupados.

Os orbitais podem ser escritos como uma combinação linear

$$\chi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = \sum_j C_j \phi_{n\ell m}^j \quad (\text{C.1})$$

onde $\phi_{n\ell m}^j$ é um orbital da forma SLATER

$$\phi_{n\ell m}^j = (2n_j!)^{-1/2} (2Z_j)^{n_j+1/2} r^{n_j-1} e^{-z_j r} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{C.2})$$

e os coeficientes C_j , z_j são calculados através de uma técnica de campo auto-consistente (CLEMENTI 1965). As formas dos orbitais atômicos para o Fe^{2+} livre são descritas no Apêndice A.

O modelo mais simples de um sólido isolante real é o do sólido iônico. Para o Fe^{2+} dentro do sólido, a primeira descrição dos seus estados eletrônicos é feita usando-se a aproximação de campo cristalino na qual os demais íons do sólido são considerados como cargas puntiformes (BALLHAUSEN 1962; FIGGIS 1966). O íon ferroso de alto spin, embebido no cristal iônico, tem 5 dos seus elétrons $3d$, de spins paralelos, ocupando metade da camada de valência $3d$, enquanto o sexto elétron ocupa um orbital $3d$ apropriado, de spin oposto. Os orbitais são aqueles para íon livre.

Nessa aproximação, a configuração d^6 é tratada como sendo equivalente à configuração d^1 , e os estados eletrônicos do íon ferroso, no sólido, podem ser especificados pelo orbital d ocupado pelo elétron extra, com spin igual a 2, na metade não preenchida da camada $3d$.

Dentro do cristal iônico o íon ferroso encontra-se submetido a interações, consideradas fracas perante às interações coulombianas dentro do próprio íon (INGALLS 1964). Em geral, essas interações fracas podem ser representadas por um Hamiltoniano de perturbação:

$$H^1 = H_{CC} + H_{SO} + H_{MAG} \quad (C.3)$$

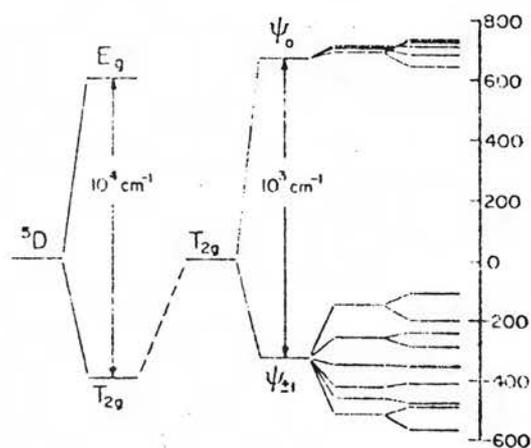
O termo H_{CC} representa a interação do Fe^{2+} com o campo elétrico dos íons da rede cristalina, descrito como a soma de uma grande componente com simetria cúbica e de uma (ou mais) componente de simetria mais baixa. Essas componentes refletem a simetria local ao redor do íon ferroso. A componente

cúbica desdobra o termo 5D em um estado triplete orbital T_{2g} , com orbitais $t_{2g}(|XY\rangle, |XZ\rangle, |YZ\rangle)$, e em um estado duplete orbital E_g , com orbitais $e_g(|X^2-Y^2\rangle, |3Z^2-r^2\rangle)$.

o termo H_{SO} representa a interação spin-órbita e H_{MAG} , uma interação magnética, tal como a de troca ("exchange").

Uma vez que a interação com a componente cúbica do campo cristalino é maior do que as demais perturbações (INGALLS 1964), o estado eletrônico fundamental, determinado pelo campo cúbico, pode ser usado para se calcular os estados resultantes da presença de componentes de simetria menor do campo cristalino, da interação spin-órbita e da interação magnética.

Como exemplo, mostramos na figura C.1, o esquema de níveis de energia para o Fe^{2+} livre sob a ação de campos cristalinos de simetria cúbica e de simetria trigonal e das interações de spin-órbita e de troca (paralela ao eixo trigonal).



ion + campo + cam. + s.o. + int.mag.
livre cúbico tri.

FIGURA C.1 - Esquema de níveis de energia para o Fe^{2+} livre sob a ação de campos cristalinos cúbico e trigonal mais acoplamento spin-órbita e interação magnética de troca paralela ao eixo trigonal.

INTERAÇÕES HIPERFINAS

A Espectroscopia Mössbauer se constitui em um dos melhores meios de se estudar a função de onda do estado eletrônico fundamental de um íon embebido em um sólido cristalino isolante, através das interações hiperfinas, uma vez que estas contêm vasta quantidade de informações sobre a estrutura eletrônica de átomos, íons e de seus meios ambientes em sólidos.

Em Espectroscopia Mössbauer, três coisas são fundamentais para se medir um espectro de absorção ressonante da radiação gama com geometria de transmissão.

Primeira: uma fonte radioativa constituída por núcleos do elemento emissor da radiação gama conveniente. Esses núcleos estão embebidos em uma matriz cristalina cuja escolha obedece a certos critérios que se constituem em requisitos de qualidade para a fonte. Assim, a matriz deve ser tal, que as radiações gamas provenientes das transições Mössbauer, sejam emitidas com uma distribuição em energia tão próxima da largura natural de linha quanto possível. A desintegração radioativa, que precede imediatamente a emissão do raio gama, pode deixar o átomo emissor em qualquer um dos possíveis estados iônicos de alta carga, todos possuindo diferentes energias de emissão devidas a efeitos hiperfinos. A utilização de uma matriz altamente condutora, tal como um metal, permitirá a neutralização desses estados após a população do estado nuclear e antes da emissão do raio gama.

Para se eliminar os efeitos hiperfinos, de modo a se ter uma única linha de emissão Mössbauer, a matriz deve ser

cúbica e não-magnética e deve, ainda, propiciar uma alta fração de eventos Mössbauer, ou seja, emissões de raios gamas livres de recuo nuclear.

Segunda: um absorvente, que contém o elemento de interesse no qual se pretende observar a absorção ressonante da radiação gama proveniente da fonte.

Usualmente, o meio ambiente circunvizinho ao núcleo Mössbauer no absorvente é diferente daquele para o núcleo na fonte. Essa diferença de meios faz com que a linha de emissão da fonte esteja separada da linha de absorção do núcleo no absorvente por, talvez, uma centena de larguras de linha de radiação, portanto, não se observando a absorção ressonante. Movimentando-se a fonte, a uma velocidade conveniente em relação ao absorvente, pode-se levar os núcleos Mössbauer de ambos à ressonância, através do deslocamento Doppler sofrido pelo feixe de raios gamas emanado da fonte.

Terceira: uma técnica experimental que permita a modulação Doppler em velocidade e a detecção e registro da radiação gama transmitida, através do absorvente na região de ressonância. A técnica usual consiste no emprego de um espectrômetro acoplado a um analisador multicanal, para a determinação da taxa de contagem da radiação gama transmitida, em função da velocidade instantânea relativa do sistema fonte-absorvente.

Basicamente, há três tipos de interações hiperfinas observáveis por essa técnica: o deslocamento isomérico, o acoplamento quadripolar nuclear e a interação de dipolo magnético nuclear (FRAUENFELDER e BENJAMIN 1962; GOLDANSKI e HERBER 1968; WERTHEIM 1964; GREENWOOD e GIBB 1971).

O deslocamento isomérico nuclear (δ) é devido às interações eletrostáticas entre as distribuições de densidade de carga dos níveis nucleares, que participam na ressonância Mössbauer, e os elétrons atômicos que penetram no volume nuclear. Como apenas os elétrons s tem probabilidade finita de penetrar nesse volume, a sua contribuição para o δ será dominante. Formalmente, o deslocamento isomérico (δ), entre uma fonte S e um absorvente A, é dado pela expressão:

$$\delta = \frac{2\pi C}{3E} Ze^2 (\rho_A(o) - \rho_S(o)) \Delta \langle R^2 \rangle \equiv \alpha \Delta \rho_{AS}(o) \quad (C.4)$$

onde E é a energia do raio gama, Ze é a carga nuclear, $\rho_A(o)$, $\rho_S(o)$ são as densidades de carga eletrônica nos núcleos do absorvente e da fonte, respectivamente, C é a velocidade da luz e $\Delta \langle R^2 \rangle$ é a mudança fracional no raio da densidade de carga nuclear entre os isômeros. Para um dado par de isômeros, $\Delta \langle R^2 \rangle$ é constante e $\rho_A(o) - \rho_S(o)$ mede a mudança nas densidades eletrônicas de carga à medida que o íon é colocado em compostos diferentes.

Na expressão alternativa, α é a chamada "constante de calibração" (CHAPPERT, RÉGNARD e DANON 1971; KALVIUS 1972). Há suposições implícitas nesta formulação: a densidade eletrônica é constante no volume nuclear e a mudança no estado eletrônico, de A para S, não afeta as densidades nucleares. A $\rho(o)$ é definida por (WALKER, WERTHEIM e JACCARINO 1961)

$$\rho(o) = 2 \sum_n |\phi_{ns}(o)|^2 \quad (C.5)$$

onde ϕ_{ns} é o orbital atômico associado à camada eletrônica ns

e o fator 2 é devido à dupla ocupação do orbital. Essa densidade é governada por dois fatores principais: o número total de elétrons \underline{s} e a extensão da blindagem da carga nuclear, para esses elétrons, por outros tais como \underline{s} , \underline{p} , \underline{d} .

A partir de cálculos HARTREE-FOCK para íons livres (WATSON 1959; CLEMENTI 1965) observa-se que $\rho(o)$ decresce cerca de $1,8 \text{ a}_0^{-3}$ ao se ir do Fe^{3+} para o Fe^{2+} principalmente devido à blindagem exercida pelo elétron \underline{d} extra nos elétrons $3\underline{s}$.

Assim, os valores calculados de $\Delta\rho(o)$, para vários estados de carga iônica dos mesmos isômeros, fornecem a dependência do δ com as mudanças na densidade eletrônica. Sendo conhecido o valor de α (DUFF 1974), as diferenças entre os valores calculados e os valores medidos para $\Delta\rho(o)$ permitem que se deduza os efeitos adicionais do meio ambiente químico. No caso dos íons de ferro em um sólido isolante, efeitos de covalência (deslocalização de elétrons) podem afetar o deslocamento isomérico diretamente, através do aumento da participação $4\underline{s}$ na ligação, ou indiretamente, através da mudança de blindagem dos elétrons \underline{s} pelos elétrons \underline{d} .

O acoplamento quadripolar nuclear do Fe^{57} , que se manifesta por meio do desdobramento quadripolar (ΔE_Q) em efeito Mössbauer, resulta da interação do momento de quadripolo elétrico do nível nuclear de 14,4 keV com um tensor gradiente de campo elétrico (TGCE).

Em termos formais, uma interação desse tipo pode ser descrita por um Hamiltoniano da forma:

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} Q_{ij} V_{ij} \quad (i,j = x,y,z) \quad (\text{C.6})$$

onde $V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$ é uma componente do TGCE, no sítio nuclear, e V é o potencial eletrostático originado por uma distribuição de carga exterior ao núcleo. A componente tensorial, Q_{ij} , tem a forma:

$$Q_{ij} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[\frac{3}{2}(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} \vec{I}^2 \right] \quad (i, j=x, y, z) \quad (C.7)$$

onde Q é o momento de quadripolo nuclear, \vec{I} , o operador spin nuclear e δ_{ij} é a delta de Kronecker. Para o nível de 14,4 keV, cujo spin é $3/2$, o Hamiltoniano pode ser diagonalizado exatamente (WERTHEIM 1961), resultando dois autovalores degenerados:

$$E_Q^\pm = \pm \frac{1}{4} eQ \left\{ V_{zz}^2 + \frac{1}{3}(V_{xx} - V_{yy})^2 + \frac{4}{3}(V_{xy}^2 + V_{xz}^2 + V_{yz}^2) \right\}^{1/2} \quad (C.8)$$

Se o sistema de coordenadas for escolhido de tal modo que o TGCE seja diagonal (eixos principais do GCE) então (C.8) torna-se:

$$E_Q^\pm = \pm \frac{1}{4} e^2 q Q \left\{ 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right\}^{1/2} \quad (C.9)$$

onde $q \equiv V_{zz}/e$, $\eta \equiv (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$.

Como H_Q se anula para o estado fundamental do núcleo do Fe^{57} , que tem $I = 1/2$, o desdobramento quadripolar é dado por:

$$\Delta E_Q = 2|E_Q^+| = \frac{1}{2} e^2 q Q \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^{1/2} \quad (C.10)$$

Em compostos ferrosos, nos quais a simetria local

do íon ferroso é menor do que cúbica, usualmente se observa um desdobramento quadripolar do espectro Mössbauer. Em geral, esse desdobramento é dependente da temperatura e esta dependência está associada ao TGCE. Este tensor pode ser separado, convenientemente, em duas contribuições: a primeira, oriunda da distribuição de carga da camada eletrônica $3d$ (não mais esfericamente simétrica devido ao campo cristalino de baixa simetria) associada ao próprio íon ferroso e a segunda, gerada pela distribuição de carga dos demais íons do sólido. No caso de compostos ferrosos de alto spin, esta última contribuição é bem menor do que a primeira (INGALLS 1964).

A contribuição da camada $3d$ depende fortemente da temperatura uma vez que essa dependência pode ser interpretada em termos de uma variação de população dos níveis de energia iônica, desdobrados pelo campo cristalino.

Utilizando a aproximação de campo cristalino para íon único, INGALLS (1964) mostrou que o efeito primário do campo cristalino no estado 5D do íon Fe^{2+} livre é o de desdobrá-lo em uma série de estados orbitais, cada um dos quais pode produzir um gradiente de campo elétrico diferente no núcleo. Como resultado, pode haver um desdobramento quadripolar, ΔE_Q , dado por:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 Q (1-R) (4/7) \langle 1/r^3 \rangle_{3d} F(\Delta_1, \Delta_2, \lambda, T) \quad (C.11)$$

onde

- R: fator Sternheimer de blindagem
- Δ_1, Δ_2 : parâmetros de campo cristalino
- λ : constante de acoplamento spin-órbita
- T: temperatura absoluta

A função F representa a variação em ΔE_Q , devida à interação spin-órbita e à variação térmica da população dos estados orbitais desdobrados.

O conhecimento de V_{zz} (em magnitude e sinal) e de η é de grande importância para se obter informação sobre a estrutura eletrônica do íon ferroso no sólido cristalino.

O desdobramento quadripolar do espectro Mössbauer de uma amostra policristalina não fornece o sinal do acoplamento nem o valor de η (GOLDANSKI e HERBER 1968), sendo preciso, freqüentemente, usar-se um monocristal. No caso de não se contar com monocristais, a aplicação de um campo magnético externo (RUBY e FLINN 1964; COLLINS e TRAVIS 1967) ou a existência de um campo magnético interno (hiperfino) possibilitará obter-se esse sinal, bem como o valor de η (OK e MULLEN 1968).

Tanto o estado fundamental quanto o primeiro estado excitado de energia do núcleo de ^{57}Fe possuem momentos de dipolo magnético (STEVENS e STEVENS 1975) que, interagindo com um campo magnético hiperfino (MARSHALL e JOHNSON 1962), dão origem ao desdobramento magnético hiperfino das linhas de ressonância Mössbauer. A origem de tal campo magnético hiperfino está ligada ao spin e ao magnetismo orbital do íon, e a interação correspondente fornece informação sobre a estrutura eletrônica do íon no sólido cristalino.

Basicamente, o campo magnético hiperfino (\vec{H}_{hf}), pode ser desdobrado em três contribuições

$$\vec{H}_{hf} = \vec{H}_D + \vec{H}_L + \vec{H}_C \quad (\text{C.12})$$

onde H_D é o campo dipolar associado ao spin eletrônico e que,

para um elétron, é dado por

$$\vec{H}_{D_i} = 2\mu_B \left\{ \frac{3\vec{r}_i (\vec{S}_i \cdot \vec{r}_i)}{r_i^5} - \frac{\vec{S}_i}{r_i^3} \right\} \quad (C.13)$$

sendo r_i a posição do elétron, S_i seu spin, μ_B o magneton de Bohr.

H_L é a contribuição orbital, que para um elétron é dada como

$$H_{L_i} = 2\mu_B \frac{L_i}{r_i} \quad (C.14)$$

sendo L_i o operador momentum angular orbital.

H_C é o termo de contato de Fermi o qual para um elétron, é dado por

$$H_C = 2\mu_B \frac{8}{3} \pi (\rho_S^\uparrow(o) - \rho_S^\downarrow(o)) \quad (C.15)$$

sendo $\rho_S^{\uparrow\downarrow}(o)$ a densidade de spin eletrônico no núcleo.

A contribuição total de qualquer destas quantidades será o valor esperado da soma das contribuições de um-só-elétron.

No caso de haver um campo externo aplicado, \vec{H}_{ext} , os dipolos magnéticos dos níveis nucleares, envolvidos nas transições Mössbauer, irão interagir com um campo magnético efetivo, dado por:

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{hf} + \vec{H}_{ext} \quad (C.16)$$

Em geral, a presença simultânea dessas interações

hiperfinas pode originar o aparecimento de múltiplas linhas de ressonância, no espectro Mössbauer, pelo efeito de desdobramento dos níveis nucleares. Esse efeito pode ser visto, pictoricamente, na figura C.2.

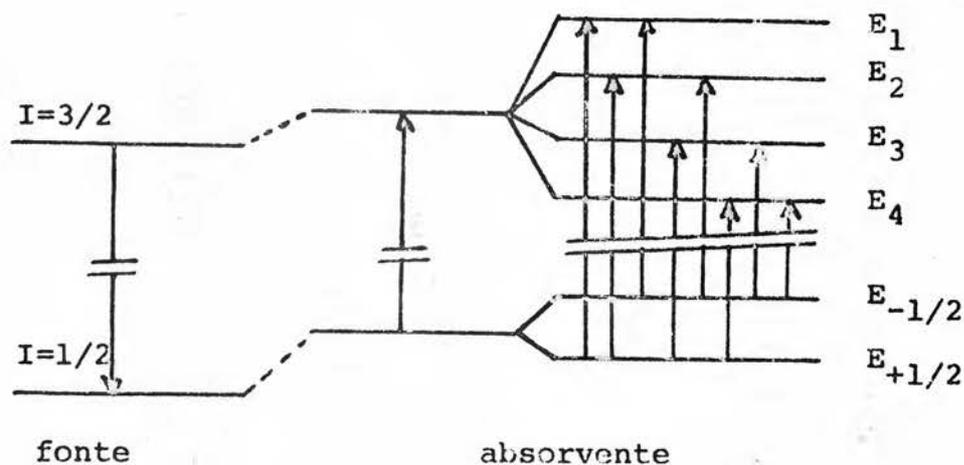


FIGURA C.2 - Esquema genérico dos níveis de energia dos dois primeiros estados de energia nucleares do ^{57}Fe na presença simultânea das interações hiperfinas.

MODELO DE AGLOMERADO MOLECULAR PARA O SÓLIDO

Na descrição dos estados eletrônicos do íon embebido no cristal iônico, a aproximação de campo cristalino ignora a estrutura interna dos íons vizinhos e o fato de que, em geral, a separação iônica real é menor do que a soma dos raios iônicos para dois íons vizinhos mais próximos um do outro.

No sólido, o raio de Wigner-Seitz é menor do que a extensão radial dos elétrons mais externos de um átomo (íon)

de modo que a separação interatômica (interiônica) limita a expansão espacial desses elétrons. Como uma consequência disto, poderá haver um recobrimento ("OVERLAP") entre os orbitais dos átomos (íons) vizinhos mais próximos e, mais ainda, uma transferência de cargas entre eles (transferência de elétrons dos orbitais ocupados de um íon, para os orbitais vazios do outro). O efeito do recobrimento é o de distorcer os orbitais, enquanto que a transferência de carga pode causar uma expansão real das funções de onda. Uma vez que a distorção por recobrimento e a transferência de carga afetam os orbitais atômicos de um íon no sólido, o termo eletrônico nas interações hiperfinas poderá ser afetado também. Desse modo, esses efeitos far-se-ão sentir nas interações hiperfinas.

Para o átomo (íon) Mössbauer, cedo já se reconhecia que o recobrimento direto de suas funções de onda com aquelas de um átomo (íon) distante, era muito pequeno para que tivesse efeito significativo na maioria dos casos, de modo que na chamada "aproximação de distorção por recobrimento", onde o sólido é considerado como um conjunto de átomos ou íons livres e onde certos vínculos de recobrimento são colocados, e em modelos semi-empíricos, a premissa básica é a de que um aglomerado de átomos (íons) mais próximos representa o meio ambiente dominante na perturbação do envoltório eletrônico do núcleo Mössbauer, no que diz respeito ao deslocamento isomérico e ao desdobramento quadripolar (FREEMAN e ELLIS 1974).

Uma das maneiras de se tratar matematicamente os efeitos de distorção por recobrimento e de transferência de carga, consiste no emprego do método do "orbital molecular co-

mo combinação linear de orbitais atômicos" (VAN VLECK 1935), que se pode abreviar por MO-LCAO (Molecular Orbital-Linear Combination of Atomic Orbitals).

Vamos supor o sólido como formado de aglomerados de um íon central e de seus N íons vizinhos mais próximos (ligantes), cada um dos quais constituindo, no que podemos chamar, uma molécula. Esta suposição, ou aproximação, somente será válida se a interação (intermolecular) entre os aglomerados for pequena comparada às interações (intramoleculares) com o íon central.

Vamos considerar um desses aglomerados e designar por ϕ_i (ϕ_i^e) um orbital atômico ocupado (vazio) do íon central e por χ_j^k , um orbital atômico ocupado do ligante k.

Os orbitais moleculares (OM) são formados a partir desses orbitais atômicos para íons livres, admitindo-se misturas entre os mesmos, nas formas:

$$\psi_i^a = N_i^a \left[\phi_i - \sum_{j,k} \lambda_{ij}^k \chi_j^k \right] \quad (\text{OM antiligante})$$

$$\psi_{jk}^b = N_{jk}^b \left[\chi_j^k + \sum_i \gamma_{ij}^k \phi_i^e \right] \quad (\text{OM ligante})$$
(C.17)

O OM ψ_i^a é chamado de antiligante por ter caráter do OA ϕ_i e por corresponder a uma energia maior, relativa àquelas dos íons livres, enquanto o OM ψ_{jk}^b é chamado de ligante por ter caráter do OA χ_j^k e corresponder a uma menor energia, relativa àquelas dos íons livres, onde λ_{ij}^k é um coeficiente de mistura (covalente) e γ_{ij}^k é chamado de parâmetro de transferência de carga (SHULMAN e SUGANO 1963; WATSON e FREEMAN 1964).

Esses orbitais são policêntricos uma vez que as funções de onda que o compõem são definidas para centros diferentes, cada uma correspondente a um dos íons do aglomerado.

Esses orbitais moleculares não são mais ortogonais entre si e nem ortogonais aos orbitais atômicos de cada íon no aglomerado.

Para um íon livre isolado, e de camadas fechadas, a função de onda multieletrônica do estado fundamental pode ser escrita como um único determinante de SLATER formados pelos orbitais ocupados ϕ_i .

Neste caso, o valor esperado de um operador O é dado por:

$$\langle O \rangle = \langle \det \phi_i | \sum_i O_i | \det \phi_i \rangle = \sum_i \langle \phi_i | O_i | \phi_i \rangle \quad (\text{C.17a})$$

Devemos ortogonalizar os OM para que ainda seja possível definir valores esperados de operadores, em termos de valores esperados de operadores de um-só-elétron.

Primeiramente, as constantes de normalização, N_i^a e N_{jk}^b , têm as seguintes expressões:

$$N_i^a = \left\{ 1 - \sum_{k,j} \lambda_{ij}^k (S_{ij}^k)^* - \sum_{k,j} (\lambda_{ij}^k)^* S_{ij}^k + \sum_{k,k'} \lambda_{ij}^k (\lambda_{ij}^{k'})^* \langle \chi_j^{k'} | \chi_j^k \rangle \right\}^{-1/2} \quad (\text{C.18})$$

$$N_{jk}^b = \left\{ 1 + \sum_i \gamma_{ij}^k (S_{ij}^k)^* + \sum_i (\gamma_{ij}^k)^* S_{ij}^k \right\}^{-1/2}$$

onde $S_{ij}^k = \langle \chi_j^k | \phi_i \rangle$ é chamada de integral de recobrimento para dois centros.

A suposição usual de que λ, γ e S sejam quantidades pequenas ($\ll 1$) e da condição de ortogonalidade $\langle \psi_{jk}^b | \psi_i^a \rangle = 0$, leva à relação:

$$\lambda_{ij}^k = (\gamma_{ij}^k)^* + S_{ij}^k \quad (\text{C.19})$$

Na ausência de transferência de carga, $\gamma_{jk}^i = 0$, obtemos para a descrição de um cristal puramente iônico:

$$\psi_i^a = N_i^a \left[\phi_i - \sum_{j,k} S_{ij}^k \chi_j^k \right] \quad (\text{MO antiligante}) \quad (\text{C.20})$$

$$\psi_{jk}^b = \chi_j^k \quad (\text{MO ligante})$$

Supondo ainda que o recobrimento entre os ligantes, $\langle \phi_j^{k'} | \phi_j^k \rangle$, seja negligenciável, os orbitais χ_j^k dos ligantes serão ortogonais aos orbitais ϕ_i do íon central, em segunda ordem nas integrais de recobrimento, e

$$N_i^a = \left\{ 1 - \sum_{k,j} (S_{ij}^k)^2 \right\}^{-1/2} \quad (\text{C.21})$$

onde consideramos os orbitais χ, ϕ e os coeficientes λ, γ como reais, sem perda de generalidade.

Este procedimento de introduzir o recobrimento nas funções de onda do íon central, na aproximação de distorção por recobrimento, é utilizado por SHARMA em trabalhos sobre interações hiperfinas no Fe^{3+} (SHARMA 1970; SHARMA 1971; SHARMA e SHARMA 1972). Já SAWATZKY (SAWATZKY, VAN DER WOUDE e HUPKES 1971; SAWATZKY, BOEKEMA e VAN DER WOUDE 1971; SAWATZKY e VAN DER WOUDE 1974).

prefere introduzir o recobrimento nas funções de onda dos ligantes.

Neste caso, $\lambda_{ij}^k = 0$ e $\gamma_{ij}^k = -S_{ij}^k$, e se obtém:

$$\psi_i^a = \phi_i$$

(C.22)

$$\psi_{jk}^b = N_{jk}^b (\chi_j^k - \sum_i S_{ij}^k \phi_i)$$

O método MO-LCAO pode ser aplicado ao íon embebido no sólido real, para se investigar de que forma as interações hiperfinas serão afetadas pelos efeitos de distorção por recobrimento e de transferência de carga.

EFEITOS DE COVALÊNCIA NAS INTERAÇÕES HIPERFINAS

Dentro do formalismo do método MO-LCAO, covalência tem implicado em uma mistura dos orbitais atômicos do íon central com aqueles dos ligantes, sendo seus efeitos descritos através dos parâmetros de transferência de carga e de mistura covalente (SUGANO e SHULMAN 1963; WATSON e FREEMAN 1964; SAWATZKY e VAN DER WOUDE 1974). Nesse contexto, transferência de carga implica em covalência.

Esses efeitos, bem como os efeitos de recobrimento, devem afetar as densidades de carga eletrônica associadas ao íon central.

Escrevendo o orbital antiligante da expressão (C.17)

como

$$\psi_a = N_a |\phi - \lambda\chi| \quad (\text{C.23})$$

a constante de normalização N_a , utilizando-se a expressão C.18, torna-se

$$N_a = (1 - 2\lambda S + \lambda^2)^{-1/2} \quad (\text{C.24})$$

A densidade de carga (a menos de uma constante) será:

$$\begin{aligned} \psi_a^2 &= N_a^2 (\phi^2 - 2\lambda\chi\phi + \lambda^2\chi^2) \cong (1 + 2\lambda S - \lambda^2) (\phi^2 - 2\lambda\chi\phi + \lambda^2\chi^2) \\ &= \phi^2 + \{S^2(\phi^2 + \chi^2) - 2S\chi\phi\} - \{\gamma^2(\phi^2 - \chi^2) + 2\gamma(\chi\phi - S\chi^2)\} + \theta(\gamma S) \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

O primeiro termo representa a densidade de carga associada com um elétron antiligante antes da introdução do recobrimento e da covalência; o segundo termo entre {} representa a contribuição do recobrimento e o terceiro entre {}, a contribuição covalente. $\theta(\gamma S)$ representa os termos de ordem superior no produto λS .

Para o orbital ligante, expressão (C.17), escrevemos

$$\psi_b = N_b |\chi + \gamma\phi|, \quad N_b = (1 + 2\gamma S + \gamma^2)^{-1/2} \quad (\text{C.26})$$

e a densidade de carga, associada com um elétron ligante, será

$$\begin{aligned} \psi_b^2 &= N_b^2 (\chi^2 + 2\lambda\chi\phi + \gamma^2\phi^2) \cong (1 - 2\gamma S - \gamma^2) (\chi^2 + 2\gamma\chi\phi + \lambda^2\phi^2) \\ &\cong \chi^2 + \{\gamma^2(\phi^2 - \chi^2) + 2\gamma(\chi\phi - S\chi^2)\} + \theta'(\gamma S) \end{aligned} \quad (\text{C.27})$$

Comparando a (C.27) com a (C.25), vemos que para um dado par de orbitais antiligante-ligante as contribuições covalentes são iguais, mas de sinais contrários, podendo em determinados casos se cancelarem mutuamente (WATSON e FREEMAN 1964).

Na figura C.3, mostramos, como exemplo, a forma da densidade de carga associada ao orbital $\phi_u (u=3z^2-r^2)$ do íon Ni^{2+} , a densidade de carga resultante do recobrimento com um orbital $2p$ e a densidade de carga covalente no F^{-1} , calculadas para o aglomerado $(Ni-F_6)$ no composto $KNiF_3$ por WATSON e FREEMAN.

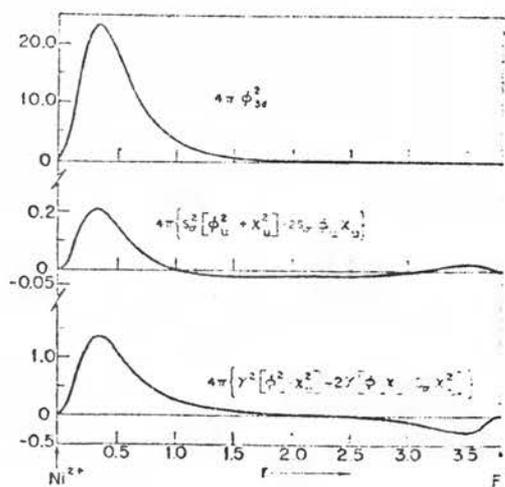


FIGURA C.3

Vemos que a densidade de carga antiligante foi deslocada, pela adição dos termos de recobrimento, no sentido de que houve um crescimento de carga no ligante (um dos seis afetados), mas também houve um aumento de carga no metal. Esses aumentos são compensados por um decréscimo de carga devido ao termo $-2S\phi\chi$, na região entre os íons.

Dito de outro modo, o deslocamento de carga se faz da região entre os íons para os mesmos. Desse modo, a noção usualmente aceita de que os efeitos de recobrimento (bem como

de covalência) deslocam carga e spin para fora do íon metálico, não é correta pois está-se lidando com um processo que é mais complicado.

Tem sido demonstrado que os efeitos de recobrimento nos orbitais do cerne do Fe^{3+} (SIMANEK e SROUBEK 1967) e nos orbitais do cerne do Fe^{2+} (SIMANEK e WONG 1968) podem influenciar fortemente a densidade de elétrons \underline{s} no núcleo, afetando desse modo o deslocamento isomérico.

Dentro de uma descrição puramente iônica (ausência de efeitos de covalência), a densidade de carga eletrônica no núcleo, para o Fe^{3+} e Fe^{2+} , será dada (veja expressões C.5, C.20, C.21) em segunda ordem nas integrais de recobrimento:

$$\begin{aligned} \rho(o) &= 2 \sum_{n=1}^3 |\phi_{ns}^a(o)|^2 = \\ &= 2 \sum_{n=1}^3 |\phi_{ns}(o)|^2 + 2 \sum_{n=1}^3 \sum_{j,k} (S_{nsj}^k)^2 \left\{ |\phi_{ns}(o)|^2 + |\chi_j^k(R)|^2 \right\} \\ &- 4 \sum_{n=1}^3 \sum_{j,k} S_{nsj}^k \phi_{ns}(o) \chi_j^k(R) + \theta(S) = \rho(o) + \Delta\rho(o) \\ &\qquad\qquad\qquad \text{íon} \qquad \text{REC} \\ &\qquad\qquad\qquad \text{livre} \end{aligned} \tag{C.28}$$

onde R é a distância íon de ferro-ligante k e $S_{nsj}^k = \langle \chi_j^k | \phi_{ns} \rangle$.

SHARMA e SHARMA (1972) utilizam expressão semelhante no cálculo de valores para o deslocamento isomérico do Fe^{3+} em Fe_2O_3 e em outros compostos.

A inclusão de efeitos de covalência na densidade de carga eletrônica \underline{s} , para compostos de Fe^{3+} e F_2^+ seria feita considerando-se transferências de carga dos ligantes para os

orbitais vazios 4s, afetando diretamente o deslocamento isomérico, bem como transferência de carga dos ligantes para os orbitais 3d, afetando indiretamente o deslocamento isomérico através de mudanças na blindagem 3s-3d (SIMANEK e SROUBEK 1967; SIMANEK e WONG 1968; SAWATZKY e VAN DER WOUDE 1974).

Também tem sido demonstrado, através do MO-LCAO, que os efeitos de recobrimento e de covalência contribuem para o gradiente de campo elétrico no caso do Fe^{3+} em compostos (SAWATZKY e HUPKES 1970; SHARMA 1970; SAWATZKY, VAN DER WOUDE e HUPKES 1971; SENGUPTA, ARTMAN e SAWATZKY 1971; SAWATZKY e VAN DER WOUDE 1974).

Neste caso, a componente V_{zz} , por exemplo, será:

$$V_{zz} = \sum_i \langle \psi_i^a | V_{zz}^i | \psi_i^a \rangle + \sum_{i,j,k} \langle \psi_{jk}^b | V_{zz}^i | \psi_{jk}^b \rangle \quad (C.29)$$

No caso de não haver covalência (transferência de carga), os orbitais moleculares são aqueles da expressão (C.20). A contribuição total devida aos elétrons do aglomerado, levando-se em conta os fatores STERNHEIMER de blindagem, R, e de antiblindagem γ^∞ , é dada por:

$$\begin{aligned} V_{zz} = & (1-R) \sum_i N_i^2 \left\{ \langle \phi_i | \cdot | \phi_i \rangle \right\} - 2(1-R) \sum_{i,j,k} N_i^2 S_{ij}^k \langle \phi_i | \cdot | \chi_j^k \rangle \\ & + (1-\gamma^\infty) \sum_i N_i^2 \sum_{\substack{j,j', \\ k,k'}} S_{ij}^k S_{ij'}^{k'} \langle \chi_j^k | \cdot | \chi_{j'}^{k'} \rangle \\ & + (1-\gamma^\infty) \sum_i \sum_{j,k} \langle \chi_j^k | \cdot | \chi_j^k \rangle = V_{zz}^L + V_{zz}^{NL} + V_{zz}^{DA} + V_{zz}^{DL} \end{aligned} \quad (C.30)$$

onde $|\cdot|$ simboliza a expressão $(3 \cos^2 \theta_i - 1)/r_i^3$.

O termo V_{zz}^L representa a contribuição "local"; V_{zz}^{NL} , a contribuição "não-local", pois envolve os orbitais ϕ_1 e χ_j^k ; V_{zz}^{DA} , representa a contribuição "distante" dos orbitais antiligantes e V_{zz}^{DL} , a contribuição "distante" dos orbitais ligantes. A expressão completa para V_{zz} envolveria, ainda, a contribuição dos núcleos dos ligantes, possíveis dipolos e a contribuição associada ao resto da rede (SHARMA 1970).

Desse modo, os efeitos de recobrimento e de covalência irão se refletir no desdobramento quadripolar do Fe^{3+} . Esses efeitos são objeto de uma análise quantitativa, para óxidos férricos, levada a cabo por SAWATZKY e VAN DER WOUDE (1974).

Tem sido notado experimentalmente que, no sólido isolante, os observáveis tais como parâmetros de repulsão intereletrônica (SLATER 1960), deslocamentos g e acoplamento spin-órbita (STEVENS 1953), fatores de forma magnéticos para neutrons (ALPERIN 1961) e interações hiperfinas, incluindo interações hiperfinas supertransferidas (ANDERSON 1963) e de supertroca, indicam que as densidades de carga e de spin associadas aos orbitais d sofrem grandes variações relativamente àquelas previstas para íon livre. Em geral, os resultados experimentais indicam uma redução de valores atribuída a um comportamento distinto dos elétrons t_{2g} e e_g com a covalência (ALPERIN 1961; HASTINGS, ELLIOT e CORLISS 1959; FREEMAN e ELLIS 1970), comportamento esse descrito ou como uma expansão ou uma contração da função de onda correspondente.

Para o desdobramento quadripolar do Fe^{57} em compostos ferrosos, a covalência tem implicado em se substituir $\langle 1/r \rangle_{3d}$ e λ (a constante de acoplamento spin-órbita) do íon li

vre por valores efetivos. Estes são dados em termos daqueles para íon livre utilizando-se um fator de redução, (α_c), tal que se tenha (INGALLS 1964):

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{ef} = \alpha_c^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad \lambda_{ef} = \alpha_c^2 \lambda \quad (0 \leq \alpha_c^2 \leq 1) \quad (C.31)$$

Já HAZONY (1971) expressa a redução em λ , no sólido, por $\lambda_{ef} = \alpha_s^2 \lambda$, pois, diz ele, a interação spin-órbita reflete efeitos covalentes nos spins dos elétrons e_g e t_{2g} enquanto que α_c descreve uma expansão associada a um único elétron t_{2g} . Assim, a expressão (C.11), para o ΔE_Q atribuído ao íon ferroso, torna-se:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 Q (1-R) \left(\frac{4}{7} \right) \alpha_c^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} F(\Delta_1, \Delta_2, \alpha_s^2 \lambda, T) \quad (C.32)$$

Para explicar as mudanças observadas nas interações hiperfinas, HAZONY (1971) propõe uma descrição fenomenológica da distribuição de densidade de carga $3d$, para os íons ferrosos em sólidos, baseada em dados de Espectroscopia Mössbauer, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Espalhamento de Neutrons, Espectroscopia Ótica e em estudos de estrutura cristalina. Analisando as interações hiperfinas, observadas por Espectroscopia Mössbauer, para alguns compostos ferrosos de alto spin, altamente iônicos, de spin intermediário e de spin baixo, esse autor observa correlações entre o deslocamento isomérico, o desdobramento quadripolar e o campo magnético de contato de Fermi, mostradas nas figuras C.4 e C.5.

Os valores de δ estão referenciados relativamente ao δ do ferro metálico à temperatura ambiente. Assim, um aumen

to em δ significa um decrêscimo na densidade de carga eletrônica no núcleo do absorvente, comparada àquela para o ferro metálico e vice-versa.

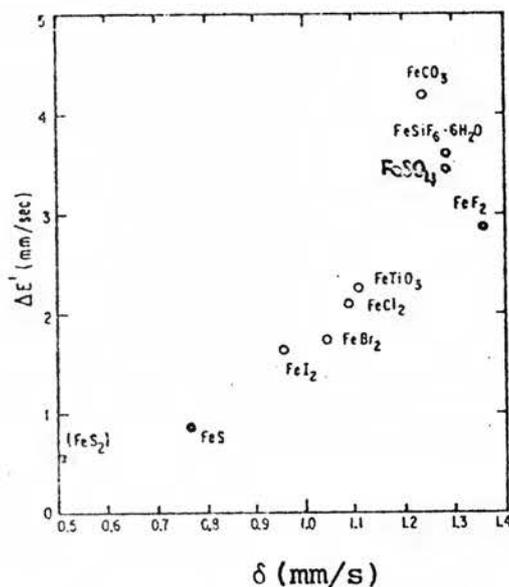


FIGURA C.4 - $\Delta E'$ vs δ para alguns compostos ferrosos. Os valores de δ são vs ferro metálico à temperatura ambiente, enquanto os valores de desdobramento quadrupolar são saturados. Os círculos abertos são para $\Delta E' = 2\Delta E_Q$ (estado eletrônico duplamente degenerado) e aqueles fechados são para $\Delta E' = \Delta E_Q$ (HAZONY 1971).

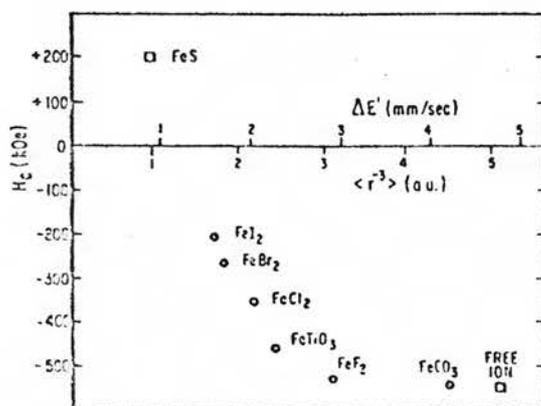


FIGURA C.5 - H_C vs $\Delta E'$ para alguns compostos ferrosos. É mostrada também uma escala de valores para $\langle 1/r^3 \rangle$ (HAZONY 1971).

Observa-se uma diminuição contínua, e quase linear, do desdobramento quadripolar e do deslocamento isomérico ao se ir do FeF_2 (alto spin, iônico), passando pelos halogenetos ferrosos mais pesados e pelo FeS , ao FeS_2 (baixo spin, covalente). O comportamento observado reforça a noção de variação contínua de carga com o aumento da covalência (ERICKSON 1967), segundo HAZONY. Por sua vez, a diminuição de H_c , observada na figura C.5, indica uma expansão da distribuição da densidade de spin total que, cita HAZONY, é coerente com uma substancial expansão radial das funções de onda 3d já mostrada teoricamente por WATSON e FREEMAN (1961).

A análise fenomenológica dos comportamentos $\Delta E'$ vs δ e H_c vs $\Delta E'$ leva HAZONY a propor que a função de onda radial 3d varia continuamente com a covalência ao se ir dos compostos ferrosos iônicos de alto spin aos compostos ferrosos covalentes de baixo spin, passando pelos intermediários.

Essa variação contínua pode ser representada através de um fator de escala radial, β_0 (JORGENSEN 1971), de modo que a função de onda 3d no sólido é descrita por:

$$\psi_{3d}(\text{sólido}) = \psi_{3d}^{\text{ion}}(\beta_0 r, \theta, \phi) \quad (\text{C.33})$$

HAZONY conclui que "a grande gama de modificações radiais, indicadas pelos dados experimentais, não pode ser quantitativamente explicada por modelos teóricos de ligações, tais como as teorias de campo cristalino e de orbitais moleculares, baseados em funções de íons livres".

SAWATSKY e VAN DER WOUDE (1974) argumentam que embo

ra parte da variação possa ser causada realmente por pequenas modificações na parte radial dos orbitais 3d, a maior parte dos efeitos observados pode ser explicada em termos de modelo de MO-LCAO com a inclusão de efeitos de transferência de carga.

Eles fazem notar, ainda, que, antes de se tirar quaisquer conclusões acerca de efeitos de covalência a partir de resultados para as interações quadripolares em compostos de Fe^{2+} , deve-se primeiramente fazer correções para possíveis efeitos de acoplamento spin-órbita.

Os compostos ferrosos de alto spin, contidos dentro da linha pontilhada na figura C.4, são considerados como altamente iônicos. Tendo em vista isto podemos supor que, em uma primeira aproximação, não haja transferência de carga entre os íons, ou que a mesma seja negligenciável (SAWATZKY e VAN DER WOUDE 1974). Espera-se, portanto, que seja válido o uso de funções de onda para íons livres.

Estamos considerando esses compostos, portanto, como quase iônicos, onde os efeitos de transferência de carga devem ser mínimos. Dentro dessa aproximação, vamos ver o que se pode obter de um modelo de aglomerado molecular, adaptado para o íon ferroso, nesses compostos, visando uma possível correlação entre observáveis e o recobrimento das funções de onda iônicas.

D. MODELO DE AGLOMERADO COM DISTORÇÃO POR RECOBRIMENTO

"ORBITAIS CONGELADOS" NO MÉTODO DE MO-LCAO

A denominação de "orbital congelado" tem sido empregada para designar o orbital molecular formado a partir de funções de onda de íon livre e que é utilizado nas tentativas de se descrever a estrutura eletrônica do íon embebido no sólido. O uso desses orbitais tem sido justificado apenas pela falta de um conjunto apropriado de funções de onda eletrônicas cuja determinação vem-se constituindo no objetivo de diversos métodos teóricos (FREEMAN e ELLIS 1974).

Pretendemos usar um esquema de "orbitais congelados" no presente trabalho sobre o Fe^{2+} em compostos isolantes e as únicas justificativas que podemos invocar para a utilização de tal esquema são as seguintes: as funções de onda para o Fe^{2+} livre são as únicas disponíveis; os casos a serem discutidos podem ser classificados como iônicos; não visamos o cálculo quantitativo de observáveis mas sim estamos a procura de possíveis correlações entre esses e o recobrimento.

Além disso, o emprego desses orbitais para os íons em sólidos tem-se prestado, pelo menos, a muitas interpretações qualitativas (SAWATZKY e VAN DER WOUDE 1974).

Tendo isto em vista, tentaremos a seguir a descrição do Fe^{2+} através do que chamaremos de "modelo de aglomerado com distorção por recobrimento para o Fe^{2+} ", no qual consideraremos o íon ferroso como constituído por um cerne tipo férrico (d^5) mais um elétron $3d$ extra.

MODELO DE AGLOMERADO COM DISTORÇÃO POR SUPERPOSIÇÃO
PARA O Fe^{2+}

A inclusão de efeitos de recobrimento e de covalência no modelo de aglomerado pode ser vista como uma extensão da aproximação de campo cristalino para sólidos iônicos.

Para o caso do íon ferroso em um aglomerado iônico, na aproximação de campo cristalino, os orbitais t_{2g} (triplamente degenerado) e e_g (duplamente degenerado) que descrevem o íon na configuração $(t_{\uparrow}^3 t_{\downarrow}^1 e_{\uparrow}^2)$ tornam-se orbitais moleculares antiligantes na teoria covalente de orbitais moleculares.

Uma representação esquemática desses orbitais pode ser vista na figura D.1, para um aglomerado do tipo FeL_6 , com simetria cúbica, sendo L um íon ligante com uma configuração $(1s^2 2s^2 2p^6)$, tal como o O^{-2} ou o F^{-1} . Também são mostrados os orbitais moleculares ligantes, formados predominantemente pelas funções $2s$ e $2p$ dos íons ligantes. A notação entre parênteses indica o orbital atômico predominante de acordo com a simetria do recobrimento formado (BALLHAUSEN e GRAY 1965).

As "caixas" dos elétrons ligantes estão totalmente ocupadas pois suas energias são menores do que aquelas das "caixas" para os elétrons antiligantes.

WATSON e FREEMAN (1964) mostram que a covalência, ou transferência de carga, dos elétrons antiligantes é totalmente irrelevante pois ela é compensada exatamente pela covalência dos elétrons ligantes nos pares ligante-antiligante e que é a covalência dos elétrons ligantes não-pareados que contribui para todos os observáveis experimentais. Todavia, o reco-

brimento dos elétrons antiligantes tem relevância, ou seja, possui significado físico. Assim, na descrição de um sólido completamente iônico (sem transferência de carga) os efeitos de recobrimento devem, em princípio, ser considerados.

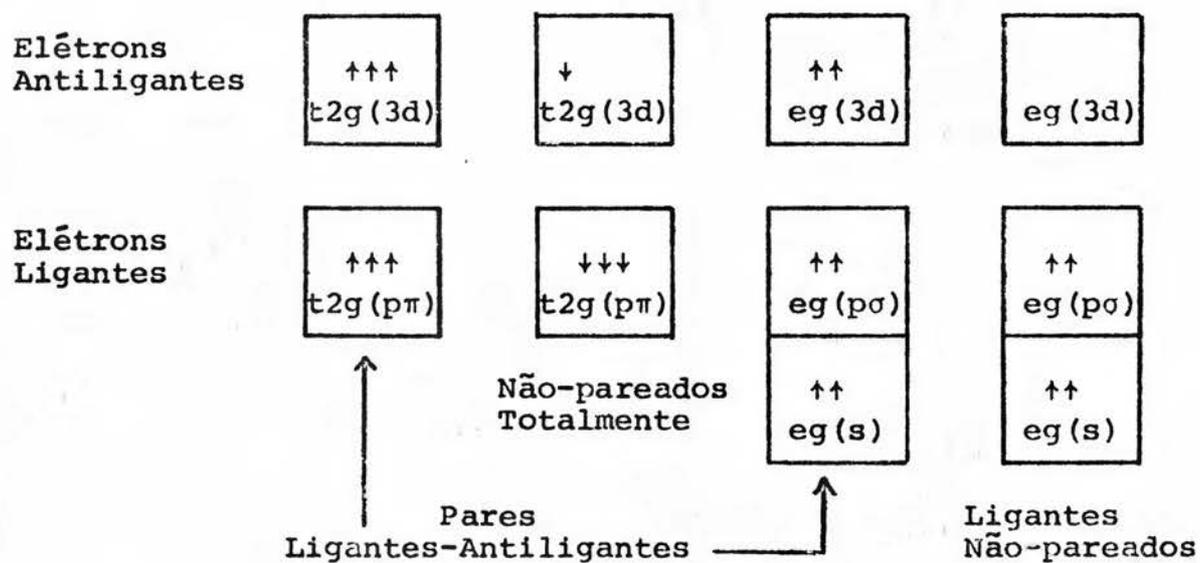


FIGURA D.1 - Uma representação esquemática dos elétrons ligantes e antiligantes agrupados em pares ligante-antiligante e em ligantes não pareados.

Para o aglomerado FeL_6 a função de onda molecular Ψ , na aproximação de HARTREE-FOCK, será descrita como uma combinação linear de determinantes de SLATER formados pelos orbitais moleculares ligantes e antiligantes ocupados. No método MOLCAO cada orbital molecular será dado por uma combinação linear de orbitais atômicos. Admitindo-se apenas efeitos de recobrimento, os orbitais moleculares ligantes e antiligantes serão da forma daqueles da expressão C.20.

Os operadores são dados em termos de operadores de um-sô-elêtron, na aproximação de HARTREE-FOCK. No caso do Fe^{2+} teremos:

$$\langle \Psi | O | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_i O_i | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_i O_i | \Psi \rangle + \langle \Psi | O_{j \neq i} | \Psi \rangle \quad (D.0)$$

cerne + 1 elêtron
fêrrico 3d

Esta equação nos mostra que na investigação dos efeitos do recobrimento nos observáveis associados ao íon ferroso podemos considerar esse íon como constituído de um cerne fêrrico ($Ar(d^5)$) mais um elêtron 3d extra.

No caso de simetria cúbica, suposta até aqui, os orbitais moleculares antiligantes serão dados em função dos orbitais $|x^2-y^2\rangle, |3z^2-r^2\rangle, |xy\rangle, |xz\rangle, |yz\rangle$ do campo cristalino cúbico. Porém, no caso de a simetria do aglomerado ser menor do que cúbica, as funções de onda atômicas não mais serão dadas pelos orbitais 3d puros. Como expressar então os orbitais moleculares antiligantes no método MO-LCAO ?

Vamos considerar um caso particular, o do aglomerado (FeF_6) no composto FeF_2 (GANIEL e SHTRIKMAN 1969), como exemplo.

Na aproximação de campo cristalino, os níveis da con

figuração $3d^6$ são determinados por um campo cristalino, associado aos 6 íons de flúor mais próximos do íon ferroso, considerado como a soma de uma grande componente cúbica (octaédrica) e de uma componente rômbrica.

O esquema de níveis do Fe^{2+} sob a ação do campo cristalino está esquematizado na figura D.2.

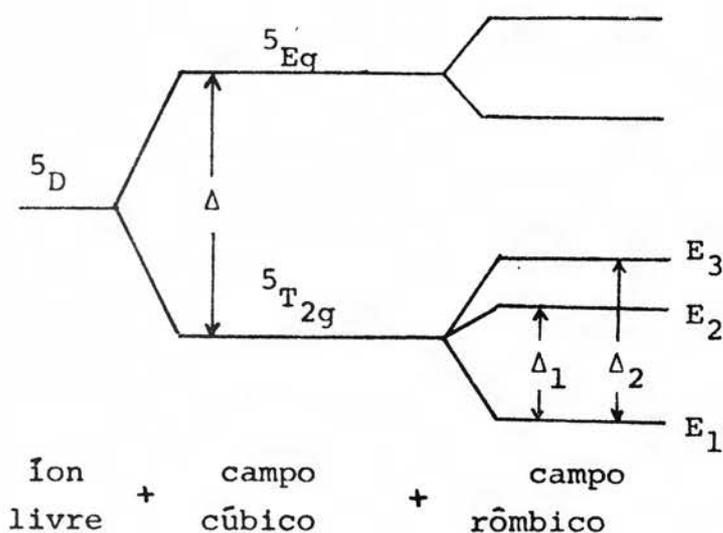


FIGURA D.2 - Esquema dos níveis de energia do Fe^{2+} no FeF_2 .

As funções de onda, determinadas por esse campo, são:

$$\begin{aligned}
 T2g: \phi_1 &= \alpha |X^2 - Y^2\rangle + \beta |3Z^2 - r^2\rangle \\
 \phi_2 &= |YZ\rangle \\
 \phi_3 &= |XZ\rangle \\
 Eg: \phi_4 &= |XY\rangle \\
 \phi_5 &= -\beta |X^2 - Y^2\rangle + \alpha |3Z^2 - r^2\rangle
 \end{aligned}
 \tag{D.1}$$

onde α , β são parâmetros de mistura que refletem a simetria e

que satisfazem a $\alpha^2 + \beta^2 = 1$. No caso da figura, a configuração do estado eletrônico fundamental (alto spin) é $(t_{\uparrow}^3 t_{\downarrow}^1 e_g^2)$ no campo cúbico e, no campo rômico, aquela mostrada na figura. A contribuição do GCE devida aos 5 elétrons de spins paralelos é nula (camada semi-cheia), sobrando aquela devida ao elétron extra, produzindo um ΔE_Q dado pela expressão C.11.

Desse modo a configuração d^6 torna-se equivalente a uma configuração d^1 . Uma vez que as funções de onda ϕ_i são autofunções do campo cristalino podemos supor que os orbitais moleculares antiligantes (que tem predominância de caráter das funções do íon ferroso) devem refletir a simetria desse campo.

Vamos escrever a ϕ como:

$$\phi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2 \quad (D.2)$$

com ψ_i representando um dos orbitais d , e $\alpha^2 + \beta^2 = 1$.

O orbital molecular antiligante (veja-se Capítulo C) será da forma:

$$\psi_a = N_a [\phi - \sum_{k,j} S_{j,j}^k \chi_j^k] \quad (D.3)$$

onde χ_j^k é o j -ésimo orbital ocupado do ligante k . A integral de recobrimento $S_{j,j}^k$ é, nesse caso:

$$S_{j,j}^k = \langle \chi_j^k | \phi \rangle = \alpha \langle \chi_j^k | \psi_1 \rangle + \beta \langle \chi_j^k | \psi_2 \rangle = \alpha S_{1j}^k + \beta S_{2j}^k \quad (D.4)$$

Para obtermos a expressão da constante de normalização N_a , impomos a condição $\langle \psi_a | \psi_a \rangle = 1$. Temos pela expressão (D.3):

$$1 = (Na)^2 \left[1 - \sum_{j,k} S_j^k \langle \phi | \chi_j^k \rangle - \sum_{j,k} S_j^k \langle \chi_j^k | \phi \rangle + \sum_{j,j',k,k'} S_j^k S_{j'}^{k'} \langle \chi_j^k | \chi_{j'}^{k'} \rangle \right] \quad (D.5)$$

Supondo negligenciável o recobrimento entre os ligantes, então:

$$1 = (Na)^2 \left[1 - \sum_{j,k} (S_j^k)^2 \right] \quad (D.6)$$

e

$$Na = \left\{ 1 - \sum_{j,k} (S_j^k)^2 \right\}^{-1/2} \quad (D.7)$$

Substituímos, agora, a expressão (D.4) na (D.7):

$$\begin{aligned} Na &= \left\{ 1 - \sum_{j,k} (\alpha S_{1j}^k + \beta S_{2j}^k)^2 \right\}^{-1/2} \\ &= \left\{ 1 - \alpha^2 \sum_{j,k} (S_{1j}^k)^2 - 2\alpha\beta \sum_{j,k} S_{1j}^k S_{2j}^k - \beta^2 \sum_{j,k} (S_{2j}^k)^2 \right\}^{-1/2} \end{aligned} \quad (D.8)$$

A soma sobre j indica uma soma sobre os orbitais ocupados do ligante k . Como os orbitais $3d$ têm simetrias distintas ocorre que para cada orbital χ_j^k uma das integrais S_{1j}^k ou S_{2j}^k , será nula. O termo cruzado na expressão anterior será nulo então.

Desse modo:

$$Na = \left\{ 1 - \alpha^2 \sum_{j,k} (S_{1j}^k)^2 - \beta^2 \sum_{j,k} (S_{2j}^k)^2 \right\}^{-1/2} \quad (D.9)$$

Definimos um recobrimento efetivo por:

$$S_{ef}^2 = \alpha^2 \sum_{j,k} (S_{1j}^k)^2 + \beta^2 \sum_{j,k} (S_{2j}^k)^2 \quad (D.10)$$

e, finalmente:

$$N_a = (1 - S_{ef}^2)^{-1/2} \quad (D.11)$$

Vamos ver agora como podemos calcular uma integral do recobrimento entre os orbitais definidos para dois centros iônicos.

INTEGRAIS DE RECOBRIMENTO PARA DOIS CENTROS

Os orbitais moleculares envolvem integrais de recobrimento entre orbitais atômicos centrados em dois sítios diferentes e, usualmente, o eixo de quantização do íon central não coincide com o eixo correspondente do íon ligante. Para se calcular uma tal integral é preciso que se tenha, antes de mais nada, um eixo de quantização comum a ambos os centros. Esse eixo é tomado ao longo da ligação íon central-ligante e desse modo a integral é calculada em função da distância interiônica.

Como os orbitais do íon central, em geral, são definidos para um eixo de quantização coincidente com um eixo cristalino, devemos utilizar rotações para obter os orbitais referentes ao novo eixo de quantização.

A situação pode ser ilustrada pela figura D.3, onde estão mostrados os sistemas de coordenadas para os dois centros e os ângulos usados nas rotações dos orbitais atômicos do íon central.

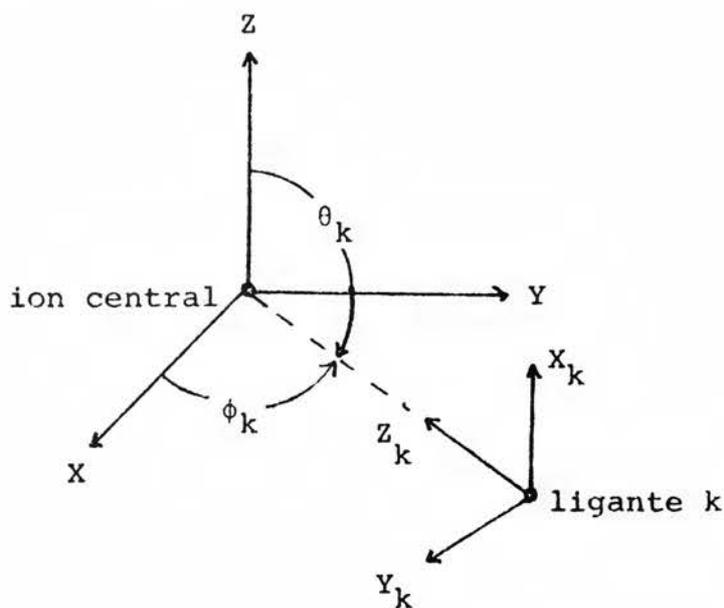


FIGURA D.3 - Orientação genérica dos sistemas de coordenadas centrados no íon central, (XYZ) , e em um ligante k , $(X_k Y_k Z_k)$. Os ângulos θ_k , ϕ_k definem a direção do eixo de quantização comum, Z_k .

Apenas a parte angular dos orbitais atômicos será afetada pelas rotações especificadas pelos ângulos de Euler θ_k , ϕ_k . Designando os ângulos polares no sistema XYZ por $\Omega \equiv (\theta, \phi)$ e no sistema $X_k Y_k Z_k$ por $\omega = (\theta, \phi)$, as rotações implicam em (ROSE 1957):

$$Y_{\ell M}(\omega) = \sum_m D_{mM}^{\ell}(\alpha_k, \theta_k, 0) Y_{\ell m}(\Omega) \quad (D.12)$$

onde D_{mM} é um elemento da matriz de rotação, cuja forma geral é dada por (TINKHAM 1964):

$$D_{mM}^{\ell}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} e^{-iM\gamma} d_{mM}^{\ell}(\beta) \quad (D.13)$$

$$d_{mM}^{\ell}(\beta) = \sum_k \frac{(-1)^K (\ell+M)! (\ell-M)! (\ell+m)! (\ell-m)!}{K! (\ell+M-K)! (\ell-m-K)! (K+m-M)!} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right)^{2\ell-2K-m+M} \left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{2K+m-M}$$

A soma varre valores de K para os quais o denominador é finito (fatorial de número inteiro negativo é tomado como infinito).

As formas das matrizes para $\ell = 1$ e $\ell = 2$, referentes aos orbitais p e d , podem ser vistas no Apêndice B.

A integral de recobrimento S_{ij}^k torna-se:

$$S_{ij}^k = \sum_m \langle \chi_j^k | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \phi_i \rangle = \sum_m \langle \phi_m | \phi_i \rangle S_{mj}^k \quad (D.14)$$

onde m designa os orbitais do íon central definidos em relação ao sistema $X_k Y_k Z_k$ de coordenadas e os elementos $\langle \phi_m | \phi_i \rangle$ identificam a rotação $R = R(\theta_k)R(\phi_k)$.

Efetuada as rotações, o novo eixo de quantização Z_k é comum a ambos os centros.

Os orbitais do íon metálico central, no caso o Fe^{2+} , serão:

$$\begin{aligned}
|ns\rangle &= R_{ns}(r)Y_{00}(\theta, \phi) & (n = 1, 2, 3) \\
|np_z\rangle &= R_{nP}(r)Y_{10}(\theta, \phi) \\
|np_y\rangle &= i(2)^{-1/2}R_{nP}(r)\{Y_{11}(\theta, \phi)+Y_{1-1}(\theta, \phi)\} & (n = 2, 3) \\
|np_x\rangle &= -(2)^{-1/2}R_{nP}(r)\{Y_{11}(\theta, \phi)-Y_{1-1}(\theta, \phi)\} \\
|xy\rangle &= -i(2)^{-1/2}R_{3D}(r)\{Y_{22}(\theta, \phi)-Y_{2-2}(\theta, \phi)\} & (D.15) \\
|xz\rangle &= -(2)^{-1/2}R_{3D}(r)\{Y_{21}(\theta, \phi)-Y_{2-1}(\theta, \phi)\} \\
|yz\rangle &= i(2)^{-1/2}R_{3D}(r)\{Y_{21}(\theta, \phi)+Y_{2-1}(\theta, \phi)\} \\
|x^2-y^2\rangle &= (2)^{-1/2}R_{3D}(r)\{Y_{22}(\theta, \phi)-Y_{2-2}(\theta, \phi)\} \\
|3z^2-r^2\rangle &= R_{3D}(r)Y_{20}(\theta, \phi)
\end{aligned}$$

onde as funções radiais $R(r)$ de campo autoconsistente e os harmônicos esféricos $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ estão dados no Apêndice A.

Tendo em vista que a coordenada ϕ é comum a ambos os centros iônicos, muitas das integrais de recobrimento S_{mj}^k serão nulas devido às simetrias dos orbitais atômicos envolvidos.

Como os ligantes, a serem considerados mais adiante, tem configurações $(1s^2 2s^2 2p^6)$, designando os seus orbitais s e $2p$ por s^k , p_x^k , p_y^k , p_z^k , as integrais de recobrimento são:

$$\langle ns | s^k \rangle = S_{ns}^{ks}$$

$$\langle np_x | s^k \rangle = 0$$

$$\langle np_y | s^k \rangle = 0$$

$$\langle np_z | s^k \rangle = S_{np}^{ks}$$

$$\langle ns | p_x^k \rangle = 0$$

$$\langle np_x | p_x^k \rangle = S_{np}^{k\pi}$$

$$\langle np_y | p_x^k \rangle = 0$$

$$\langle np_z | p_x^k \rangle = 0$$

$$\langle ns | p_y^k \rangle = 0$$

$$\langle np_x | p_y^k \rangle = 0$$

$$\langle np_y | p_y^k \rangle = S_{np}^{k\pi}$$

$$\langle np_z | p_y^k \rangle = 0$$

$$\langle ns | p_z^k \rangle = S_{ns}^{k\sigma}$$

$$\langle np_x | p_z^k \rangle = 0$$

$$\langle np_y | p_z^k \rangle = 0$$

$$\langle np_z | p_z^k \rangle = S_{np}^{k\sigma}$$

$$\langle xy | s^k \rangle = 0$$

$$\langle xy | p_x^k \rangle = 0$$

$$\langle xy | p_y^k \rangle = 0$$

$$\langle xy | p_z^k \rangle = 0$$

$$\langle xz | s^k \rangle = 0$$

$$\langle xz | p_x^k \rangle = S_{3D}^{k\pi}$$

$$\langle xz | p_y^k \rangle = 0$$

$$\langle xz | p_z^k \rangle = 0$$

$$\langle yz | s^k \rangle = 0$$

$$\langle yz | p_x^k \rangle = 0$$

$$\langle yz | p_y^k \rangle = S_{3D}^{k\pi}$$

$$\langle yz | p_z^k \rangle = 0$$

$$\langle x^2 - y^2 | s^k \rangle = 0$$

$$\langle x^2 - y^2 | p_x^k \rangle = 0$$

$$\langle x^2 - y^2 | p_y^k \rangle = 0$$

$$\langle x^2 - y^2 | p_z^k \rangle = 0$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | s^k \rangle = S_{3D}^{ks}$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | p_x^k \rangle = 0$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | p_y^k \rangle = 0$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | p_z^k \rangle = S_{3D}^{k\sigma}$$

Apesar de o eixo de quantização ser comum, a integral S_{mj}^k ainda é uma integral de dois centros. Para se resolver esse problema há dois métodos mais comuns: a) a técnica da função alfa de LÖWDIN (1956); b) o uso de coordenadas esferoidais (MORSE-FESHBACH 1953). Adotamos este último, o qual está descrito no Apêndice B.

DISTORÇÃO POR RECOBRIMENTO E DESDOBRAMENTO QUADRIPOLAR DO Fe^{2+}

Segundo o modelo proposto, o cerne ($3d^5$) do Fe^{2+} forma um sistema de camadas fechadas, com os orbitais internos à camada $3d$ duplamente ocupados e os orbitais $3d$ contendo um elétron cada um.

A distorção por recobrimento do cerne faz com que se origine uma contribuição local ao gradiente de campo elétrico dada por:

$$(V_{ii})_L = \sum_j (N_j^a)^2 \langle \phi_j | V_{ii} | \phi_j \rangle \quad (ii = xx, yy, zz) \quad (D.16)$$

Como $(N_j^a)^2 = (1 - \sum_{k,\ell} (S_{j\ell}^k)^2)^{-1} \cong 1 + \sum_{k,\ell} (S_{j\ell}^k)^2$

obtemos:

$$(V_{ii})_L \cong \sum_{j,k,\ell} (S_{j\ell}^k)^2 \langle \phi_j | V_{ii} | \phi_j \rangle \quad (D.17)$$

Ao longo da direção do ligante k (eixo z_k), temos

$$(V_{ii}^k)_L = \sum_{j,\ell} (\sum_m \langle \phi_m | \phi_j \rangle S_{m\ell}^k)^2 \langle \phi_j | V_{ii} | \phi_j \rangle \quad (D.18)$$

Somando-se sobre os orbitais do cerne, a contribuição acima resulta em:

$$\begin{aligned} (V_{ii}^k)_L = & -\frac{8}{5} e \left[(S_{2P}^k)^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{2P} + (S_{3P}^k)^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{3P} \right] F_{ii}^k(\phi_k, \theta_k) \\ & - \frac{4}{7} e (S_{3D}^k)^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{3D} F_{ii}^k(\phi_k, \theta_k) \end{aligned} \quad (D.19)$$

onde

$$\begin{aligned} (S_{nP}^k)^2 &= (S_{nP}^{ks})^2 + (S_{nP}^{k\sigma})^2 - (S_{nP}^{k\pi})^2 \\ (S_{3D}^k)^2 &= (S_{3D}^{ks})^2 + (S_{3D}^{k\sigma})^2 + (S_{3D}^{k\pi})^2 \\ F_{xx}^k(\phi_k, \theta_k) &= 3 \sin^2 \theta_k \cos^2 \phi_k - 1 \\ F_{yy}^k(\phi_k, \theta_k) &= 3 \sin^2 \theta_k \sin^2 \phi_k - 1 \\ F_{zz}^k(\phi_k, \theta_k) &= 3 \cos^2 \theta_k - 1 \end{aligned} \quad (D.20)$$

(θ_k, ϕ_k) : ângulos definidos na figura D.3

Para o cálculo das integrais de recobrimento devemos saber as distâncias interiônicas dentro do aglomerado. Essas distâncias podem ser obtidas conhecendo-se a estrutura cristalina e os parâmetros de rede, para cada composto. Os compostos a considerar são:



A estrutura cristalina é tetragonal (WYCKOFF 1964) contendo duas moléculas por célula unitária (figura D.4). Os átomos estão nas seguintes posições especiais do grupo D_{4h}^{14}

(P4/mnm) :

ferro: (2a) 000; 1/2 1/2 1/2

flúor: (4f) \pm (uuo; u + 1/2, 1/2-u, 1/2)

com u = 0,300; $a_o = 4,6966 \text{ \AA}$; $c_o = 3,3091 \text{ \AA}$.

As coordenadas dos 6 íons F^{-1} , relativamente aos eixos da figura D.5 (GANIEL E SHTRIKMAN 1969), estão mostradas na tabela D.1.

O aglomerado (FeF_6) forma um octaedro distorcido, tendo dois íons de flúor a uma distância de $1,994 \text{ \AA}$ do Fe^{2+} e os quatro íons F^{-1} restantes a uma distância de $2,12 \text{ \AA}$. As integrais de recobrimento calculadas para essas duas distâncias estão listadas na tabela D.2.



O sulfato ferroso anídrico é um cristal ortorômbico (figura D.6) pertencente ao grupo V_h^{17} (Cmcm) e tem uma célula unitária tetramolecular de dimensões (WYCKOFF 1964):

$$a_o = 5,255 \text{ \AA} \quad b_o = 7,975 \text{ \AA} \quad c_o = 6,590 \text{ \AA}$$

As posições atômicas são:

S (ou Fe): (4a) 000; 001/2; 1/2 1/2 0; 1/2 1/2 1/2

Fe (ou S): (4c) \pm (0u 1/4; 1/2, u+1/2, 1/4) com u = 0.361

O (1): (8f) \pm (0uv; 0, u, 1/2-v; 1/2, u+1/2, v; 1/2, u+1/2, 1/2-v)
u = 0,25; v = 0,058

O (2): (8g) \pm (uv1/4; $\bar{u}v1/4$; u+1/2, v+1/2, 1/4;
1/2-u, v+1/2, 1/4) com u = 0,25; v = -0,028

O íon ferroso está cercado por um octaedro distorcido de íons O^{-2} (figura D.7), dois a uma distância de $2,03 \text{ \AA}$ e quatro a uma distância de $2,12 \text{ \AA}$. As integrais de recobrimento estão na tabela D.3 e as coordenadas dos seis O^{-2} na tabela D.4.

$FeCO_3$ (siderita)

A siderita tem uma estrutura romboédrica (figura D.8) pertencente ao grupo espacial D_{3d}^6 ($R\bar{3}C$) e a célula unitária romboédrica de aresta igual a $a_0 = 5,795 \text{ \AA}$.

Há uma célula pseudo-hexagonal de dimensões:

$$a'_0 = 4,685 \text{ \AA} \qquad c'_0 = 15,373 \text{ \AA}$$

com átomos nas seguintes posições:

Fe: (6b) $\frac{1}{2}(0 \ 0 \ 1/4)$; r h

C: (6a) $0 \ 0 \ 0$; $0 \ 0 \ 1/2$; r h

O: (18e) $u \ 0 \ 0$; $0u0$; $\bar{u} \ \bar{u} \ 0$

$$\bar{u} \ 0 \ 1/2; \ 0 \ \bar{u} \ 1/2; \ u \ u \ 1/2; \ r \ h \text{ com } u = 0,25$$

O íon ferroso situa-se no centro de um octaedro de O^{-2} (figura D.9), distorcido trigonalmente ao longo da direção $|111|$. A distância interiônica Fe-O é de $2,15 \text{ \AA}$ aproximadamente. As coordenadas desses íons, relativamente aos eixos da figura D.9 estão dadas na tabela D.6 enquanto a tabela D.5 mostra as integrais de recobrimento correspondentes.

$FeTiO_3$ (Ilmenita)

A ilmenita tem uma estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial C_{3i}^2 ($R\bar{3}$) (figura D.10). Há duas moléculas na célula romboédrica unitária que tem $a_0 = 5,523 \text{ \AA}$.

A célula pseudo-hexagonal correspondente tem are-

tas

$$a'_O = 5,075 \text{ \AA} \quad c'_O = 14,135 \text{ \AA}$$

e as posições atômicas são (WYCKOFF 1964):

Fe: (6C) \pm (0 0 u); r h com u(Fe) = 0,358

Ti: (6C) \pm (0 0 u); r h com u(Ti) = 0,142

O: (18f) \pm (XYZ; \bar{Y} , X-Y,Z; Y-X, \bar{X} ,Z); r h

com X = 0,305; Y = 0,015; Z = 0,25

O íon Fe^{2+} está situado no centro de um octaedro de íons O^{-2} , distorcido trigonalmente na direção $|111|$. Há 3 íons de oxigênio a uma distância de $2,15 \text{ \AA}$ e 3 a uma distância de $2,02 \text{ \AA}$. As coordenadas correspondentes ao sistema de eixos da figura D.11 estão na tabela D.18.

As integrais de recobrimento correspondentes às distâncias acima citadas estão na tabela D.7.

As diferentes contribuições ao tensor gradiente de campo elétrico, devidas à distorção por recobrimento das camadas eletrônicas 2P, 3P e 3D do cerne fêrrico do íon Fe^{2+} com as camadas 2S e 2P dos ligantes, nos compostos FeF_2 , FeSO_4 , FeCO_3 e FeTiO_3 estão mostradas nas tabelas D.9 a D.14.

As componentes diagonais V_{ii} são calculadas pela expressão (D.20) enquanto que as componentes não-diagonais V_{ij} são calculadas usando-se os fatores angulares:

$$\begin{aligned} F_{xy}^k &= 3 \text{ sen}^2 \theta_k \text{ sen} \phi_k \text{ cos} \phi_k \\ F_{xz}^k &= 3 \text{ sen} \theta_k \text{ cos} \theta_k \text{ cos} \phi_k \\ F_{yz}^k &= 3 \text{ sen} \theta_k \text{ cos} \theta_k \text{ sen} \phi_k \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

na expressão mencionada acima.

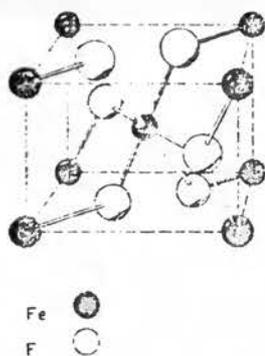


FIGURA D.4-Desenho esquemático da célula unitária do FeF_2 .

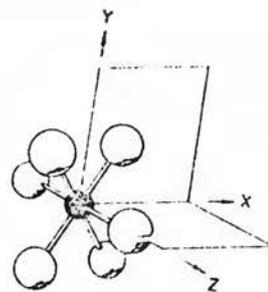


FIGURA D.5-Os eixos xyz são eixos de simetria de ordem 2, coincidentes com os eixos principais do GCE.

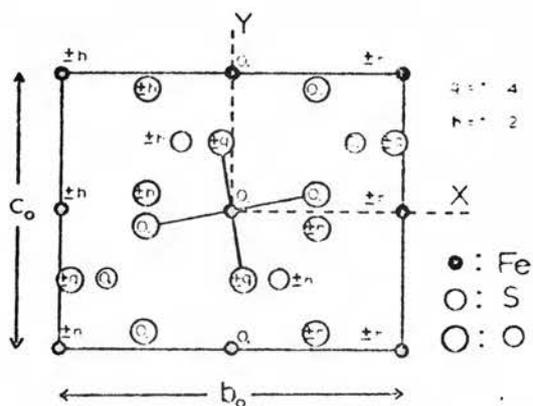


FIGURA D.6-Estrutura cristalina do FeSO_4 projetada no plano a_0b_0 . As posições iônicas são dadas em frações de a_0 .

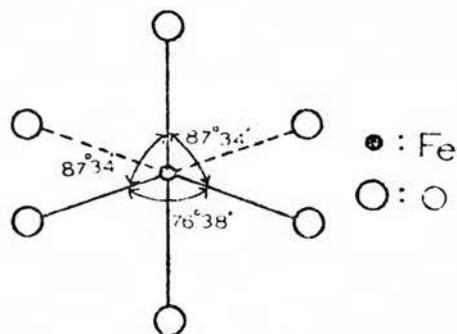


FIGURA D.7-Aglomerado para o Fe^{2+} no FeSO_4 .

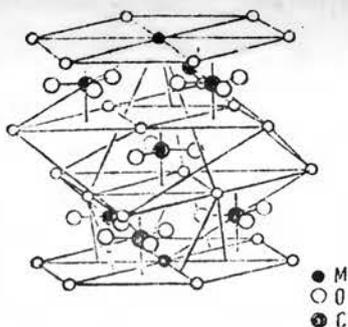


FIGURA D.8-Desenho esquemático da estrutura cristalina do FeCO_3 .

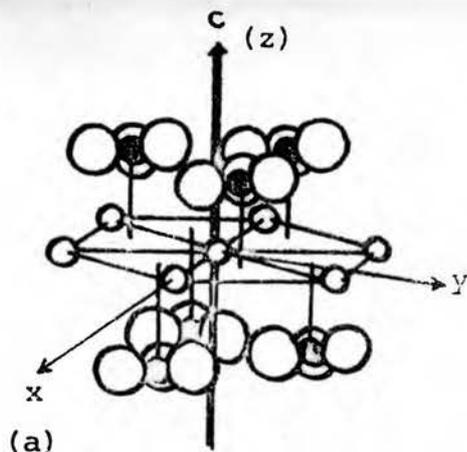


FIGURA D.9-Sistema de eixos adotados em relação aos eixos hexagonais.

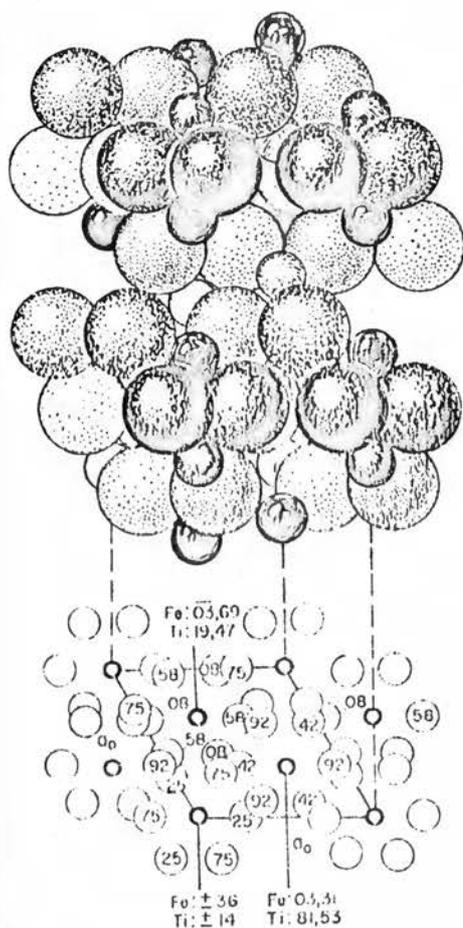


FIGURA D.10-Projeções da estrutura romboédrica do FeTiO_3 em termos de seus eixos hexagonais.

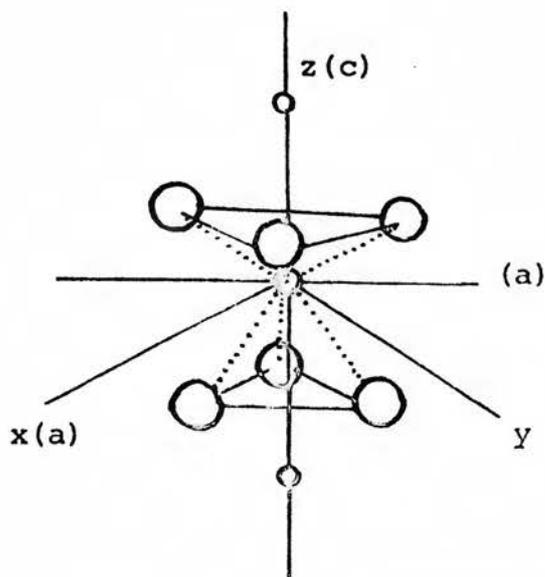


FIGURA D.11-Sistema de eixos cartesianos adotado em relação aos hexagonais

TABELA D.1 Integrales de recobrimento calculadas para R, distancia Fe-ligante.Composto: FeF₂

Ligantes	R(Å)	S1S	S2S	S3S	2PS	2Pσ	2Pπ	3PS	3Pσ	3Pπ	3DS	3Dσ	3Dπ
2	1,99	0,198	1,439	7,599	0,063	0,356	0,098	2,177	6,740	1,855	6,478	7,552	5,097
4	2,12	0,152	1,106	5,979	0,039	0,278	0,064	1,440	5,442	1,373	4,982	6,656	4,035

OBS.: Os valores de S devem ser multiplicados por 10⁻²

TABELA D.2 Coordenadas e distancias dos ligantes ao Fe. Composto: FeF₂
Eixos x=a, y=a, z=c (figura D.4)

ION	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)	R(Å)
1	0	0	1,994	1,994
2	0	0	-1,994	1,994
3	1,329	1,655	0	2,123
4	-1,329	1,655	0	2,123
5	1,329	-1,655	0	2,123
6	-1,329	-1,655	0	2,123

TABELA D. 3 Integrales de recobrimento calculadas para R, distancia Fe-ligante. Composto: FeSO_4

Ligantes	R(Å)	S1S	S2S	S3S	2PS	2Pσ	2Pπ	3PS	3Pσ	3Pπ	3DS	3Dσ	3Dπ
2	2,03	0,281	2,030	10,289	0,132	0,405	0,134	3,310	7,535	2,486	7,158	7,800	5,837
4	2,12	0,243	1,756	8,987	0,104	0,384	0,103	2,659	6,618	2,085	6,167	7,231	5,047

OBS.: Os valores de S devem ser multiplicados por 10^{-2}

TABELA D. 4 Coordenadas e distancias dos ligantes ao Fe. Composto: FeSO_4
Eixos $x=b$, $y=c$, $z=a$ (figura D.6)

ION	x(Å)	y(Å)	z(Å)	R(Å)
1	1,994	0,382	0	2,03
2	-1,994	-0,382	0	2,03
3	-0,223	1,648	1,314	2,12
4	-0,223	1,648	-1,314	2,12
5	0,223	-1,648	-1,314	2,12
6	0,223	-1,648	1,314	2,12

TABELA D.5 Integrales de recobrimento calculadas para R, distancia Fe-ligante. Composto: FeCO_3

Ligantes	R(Å)	S1S	S2S	S3S	2PS	2Pσ	2Pπ	3PS	3Pσ	3Pπ	3DS	3Dσ	3Dπ
3	2,152	0,230	1,665	8,549	0,095	0,330	0,096	2,451	6,305	1,955	5,830	7,020	4,782
3	2,153	0,230	1,662	8,535	0,094	0,329	0,096	2,445	6,295	1,951	5,820	7,013	4,773

OBS.: Os valores de S devem ser multiplicados por 10^{-2}

TABELA D.6 Coordenadas e distancias dos ligantes ao Fe. Composto: FeCO_3
Eixos $x=a$, $y=a\cos 30^\circ$, $z=c$ (figura D.9)

ION	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)	R(Å)
1	1,711	0,257	1,281	2,153
2	-1,078	1,352	1,281	2,152
3	-0,633	-1,609	1,281	2,152
4	0,633	1,609	-1,281	2,152
5	-1,711	-0,257	-1,281	2,153
6	1,078	-1,352	-1,281	2,152

TABELA D.7 Integrales de recobrimento calculadas para R, distancia Fe-ligante. Composto: FeTiO_3

Ligantes	R(Å)	S1S	S2S	S3S	2PS	2Pσ	2Pπ	3PS	3Pσ	3Pπ	3DS	3Dσ	3Dπ
3	2,022	0,235	2,058	0,422	0,135	0,410	0,126	3,379	7,627	2,528	7,258	7,854	5,918
3	2,148	0,231	1,673	3,590	0,096	0,332	0,097	2,471	6,335	1,967	5,862	7,040	4,807

OBS.: Os valores de S devem ser multiplicados por 10^{-2}

TABELA D.8 Coordenadas e distancias dos ligantes ao Fe. Composto: FeTiO_3
Eixos $x=a$, $y=a\cos 30^\circ$, $z=c$ (figura D.11)

ION	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)	R(Å)
1	1,511	0,066	-1,526	2,149
2	-0,812	1,274	-1,526	2,148
3	-0,699	-1,340	-1,526	2,148
4	-1,841	-0,125	0,829	2,023
5	1,029	-1,531	0,829	2,022
6	0,813	1,655	0,829	2,022

tribuições ao TGCE devidas ao recobrimento dos orbitais 2p, 3p e 3d de Fe^{2+} com os orbitais 2s e 2p dos ions ligantes. Os valores totais foram multiplicados pelo fator de blindagem de Sternheimer 0,32 na forma apropriada. As unidades são em 10^{15} esu/cm³.

ELA D.9 Composto: FeF_2 .Eixos $x=a, y=a, z=c$

Componente	orbital 2p	orbital 3p	orbital 3d	total
XX	-0,00053	0,01858	0,00695	0,02500
YY	-0,00053	0,01858	0,00695	0,02500
ZZ	0,00107	-0,03737	-0,01393	-0,05023
XY	-0,00533	-0,87378	-0,08960	-0,96871
XZ	0	0	0	0
YZ	0	0	0	0

ELA D.10 Composto: FeF_2 .Eixos da figura D.5 (GANIEL e SHTRIKMAN 1969)

Componente	orbital 2p	orbital 3p	orbital 3d	total
XX	0,00479	0,89241	0,09656	0,99376
YY	0,00107	-0,03734	-0,01393	-0,05019
ZZ	-0,00586	-0,85507	-0,08263	-0,94357
XY	0	0	0	0
XZ	0	0	0	0
YZ	0	0	0	0

ribuições ao TGCE devidas ao recobrimento dos orbitais 2p,3p e 3d e²⁺ com os orbitais 2s e 2p dos ions ligantes.Os valores totais foram multiplicados pelo fator de blindagem de Sternheimer 0,32 na forma priada.As unidades são em 10¹⁵ esu/cm³.

LA D.11 Composto: FeSO₄ .Eixos x=a, y=b, z=c

onente	orbital 2p	orbital 3p	orbital 3d	total
XX	0,03084	1,38139	0,11764	1,52987
YY	-0,01890	-0,77695	-0,05624	-0,85209
ZZ	-0,01194	-0,60444	-0,06140	-0,67778
XY	0	0	0	0
XZ	0	0	0	0
YZ	-0,00772	-0,32921	-0,02568	-0,36261

LA D.12 Composto: FeSO₄ .Eixos x=b, y=c, z=a (figura D.6)

onente	orbital 2p	orbital 3p	orbital 3d	total
XX	-0,01890	-0,77695	-0,05624	-0,85209
YY	-0,01194	-0,60444	-0,06140	-0,67778
ZZ	0,03084	1,38139	0,11764	1,52987
XY	-0,00772	-0,32921	-0,02568	-0,36261
XZ	0	0	0	0
YZ	0	0	0	0

atribuições ao TGCE devidas ao recobrimento dos orbitais 2p,3p e 3d de Fe^{2+} com os orbitais 2s e 2p dos ions ligantes. Os valores totais foram multiplicados pelo fator de blindagem de Sternheimer 0,32 na forma apropriada. As unidades são em 10^{15} esu/cm³.

ABELA D.13 Composto: FeCO_3 .Eixos $x=a, y=\text{acos}30^\circ, z=c$ (figura D.9)

Componente	orbital 2p	orbital 3p	orbital 3d	total
XX	0,00254	0,11865	0,01085	0,13204
YY	0,00239	0,11259	0,01048	0,12586
ZZ	-0,00492	-0,23165	-0,02133	-0,25790
XY	0	-0,00020	-0,00001	-0,00021
XZ	0,00020	0,00847	0,00068	0,00934
YZ	0,00010	0,00439	0,00035	0,00483

ABELA D.14 Composto: FeTiO_3 .Eixos $x=a, y=\text{acos}30^\circ, z=c$ (figura D.11)

Componente	orbital 2p	orbital 3p	orbital 3d	total
XX	-0,00513	-0,21153	-0,01537	-0,23204
YY	-0,00500	-0,20535	-0,01483	-0,22518
ZZ	0,01013	0,41689	0,03020	0,45722
XY	0	0	0	0
XZ	-0,00040	-0,00197	-0,00017	-0,00219
YZ	-0,00001	-0,00036	-0,00003	-0,00040

A inclusão dessas componentes V_{ij} serve para testar a autoconsistência do cálculo, o que pode ser comprovado pelos resultados para o FeF_2 (tabelas D.9 e D.10) onde usamos ora o sistema de eixos cristalográficos (figura D.4) ora o sistema de eixos de GANIEL e SHTRIKMAN (1969) mostrado na figura D.5.

O desdobramento quadripolar originado por esse tensor GCE, devido à distorção por recobrimento, será dado por:

$$\Delta E_Q^L = \frac{1}{2} e Q(1-R) \left[V_{zz}^{L2} + \frac{1}{3} (V_{xx}^L - V_{yy}^L)^2 + \frac{4}{3} (V_{xz}^{L2} + V_{yz}^{L2} + V_{xy}^{L2}) \right]^{1/2} \quad (\text{D.22})$$

que, para o Fe^{57} ($Q = 0,18b$; $R = 0,32$), se reduz a

$$\Delta E_Q^L = 0,541 \left[V_{zz}^{L2} + \frac{1}{3} (V_{xx}^L - V_{yy}^L)^2 + \frac{4}{3} (V_{xz}^{L2} + V_{yz}^{L2} + V_{xy}^{L2}) \right]^{1/2} \text{ mm/s} \quad (\text{D.23})$$

Para os casos a considerar obtemos:

$$\begin{aligned} \text{FeF}_2: \quad \Delta E_Q^L &= 0,412 \text{ mm/s} \\ \text{FeSO}_4: \quad \Delta E_Q^L &= 0,584 \text{ mm/s} \\ \text{FeCO}_3: \quad \Delta E_Q^L &= 0,095 \text{ mm/s} \\ \text{FeTiO}_3: \quad \Delta E_Q^L &= 0,168 \text{ mm/s} \end{aligned} \quad (\text{D.24})$$

Na tabela D.15, a seguir, comparamos a contribuição "local" do cerne férrico do Fe^{2+} com os valores saturados experimentais para o desdobramento quadripolar:

Composto	ΔE_Q^L (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Referência
FeCO_3	0,19*	4,2*	(OK 1969)
FeSO_4	0,58	3,6	(ONO e ITO 1964)
FeF_2	0,41	2,9	(JOHNSON 1967)
FeTiO_3	0,33*	2,3*	(SHIRANE e RUBY 1962)

* Os valores são para $\Delta E_Q = e^2qQ$ devido ao estado duplamente degenerado (HAZONY 1971)

TABELA D.15 - Valores calculados para a contribuição "local" do cerne ($3d^5$) e valores experimentais para o ΔE_Q em alguns compostos ferrosos.

Com excessão do FeCO_3 , os valores previstos pelo recobrimento do cerne seguem a seqüência de valores experimentais. O valor calculado reflete a distorção do cerne imposta pelo aglomerado. Nesse sentido observamos que o aglomerado de íons de oxigênio na siderita é o menos distorcido conforme indicam os valores da distância interiônica na tabela D.6, e por isso o valor calculado é pequeno.

Esses resultados indicam que as contribuições "locais" ao ΔE_Q , devidas à distorção por recobrimento do cerne férrico, não seguem, em uma escala fina, a seqüência observada dos valores saturados do desdobramento quadripolar para esses compostos ferrosos.

Como a contribuição maior ao ΔE_Q associado ao Fe^{2+} nos compostos iônicos é atribuída ao elétron $3d$ extra, para o sistema eletrônico, tal como o da figura D.2, no seu estado

fundamental, à baixa temperatura, o segundo termo da expressão (D. 0) resulta em:

$$V_{ii}^R = (Na)^2 \langle \psi_a | V_{ii} | \psi_a \rangle \quad (D.25)$$

com ψ_a e Na dados pelas expressões (D.3) e (D.11). A expressão para o desdobramento quadripolar devido às contribuições "locais" da distorção por recobrimento resulta, aproximadamente, em:

$$\Delta F_Q^{RL} \cong (Sef)^2 \Delta E_Q^{CC} \quad (D.26)$$

onde ΔE_Q^{CC} representa a contribuição do estado eletrônico fundamental na aproximação de campo cristalino. No caso geral discutido antes, a expressão (D.10) define o recobrimento efetivo do elétron no orbital antiligante de caráter da função de onda do estado fundamental determinado pelo campo cristalino.

Para calcularmos Sef precisamos saber que funções de onda devemos usar tendo em vista a simetria do aglomerado em cada caso.

A função de onda para o estado fundamental do Fe^{2+} no FeF_2 é a seguinte (GANIEL e SHTRIKMAN 1969):

$$\phi = 0,994 |x^2 - y^2\rangle + 0,109 |3z^2 - r^2\rangle \quad (D.27)$$

No $FeSO_4$, a função de onda do estado eletrônico fundamental do Fe^{2+} é dada como (INGALLS 1964):

$$\phi = 0,99 |x^2 - y^2\rangle + 0,09 |3z^2 - r^2\rangle \quad (D.28)$$

No FeCO_3 e no FeTiO_3 o estado eletrônico fundamental do Fe^{2+} é duplamente degenerado e as funções de onda são dadas por OKIJI e KANAMORI (1964) no caso do FeCO_3 como:

$$\phi = \begin{cases} 0,838|x^2-y^2\rangle - 0,545|xz\rangle \\ 0,838|xy\rangle + 0,545|yz\rangle \end{cases} \quad (\text{D.29})$$

enquanto que no caso do FeTiO_3 :

$$\phi = \begin{cases} 0,731|x^2-y^2\rangle - 0,683|xz\rangle \\ 0,731|xy\rangle + 0,683|yz\rangle \end{cases} \quad (\text{D.30})$$

Nos casos de estado fundamental duplamente degenerado, definimos o recobrimento efetivo por:

$$S_{\text{ef}}^2 = \frac{1}{2} \left[\alpha^2 \sum_{j,k} (S_{1j}^k)^2 + \beta^2 \sum_{j,k} (S_{2j}^k)^2 \right] + \frac{1}{2} \left[\alpha^2 \sum_{j,k} (S_{3j}^k)^2 + \beta^2 \sum_{j,k} (S_{4j}^k)^2 \right] \quad (\text{D.31})$$

onde a S_{ij}^k é dada pela expressão (D.14).

Utilizando os valores das integrais de recobrimento S_{3D}^k , dados nas tabelas D.1, D.3, D.5 e D.7 e as coordenadas das ligantes listadas nas tabelas D.2, D.4, D.6 e D.8, os valores de S_{ef}^2 obtidos para os compostos ferrosos considerados são, respectivamente:

$$\begin{aligned}
 \text{FeF}_2: \quad S_{\text{ef}}^2 &= 0,00752 \\
 \text{FeSO}_4: \quad S_{\text{ef}}^2 &= 0,01111 \\
 \text{FeCO}_3: \quad S_{\text{ef}}^2 &= 0,01605 \\
 \text{FeTiO}_3: \quad S_{\text{ef}}^2 &= 0,02017
 \end{aligned}
 \tag{D.32}$$

Como estamos a procura de correlações entre o recobrimento e o ΔE_Q , construímos um gráfico dos valores experimentais do desdobramento quadripolar (tabela D.15) versus os valores do S_{ef}^2 dados pela (D.32) e mostrado na figura D.12.

Observamos que o recobrimento efetivo não segue a seqüência dos valores experimentais do ΔE_Q . Entretanto, a distribuição desse valores em função do S_{ef}^2 é quase idêntica àquela mostrada na figura C.4 onde se tem o ΔE_Q em função do deslocamento isomérico.

Parece haver uma correlação entre o recobrimento efetivo da camada $3d$ e o deslocamento isomérico, sugerida pela comparação das figuras D.12 e C.4. Isto nos leva a considerar, na próxima seção, os efeitos da distorção por recobrimento nas densidades de carga eletrônicas e no deslocamento isomérico do Fe^{2+} .

DESLOCAMENTO ISOMÉRICO E RECOBRIMENTO

A contribuição do recobrimento para a densidade S no núcleo do Fe^{2+} é dada pela expressão (C.28):

$$\Delta\rho_{\text{REC}}(o) = 2 \sum_{n=1}^3 \sum_{k,j} (S_{\text{nsj}}^k)^2 (\phi_{\text{ns}}(o))^2 + (\chi_j^k(R))^2 - (\text{termo cruzado})$$

(D.33)

O termo "local" nessa expressão deve dar a maior contribuição e por isso vamos considerar apenas esse termo no que se segue. As integrais S_{nsj}^k foram calculadas levando-se em conta o recobrimento dos orbitais \underline{s} do íon ferroso com os orbitais $2p_z$ dos ligantes. Escrevemos então:

$$\Delta^L \rho(o) = 2 \sum_{n=1}^3 (\phi_{\text{ns}}(o))^2 \sum_{k=1}^6 (S_{\text{ns}}^k)^2 = 2 \sum_{n=1}^3 (\phi_{\text{ns}}(o))^2 (S_{\text{ns}})^2$$

(D.34)

onde $S_{\text{ns}}^k = \langle 2p_z^k | \text{ns} \rangle$ tem valores dados nas tabelas D.1, D.3, D.5 e D.7.

Uma vez que estamos lidando com funções de onda para íon livre, podemos utilizar os valores calculados para as $|\phi_{\text{ns}}(o)|^2$ do Fe^{2+} livre.

Esses valores são calculados por DUFF (1974) que utilizou as funções de onda dadas por CLEMENTI (1965) e listadas no Apêndice A:

$$\begin{aligned} (\phi_{1s}(o))^2 &= 10775,595 \text{ ao}^{-3} \\ (\phi_{2s}(o))^2 &= 991,400 \text{ ao}^{-3} \\ (\phi_{3s}(o))^2 &= 135,427 \text{ ao}^{-3} \end{aligned}$$

(D.35)

Nos casos a considerar (FeF_2 , FeSO_4 , FeCO_3 e FeTiO_3), os valores calculados para $\Delta^L \rho(o)$ estão listados na tabela D.16.

Composto	$\Delta^L_{\rho(o)} (a_0^{-3})$	
FeF ₂	4,580	
FeSO ₄	9,707	
FeCO ₃	7,930	
FeTiO ₃	9,939	

TABELA D.16 - Valores calculados de $\Delta^L_{\rho(o)}$ para o aglomerado FeL₆ no FeF₂, FeSO₄, FeCO₃ e FeTiO₃.

O deslocamento isomérico é proporcional à densidade total $\rho(o)$, segundo a expressão (C.4). Essa densidade tem uma contribuição originada pelo recobrimento (expressão C.28). Como estamos interessados em uma possível correlação entre o recobrimento e o δ , construímos o gráfico de $\Delta^L_{\rho(o)}$ vs δ que está mostrado na figura D.13, sendo que os valores experimentais para o deslocamento isomérico são:

$$\text{FeF}_2: \quad \delta = (1,36 \pm 0,01) \text{ mm/s} \quad (\text{GREENWOOD e GIBB (1971)})$$

$$\text{FeSO}_4: \quad \delta = (1,27 \pm 0,02) \text{ mm/s} \quad (\text{GREENWOOD e GIBB (1971)})$$

$$\text{FeCO}_3: \quad \delta = (1,24 \pm 0,02) \text{ mm/s} \quad (\text{GREENWOOD e GIBB (1971)})$$

$$\text{FeTiO}_3: \quad \delta = (1,11 \pm 0,02) \text{ mm/s} \quad (\text{SHIRANE e RUBY (1962)})$$

(D.36)

Notamos que a seqüência de valores para o δ não segue a seqüência dada pela contribuição "local" devida ao reco-

FIGURA D.12

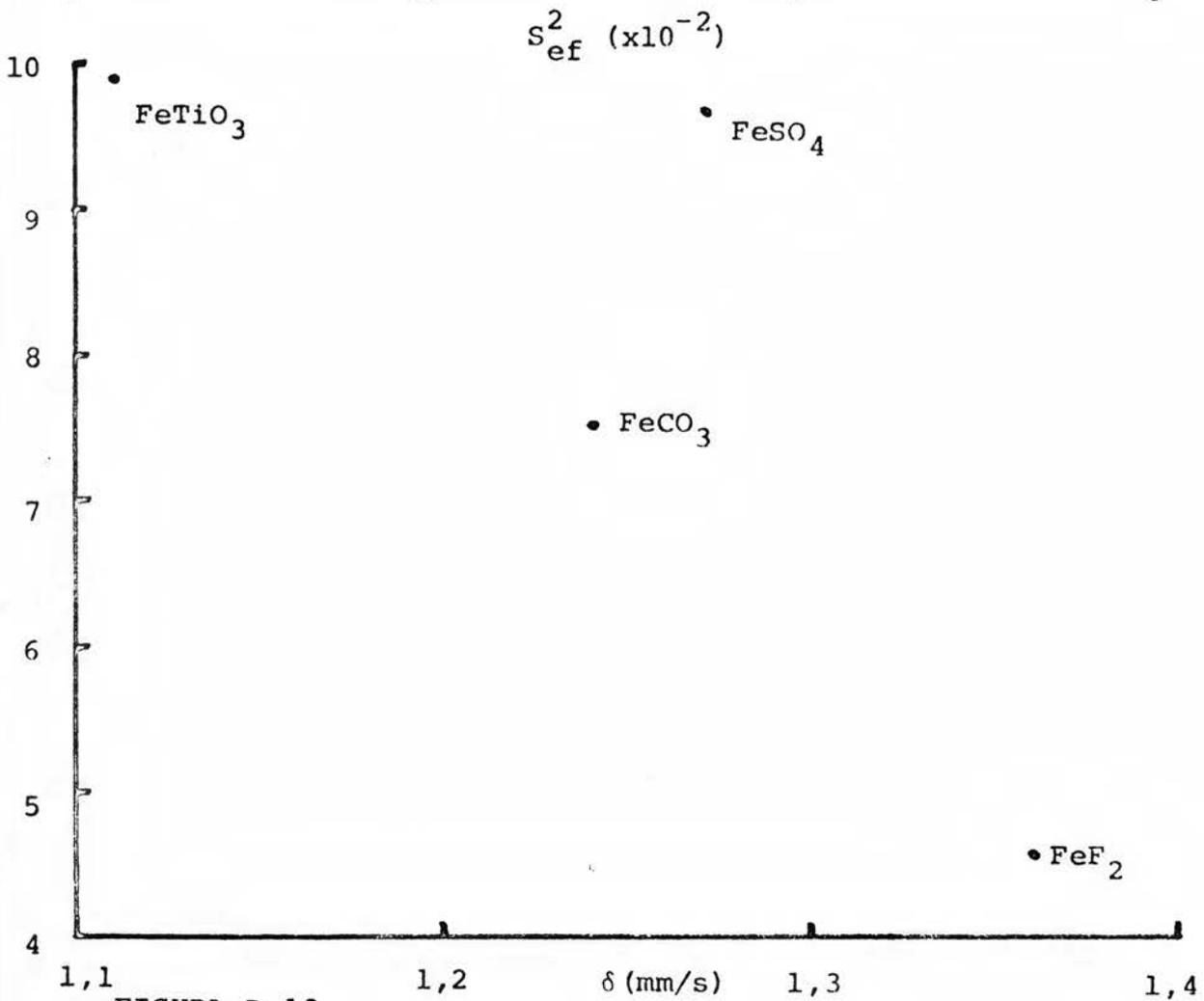
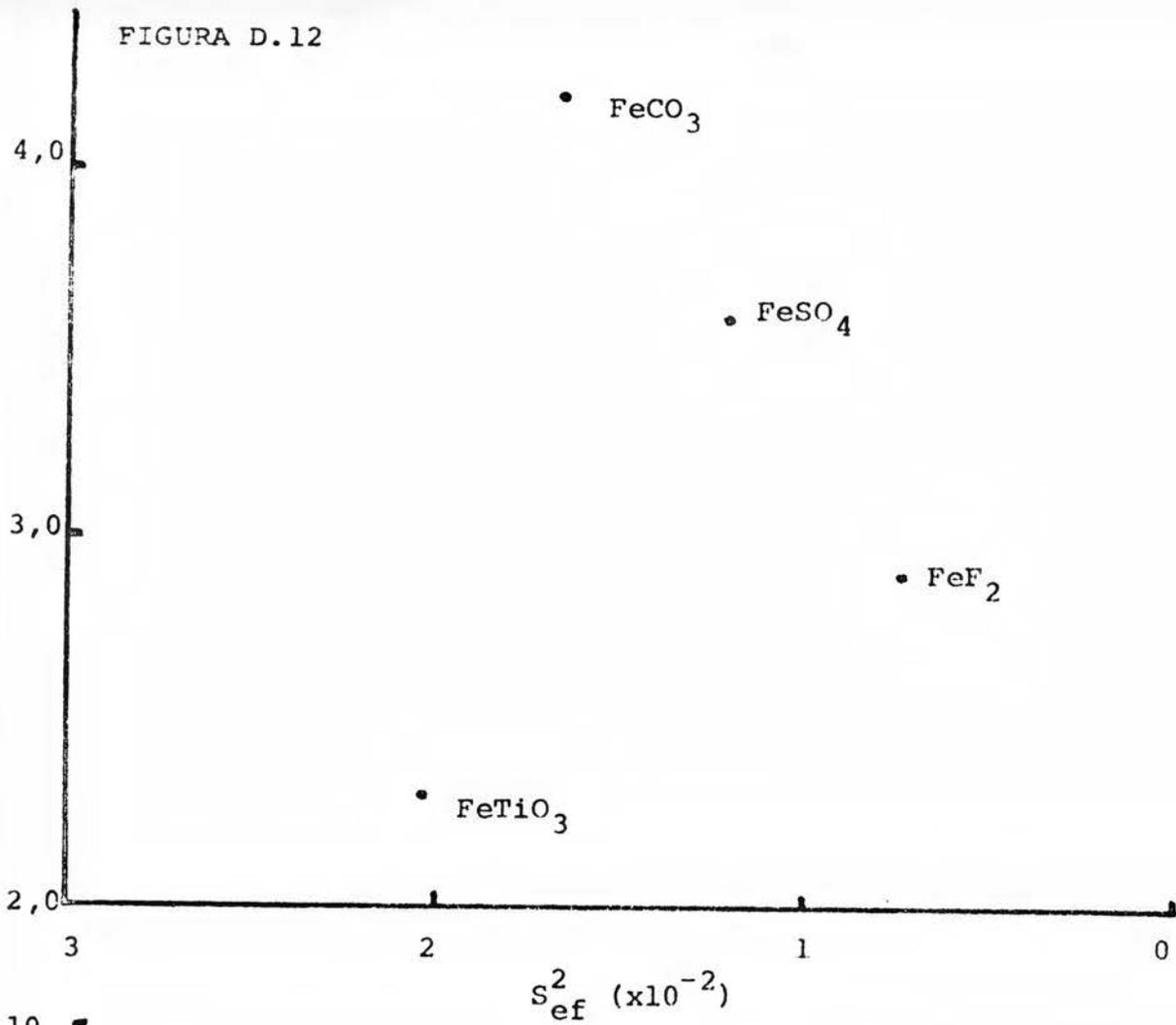


FIGURA D.13

brimento uma vez que a contribuição calculada para o FeCO_3 é menor do que aquela para o FeSO_4 .

Esse valor menor pode ser explicado da seguinte maneira: as integrais de recobrimento que envolvem os orbitais S dependem apenas da distância interiônica R , na forma $S = Ae^{-\alpha R}$, onde A e α são constantes. Pelas tabelas D.3 e D.5, podemos ver que a distância interiônica média entre o Fe^{2+} e os oxigênios do aglomerado é cerca de $2,15 \text{ \AA}$ para o FeCO_3 e cerca de $2,08 \text{ \AA}$ para o FeSO_4 .

Por isso os termos S_{ns}^2 na expressão (D.34) são menores para a siderita e, conseqüentemente, o valor de $\Delta^L_{\rho}(o)$ também é menor. Se incluíssemos nesse cálculo os termos cruzados, na forma $-S\phi\chi$, estes seriam maiores para o FeSO_4 do que para o FeCO_3 o que tenderia a reduzir a diferença de $1,777 a_0^{-3}$ entre os valores de $\Delta^L_{\rho}(o)$ para os dois casos. Todavia não podemos afirmar, sem fazer um cálculo mais acurado, que esses termos cruzados seriam suficientes para compensar positivamente a diferença observada. Mais ainda, o valor de $\Delta^L_{\rho}(o)$ para o FeTiO_3 seria menor, então, do que os desses dois outros, pois a distância interiônica média Fe-O no aglomerado é cerca de $2,09 \text{ \AA}$.

Podemos concluir, desse modo, que a inclusão do recobrimento na $\rho(o)$ não é capaz de explicar a seqüência observada para os valores experimentais do deslocamento isomérico nesses compostos ferrosos.

Devemos notar que o nosso cálculo dos efeitos de distorção por recobrimento tende a superestimar os mesmos uma vez que não levamos em consideração efeitos de rearranjo (ou

relaxação) subsequente das cargas eletrônicas no íon. O aumento em $\rho(o)$, devido ao recobrimento, tende a decrescer a carga nuclear efetiva e, em consequência, os elétrons no íon tendem a se afastar um pouco, decrescendo a densidade de carga $\rho(o)$, até que um estado de equilíbrio se estabeleça.

Esse efeito de rearranjo é estimado por SAWATZKY e VAN DER WOUDE (1974) para o caso de elétrons s, mais especificamente para os orbitais de SLATER, usados como base, que dão uma contribuição à $\rho(o)$. Entretanto, pelo resultado encontrado por esses autores, o efeito de rearranjo tenderia a reduzir de maneira igual as contribuições devidas ao recobrimento para os compostos ferrosos puros e obteríamos a mesma seqüência observada na figura D.13. Devemos notar, também, que o recobrimento dos outros orbitais do Fe^{2+} tende a aumentar a carga eletrônica no sítio do íon, conforme foi visto no Capítulo C.

O efeito de rearranjo das demais cargas eletrônicas do íon sobre $\rho(o)$, e consequentemente sobre δ , tende a se manifestar através da mudança na blindagem da carga nuclear por essas cargas em relação às cargas que penetram no volume nuclear. Todavia, esse efeito é difícil de ser estimado.

As densidades de carga eletrônica para o íon Fe^{2+} , em uma aproximação simples, tem um comportamento análogo ao mostrado na figura D.14.

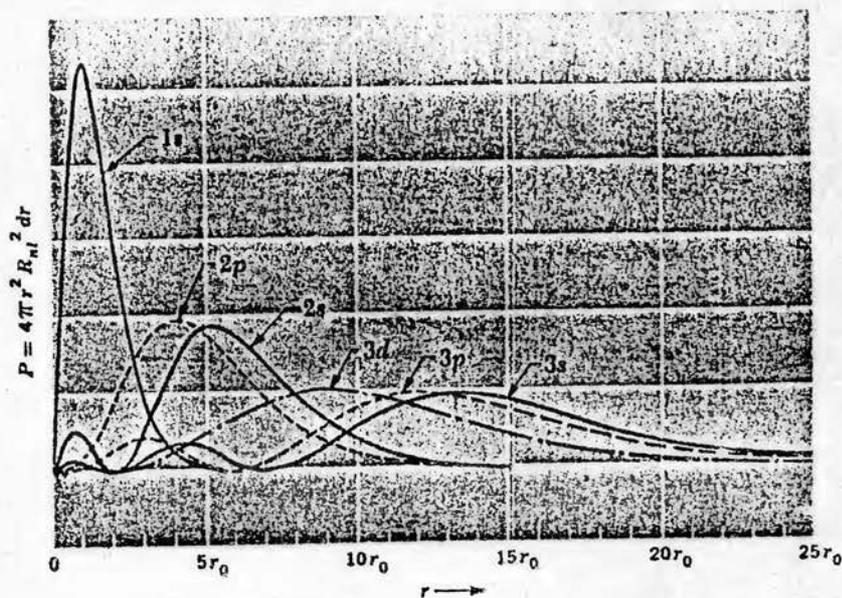


FIGURA D.14 - Distribuição da densidade eletrônica em função da distância do núcleo.

Tendo em vista apenas o recobrimento com os orbitais dos ligantes no aglomerado, essas densidades seriam expressas aproximadamente, por (expressão C.25):

$$\psi_a^2 = \phi^2 + \{S^2(\phi^2 + \chi^2) - 2S\phi\chi\} \quad (\text{D.37})$$

Novamente, vamos considerar apenas a contribuição "local". Nesse caso:

$$\psi_a^2 = (1+S^2)\phi^2 \quad (\text{D.38})$$

O aumento na densidade de carga associada ao orbital antiligante vai, portanto, com S^2 . Para cada orbital antiligante de caráter p e d , essa integral S é dada pela expressão (D.14), contendo assim um fator geométrico. Mas como a densida-

de associada aos orbitais moleculares que formam camadas fechadas é dada por uma soma do tipo da expressão (C.28), os fatores geométricos se cancelam mutuamente e a densidade associada à camada fechada reduz-se a uma expressão do tipo da (D.38). O mesmo ocorre para os 5 orbitais antiligantes, de caráter $3d$, que contêm um elétron cada, formando uma camada semi-cheia. No caso, a densidade associada a esses orbitais antiligantes, é dada por:

$$\rho(r) = \rho_{3d}(r) + \rho_{3d}(r) \sum_k \left[(S_{3D}^{ks})^2 + (S_{3D}^{k\sigma})^2 + 2(S_{3D}^{k\pi})^2 \right] \quad (D.39)$$

Tendo em mente não um cálculo quantitativo rigoroso, mas sim uma tentativa de vermos o que podemos inferir sobre uma possível correlação entre o aumento de carga $3d$, devido ao recobrimento no sítio do íon, e o deslocamento isomérico, definimos um "recobrimento médio" para a camada $3d$ semi-cheia:

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{6} \sum_{k=1}^6 \left[(S_{3D}^{ks})^2 + (S_{3D}^{k\sigma})^2 + 2(S_{3D}^{k\pi})^2 \right] \quad (D.40)$$

Essas integrais são dadas nas tabelas D.1, D.3, D.5 e D.7. O gráfico $\langle S^2 \rangle$ vs δ para os compostos ferrosos aqui considerados pode ser visto na figura D.15.

Novamente, não se observa uma seqüência correta do δ com o recobrimento das camadas fechadas e o valor menor de $\langle S^2 \rangle$ para o FeCO_3 é explicável de modo análogo àquela do $\Delta^L \rho(o)$.

A conclusão que se obtém desses resultados é a de que não há correlação entre o δ e o recobrimento do cerne fér-rico.

Consideremos agora, o recobrimento efetivo da camada $3d$ já que há uma indicação de que o δ parece estar correlacionado com o mesmo, conforme visto na seção anterior.

O gráfico S_{ef}^2 vs δ , mostrado na figura D.16, mostra que o recobrimento efetivo segue a seqüência dos valores experimentais do deslocamento isomérico o que tende a reforçar a noção de correlação sugerida anteriormente. Essa correlação é surpreendente se levarmos em conta que o recobrimento das camadas s , que influenciam diretamente o deslocamento isomérico, falha em seguir a seqüência correta.

Um dos efeitos atribuídos à covalência, ou transferência de carga para os orbitais vazios, é a de causar uma expansão radial na função de onda resultando em uma redução no valor de $\langle 1/r^3 \rangle$. Já que o recobrimento age em cooperação com a covalência no sentido de aumentar a densidade de carga no sítio do íon, podemos pensar que o efeito de rearranjo subsequente provoca uma expansão radial, bem como uma mudança na blindagem $3s-3d$, pois o valor máximo de r_{3s} ocorre a uma distância do núcleo maior do que r_{3d} . Essa mudança pode depender de como os íons ligantes se distribuem ao redor do íon ferroso, ou seja, da geometria do aglomerado.

A falta de correlação do δ com o recobrimento dos orbitais s pode ser causada possivelmente pelo fato de esse recobrimento ser independente dessa geometria. O recobrimento efetivo, contudo, leva em conta essa geometria, bem como a distorção da função de onda iônica provocada pelo campo cristalino.

É interessante notar que, em séries isoestruturais onde o íon ferroso está coordenado a íons de flúor, tem sido

observada uma correlação do deslocamento isomérico e do desdobramento quadripolar com a distância interiônica Fe-F (WERTHEIM, GUGGENHEIM e BUCHANAN 1969; CRUSET 1972). Uma vez que a simetria local é a mesma na série isoestrutural, podemos esperar que haja, nesse caso, uma correlação entre o recobrimento, dos orbitais s do Fe²⁺ com aqueles dos ligantes, e o deslocamento isomérico.

Os compostos ferrosos até aqui analisados representam um caso geral tendo em vista as simetrias diferentes. Os resultados para esse caso geral, obtidas pelo nosso modelo, indicam que não há correlação entre o recobrimento das camadas s do íon ferroso, com os ligantes, e o deslocamento isomérico. Isto parece indicar que as correlações observadas nas séries isoestruturais, ou de simetrias semelhantes, podem ser acidentais. Em outras palavras, as correlações para as séries não tem validade geral.

Somos levados à conclusão de que o mecanismo importante, quanto ao deslocamento isomérico, é a blindagem 3d-3s bem como as perturbações na camada 3d do Fe²⁺ devidas aos ligantes.

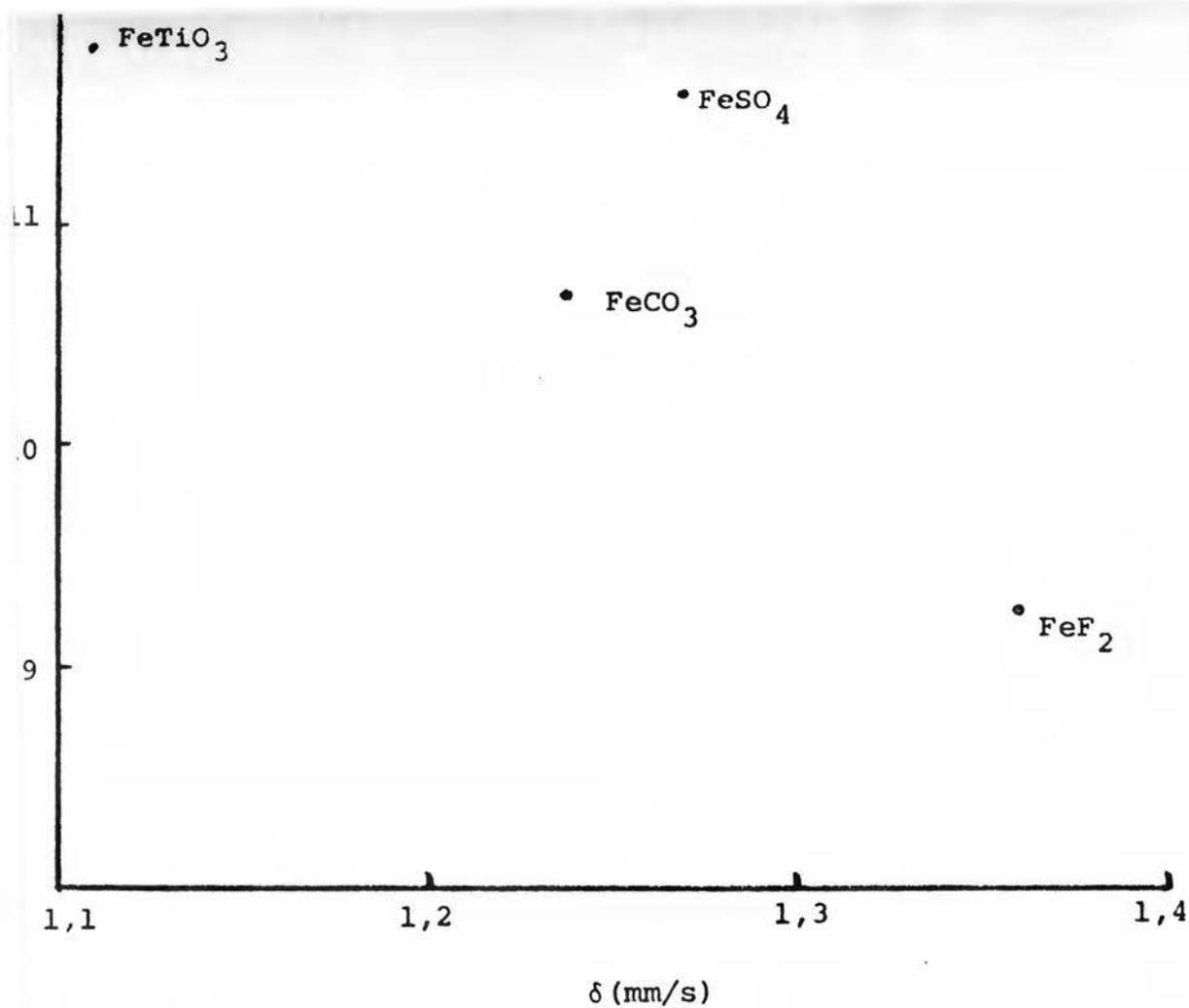


FIGURA D.15

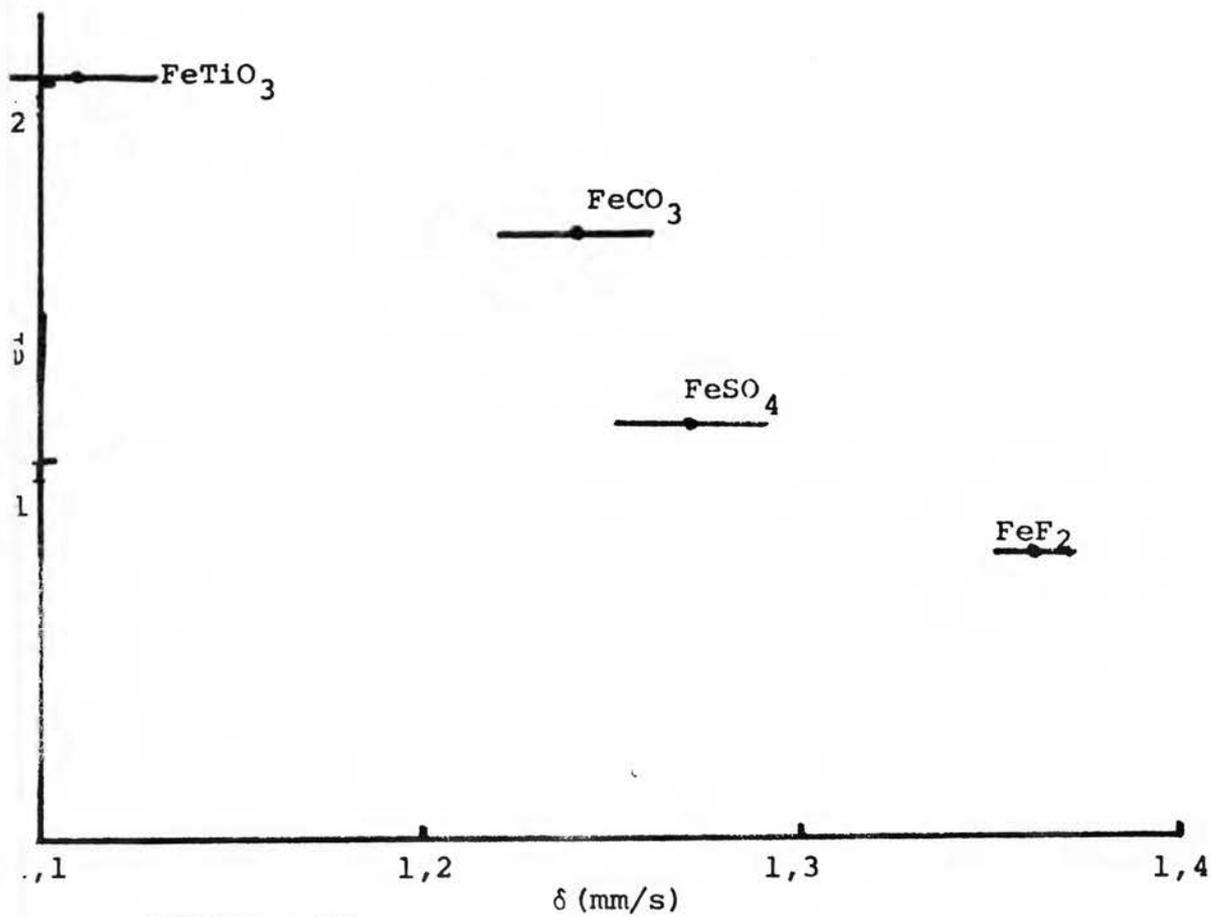


FIGURA D.16

E. RNG DO $^{57}\text{Fe}^{2+}$ NA SÉRIE $(\text{M}_{.99}\text{Fe}_{.01})\text{CO}_3$

Tem sido notado, experimentalmente, que mudanças no volume atômico influenciam as interações hiperfinas (veja-se KALVIUS, KLEIN e WORTMANN 1974) e uma das maneiras práticas de se provocar tais mudanças consiste na aplicação de pressão externa ao sólido. A variação de temperatura também pode provocar mudanças de volume através da expansão ou da contração térmica.

Como foi dito antes, a expansão espacial dos elétrons no sólido é limitada pela separação interiônica. Uma redução nos parâmetros de rede pode resultar em uma compressão da camada eletrônica ao redor do núcleo atômico, devido à redução na distância interiônica.

Ao examinarmos os parâmetros de rede para os carbonatos (tabela B.1), notamos que há uma variação na distância interiônica média íon metálico-ligante oxigênio, ao irmos do CaCO_3 ao MgCO_3 . Ao diluirmos o ferro nos carbonatos de distância \bar{R} diferente daquela para a siderita, esperamos que o mesmo entre na rede cristalina do MCO_3 em um sítio substituindo o íon metálico M. Nesse caso, é de se esperar que haja uma variação do \bar{R} ferro-ligante ao longo da rede e, portanto, uma mudança no volume atômico.

A observação das interações hiperfinas para o ferro nesses compostos foi feita através da RNG do ^{57}Fe . A seguir, passaremos à análise e discussão dos resultados obtidos.

MEDIDAS À TEMPERATURA AMBIENTE

A primeira série de medidas por Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe nos carbonatos foi feita à temperatura ambiente ($T=295\text{K}$) e os espectros de absorção ressonante são mostrados nas figuras E.1, E.2, E.3, E.4 e E.5.

Com exceção daquele para o $(\text{Ni}_{.99}\text{Fe}_{.01})\text{CO}_3$, cada espectro apresenta dois picos de ressonância característicos de uma interação quadripolar pura para o Fe^{2+} . Duas curvas lorentzianas ajustam-se suficientemente bem aos pontos experimentais. No espectro Mössbauer do Fe^{2+} , na rede cristalina do NiCO_3 há evidência de quatro picos de ressonância, pelo menos. As tentativas de se obter um ajuste com quatro curvas lorentzianas (dois dubletos quadripolares) não foram inteiramente satisfatórias. Provavelmente, parte dos átomos de ferro deve ter entrado em sítios intersticiais devido à diferença de parâmetros de rede.

MEDIDAS À BAIXA TEMPERATURA

A segunda série de medidas foi realizada à temperatura de hélio líquido ($T=4,2\text{K}$) com o objetivo de obtermos os valores saturados do desdobramento quadripolar. Os espectros Mössbauer correspondentes estão mostrados nas figuras E.6, E.7 e E.8.

Os compostos FeCO_3 , MnCO_3 e CoCO_3 são magnéticos a essa temperatura e os espectros são resultantes de uma ação

combinada de interações magnéticas e quadripolar nos níveis nucleares do ^{57}Fe , envolvidos nas transições Mössbauer (OK 1969; PRICE, MARTEENSE e MORRISH 1974; OK 1969).

Devido à escala de velocidades utilizada, uma das linhas do FeCO_3 , e também do $(\text{Mn}_{.99}\text{Fe}_{.01})\text{CO}_3$, está apenas sugerida no espectro (veja-se à direita na figura E.6). Esta linha pode ser vista no espectro da figura E.9 onde a escala de velocidades é maior.

A figura E.7 mostra os espectros do Fe^{2+} nos compostos diamagnéticos CaCO_3 e CdCO_3 , onde se observam apenas doublets quadripolares como era de se esperar. Os compostos MgCO_3 e ZnCO_3 também são diamagnéticos, mas os espectros do Fe^{2+} , diluído nos mesmos, mostram evidência de mais do que as duas linhas de ressonância esperadas, conforme se vê na figura E.8. Nesta figura, mostramos também os espectros do Fe^{2+} na calcita e na siderita para comparação com os dois outros. Dessa comparação, chegamos à conclusão que os espectros do Fe^{2+} no MgCO_3 e ZnCO_3 são o resultado da superposição de dois padrões de linhas de ressonância distintos: um correspondente a uma interação magnética e quadripolar combinadas no núcleo do ^{57}Fe e que indica que parte dos íons ferrosos se aglomerou formando regiões do tipo FeCO_3 e o outro, correspondente a apenas uma interação quadripolar, o que indica que parte dos íons ferrosos ficou diluída na rede cristalina hospedeira.

As tentativas de se obter uma melhor diluição do ferro no carbonato de magnésio, por exemplo diminuindo-se a pressão de CO_2 e/ou variando-se a temperatura de "cozimento" na síntese hidrotérmica, resultaram infrutíferas, pois sempre

foram observados os dois padrões superpostos. Provavelmente, a causa deve estar associada ao método de preparação. Tentativas de se variar a concentração de ferro também não resultaram. Por exemplo, o espectro Mössbauer do composto MgCO_3 com 10% de ferro mostra uma aglomeração total do Fe^{2+} conforme se pode ver na figura E.9. Os resultados obtidos para o deslocamento isomérico e para o desdobramento quadripolar nesse composto correspondem aqueles do FeCO_3 , embora os valores do campo magnético hiperfino sejam diferentes. O espectro Mössbauer do íon ferroso, no MgCO_3 com 10% de Fe, serve de indicador das posições das linhas de ressonância associadas às partes aglomeradas obtidas para o MgCO_3 e ZnCO_3 com 1% do Fe, conforme se mostra na figura E.10.

Da comparação, obtemos uma indicação das linhas associadas às partes não-aglomeradas nesses dois últimos compostos. Com essa indicação, obtemos o melhor ajuste por mínimos quadrados dos pontos experimentais para cada caso. Os parâmetros obtidos dos ajustes estão listados nas tabelas E.1 e E.2. Os erros maiores são atribuídos à incerteza na posição da segunda linha do dubleto quadripolar.

Os resultados para os demais carbonatos estão dados também nas tabelas E.1 e E.2.

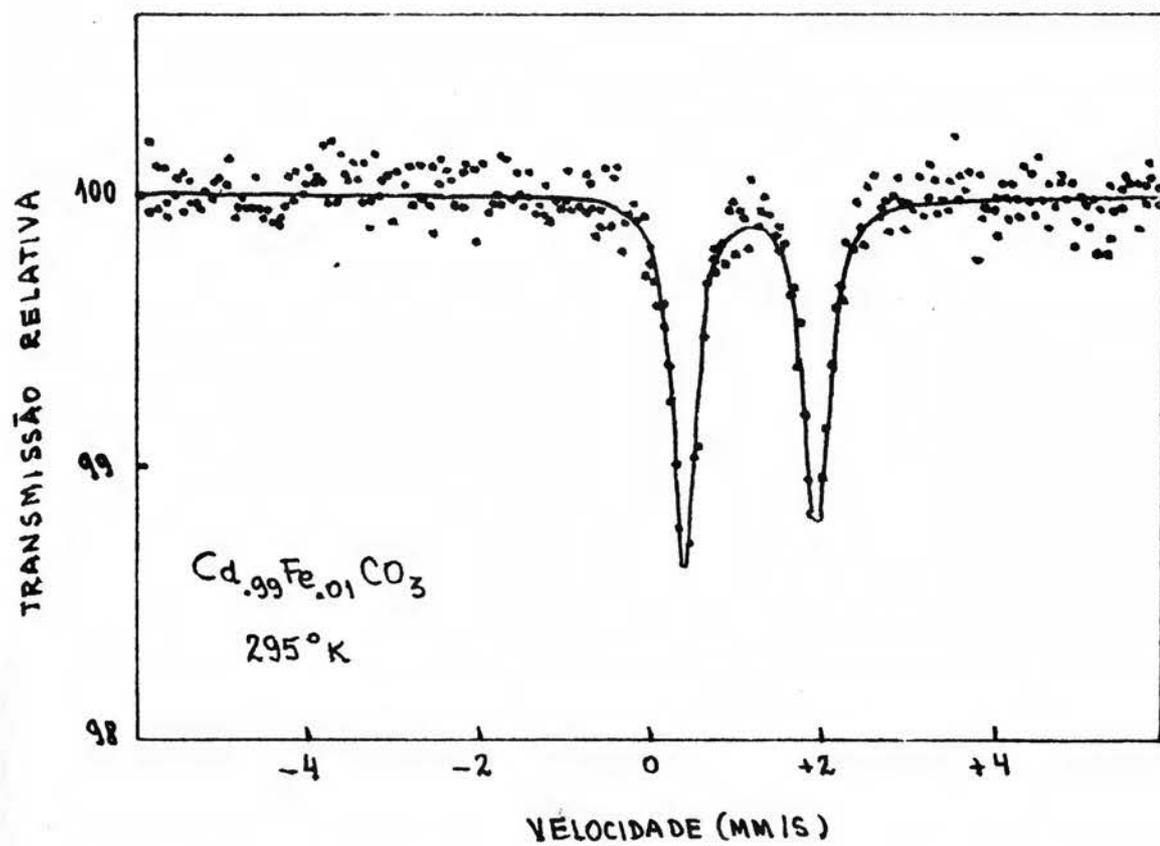
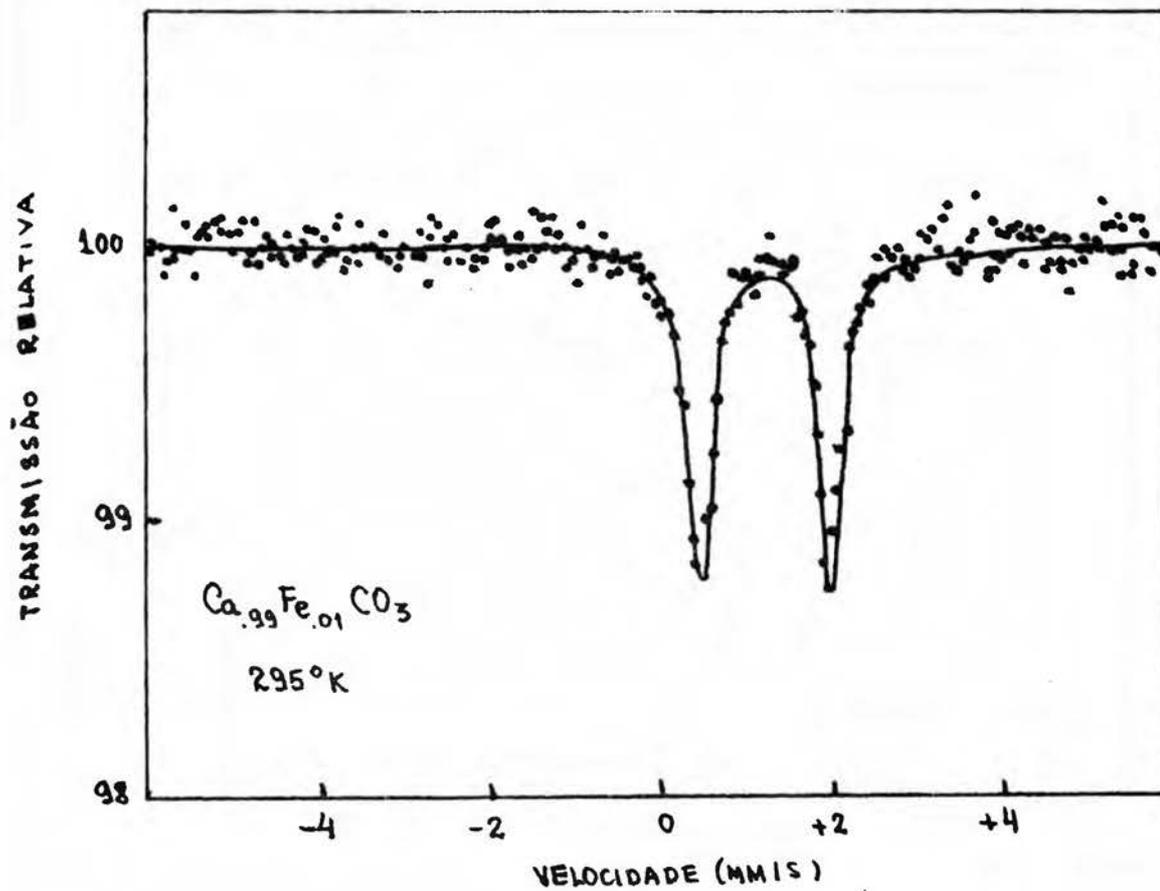


FIGURA E.1

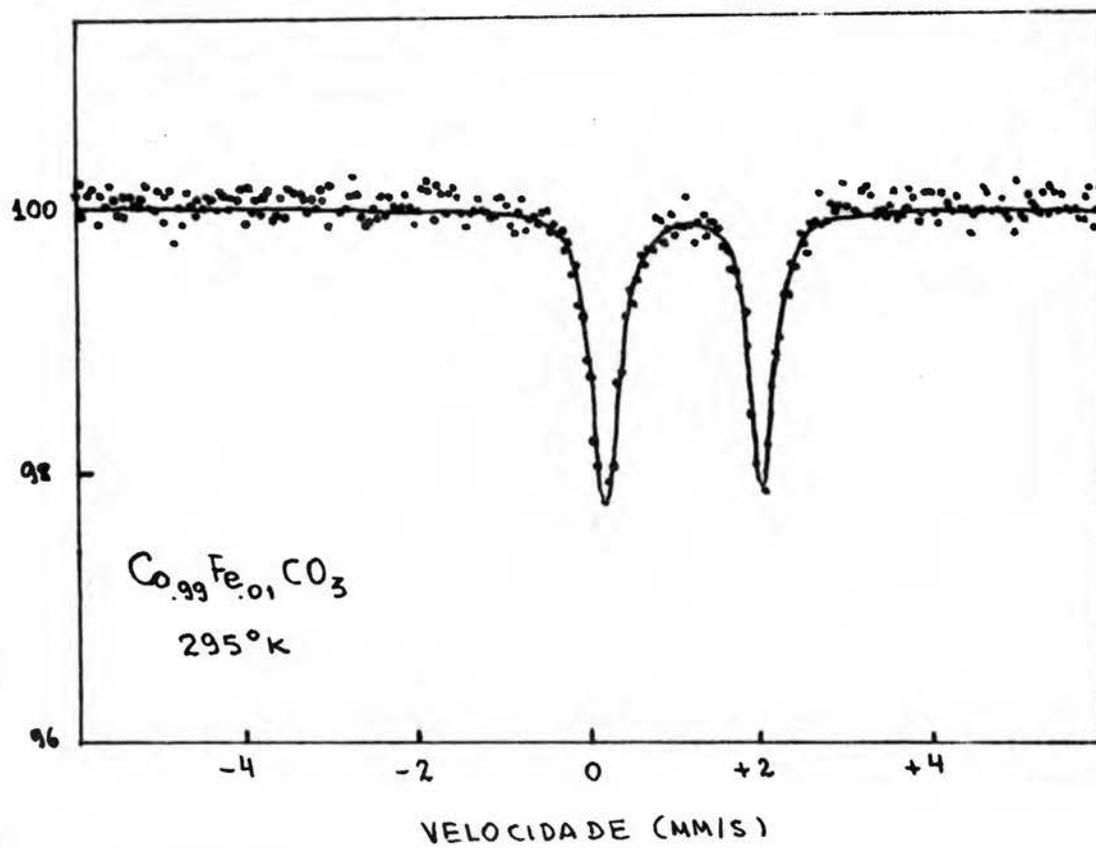
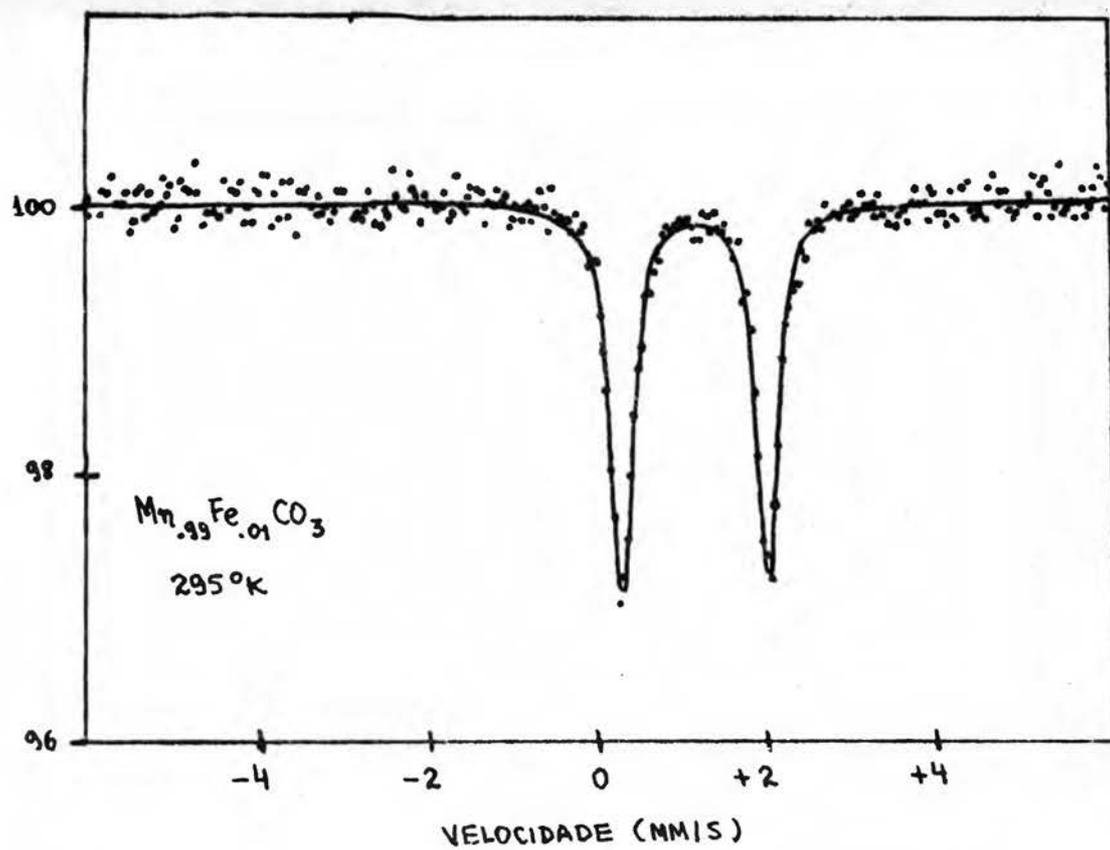


FIGURA E.2

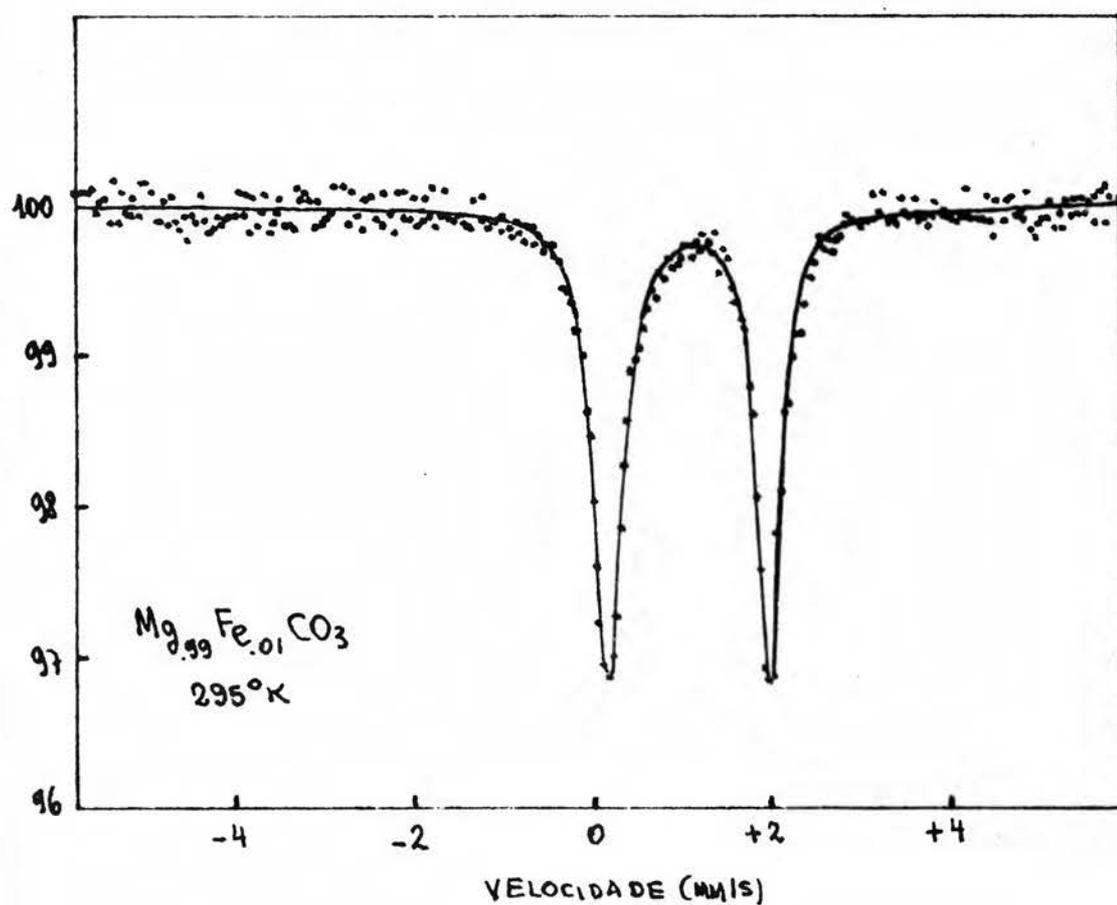
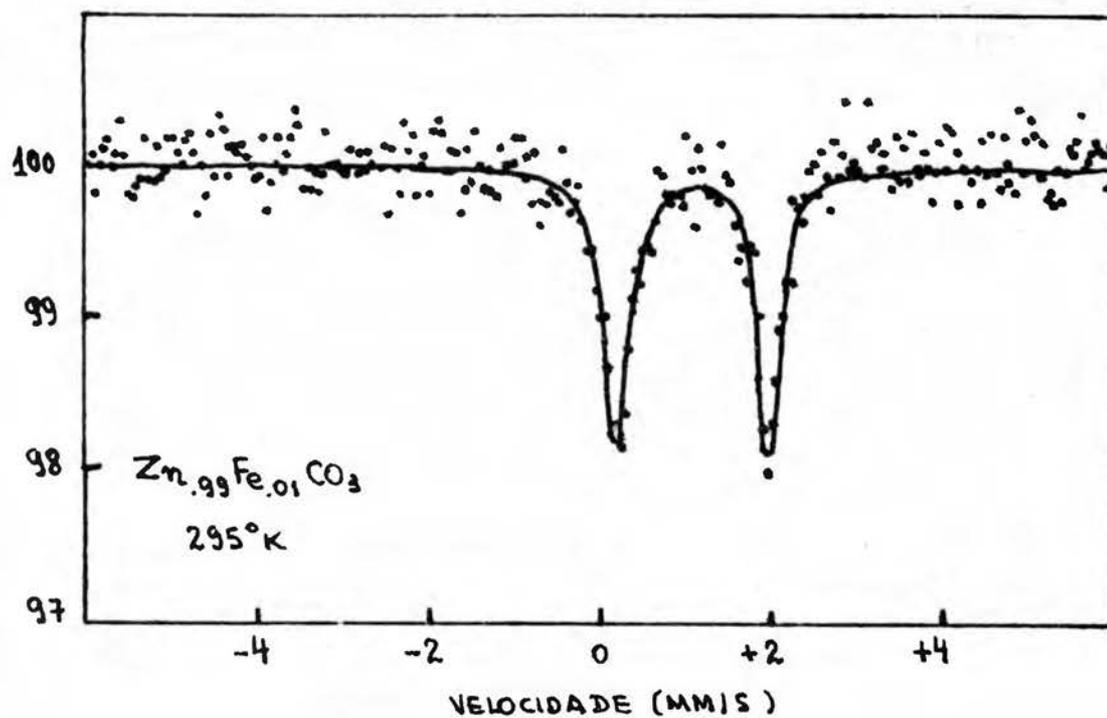


FIGURA E.3

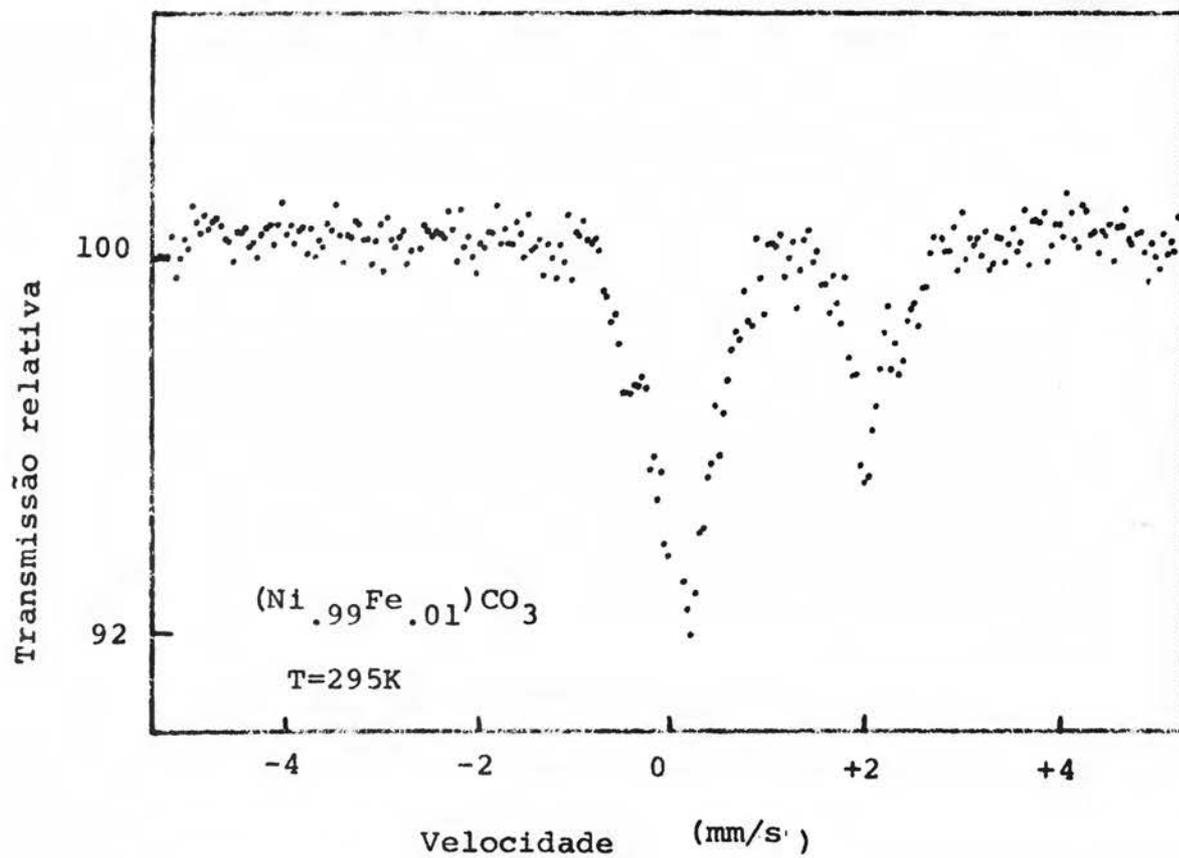


FIGURA E.4

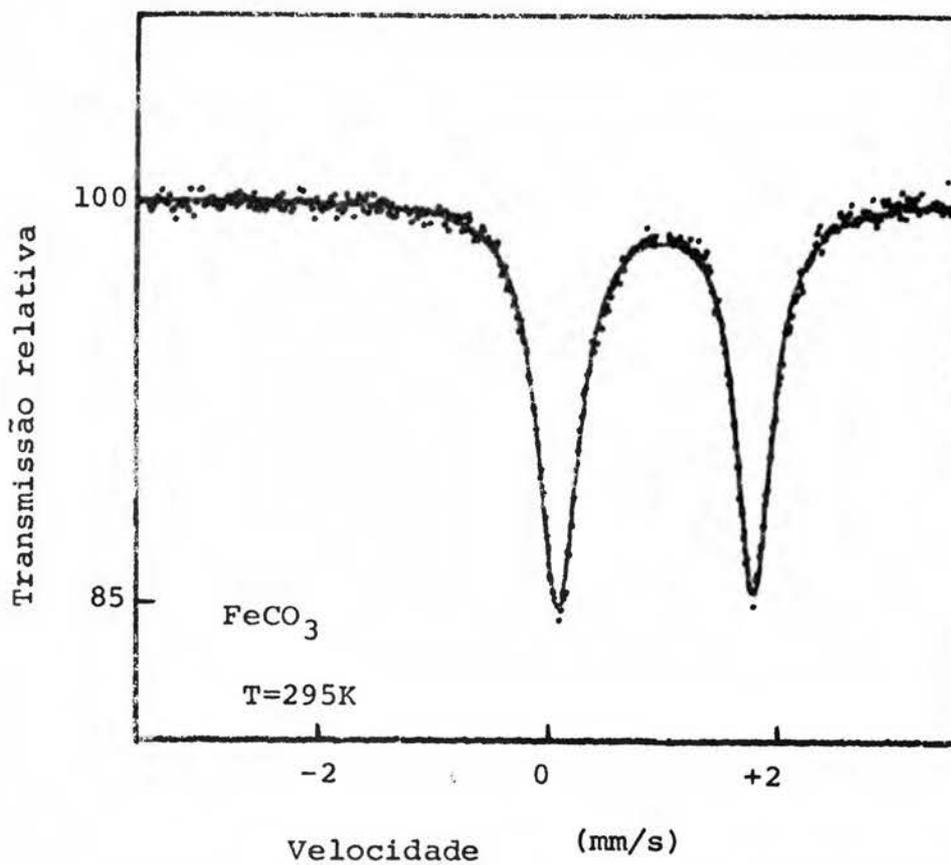


FIGURA E.5

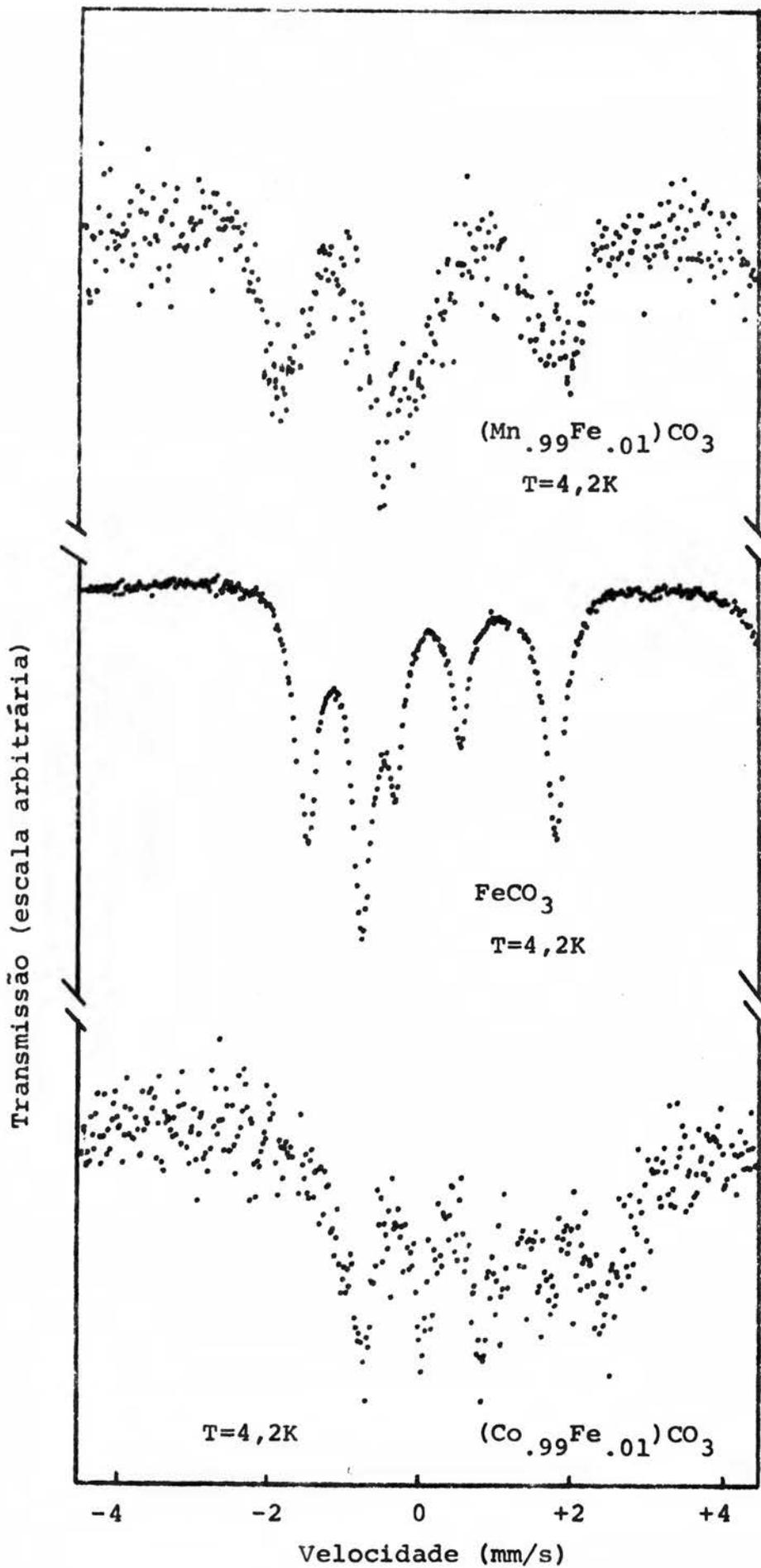


FIGURA E.6

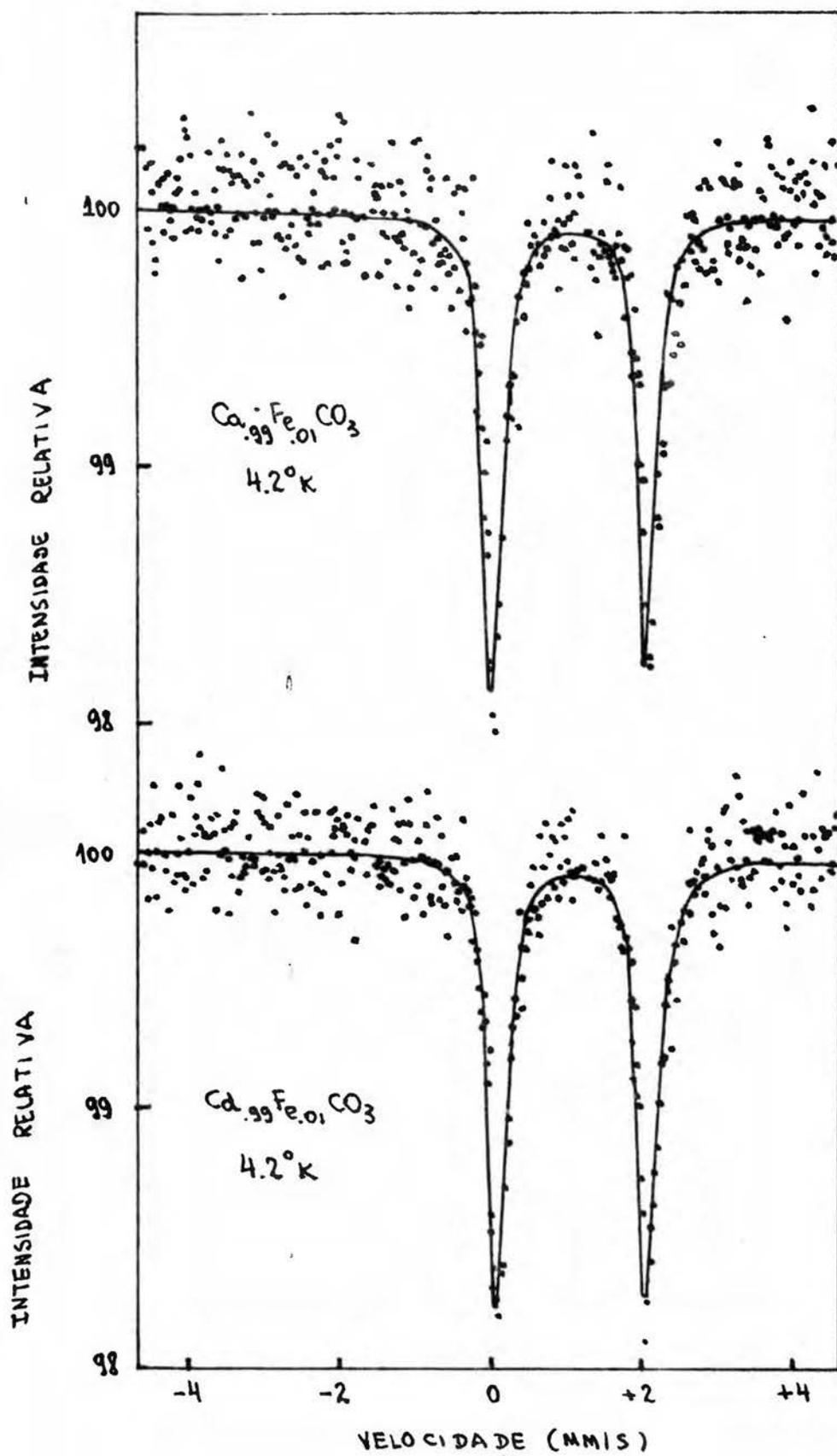


FIGURA E.7

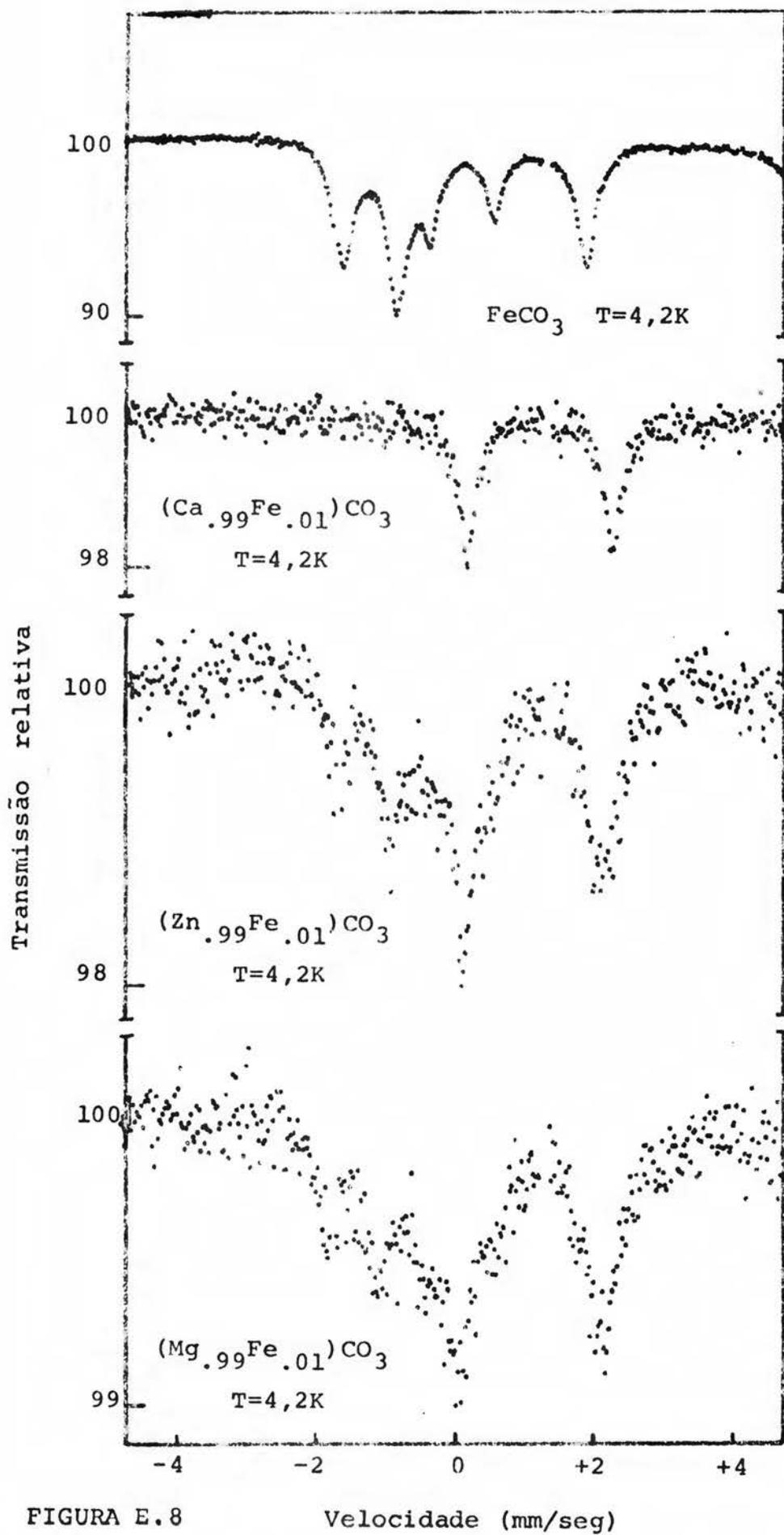


FIGURA E.8

Velocidade (mm/seg)

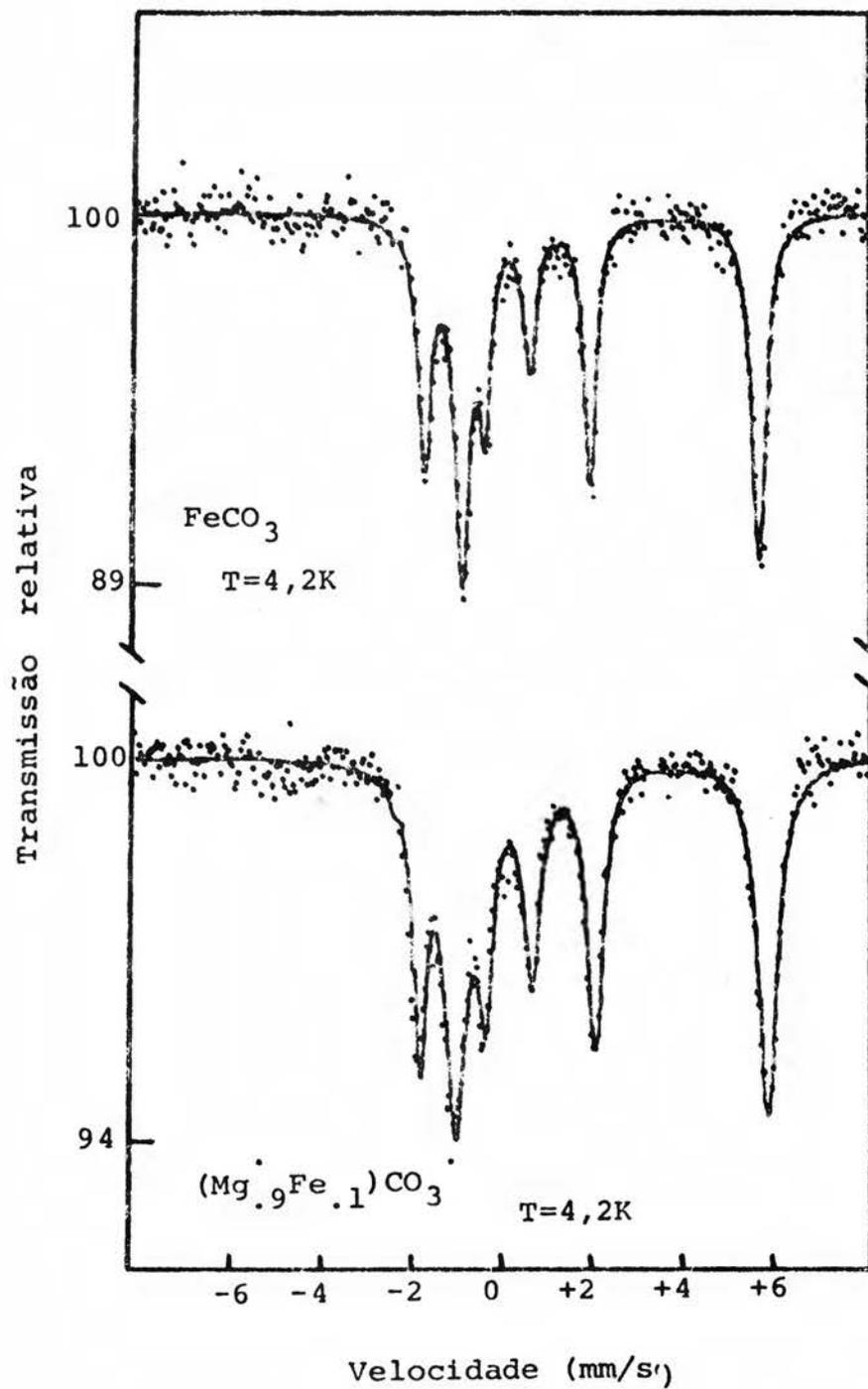


FIGURA E.9

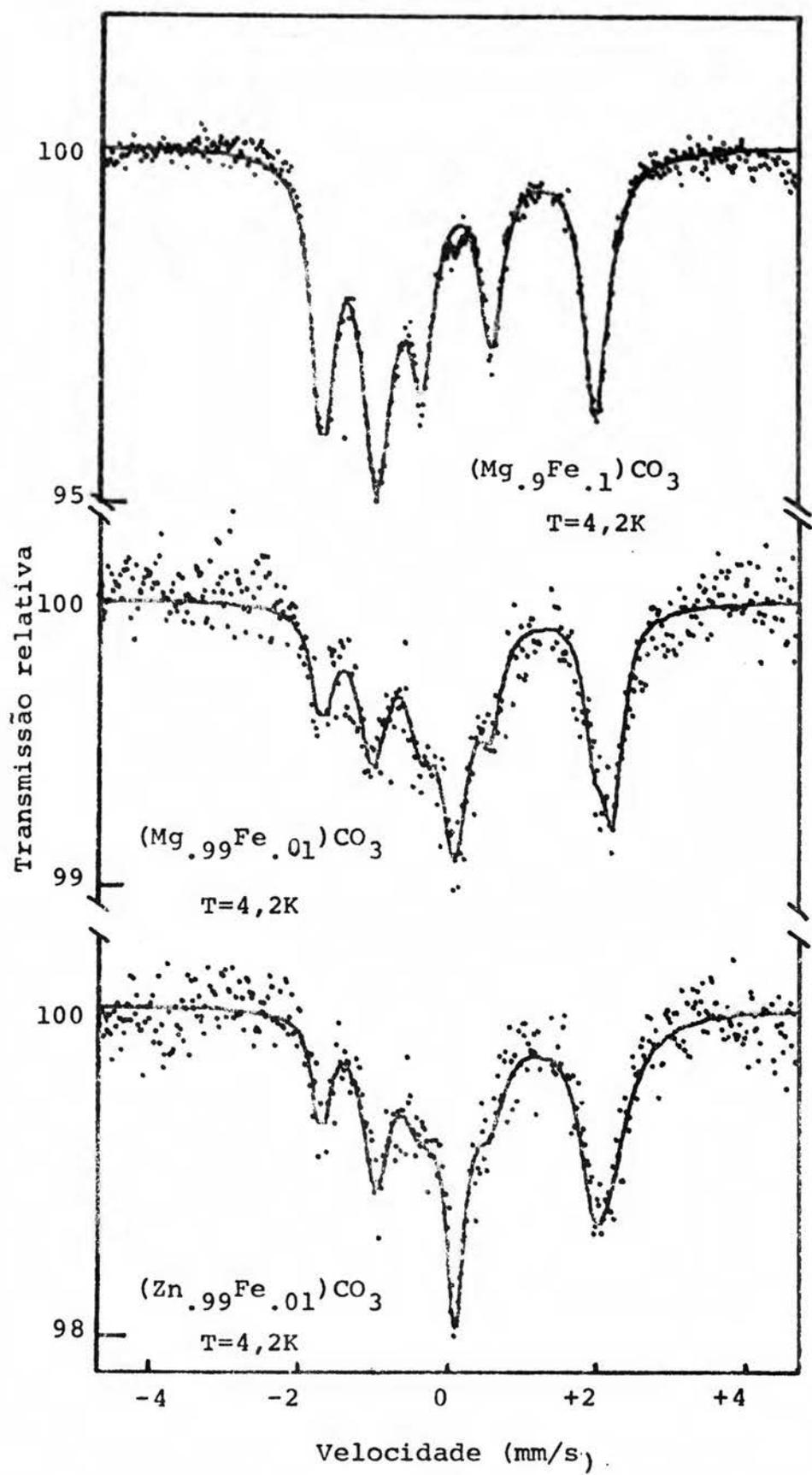


FIGURA E.10

Composto	Temperatura (K)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s) ^e
$(Ca_{.99}Fe_{.01})CO_3$	295	$1,51 \pm 0,02$	$1,28 \pm 0,01$
	4,2	$2,04 \pm 0,02$	$1,43 \pm 0,01$
$(Cd_{.99}Fe_{.01})CO_3$	295	$1,52 \pm 0,02$	$1,26 \pm 0,01$
	4,2	$2,00 \pm 0,02$	$1,41 \pm 0,01$
$(Mn_{.99}Fe_{.01})CO_3$	295	$1,70 \pm 0,02$	$1,24 \pm 0,01$
	4,2	$-2,14 \pm 0,02^a$	$-1,35^a$
FeCO ₃	295	$1,80 \pm 0,02$	$1,24 \pm 0,01$
		$1,791^b$	$1,24^b$
	4,2	$2,02 \pm 0,02$	$1,36 \pm 0,01$
		$2,02 \pm 0,03^c$ $2,1^b$	$1,36 \pm 0,02^d$
$(Co_{.99}Fe_{.01})CO_3$	295	$1,82 \pm 0,02$	$1,23 \pm 0,01$
		$1,82 \pm 0,01^c$	
	4,2	$1,95 \pm 0,04^c$	
$(Zn_{.99}Fe_{.01})CO_3$ nã-aglomerado	295	$1,77 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,01$
	4,2	$2,04 \pm 0,06$	$1,35 \pm 0,03$
$(Mg_{.99}Fe_{.01})CO_3$ nã-aglomerado	295	$1,86 \pm 0,02$	$1,24 \pm 0,02$
	4,2	$2,05 \pm 0,06$	$1,35 \pm 0,03$

TABELA E.1 - Parâmetros Mössbauer do ^{57}Fe nos carbonatos ferrosos do tipo calcita.

- a. PRICE, MARTEENSE e MORRISH (1974)
 b. ONO e ITO (1964)
 c. OK (1969)
 d. GREENWOOD e GIBB (1971)
 e. Relativo ao Fe metálico à temperatura ambiente

Composto	H_{hf} (kOe)	$ \lambda $ (cm^{-1})
$(\text{Mn}_{.99}\text{Fe}_{.01})\text{CO}_3$	$183,9 \pm 0,4^*$	88,6*
FeCO_3	$184 \pm 3^{**}$	-100**
	184 ± 2	-
$(\text{Mg}_{.90}\text{Fe}_{.10})\text{CO}_3$	195 ± 2	-
parte aglomerada		
$(\text{Mg}_{.99}\text{Fe}_{.01})\text{CO}_3$	195 ± 5	-
$(\text{Zn}_{.99}\text{Fe}_{.01})\text{CO}_3$	190 ± 5	-
$(\text{Co}_{.99}\text{Fe}_{.01})\text{CO}_3$	$72 \pm 3^{**}$	-100*

* PRICE, MARTEENSE e MORRISH (1974)

** OK (1969)

TABELA E.2 - Campo magnético hiperfino para o Fe^{57} nos carbonatos ferrosos do tipo calcita ($T=4,2\text{K}$) e constante de acoplamento spin-órbita $|\lambda|$. Para o Fe^{2+} livre, $|\lambda| = 103 \text{ cm}^{-1}$ (TREES 1951).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Vamos começar pelos resultados obtidos para o desdobramento quadripolar. Para a descrição dos estados eletrônicos do Fe^{2+} na rede hospedeira do carbonato MCO_3 , vamos usar a aproximação de campo cristalino (Capítulo C) uma vez que a mesma permite, pelo menos, uma descrição qualitativa da estrutura eletrônica de um composto de coordenação quase-iônico e porque há resultados, publicados na literatura para alguns desses carbonatos, discutidos em termos dessa aproximação, incluindo-se ainda efeitos de spin-órbita.

Vamos supor que o íon ferroso entra substitucionalmente na rede hospedeira sem que haja alterações nas distâncias interiônicas aos íons vizinhos. Uma vez que os carbonatos têm as mesmas propriedades de simetria (Capítulo B), o íon ferroso estará submetido a um campo cristalino de simetria trigonal produzido pela matriz MCO_3 . Os níveis eletrônicos do Fe^{2+} sob a ação desse campo cristalino e da interação spin-órbita, negligenciando-se a interação magnética, corresponderão aqueles da figura C.1.

Os estados eletrônicos no campo cúbico são o estado tripleto orbital T_{2g} e o estado orbital E_g . As funções de onda orbitais do estado T_{2g} , definidas segundo o eixo de quantização C (eixo trigonal), são dadas por (BALLHAUSEN 1962):

$$\begin{aligned}\psi_0 &= |3z^2 - r^2\rangle \\ \psi_- &= (2/3)^{1/2} |x^2 - y^2\rangle - (1/3)^{1/2} |xz\rangle \\ \psi_+ &= (2/3)^{1/2} |xy\rangle + (1/3)^{1/2} |yz\rangle\end{aligned}\tag{E.1}$$

Sob a ação da componente trigonal do campo cristalino, o estado cúbico T_{2g} é desdobrado no estado dubleto orbital (ψ_{\pm}) e no estado simples ψ_0 (KANAMORI 1958). Essa componente trigonal produz pequenas misturas do estado E_g no dubleto orbital, mudando os fatores numéricos na expressão (E.1). O dubleto orbital origina um gradiente de campo elétrico positivo, enquanto que o estado simples produz um gradiente de campo elétrico negativo.

O valor saturado do desdobramento quadripolar para o $FeCO_3$ indica que o dubleto orbital é o estado eletrônico fundamental do Fe^{2+} nesse composto. A partir desse valor saturado, OKIJI e KANAMORI (1964) deduzem para o estado fundamental do Fe^{2+} na siderita, os coeficientes numéricos cotados na expressão (D.29).

A confirmação do dubleto orbital para o estado fundamental do Fe^{2+} no $MnCO_3$ (1%) é feita por PRICE, MAARTENSE e MORRISH (1974) e no $CoCO_3$ (1%) é feita por OK (1969).

A interação spin-órbita, por sua vez, levanta parcialmente a degenerescência em spin e o estado orbital fundamental do Fe^{2+} é desdobrado em 6 estados de spin-órbita (figura C.1).

Nos carbonatos magnéticos, o estado fundamental é um dubleto de spin-órbita, segundo os resultados publicados pelos autores já citados. Na tabela E.2, observamos que nesses compostos, os valores da constante de acoplamento spin-órbita indicam que a escala dos efeitos da interação spin-órbita é praticamente a mesma.

Para examinar o comportamento geral do ΔE_Q observa-

do para o Fe^{2+} nessa série isoestrutural, construímos o gráfico $\Delta E_Q \times \bar{R}$, onde \bar{R} é a distância interiônica média cotada na tabela B.1, mostrado na figura E.11. Os valores saturados mostram que, nos carbonatos diamagnéticos, o ΔE_Q tende a ter quase o mesmo valor observado na siderita, enquanto que nos compostos magnéticos o ΔE_Q decresce. Já os valores à temperatura ambiente indicam que o ΔE_Q tende a diminuir com o aumento em \bar{R} .

É interessante comparar esses resultados com aqueles obtidos por NGR do ^{57}Fe nos fluoretos do tipo rutila isoestruturais ao FeF_2 (WERTHEIM, GUGGENHEIM e BUCHANAN 1969; ABELEDO, FRANKEL e MISETICH 1972, 1975).

Os parâmetros de rede e os parâmetros Mössbauer estão dados nas tabelas E.3, E.4 e E.5.

O comportamento geral do ΔE_Q para o Fe^{2+} nos fluoretos está mostrado na figura E.12. Nestes casos, observamos que a tendência do ΔE_Q é a de diminuir com \bar{R} , tanto à baixa temperatura como à alta temperatura. Há indicação portanto, de que, nessa série, a variação do ΔE_Q pode estar associada à variação de volume atômico com a distância interiônica.

Estes resultados podem ser comparados, agora, com aqueles obtidos para o FeF_2 sob pressão externa. Nesse fluoreto observa-se que, à temperatura ambiente, o desdobramento quadrupolar no Fe^{2+} diminui com a pressão (CHAMPION, VAUGHAN e DRICKAMER 1967). Há uma variação dos parâmetros de rede a e c com o aumento da pressão, tendo como resultado uma diminuição na razão c/a e um aumento na simetria local do aglomerado ao redor do íon ferroso (CHRISTOE e DRICKAMER 1970). Segundo esses autores, a diminuição observada no ΔE_Q pode ser explicada

qualitativamente pelo aumento de simetria do campo cristalino com a pressão.

PERKINS e HAZONI (1971) propõem que, além do efeito da pressão na simetria do aglomerado, há uma diminuição no valor de $\langle 1/r^3 \rangle$ com a pressão, indicando uma deslocalização na densidade de carga $3d$. Pelos dados de pressão, a distância \bar{R} no FeF_2 diminui, portanto, com a pressão. Todavia, o comportamento observado para o ΔE_Q , nesse caso, é contrário aquele observado na série isoestrutural, à temperatura ambiente. Uma vez que o desdobramento quadripolar, dado pela expressão (C.11), é função da simetria cristalina local, além da distribuição eletrônica e do acoplamento spin-órbita, os resultados obtidos para o Fe^{2+} diluído nos fluoretos do tipo rutila poderiam evidenciar uma distorção local do aglomerado, no qual o íon ferro se acha embebido.

Evidentemente que não podemos tirar nenhuma conclusão mais definida sem que se tenha dados de baixa temperatura para o ΔE_Q no FeF_2 sob pressão. Mais ainda, seria conveniente realizarem-se experiências com pressão nos fluoretos dopados com ferro.

Tendo em vista os resultados obtidos nos carbonatos, seria conveniente também obter informações sobre as interações hiperfinas no FeCO_3 com a aplicação de pressão externa.

Consideremos, agora, o deslocamento isomérico do Fe^{2+} nas séries isoestruturais ao FeCO_3 e ao FeF_2 . O comportamento do δ nessas séries está mostrado nas figuras E.13 e E.14 em função da distância interiônica \bar{R} . Observamos que a tendência do δ é a de aumentar com \bar{R} , indicando uma diminuição da

densidade eletrônica $\rho(r)$ à medida que \bar{r} aumenta, ou, um aumento da $\rho(r)$ com a diminuição da distância interiônica.

O estudo experimental do δ do Fe^{2+} no FeF_2 sob pressão mostra que o mesmo diminui com o aumento da pressão, o que também é observado em outros compostos ferrosos (CHAMPION, VAUGHAN e DRICKAMER 1967).

Segundo esses autores, o íon ferroso nos compostos iônicos, em uma primeira aproximação, não possui elétrons na camada $4s$ que possam ser comprimidos. Uma simples compressão dos elétrons $3d$ levaria a um decréscimo de $\rho(r)$ com a pressão, devido a efeitos da blindagem $3s-3d$ já que os elétrons $3d$ são mais sensíveis ao meio ambiente do que os elétrons $3s$ e o máximo da função de onda radial $3d$ ocorre antes do máximo da função de onda radial $3s$ (veja-se figura D.14).

Assim, mudanças nos orbitais $3d$, que são mais sensíveis ao meio ambiente, podem alterar a blindagem da carga nuclear em relação aos elétrons $3s$. Há considerável evidência, fornecida pela Espectroscopia Ótica (STEPHENS e DRICKAMER 1961; ZAHNER e DRICKAMER 1961; DRICKAMER 1965), de que a repulsão entre os elétrons $3d$ de um dado íon decresce com o aumento da pressão e o efeito pode ser interpretado como uma expansão dos orbitais $3d$ ou, pelo menos, como uma mudança na posição do máximo da componente radial da função de onda $3d$. Nesse caso, deverá haver um aumento da densidade de carga eletrônica s no núcleo de ferro com o aumento da pressão, ou seja, com a diminuição do volume atômico devido à redução na distância interiônica.

Adotando essa linha de argumentação, então o compor

tamento do deslocamento isomérico observado em função da distância interiônica média Fe-ligante nas séries isoestruturais, deve-se à variação na blindagem $3s-3d$.

Com a diminuição da distância interiônica haverá, agora, um aumento no recobrimento dos orbitais do íon ferroso com aqueles dos ligantes e, segundo a expressão (C.28), a contribuição do recobrimento das camadas s à densidade $\rho(o)$ crescerá. Todavia, a distorção de potencial (WALCH e ELLIS 1973), cujo efeito é o de diminuir a $\rho(o)$, também aumenta. Como KALVIUS, KLEIN e WORTMANN (1974) fazem notar, há uma competição entre o efeito da distorção por recobrimento e aquele da distorção de potencial, bem exemplificada pelo comportamento dos deslocamentos isoméricos da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e da pirita (FeS_2) sob pressões de até 200 kbar. Embora difiram muito pouco nas suas compressibilidades, o deslocamento isomérico da hematita permanece praticamente constante enquanto que o da pirita diminui (CHAMPION, VAUGHAN e DRICKAMER 1967). Os detalhes devem depender da natureza da ligação e das características do ligante.

Calculamos a contribuição $\Delta^I \rho(o)$, dada pela expressão (D.34), para o caso das séries isoestruturais aqui consideradas e os valores calculados, com o \bar{R} das tabelas B.1 e E.3, estão mostrados nas figuras E.15 e E.16 versus o deslocamento isomérico.

Na figura E.16, incluímos o resultado para o CaF_2 : Fe^{2+} porque o Fe^{2+} colocado substitucionalmente no CaF_2 fornece uma melhor aproximação para um composto ferroso puramente iônico.

Vemos que a contribuição $\Delta^L_{\rho}(o)$ segue a seqüência dos valores do δ em cada sêrie, indicando que se a simetria local for igual então o recobrimento dos orbitais s do íon ferroso mostra uma correlação com o deslocamento isomérico. Isto ocorre porque dentro da sêrie, o arranjo dos íons do aglomerado ao redor do Fe^{2+} é praticamente o mesmo e a diferença maior ocorre na distância \bar{R} .

Já no recobrimento efetivo da camada $3d$, dado pela expressão (D.10), as diferenças de arranjo dos íons do aglomerado para cada caso são levadas em consideração, por um fator geométrico que depende das coordenadas de todos os íons do aglomerado ao redor do íon ferroso e definido pela expressão (D.14).

Para o ferro diluído no CaF_2 , de estrutura cristalina cúbica (WYCKOFF 1964), o estado fundamental do Fe^{2+} em um sítio substitucional é o E_g (CRUSET e FRIEDT 1971). Assim, o cálculo do recobrimento efetivo é feito utilizando-se as funções de onda para esse estado do campo cúbico (Capítulo C). Para a sêrie dos carbonatos usamos a função de onda (D.29) e para os fluoretos a função de onda (D.27).

A figura E.17 mostra S_{ef}^2 vs δ para os carbonatos enquanto que na figura E.18 temos S_{ef}^2 vs δ para os fluoretos e para o CaF_2 .

Notamos então que tanto nessas sêries como nos compostos puros, o recobrimento efetivo da camada $3d$ do íon ferroso mostra uma correlação com o deslocamento isomérico, tanto em uma escala fina, representada por cada sêrie, como em uma escala maior, representada pelos compostos puros. Agora, para

veremos a consistência da correlação, se faz necessária uma comparação geral. Esta pode ser feita ao incorporarmos a escala fina na escala maior, e é vista no gráfico da figura E.19. Nesse gráfico, podemos ver que as seqüências das séries isoestruturais têm declives diferentes daquele para a seqüência dos compostos puros.

No cálculo das integrais de recobrimento para as séries, usamos os valores de \bar{R} das matrizes hospedeiras e desse modo não levamos em consideração os efeitos de relaxação na distância \bar{R} associados ao tamanho do íon (CRUSET 1972).

Quando o íon ferroso substitui um íon metálico de raio iônico maior, os íons vizinhos mais próximos devem se aproximar diminuindo o \bar{R} ; quando o íon substituído tem raio iônico menor, então o \bar{R} deve aumentar. Desse modo, é de se esperar que o recobrimento efetivo aumente no primeiro caso e diminua no segundo caso. Com isso, os declives nas seqüências das séries devem tender aquele da seqüência dos compostos puros.

A evidência de que o \bar{R} deve variar é fornecida ao correlacionarmos os valores de deslocamento isomérico, obtidos sob pressão para o FeF_2 e aqueles obtidos na série dos fluoretos do tipo rutila com a variação do volume da célula unitária.

Na tabela E.6 mostramos os valores de a e c obtidos por difração de raios-X no FeF_2 sob pressão (CHRISTOE e DRICKAMER 1970), os valores do deslocamento isomérico (CHAMPION, VAUGHAN e DRICKAMER 1967) e os valores de V correspondentes.

Vamos considerar o CoF_2 . Pelo valor obtido para o volume da célula unitária, a tabela E.6 indica um valor de aproximadamente 1,31 mm/s para o δ . Entretanto, o valor medido

nesse composto é de 1,35 mm/s. Consideremos, agora, o MgF_2 cujo valor de V indica, através da tabela E.6, que δ deve ser menor do que 1,25 mm/s. Mas, o valor medido para o δ no MgF_2 é de 1,34 mm/s.

Os valores medidos para o δ na série isoestrutural, por sua vez, indicam que o volume deve ser da ordem daquela para o FeF_2 . Não é provável que a introdução do íon ferroso, como impureza substitucional na rede do fluoreto hospedeiro, altere de tal forma todos os íons da célula unitária que haja uma variação dos parâmetros de rede. Assim, a alteração deve se dar, praticamente, apenas no aglomerado dos íons vizinhos mais próximos já que esses representam o meio ambiente dominante na perturbação das camadas eletrônicas da impureza de ferro. Desse modo, há uma distorção local do aglomerado provocada pela entrada dessa impureza tendo, como consequência, uma variação na distância interiônica média.

Composto	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	\bar{R} (Å)
MnFe	4,873	3,310	78,610	2,12
FeF ₂	4,697	3,309	73,003	2,08
CoF ₂	4,695	3,180	70,091	2,04
ZnF ₂	4,703	3,134	69,319	2,03
NiF ₂	4,651	3,084	66,692	2,01
MgF ₂	4,623	3,052	65,228	1,99

TABELA E.3 - Parâmetros de rede para alguns fluoretos com a estrutura tetragonal da rutila (TiO₂) (WYCKOFF 1964), distâncias médias metal-fluor e volumes das células unitárias tetragonais dados por $V = a^2c$.

Composto	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s) *
MnF ₂	2,57	1,37
FeF ₂	2,78	1,36
CoF ₂	2,79	1,35
ZnF ₂	2,82	1,35
NiF ₂	2,89	1,34

* Relativo ao Fe metálico à temperatura ambiente

TABELA E.4 - Parâmetros Mössbauer do Fe²⁺ em fluoretos do tipo rutila (T=295K) (WERTHEIM, GUGGENHEIM e BUCHANAN 1969).

Composto	ΔE_Q (mm/s)
MnF ₂	2,80
FeF ₂	2,85
ZnF ₂	3,13
MgF ₂	3,11

TABELA E.5 - Parâmetros Mössbauer do Fe²⁺ em fluoretos do tipo rutila (T=4,2K) (ABELED0, FRANKEL e MISETICH 1972, 1975).

a (Å) *	c (Å) *	V (Å ³)	δ (mm/s) **	pressão (kbar)
4,697	3,309	73,00	1,36	0
-	-	-	1,318	25
4,68	3,24	70,96	-	27
-	-	-	1,296	50
4,66	3,18	69,06	-	58
-	-	-	1,278	75
4,64	3,11	66,96	1,264	100
-	-	-	1,251	125
4,63	3,09	66,24	-	133
-	-	-	1,242	150

* CHRISTOE e DRICKAMER (1970)

** CHAMPION, VAUGHAN e DRICKAMER (1967)

TABELA E.6 - Dados de pressão para o FeF₂. O volume da célula unitária tetragonal é $V = a^2 c$.

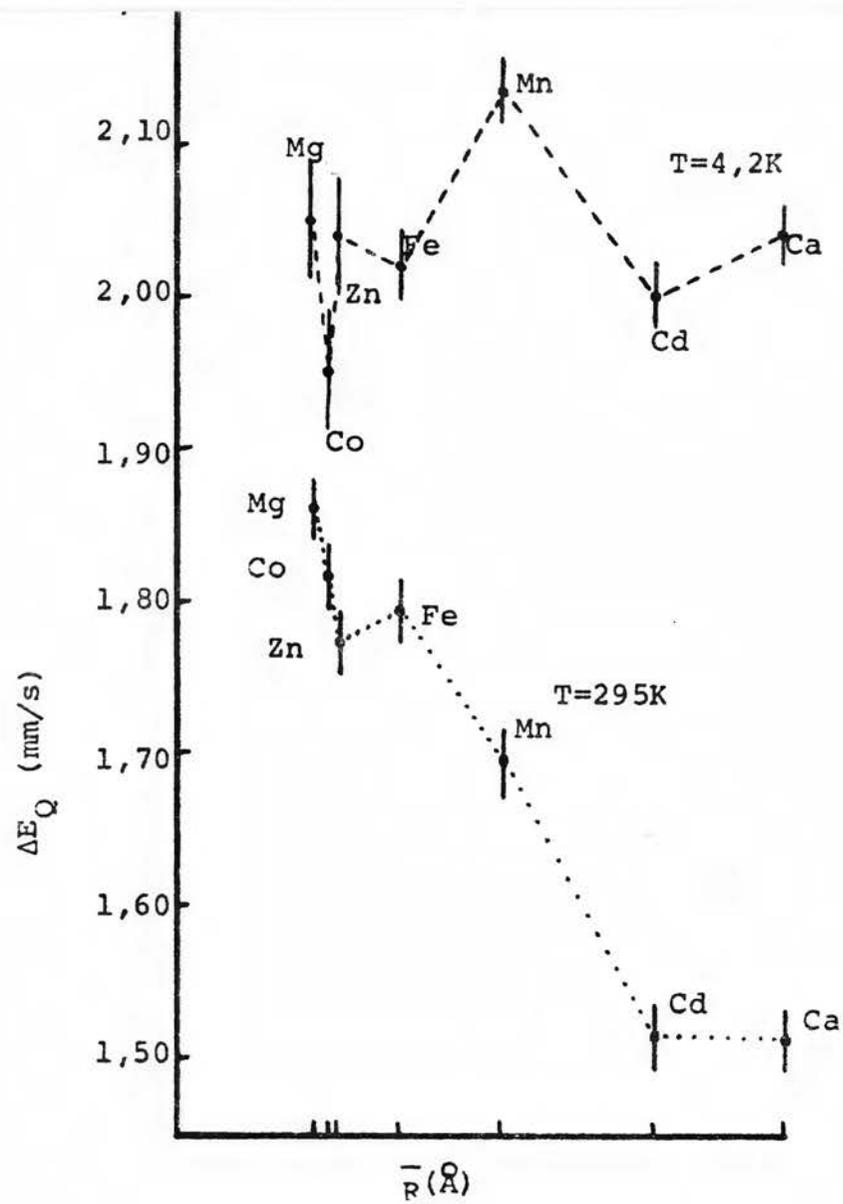


FIGURA E.11 - Carbonatos MCO_3

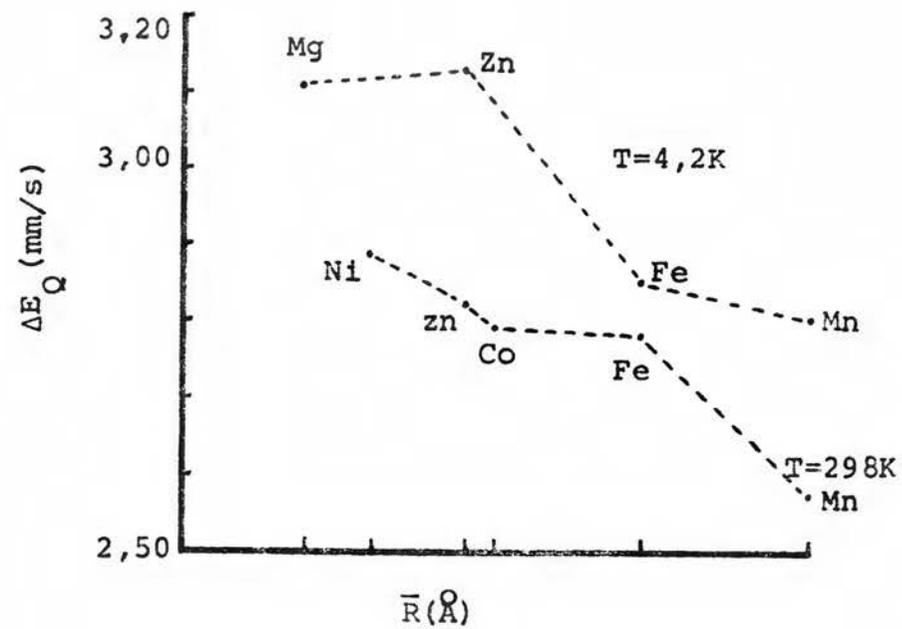
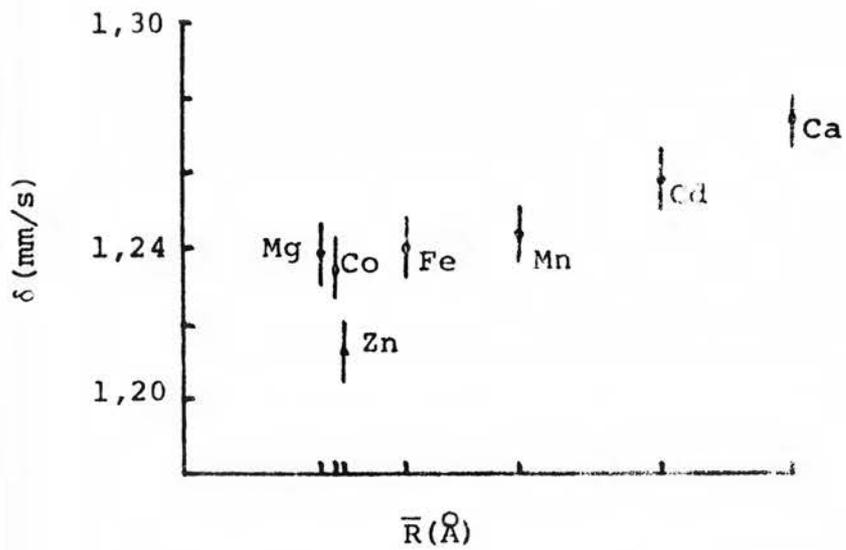
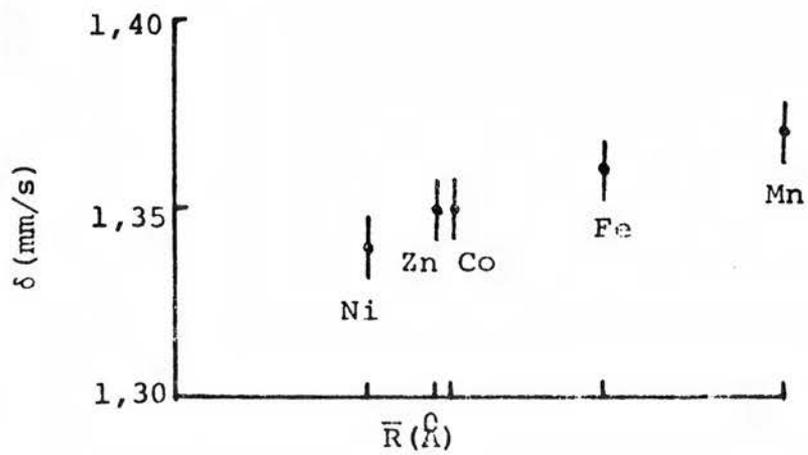
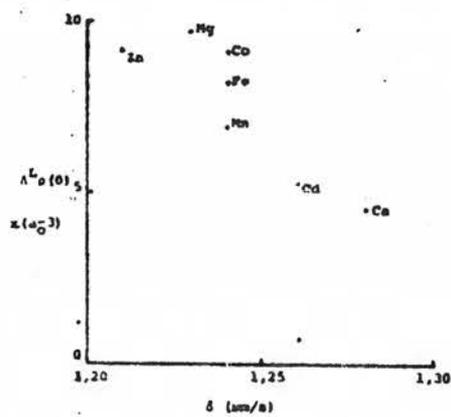
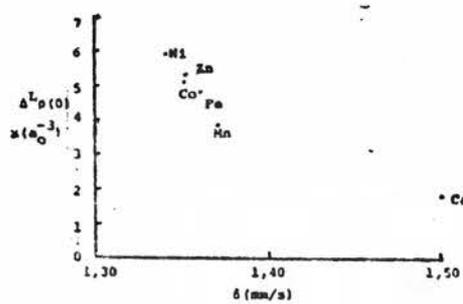
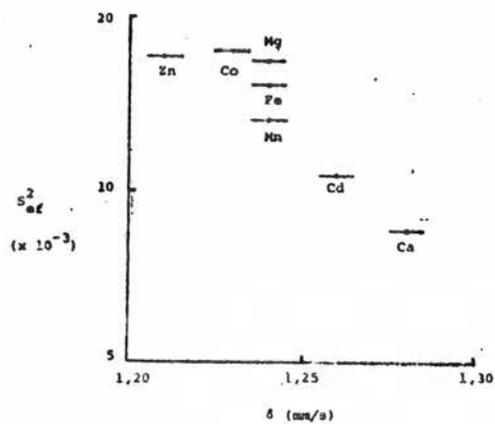
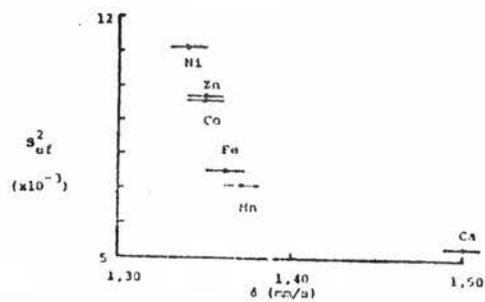


FIGURA E.12 - Fluoretos MF_2

FIGURA E.13-Carbonatos MCO_3 FIGURA E.14-Fluoretos MF_2

FIGURA E.15-Carbonatos MO_3 FIGURA E.16-Fluoretos MF_2 FIGURA E.17-Carbonatos MO_3 FIGURA E.18-Fluoretos MF_2

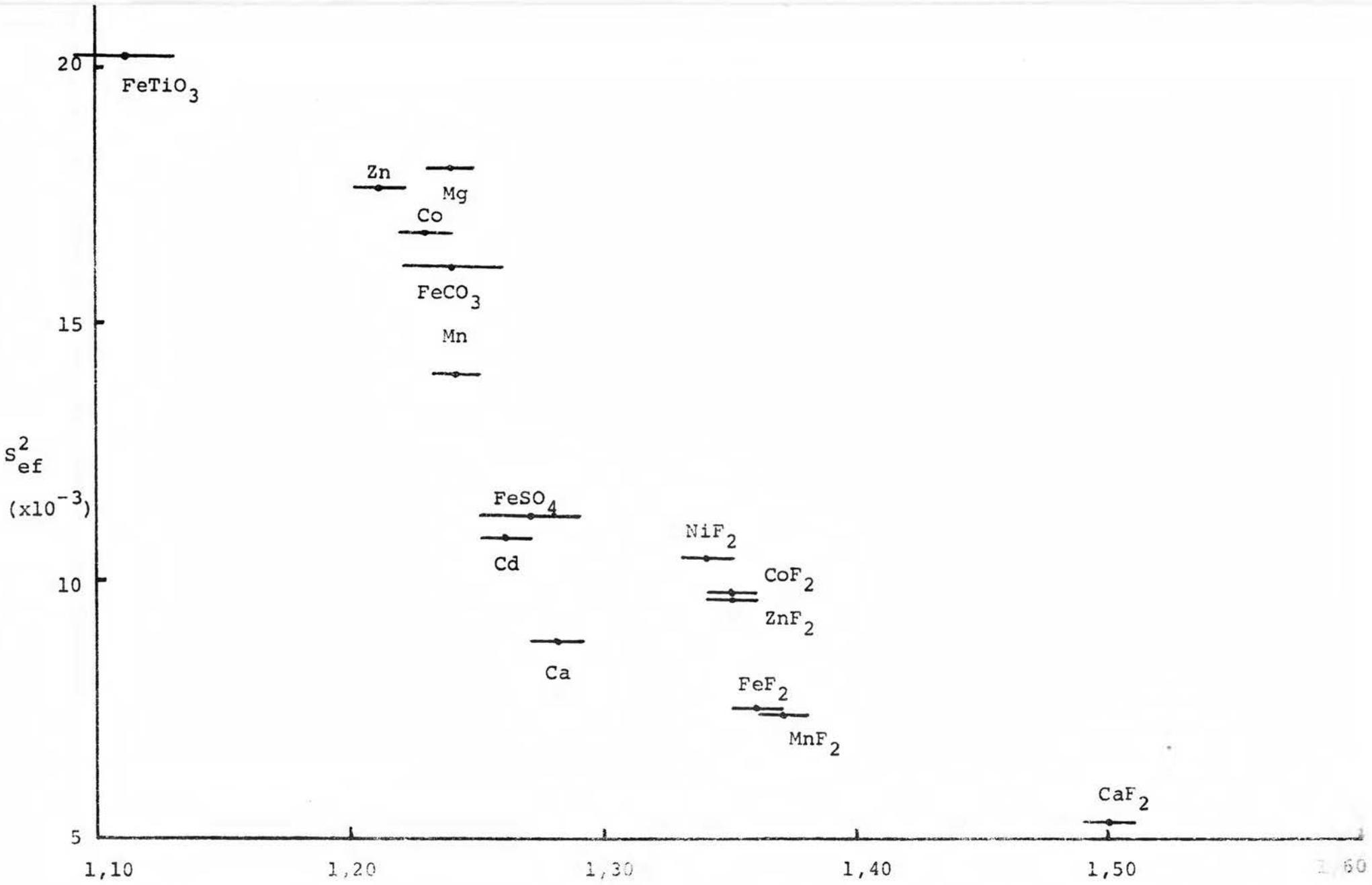


FIGURA E.19

δ (mm/s)

F. DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi o de tentar estabelecer uma sistemática de correlações entre os parâmetros hiperfinais δ e ΔE_Q , observados por Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em compostos ferrosos quase iônicos e de alto spin, e efeitos de recobrimento e de volume.

Os valores do deslocamento isomérico nesses compostos fornecem uma forte evidência de efeitos de deslocalização ou de expansão da densidade de carga eletrônica $3d$ que, através de mudanças na blindagem $3s-3d$, afetam indiretamente a densidade de carga eletrônica $\rho(o)$ e, portanto, o deslocamento isomérico.

WATSON e FREEMAN (1964) mostraram que tanto os efeitos de recobrimento quanto os de covalência (transferência de carga) que envolvem os orbitais $3d$ de um metal e os orbitais np dos ligantes, resultam em um aumento no número de elétrons de caráter puramente $3d$. SIMANEK e SROUBEK (1967) mostraram, por sua vez, que o δ é fortemente influenciado pela distorção por recobrimento dos orbitais $1s$, $2s$ e $3s$ do ferro com os orbitais p dos ligantes.

O aumento no número de elétrons de caráter $3d$ causa uma redução na densidade $\rho(o)$ devido, principalmente, à mudança na blindagem $3s-3d$ já que $r_{3s,max}$ é maior do que $r_{3d,max}$. Como resultado, o δ deve aumentar. Por sua vez, o recobrimento dos orbitais s do ferro com os orbitais dos ligantes, provoca um aumento em $\rho(o)$ diminuindo o δ . Esses dois efeitos podem ser representados através de um fator de escala aproximado (SA

WATZKY e VAN DER WOUDE 1969) no deslocamento isomérico:

$$\delta = \delta_{IL} - 0,11\Delta_{\rho}^L(o) + 0,06\Delta n_{3d} \quad (\text{mm/s}) \quad (\text{F.1})$$

onde δ_{IL} refere-se ao íon ferroso livre (d^6), $\Delta_{\rho}^L(o)$ é a contribuição "local" do recobrimento dos orbitais s do ferro e Δn_{3d} representa a variação no número de elétrons de caráter $3d$.

O fator 0,06 é o produto da constante de calibração α , cujo valor proposto por SIMANEK e SROUBEK (1967) é $-0,11 a_0^{-3} \text{mm/s}$, pela diferença nas densidades s entre as configurações d^6 e d^7 do ferro, obtidas por WALKER, WERTHEIM e JACCARINO (1961) utilizando funções de onda cotadas por WATSON (1959).

Nos casos aqui analisados (ausência de transferência de carga), a quantidade Δn_{3d} seria dada por:

$$\begin{aligned} \Delta n_{ed} &= \sum_{k=1}^6 \{ (S_{3D}^{ks})^2 + (S_{3D}^{k\sigma})^2 + 2(S_{3D}^{k\pi})^2 \} + S_{ef}^2 \\ &= \Delta n_{3d}(\text{cerne } d^5) + \Delta n_{3d}(d^1) \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

Para os compostos puros FeF_2 , FeSO_4 , FeCO_3 e FeTiO_3 observa-se que os valores calculados para $\Delta_{\rho}^L(o)$ e $\Delta n_{3d}(\text{cerne})$ não seguem a seqüência dos valores experimentais do deslocamento isomérico (Capítulo D). Mesmo incluindo-se os valores de S_{ef}^2 , a expressão (F.1) fornece uma seqüência de valores calculados para o δ que não estão de acordo com a seqüência obtida experimentalmente.

Se considerarmos apenas os efeitos de blindagem associados ao elétron extra, então o δ mostra uma correlação com o recobrimento tanto nos compostos puros de simetrias locais diferentes, como nas séries isoestruturais.

Os nossos resultados indicam que apenas nas séries isoestruturais, onde o δ tende a mostrar uma correlação com a distância interiônica, pode-se esperar que haja uma correlação entre o deslocamento isomérico e os efeitos do recobrimento das camadas s e da camada d do cerne férrico do Fe^{2+} . Já nos compostos puros, onde a simetria ou a geometria do aglomerado é diferente em cada caso considerado, não se pode esperar o mesmo tipo de correlação, o que parece indicar que os efeitos de rearranjo das cargas eletrônicas e de distorção de potencial devem ser levados em consideração. Como frisam FREEMAN e ELLIS (1974), aparentemente uma forma consistente de aglomerado molecular deve ser desenvolvida.

Entretanto, observamos que o recobrimento efetivo da camada $3d$, o qual leva em conta a geometria do aglomerado, mostra uma correlação com o deslocamento isomérico em todos os compostos analisados. Escrevendo, porém, o fator de escala anterior como

$$\delta = \delta_{IL} + 0,06 S_{ef}^2 \quad (F.3)$$

notamos que o efeito no δ é contrário ao que se observa experimentalmente. Tendo em conta que usamos funções de onda para íon livre em um esquema de "orbitais congelados" quer nos parecer que há evidência para uma mudança na blindagem $3s-3d$, atra

vês da deslocalização de carga eletrônica $3d$, que é mais sensível ao meio ambiente do que a $3s$, afetando indiretamente o deslocamento isomérico.

Prosseguindo, podemos obter através do gráfico da figura E.19, uma estimativa do valor do deslocamento isomérico para o íon Fe^{2+} livre. Do ajuste dos pontos dessa figura, por uma linha reta calculada por mínimos quadrados, obtemos:

$$S_{ef}^2 = 0,0711 - 0,0454 \delta \quad (F.4)$$

No limite $S_{ef}^2 = 0$, teremos o valor de δ para o íon ferroso livre, relativo ao Fe metálico à temperatura ambiente:

$$\delta(Fe^{2+}) = 1,57 \text{ mm/s} \quad (F.5)$$

Note-se que, para o $Fe^{2+}:CaF_2$, que é o mais iônico dos compostos, o δ é 1,50 mm/s. Com o valor do $\delta(Fe^{2+})$ podemos fazer uma estimativa do valor da constante de calibração α , através de:

$$\alpha = \frac{\Delta\delta}{\Delta\rho(o)} \quad (F.6)$$

Utilizaremos o valor 0,91 mm/s para o δ do Fe^{3+} livre, estimado por CHAPPERT, RÉGNARD e DANON (1971), e as diferenças entre as densidades $\rho(o)$ calculadas para os íons livres Fe^{2+} e Fe^{3+} , usando-se orbitais do tipo SLATER que são da forma daqueles por nós empregados. Temos:

$$\Delta\rho(o) = - 1,763 a_0^{-3} \quad (\text{WATSON 1959}) \quad (F.7)$$

$$\Delta\rho(o) = - 2,493 a_0^{-3} \quad (\text{BLOMQUIST, ROOS e SUNDBOM 1971})$$

(F.8)

As nossas estimativas para α são respectivamente:

$$\alpha = - 0,37 a_0^3 \text{ mm/s} \quad (\text{F.9})$$

$$\alpha = - 0,30 a_0^3 \text{ mm/s}$$

Estes valores estão dentro das últimas estimativas cotadas por WALCH e ELLIS (1973), TRAUTWEIN, RÉGNARD, HARRIS e MAEDA (1973), e DUFF (1974). O valor obtido por CHAPPERT, RÉGNARD e DANON (1971) é de $\alpha \cong - 0,28 a_0^3 \text{ mm/s}$.

Os valores dados por (F.5), (F.9) e (F.10), mostram a consistência da correlação obtida.

Já no que diz respeito ao desdobramento quadripolar, observamos que o mesmo não mostra, em uma escala fina, nenhuma correlação com o recobrimento "local" da camada $3d$, no caso dos compostos puros. A exemplo do que ocorre com o deslocamento isomérico, parece-nos que somente em séries isoestruturais onde esses observáveis tendem a mostrar uma correlação com a distância interiônica, podemos esperar alguma correlação com o recobrimento.

SAWATZKY e VAN DER WOUDE (1969) põem em dúvida a validade de se comparar valores do ΔE_Q em vários compostos ferrosos diferentes. O argumento utilizado por eles é o de que deve-se corrigir, em primeiro lugar, os valores do desdobramento quadripolar tendo em conta o efeito da interação spin-órbita. Como foi visto no Capítulo C, o efeito do acoplamento spin-órbita nos estados orbitais do Fe^{2+} , determinados pelo campo

cristalino, é o de levantar, total ou parcialmente, degenerescência de spin de cada um. Esses desdobramentos dos níveis eletrônicos provocados pela interação spin-órbita vão depender da simetria local, refletida no campo cristalino. Em aglomerados de simetria diferentes, os desdobramentos serão diferentes já que os estados orbitais de campo cristalino são diferentes.

Sendo assim, parece-nos que a comparação entre os valores do ΔE_Q realmente é válida apenas em uma série isoestrutural, onde se pode esperar que a escala dos efeitos do acoplamento spin-órbita seja igual.

Os resultados experimentais obtidos para o ΔE_Q do Fe^{2+} nas séries isoestruturais mostram que os efeitos de redução de volume provocados pela pressão, não aparentam ser equivalentes aqueles originados por troca substitucional de íons metálicos de raios iônicos diferentes ao do íon ferroso, embora esses efeitos sejam análogos no comportamento observado para o deslocamento isomérico.

A comparação dos dados de deslocamento isomérico obtidos para o FeF_2 , sob pressão, com aqueles obtidos na série de fluoretos do tipo rutila por troca substitucional, indica que há uma distorção local do aglomerado pela presença da impureza Fe^{2+} .

Quanto aos campos magnéticos hiperfinos, de cuja análise em termos de comparação de valores e de correlações com os desdobramentos quadripolares não foi tratada neste trabalho, a perspectiva que se nos apresenta é a de tentarmos medir os mesmos nos carbonatos diamagnéticos, através da aplicação de intensos campos magnéticos externos, em experiências à

baixa temperatura, que induzem interações magnéticas hiperfinas. O estudo desses campos hiperfinos induzidos, juntamente com aqueles observados nos compostos magnéticos, terá por objetivo a determinação experimental de uma sistemática de efeitos de transferência de carga e de volume, nas interações hiperfinas do ^{57}Fe observáveis pela Espectroscopia Mössbauer nesses compostos.

Para concluir, a determinação dos valores do deslocamento isomérico e do desdobramento quadripolar do íon ferroso nos carbonatos do tipo calcita em experiências de Efeito Mössbauer com aplicação de pressão externa, e também em experiências realizadas à temperatura mais alta, poderá fornecer subsídios para a elucidação dos mecanismos de distorção local ao redor da impureza de ferro citados anteriormente. Nesse sentido, a Espectroscopia Mössbauer mostra ser uma técnica extremamente útil no estudo de impurezas em sólidos.

APÊNDICE A

FUNÇÕES DE ONDA DO Fe^{2+} LIVRE

As funções de onda radiais são da forma SLATER com coeficientes calculados por CLEMENTI (1965):

$$R_{1s}(r) = \sum_{i=1}^2 C_i^{1s} N_i^{1s} e^{-z_i r} + \sum_{i=3}^4 C_i^{1s} N_i^{2s} r e^{-z_i r} + \sum_{i=5}^8 C_i^{1s} N_i^{3s} r^2 e^{-z_i r}$$

$$R_{2s}(r) = \sum_{i=1}^2 C_i^{2s} N_i^{1s} e^{-z_i r} + \sum_{i=3}^4 C_i^{2s} N_i^{2s} r e^{-z_i r} + \sum_{i=5}^8 C_i^{2s} N_i^{3s} r^2 e^{-z_i r}$$

$$R_{3s}(r) = \sum_{i=1}^2 C_i^{3s} N_i^{1s} e^{-z_i r} + \sum_{i=3}^4 C_i^{3s} N_i^{2s} r e^{-z_i r} + \sum_{i=5}^8 C_i^{3s} N_i^{3s} r^2 e^{-z_i r}$$

$$R_{2p}(r) = \sum_{i=1}^2 C_i^{2p} N_i^{2p} r e^{-z_i r} + \sum_{i=3}^6 C_i^{2p} N_i^{3p} r^2 e^{-z_i r}$$

$$R_{3p}(r) = \sum_{i=1}^2 C_i^{3p} N_i^{2p} r e^{-z_i r} + \sum_{i=3}^6 C_i^{3p} N_i^{3p} r^2 e^{-z_i r}$$

$$R_{3d}(r) = \sum_{i=1}^5 C_i^{3d} N_i^{3d} r^2 e^{-z_i r}$$

As constantes de normalização são expressas por:

$$N_i^{\lambda p} = ((2n_{\lambda p})!)^{-1/2} (2z_i^{\lambda p})^{n_{\lambda p} + 1/2}$$

onde p indica a função-base e λ , a simetria. Os coeficientes de expansão $C_i^{\lambda p}$ e os expoentes orbitais $z_i^{\lambda p}$ estão dados na tabela AA.1.

Base/Expoente		C1S	C2S	C3S
1S	25,68820	0,95318	-0,30545	0,11195
1S	38,73300	0,02489	0,00125	0,00004
2S	21,33300	0,02988	-0,19222	0,08147
2S	11,31230	0,00040	1,00903	-0,41839
3S	9,10024	0,00029	0,24226	-0,34291
3S	6,36825	-0,00044	-0,08827	0,60129
3S	4,67090	0,00031	0,06731	0,14482
3S	3,82350	-0,00013	-0,02484	0,58232
Base/Expoente		C2P	C3P	
2P	10,04640	0,85796	-0,34676	
2P	16,91650	0,14827	-0,04347	
3P	6,70825	0,00157	-0,18903	
3P	5,76576	0,02798	0,67688	
3P	3,61380	-0,01173	0,51009	
3P	2,80000	0,00531	0,11692	
Base/Expoente		C3D		
3D	3,78920	0,37509		
3D	11,47047	0,02989		
3D	6,07676	0,27339		
3D	2,30361	0,42100		
3D	1,40000	0,04822		

TABELA AA.1 - Expoentes orbitais $z_i^{\lambda p}$ e coeficientes de expansão $C_i^{\lambda p}$ para o íon Fe^{2+} livre (CLEMENTI 1965).

FUNÇÕES DE ONDA PARA OS IONS LIVRES O^{-2} e F^{-1}

As funções radiais de campo auto-consistente para o O^{-2} são aquelas dadas por WATSON (1958):

$$R_{2s}(r) = -10,24975 e^{-7,7r} + 0,16271 r e^{-1,49r} \\ + 5,97706 r e^{-2,80r} + 2,97325 r e^{-1,77r}$$

$$R_{2p}(r) = 0,07800 r e^{-0,714r} + 8,51793 r e^{-3,412r} \\ + 1,66494 r e^{-1,384r}$$

Para o F^{-1} , as funções radiais de campo auto-consistente são aquelas dadas por SUGANO e SHULMAN (1963):

$$R_{2s}(r) = -11,156 e^{-8,7r} + 10,805 r e^{-2,425r}$$

$$R_{2p}(r) = 15,67 r e^{-3,737r} + 1,5742 r e^{-1,358r}$$

Harmônicos esféricos normalizados $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ (MESSIAH 1966)

$$Y_{00} = (4\pi)^{-1/2}$$

$$Y_{20} = (5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{10} = (3/4\pi)^{1/2} \cos\theta$$

$$Y_{21} = - (15/8\pi)^{1/2} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi}$$

$$Y_{11} = - (3/8\pi)^{1/2} \sin\theta e^{i\phi}$$

$$Y_{2-1} = (15/8\pi)^{1/2} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi}$$

$$Y_{1-1} = (3/8\pi)^{1/2} \sin\theta e^{-i\phi}$$

$$Y_{22} = (15/32\pi)^{1/2} \sin^2\theta e^{2i\phi}$$

$$Y_{2-2} = (15/32\pi)^{1/2} \sin^2\theta e^{-2i\phi}$$

MATRIZ DE ROTAÇÃO $D_{mM}^{\ell}(\alpha, \beta, \gamma)$

Os elementos da matriz de rotação são dados (TINKHAM 1964) por:

$$D_{mM}^{\ell}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} e^{-iM\gamma} \sum_k \frac{(-1)^K (\ell+M)! (\ell-M)! (\ell+m)! (\ell-m)!}{K! (\ell+M-K)! (\ell-m-K)! (K+m-M)!} \times \\ \times \cos\left(\frac{\beta}{2}\right)^{2\ell-2K-m+M} \left(-\sin\frac{\beta}{2}\right)^{2K+m-M}$$

A soma varre valores de K para os quais o denominador é finito (fatorial de número inteiro negativo é tomado como infinito).

Fazendo $\eta = \sin\beta$, $\xi = \cos\beta$, temos:

$$D_{mM}^1(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{bmatrix} e^{-i\alpha} \frac{1+\xi}{2} e^{-i\gamma} & -e^{-i\alpha} \frac{\eta}{\sqrt{2}} & e^{-i\alpha} \frac{1-\xi}{2} e^{i\gamma} \\ \frac{\eta}{2} e^{-i\gamma} & \xi & \frac{-\eta}{\sqrt{2}} e^{i\gamma} \\ e^{i\alpha} \frac{1-\xi}{2} e^{-i\gamma} & e^{i\alpha} \frac{\eta}{\sqrt{2}} & e^{i\alpha} \frac{1+\xi}{2} e^{i\gamma} \end{bmatrix}$$

A matriz $D_{mM}^2(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} e^{-iM\gamma} d_{mM}^2(\beta)$ é uma matriz 5x5, com os elementos da matriz reduzida $d_{mM}^2(\beta)$ dados por:

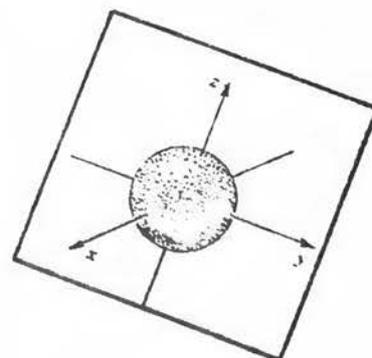
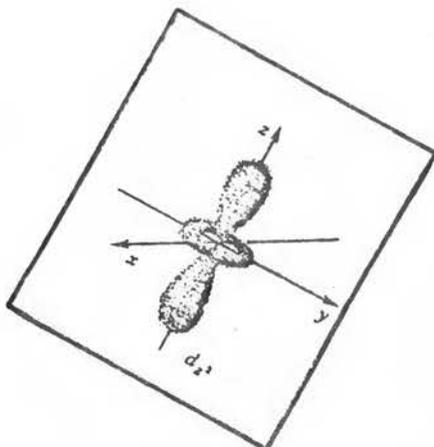
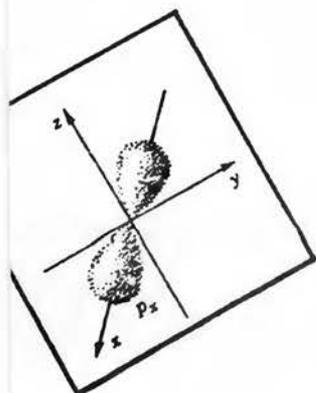
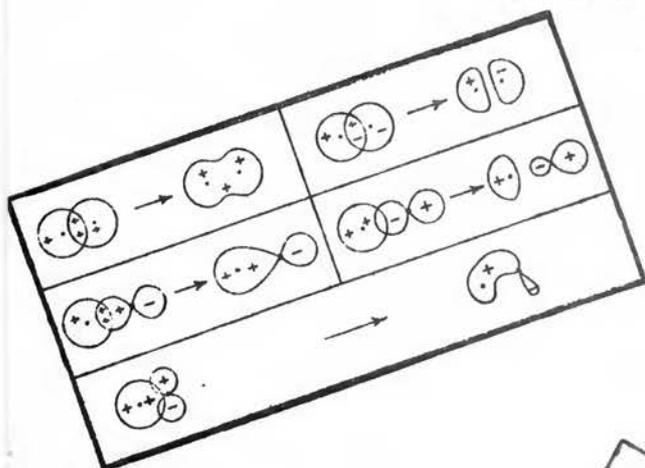
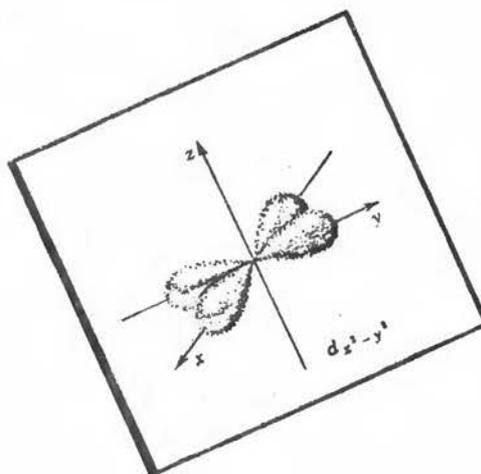
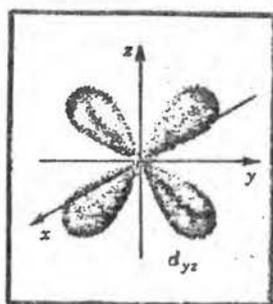
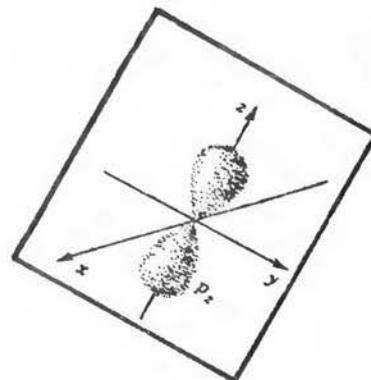
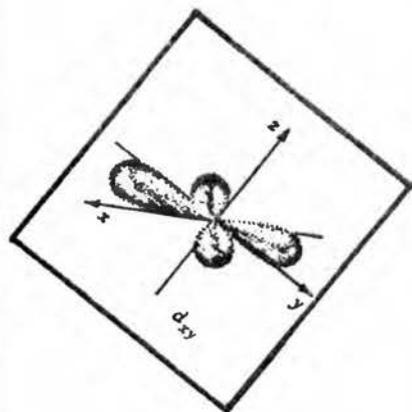
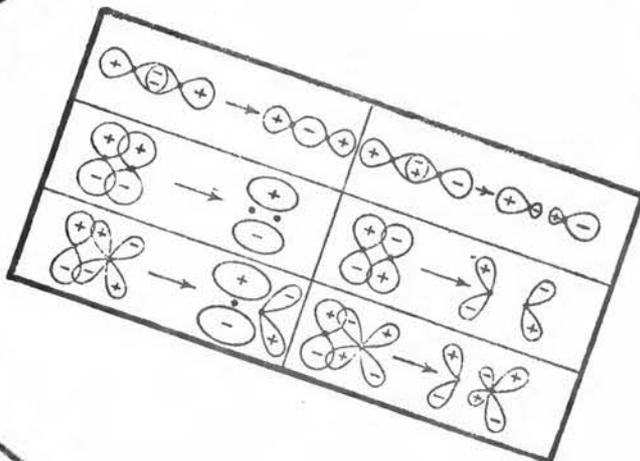
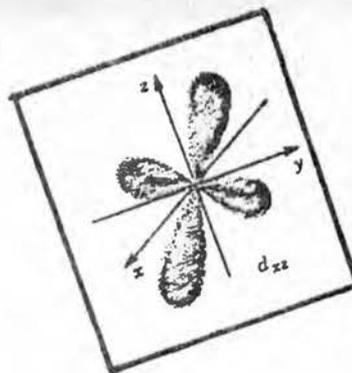
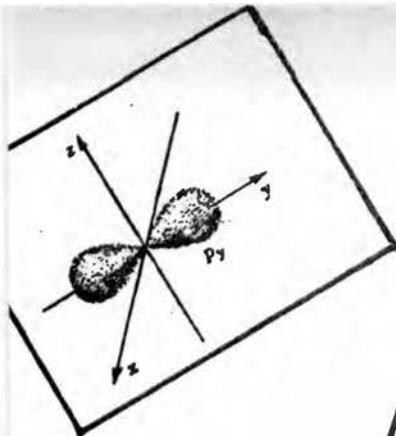
$$d_{mM}^2(\beta) = \begin{bmatrix} d_{22} & -d_{12} & d_{02} & -d_{-12} & d_{-22} \\ d_{12} & d_{11} & -d_{01} & d_{-11} & -d_{-12} \\ d_{02} & d_{01} & d_{00} & -d_{01} & d_{02} \\ d_{-12} & d_{-11} & d_{01} & d_{11} & -d_{12} \\ d_{-22} & d_{-12} & d_{02} & d_{12} & d_{22} \end{bmatrix}$$

com

$$d_{12} = \frac{1}{2} \eta (1+\xi) \quad d_{11} = \frac{1}{2} (1+\xi) (2\xi-1) \quad d_{-22} = \frac{1}{4} (1-\xi)^2$$

$$d_{-12} = \frac{1}{2} \eta (1-\xi) \quad d_{-11} = \frac{1}{2} (1-\xi) (1+2\xi) \quad d_{22} = \frac{1}{4} (1+\xi)^2$$

$$d_{02} = \frac{\sqrt{6}}{4} \eta^2 \quad d_{00} = \frac{1}{2} (3\xi^2-1) \quad d_{01} = \sqrt{\frac{3}{2}} \eta \xi$$



APÊNDICE B

INTEGRAIS DE RECOBRIMENTO PARA DOIS CENTROS

Essas integrais envolvem o recobrimento dos orbitais ocupados de um íon A com os orbitais ocupados de um íon B, sendo da forma

$$S_{AB} = \langle \psi_B | \psi_A \rangle$$

onde ψ_A e ψ_B são orbitais atômicos concentrados no íon A e no íon B respectivamente. Esses centros estão separados por uma distância R , segundo um sistema de eixos mostrado na figura B.1.

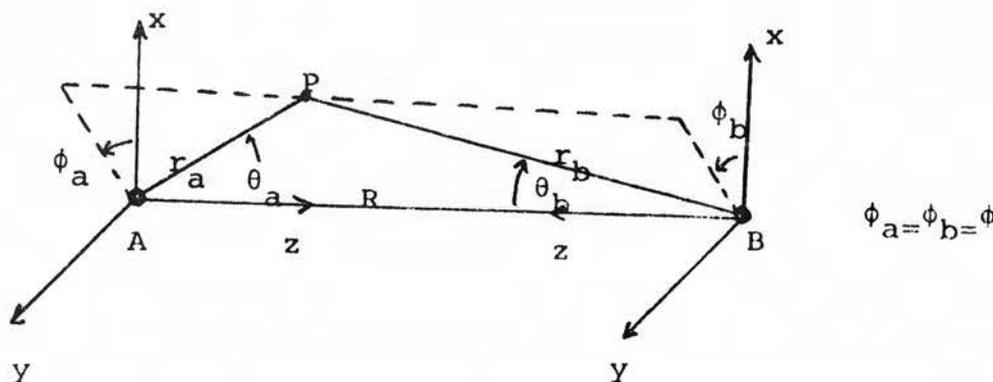


FIGURA B.1 - Sistema de coordenadas esféricas

Em relação ao centro A, o elétron em P tem coordenadas esféricas (r_a, θ_a, ϕ_a) enquanto que, em relação ao centro B, suas coordenadas são (r_b, θ_b, ϕ_b).

Em relação a A, podemos escrever:

$$\vec{R} = \vec{r}_a - \vec{r}_b$$

de onde tiramos que:

$$r_a = (R^2 + r_b^2 + 2Rr_b \cos\theta_b)^{1/2}$$

$$r_b = (R^2 + r_a^2 - 2Rr_a \cos\theta_a)^{1/2}$$

Destas relações obtemos:

$$\cos\theta_a = \frac{(r_a+r_b)(r_a-r_b)}{2r_a R} + \frac{R}{2r_a}$$

$$\cos\theta_b = \frac{(r_a+r_b)(r_a-r_b)}{2r_b R} - \frac{R}{2r_b}$$

As coordenadas esferoidais são definidas por:

$$\epsilon = \frac{r_a+r_b}{R} ; \eta = \frac{r_a-r_b}{R} ; \phi = \phi_a = \phi_b$$

$$1 \leq \epsilon \leq \infty ; -1 \leq \eta \leq 1 ; 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

Obtemos, finalmente:

$$r_a = \frac{1}{2} R(\epsilon+\eta) ; \cos\theta_a = \frac{(1+\epsilon\eta)}{\epsilon+\eta} ; \text{sen}\theta_a = \frac{\{(\epsilon^2-1)(1-\eta^2)\}^{1/2}}{\epsilon+\eta}$$

$$r_b = \frac{1}{2} R(\epsilon-\eta) ; \cos\theta_b = \frac{(1-\epsilon\eta)}{\epsilon-\eta} ; \text{sen}\theta_b = \frac{\{(\epsilon^2-1)(1-\eta^2)\}^{1/2}}{\epsilon-\eta}$$

O elemento de volume, dV , em coordenadas esferoidais é dado por (MORSE-FESHBACH 1953):

$$dV = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\epsilon^2 - \eta^2) d\epsilon d\eta d\phi$$

Através dessas relações, podemos expressar os orbitais

atômicos de qualquer um dos centros em termos das coordenadas esferoidais.

Como exemplo, vamos supor que desejamos calcular a integral de recobrimento entre o orbital $2p_z$ do íon A com o orbital $2s$ do íon B dados por:

$$\begin{aligned} |2p_z\rangle &= Cr_a^2 \exp(-Z_a r_a) \cos\theta_a = \\ &= C \left(\frac{1}{2}R\right)^2 (\epsilon+\eta) (1+\epsilon\eta) \exp\left\{-\frac{1}{2} Z_a R(\epsilon+\eta)\right\} \end{aligned}$$

$$|2s\rangle = D \exp(-Z_b r_b) = D \exp\left\{-\frac{1}{2} Z_b R(\epsilon-\eta)\right\}$$

onde C, D são constantes convenientes. A integral de recobrimento será:

$$\begin{aligned} S &= \langle 2s | 2p_z \rangle = \\ &= CD \left(\frac{R}{2}\right)^5 \int_{-1}^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} (\epsilon+\eta) (1+\epsilon\eta) \exp\left\{-\frac{1}{2}R(Z_a\epsilon+Z_b\epsilon+Z_a\eta-Z_b\eta)\right\} d\epsilon d\eta d\phi \end{aligned}$$

Definimos dois parâmetros através de:

$$p = \frac{1}{2}(Z_a+Z_b)R \quad ; \quad t = \frac{(Z_a-Z_b)}{(Z_a+Z_b)}$$

A integral se torna:

$$S = CD \left(\frac{R}{2}\right)^5 \int_{-1}^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} (\epsilon+\eta) (1+\epsilon\eta) \exp\{-p(\epsilon+t\eta)\} d\epsilon d\eta d\phi$$

Rearranjando convenientemente, obtemos:

$$S = \text{cte} \left\{ \int_1^{\infty} \epsilon^2 \exp(-p\epsilon) d\epsilon \int_{-1}^1 \exp(-pt\eta) d\eta + \int_1^{\infty} \epsilon \exp(-p\epsilon) d\epsilon \int_{-1}^1 \eta^2 \exp(-pt\eta) d\eta \right. \\ \left. + \int_1^{\infty} \epsilon \exp(-p\epsilon) d\epsilon \int_{-1}^1 \exp(-pt\eta) d\eta + \int_1^{\infty} \exp(-p\epsilon) d\epsilon \int_{-1}^1 \eta \exp(-pt\eta) d\eta \right\}$$

Usando-se as funções auxiliares

$$A_m(p) = \int_1^{\infty} x^m \exp(-px) dx \\ B_m(pt) = \int_{-1}^1 x^m \exp(-ptx) dx$$

a integral se torna:

$$S = \text{cte} \{A_2 B_1 + A_1 B_2 + A_1 B_0 + A_0 B_1\}$$

As integrais de recobrimento são calculadas, então, em termos de somas convenientes de A_m e de B_m , sejam os orbitais simplesmente da forma SLATER ou da forma de campo-autoconsistente.

A função auxiliar $A_m(p)$ tem a seguinte expressão analítica (MULLIKEN, RIEKE, ORLOFF e ORLOFF 1949):

$$A_m(p) = e^{-p} \sum_{j=1}^{k+1} \frac{k!}{p^j (k-j+1)!}$$

A função auxiliar $B_m(pt)$ pode ser calculada numericamente. Neste nosso trabalho usamos a forma analítica da função

$A_m(p)$ e uma quadratura de Gauss de 32 pontos, utilizando uma subrotina científica da IBM, para calcular numericamente a função $B_m(pt)$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABELED0 CR;FRANKEL RB e MISETICH AA 1972 Chem.Phys.Lett. 14 561
- ABELED0 CR;FRANKEL RB e MISETICH AA 1975 Chem.Phys.Lett. 31 103
- ALPERIN HA 1961 Phys.Rev.Lett. 6 55
- ANDERSON PW 1963 Solid State Phys. 14 99
- BALLHAUSEN CJ 1962 Introduction to Ligand Field (New York: McGraw-Hill)
- BALLHAUSEN CJ e GRAY HB 1965 Molecular Orbital Theory: An Introductory Note and Reprint Volume (New York: Benjamin)
- BLOMQUIST J;ROOS B e SUNDBOM M 1971 J.Chem.Phys. 55 141
- CHAMPION AR;VAUGHAN RW e DRICKAMER HG 1967 J.Chem.Phys. 47 2583
- CHAPPERT J;REGNARD JR e DANON J 1971 C.R.Acad.Sci. B272 1070
- CHRISTOE CW e DRICKAMER HG 1970 Phys.Rev. B1 1813
- CLEMENTI E 1965 IBM J.Res.Develop. Supp. 9 2
- COLLINS RL e TRAVIS JC 1967 Mössbauer Effect Methodology V.3 (ed. Gruverman IJ New York: Plenum)
- CRANSHAW TE 1974 J.Phys.E: Sci.Instrum. 7 497
- CRUSET A e FRIEDT JM 1971 Phys.Stat.Sol.(b) 47 655
- CRUSET A 1972 Chem.Phys.Lett. 16 326
- DALE BW 1975 Contemporary Phys. 16 127
- DRICKAMER HG 1965 Solid State Phys. 19 1
- DUFF KJ 1974 Phys.Rev. B9 66
- ERICKSON NE 1967 The Mössbauer Effect and its Application in Chemistry (Washington: American Chemical Society)
- FIGGIS BN 1966 Introduction to Ligand Field (New York: Interscience)
- FRAUENFELDER H e BENJAMIN WA 1962 The Mössbauer Effect (New York: Benjamin)
- FREEMAN AJ e ELLIS DE 1970 Phys.Rev.Lett. 24 516
- FREEMAN AJ e ELLIS DE 1974 J.Physique: Colloq. C6 3
- GANIEL U e SHTRIKMAN S 1969 Phys.Rev. 177 503
- GOLDANSKI VI e HERBER RH 1968 Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy (London and New York: Academic)
- GRAF DL 1961 Am.Miner. 46 1283
- GREENWOOD NN e GIBB TC 1971 Mössbauer Spectroscopy (London: Chapman and Hall)

- HASTINGS JM;ELLIOTT N e CORLISS LM 1959 Phys.Rev. 115 13
- HAZONY Y 1971 Phys.Rev. B3 711
- INGALLS R 1964 Phys.Rev. A133 787
- JOHNSON CE 1967 Symp.Faraday Soc. 1 7
- JORGENSEN CK 1971 Modern Aspects of Ligand Field Theory (Amsterdam and London: North-Holland)
- KALVIUS GM 1972 Hyperfine Interactions in Excited Nuclei (eds. Goldring G and Kalish R New York: Gordon and Breach)
- KALVIUS GM;KLEIN UF e WORTMANN G 1974 J.Physique: Colloq. C6 139
- KANAMORI J 1958 Prog.Theor.Phys. 20 890
- LANGLÈS SL 1952 Ann.Chim. 12th series 7 568
- LÖWDIN PO 1956 Adv.Phys. 5 17
- MARGULIES S e EHRMAN JR 1961 Nucl.Instrum.Meth. 12 131
- MARSHALL W e JOHNSON CE 1962 J.Phys.Radium 23 733
- MESSIAH A 1966 Quantum Mechanics (Amsterdam: North-Holland)
- MORSE PM e FESHBACH H 1953 Methods of Theoretical Physics (New York: McGraw-Hill)
- MULLIKEN RS;REIKE A;ORLOFF D e ORLOFF H 1949 J.Chem.Phys. 17 1248
- OK HN e MULLEN JG 1968 Phys.Rev. 168 563
- OK HN 1969 Phys.Rev. 181 563
- OK HN 1969 Phys.Rev. 185 472
- OKIJI A e KANAMORI J 1964 J.Phys.Soc.Japan 19 908
- ONO K e ITO A 1964 J.Phys.Soc.Japan 19 899
- PERKINS HK e HAZONY Y 1972 Phys.Rev. B5 7
- PRICE DC;MAARTENSE I e MORRISH AH 1974 Phys.Rev. B9 281
- ROCHOL J e PRATES PTB 1975 Ciência e Cultura Supl. 27 18
- ROSE ME 1957 Elementary Theory of Angular Momentum (New York: John Wiley)
- RUBY SL e FLINN PA 1964 Rev.Mod.Phys. 36 351
- RUTT HN e NICOLA JH 1974 J.Phys.C:Solid State Phys. 7 4522
- SAWATZKY GA e VAN DER WOUDE F 1969 Chem.Phys.Lett. 4 335
- SAWATZKY GA;VAN DER WOUDE F e HUPKES J 1971 J.Physique: Colloq. C1 276
- SAWATZKY GA e HUPKES J 1970 Phys.Rev.Lett. 25 100
- SAWATZKY GA;BOEKEMA C e VAN DER WOUDE F 1971 Proc.Conf. on Mössbauer Spectrometry (Dresden)
- SAWATZKY GA e VAN DER WOUDE F 1974 J.Physique: Colloq. C6 47
- SENGUPTA D;ARTMAN JO e SAWATZKY GA 1971 Phys.Rev. B4 1484

- SHARMA RR 1970 Phys.Rev.Lett. 25 1622
- SHARMA RR 1971 Phys.Rev.Lett. 26 563
- SHARMA RR e SHARMA AK 1972 Phys.Rev.Lett. 29 122
- SHIRANE G e RUBY SL 1962 J.Phys.Soc.Japan 17 133
- SHULMAN RG e SUGANO S 1963 Phys.Rev. 130 506
- SIMANEK E e SROUBEK Z 1967 Phys.Rev. 163 275
- SIMANEK E e WONG AYC 1968 Phys.Rev. 166 348
- SLATER JC 1960 Quantum Theory of Atomic Structure V.1 (New York: McGraw-Hill)
- STEPHENS DR e DRICKAMER HG 1961 J.Chem.Phys. 35 427;429
- STEVENS KWH 1953 Proc.Roy.Soc. A219 542
- STEVENS JG e STEVENS VE 1975 Mössbauer Effect Data Index: Covering the 1973 Literature (New York: IFI/Plenum)
- SUGANO S e SHULMAN RG 1963 Phys.Rev. 130 517
- THINKHAM M 1964 Group Theory and Quantum Mechanics (New York: McGraw-Hill)
- TRAUTWEIN A;REGNARD JR;HARRIS FE e MAEDA Y 1973 Phys.Rev. B7 947
- TREES RE 1951 Phys.Rev. 82 683
- VAN VLECK JH 1935 J.Chem.Phys. 3 803;807
- WALCH PF e ELLIS DE 1973 Phys.Rev. B7 903
- WALKER LR;WERTHEIM GK e JACCARINO V 1961 Phys.Rev.Lett. 6 98
- WATSON RE 1958 Phys.Rev. 111 1108
- WATSON RE 1959 Solid State and Molecular Theory Group Tech. Report 12 (Cambridge: MIT)
- WATSON RE e FREEMAN AJ 1961 Phys.Rev. 123 2027
- WATSON RE e FREEMAN AJ 1964 Phys.Rev. 134 A1526
- WERTHEIM GK 1961 Phys.Rev. 121 63
- WERTHEIM GK 1964 Mössbauer Effect: Principles and Applications (London and New York: Academic)
- WERTHEIM GK;GUGGENHEIM HJ e BUCHANAN DNE 1969 J.Che.Phys. 51 1931
- WYCKOFF RWG 1964 Crystal Structures V.2 2nd ed (New York: Interscience)
- ZAHNER JC e DRICKAMER HG 1961 J.Chem.Phys. 35 1483