

Arquivo: /didático/MOSS

UMA INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER PARA QUÍMICOS

Notas de aula: Prof.: Valderes Drago
Laboratório de Espectroscopia Mössbauer
Departamento de Física
Universidade Federal de Santa Catarina
e-mail: vdrago@fisica.ufsc.br

CAPÍTULO 1

O EFEITO MÖSSBAUER

1.1A FLUORESCÊNCIA RESSONANTE GAMA

Considere um sistema quântico (um átomo, por exemplo) em um estado excitado com energia E_1 acima de seu estado fundamental. Este átomo ao decair espontaneamente ao seu estado fundamental, emite um fóton de energia $h\nu = E_1$, que pode ser absorvido por um segundo átomo na sua vizinhança (inicialmente em seu estado fundamental), promovendo-o ao nível excitado E_1 . Este fenômeno é chamado de *fluorescência ressonante*, e foi observado pela primeira vez para os níveis eletrônico do sódio em 1904.

A fluorescência ressonante parece trivial para o caso atômico, significando meramente a transferência de energia de um sistema a outro através do campo eletromagnético. Entretanto uma descrição mais detalhada deve levar em conta que um fóton de energia $h\nu$ possui um momento $p = h\nu/c$, de forma que o átomo emissor (suposto inicialmente em repouso) deve recuar com um momento $-p$, e portanto com uma energia cinética de recuo:

$$E_R = p^2/2M \approx E_1^2/2Mc^2 \quad (1.1)$$

A única fonte de energia disponível para fornecer esta energia de recuo é a própria energia de excitação armazenada no átomo. Portanto a energia do fóton emitido não será E_1 , e sim $h\nu' = E_1 - E_R$. Por outro lado, o átomo absorvedor também deverá adquirir uma energia cinética E_R quando absorver o fóton, de forma que este só poderá excitá-lo se trouxer consigo a energia $h\nu'' = E_1 - 2E_R$. Há portanto um déficit de energia do fóton igual a $2E_R$, o que para o caso eletrônico é insignificante mas para o caso nuclear torna impossível ocorrer a fluorescência.

O que garante a existência da fluorescência ressonante no caso atômico é a incerteza na energia do estado excitado (ou largura de linha do estado), dada pelo princípio de Heisenber:

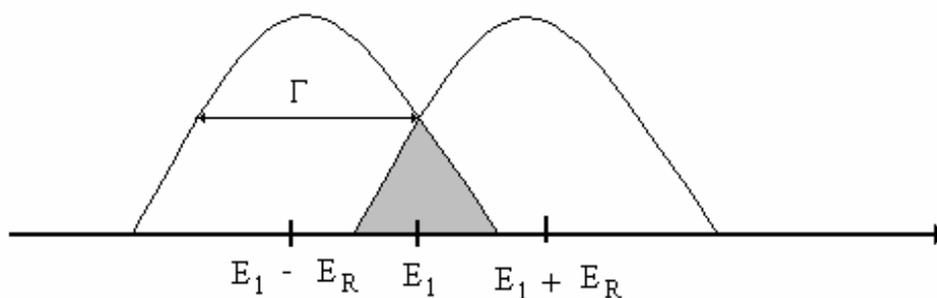
$$\Delta E = \Gamma = \hbar / \tau \quad (1.2)$$

onde τ é a vida média do estado excitado. Ou seja, em uma amostra macroscópica de átomos excitados todos a um mesmo nível, as energias desses átomos não são todas idênticas a E_1 , mas estão distribuídas em torno desse valor, com uma dispersão (ou

incerteza) de ΔE . Uma expressão teórica para essa distribuição é a função lorentziana:

$$p(E) = \frac{2}{(\Gamma\pi)} \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_1}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (1.3)$$

onde Γ é a largura a meia altura (FWHM = full width at half maximum). De acordo com a discussão acima, as energias dos fótons emitidos terão uma função de distribuição análoga a esta, porém centradas em $(E_1 - E_R)$ ao invés de E_1 . Da mesma forma, o processo de absorção pode também ser associado a uma função probabilidade de absorção, só que centrada em $(E_1 + E_R)$, ver esquema abaixo:



É intuitivo pensar que a possibilidade de haver ressonância é dada pelo grau de superposição das duas curvas, o que pode ser apreciável se E_R não for muito maior do que Γ .

Para transições atômicas que não envolvam estados metaestáveis, τ é tipicamente da ordem de 10^{-8} s. Pela eq.(1.2) resulta $\Gamma \approx 10^{-7}$ eV. Para estimar a energia de recuo, suporemos $E_1 \approx 10$ eV e $M \approx 50$ u.a., donde resulta $E_R \approx 10^{-9}$ eV. Vemos então que neste exemplo, o deslocamento relativo das linhas de emissão e absorção atômicas é cerca de 100 vezes menor que a sua largura, o que garante uma sobreposição de praticamente 100%.

Já para as *transições radiativas nucleares com emissão de raios gama*, τ é também da ordem de 10^{-8} s, o que resulta em $\Gamma \approx 10^{-7}$ eV. Porém a grande diferença está na energia do fóton envolvido, que agora é da ordem de 10^4 eV ou mais, de modo que as energias de recuo envolvidas serão de $\approx 10^6$ vezes maiores do que no caso eletrônico. Disso resulta $\Gamma/E_R \approx 10^{-4}$, tornando a sobreposição das linhas de emissão e de absorção praticamente desprezível.

Então para podermos observar a fluorescência ressonante de raios gama nucleares precisaremos apelar para um dispositivo que (a) desloque ou (b) alargue a linha de emissão. As duas abordagens fazem uso de efeito Doppler: se no momento da emissão o núcleo tiver uma velocidade v_x na direção do fóton, a energia deste será acrescida de $\delta E = E(v_x/c)$.

- (a) Podemos compensar a energia de recuo dando aos núcleos emissores uma velocidade tal que $\delta E \approx 2E_R$, o que resulta em $v_x \approx 30$ m/s. Isto foi obtido por Moon em 1950 distribuindo o material radioativo na borda de um disco que girava a 3000 rotações por minuto.
- (b) As velocidades necessárias podem ser obtidas térmicamente, pois pode-se mostrar que quando os núcleos emissores apresentarem uma distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, os fótons emitidos apresentarão uma distribuição gaussiana de energias, com um desvio padrão $\sigma_E = (2E_R kT)^{1/2}$. Em $T = 300$ K, resulta $\sigma_E \approx 7 \times 10^{-3}$ eV, maior do que a energia de recuo.

Em 1957 Rudolf Mössbauer, durante o seu doutorado, efetuava medidas da vida média no nível de 129 keV do ^{191}Ir . Ao abaixar a temperatura para reduzir a seção de choque de absorção gama, observou que esta *aumentava*. Este resultado inesperado, que foi por ele corretamente interpretado, ficou conhecido como “*absorção ressonante nuclear sem recuo*” ou simplesmente “*efeito Mössbauer*”, e lhe valeu o prêmio Nobel de Física em 1961.

O efeito Mössbauer consiste na possibilidade de ocorrer *emissão e absorção de raios gama sem recuo* (ou *fluorescência de raios gama*), isto é com a energia integral do nível E_1 , quando o núcleo está incorporado a um sólido. Esta última condição é essencial: a emissão sem recuo não ocorre em líquidos ou gases. A explicação mais elementar consiste em afirmar que o momento de recuo (que existe necessariamente) é absorvido pelo sólido como um todo, cuja massa pode ser considerada infinita, resultando uma energia cinética de recuo desprezível. Este argumento é simplista demais por considerar o átomo emissor como estando rigidamente ancorado ao cristal; ao contrário, este último deve ser imaginado como uma assembléia de osciladores harmônicos quantizados, que podem absorver quantidades finitas de energia através da criação de um fonon de rede. De fato, a

emissão sem recuo (isto é, sem a criação de fonons) é um fenômeno que tem uma certa probabilidade de ocorrer, dada pela expressão

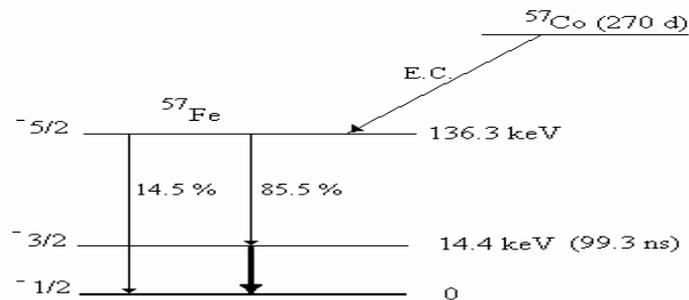
$$f = \exp\left(-k^2 \overline{\langle x^2 \rangle}\right) \quad (1.4)$$

onde k é o vetor de onda do fóton: $k = E_1/\hbar c$, e $\overline{\langle x^2 \rangle}$ é o deslocamento quadrático médio do núcleo emissor na direção do fóton emitido. O fator definido pela eq. (4) é conhecido como “fração sem recuo”, “fator de Lamb-Mössbauer” ou simplesmente “fator f ”. Algumas de suas propriedades podem ser argüidas observando a eq.(4):

- (a) Num fluido $\overline{\langle x^2 \rangle}$ é ilimitado, e portanto $f = 0$.
- (b) Num sólido $\overline{\langle x^2 \rangle}$ é finito e portanto $f \neq 0$. No entanto, para que f tenha um valor razoável, o valor de k não pode ser excessivamente grande: na prática, isto limita a aplicação da espectroscopia Mössbauer à nuclídeos que apresentem o seu primeiro estado excitado até no máximo 100 keV.
- (c) $\overline{\langle x^2 \rangle}$ aumenta com a temperatura, portanto f é função decrescente de T . (Esta foi a razão pela qual R. Mössbauer só observou o efeito a baixas temperaturas com o ^{191}Ir).
- (d) Mesmo a $T = 0$ K, o fator f é menor do que 1, porque $\overline{\langle x^2 \rangle} \neq 0$ no estado fundamental do oscilador harmônico. Esta é, provavelmente, a única manifestação experimental direta do ‘movimento do ponto zero’.

1.2 DECAIMENTO DO ^{57}Co :

O isótopo do ^{57}Fe é um dos mais convenientes para a espectroscopia Mössbauer, por causa de seu alto fator f , alta seção de choque de absorção, e a existência de um parente radioativo conveniente (o ^{57}Co) apesar de sua abundância natural de apenas 2,2 %.



Dados do ^{57}Fe :

Abundância isotópica = 2.2 %

Pai radioativo: ^{57}Co (decai por Captura Eletrônica, $t_{1/2} = 270$ dias)

$E_1 = 14.3$ keV

$E_R = 0.0020$ eV [Para $\Theta_D = 400$ K, $f(0\text{ K}) = 0.92$, $f(300\text{K}) = 0.71$]

$\sigma_0 = 2.57 \times 10^{-18}$ cm² ; $I_g = 1/2$, $I_e = 3/2$

Para o nível E_1 , usando $\eta = 6,582 \times 10^{-16}$ eV.s e $\tau = \ln 2 \tau_{1/2}$ e a eq.(1):

$$\Gamma (^{57}\text{Fe}) = 9,5 \times 10^{-9} \text{ eV}$$

O que resulta em uma resolução $(E_1/\Gamma) = 1,5 \times 10^{12}$. Com esta resolução seria equivalente a detectar variações de ± 10 cm na distância Terra-Sol! A enorme resolução (relativa) da espectroscopia Mössbauer permitiu em 1.960 (Univ. de Harvard), demonstrar em laboratório o 'red-shift', $\delta E/E = gh/c^2$.

Na espectroscopia do ^{57}Fe : 1 mm/s = $4,8 \times 10^{-8}$ eV = $7,7 \times 10^{-20}$ erg e $\Gamma (^{57}\text{Fe}) = 0.192$ mm/s

=====

CAPÍTULO 2

A ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Para podermos detectar uma absorção devemos (como em qualquer espectroscopia) criar e destruir as condições de ressonância; ou seja temos que ter um dispositivo que possa variar a energia dos fótons emitidos. Na espectroscopia Mössbauer (EM) isto é feito pelo acréscimo de energia Doppler ao fóton quando se põe a fonte emissora em movimento: $\delta E = (v_x/c)E_\gamma$. As experiências de EM necessitam de uma fonte (ancorada a um oscilador eletro-mecânico que se move com velocidade v_x) e de um absorvedor. Utiliza-se uma fonte monocromática (onde os níveis de energia do estado Mössbauer estão degenerados), constituindo esta uma referência para analisar as interações hiperfinas no absorvedor.

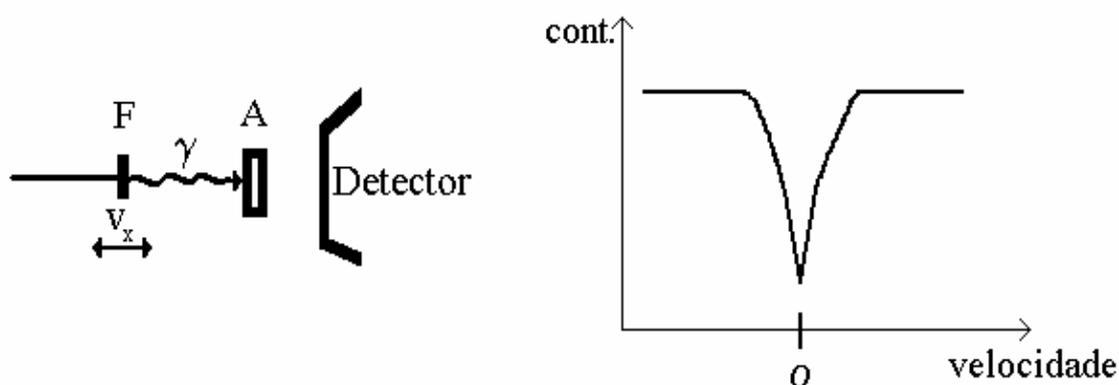


Fig 2.1

A figura acima representa um espectro para um caso muito particular, em que o absorvedor tem a mesma envoltória eletrônica que a fonte; neste caso, a única linha de absorção está centrada no zero de velocidade. Quando isto não for mais verdadeiro, o pico aparecerá deslocado à esquerda ou à direita do zero de velocidades (ou de energias).

A energia do fóton emitido ou absorvido sem excitação de fonons é determinada principalmente pelas propriedades nucleares, *mas também é afetada, ainda que em escala muito menor, pela distribuição eletrônica externa ao núcleo (interações hiperfinas)*. A largura de linha obtida pelo método espectroscópico é o dobro da largura de Heisenberg. No caso do ^{57}Fe a largura de linha espectroscópica é: $\Gamma = 0.192 \text{ mm/s}$. Esta largura de linha é inferior às perturbações na energia do raio

gama provocadas pelas interações hiperfinas entre o núcleo e sua envoltória eletrônica; *consequentemente* a medida das energias de ressonância permite resolver a estrutura hiperfina dos níveis nucleares.

2.1 O DESLOCAMENTO ISOMÉRICO:

O Hamiltoniano da interação hiperfina é a soma de três termos: uma contribuição de monopolo elétrico E_0 (deslocamento isomérico), uma contribuição de quadrupolo elétrico E_2 (desdobramento quadrupolar) e uma contribuição magnética M_1 (interação magnética) – eles são chamados de *parâmetros hiperfinos*.

O deslocamento isomérico (IS) se manifesta como um afastamento, em relação ao zero de velocidade, da centróide do espectro de ressonância. Ele é consequência da diferença entre o estado excitado e o fundamental, da energia de interação eletrostática entre a densidade de cargas nucleares e a distribuição de cargas eletrônicas que possuem uma probabilidade finita de serem encontradas na região nuclear. Para um absorvedor (A) em relação a uma fonte (F) ele é dado por:

$$IS = \frac{2\pi Ze^2}{5} \left(\langle R^2 \rangle_{ex} - \langle R^2 \rangle_f \right) \left[\left| \psi(0) \right|_A^2 - \left| \psi(0) \right|_F^2 \right] \quad (2.1)$$

onde $\langle R^2 \rangle_{ex}$ e $\langle R^2 \rangle_f$ são os raios quadráticos médios para a distribuição de cargas nucleares para o estado excitado e fundamental; Z é o número atômico e $|\psi(0)|^2$ é a distribuição de cargas eletrônicas no núcleo (que numa aproximação não relativística, apresenta apenas contribuição dos orbitais s). Esta equação ainda não contém o *deslocamento Doppler de segunda ordem*, o qual é em geral desprezível sempre que fonte e absorvedor estiveram na mesma temperatura.

A equação (2.1) consiste de dois fatores: o primeiro contém somente parâmetros nucleares; o segundo é um fator essencialmente atômico (ou químico) pois só contém diferenças nas densidades eletrônicas nos núcleos entre fonte e absorvedor. É importante notar que IS depende do absorvedor e da fonte.

Para podermos comparar medidas feitas com várias fontes, convencionou-se referir o valor de IS a um padrão, no caso o ferro metálico (α -Fe). Assim, se o valor de IS de uma certa substância for de 0,20 mm/s quando medido com uma fonte de Rh(^{57}Co), e o IS do α -Fe for de $-0,08$ mm/s quando medido com a mesma fonte,

então diremos que o IS da substância em questão em relação ao α -Fe será: $IS = 0,20 - (-0,08) = 0,28$ mm/s. Este valor é agora independente da fonte utilizada.

Embora a densidade dos orbitais p e d seja nula no núcleo, a variação na população destes orbitais irá determinar variações na densidade s no núcleo, via *efeito de blindagem*. Cálculos de Hartree-Fock para diferentes configurações d^n do ferro, mostram que um decréscimo no número de elétrons d causa um acréscimo considerável na densidade total de elétrons s no núcleo (devido principalmente à blindagem nos orbitais $3s$). Como para o ^{57}Fe o termo $(\langle R^2 \rangle_{\text{ex}} - \langle R^2 \rangle_{\text{f}})$ é negativo, devemos esperar que um íon d^6 Fe(II) HS apresente IS apreciavelmente maior do que um íon d^5 Fe(III) HS.

NOTA: a contribuição Doppler de segunda ordem ao IS para variações térmicas de 4 K a 300 K foi medida por Viollet como sendo de -0.121 mm/s para o α -Fe ; já para composto de ferro com diferentes ligantes orgânicos, foi estimada por Küppers entre $-0,08$ mm/s a $-0,09$ mm/s.

Em moléculas a descrição do IS se torna bem mais complexa não só por causa do grau de ionicidade das ligações, mas principalmente porque as densidades s , p e d serão modificadas pelas ligações covalentes. No caso do ^{57}Fe os processos covalentes importantes são a ligação sigma e a retro-doação pi; ambos irão produzir mudanças nas populações $4s$ e $3d$, quando comparadas aos valores do íon livre. Os cálculos teóricos satisfatórios realizados ainda se restringem a um pequeno número de casos de moléculas relativamente simples. Mesmo assim de um ponto de vista de caracterização química, é extremamente útil obter variações relativas nas populações dos orbitais de valência a partir dos valores de IS, lembrando que: um acréscimo na população $4s$ decresce o IS, enquanto que um acréscimo na densidade $3d$ produz um acréscimo no IS.

A EM de ^{57}Fe possui uma boa sensibilidade na distinção de estados de oxidação do ferro em configuração de alto spin (HS). Para uma coordenação octaédrica, IS varia ‘*grosso modo*’ de $0,18$ a $0,70$ mm/s para íons de Fe(III) e de $0,70$ a $1,30$ mm/s para íons de Fe(II). *Existe uma marcada tendência de queda nos valores de IS quando o número de coordenação decresce*. Já para configurações de baixo spin (LS), a medida do IS por si só, não pode garantir a avaliação do estado de oxidação devido aos mais significativos efeitos de covalência, sendo em geral necessário o recurso de uma técnica de medida magnética.

2.2 O DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR:

No estado excitado ($I_{ex} = 3/2$), o núcleo do ^{57}Fe possui um momento de quadrupolo nuclear (Q), ou seja, a distribuição de cargas nucleares deste estado não é esférica. Quando este núcleo estiver em um ambiente onde a distribuição de cargas extranucleares não for esfericamente simétrica, ou seja, num ambiente onde existir um Gradiente de Campo Elétrico ($\text{EFG} = \nabla_i \cdot \mathbf{E}_j = -V_{ij}$) não nulo, surge uma interação quadrupolar de natureza eletrostática:

$$H = \mathbf{Q} \cdot \nabla \cdot \mathbf{E} \quad (2.2)$$

Após diagonalizado, o tensor V_{ij} apresenta três componentes principais, as quais devem obedecer a equação de Laplace ($V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$), devido a eletroneutralidade do sistema. Portanto o tensor EFG apresenta apenas duas componentes independentes, que por conveniência serão renomeadas como:

$$-V_{zz} = eq \quad (2.3)$$

onde $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ é a carga do próton, e q é chamada simplesmente ‘*gradiente de campo elétrico*’. A segunda componente é definida como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad \text{com } |V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (2.4)$$

onde η é chamado ‘*parâmetro de assimetria*’; note que: (i) V_{zz} e q possuem sinais diferentes; (ii) a magnitude do parâmetro de assimetria varia de zero a um: $0 \leq \eta \leq 1$. Os eixos que diagonalizam o tensor EFG são chamados de eixos próprios. Muitas das propriedades do tensor EFG podem ser deduzidas a partir das propriedades de simetria da molécula. Por exemplo, se uma molécula possui um eixo de simetria C_4 (como em *trans-MA₂B₄*, simetria D_{4h} , onde M é o átomo Mössbauer); então se escolhermos o eixo C_4 como a direção Z do tensor EFG, este já surge diagonalizado. Uma rotação de 90° ao redor do eixo Z não produz nenhuma mudança no tensor EFG, ou seja $V_{xx} = V_{yy}$, e portanto $\eta \equiv 0$. Já para o isômero *cis-MA₂B₄* com simetria C_{2v} , o eixo próprio Z do EFG não coincide com o eixo de maior simetria C_2 ; a pesar disto, pode-se mostrar, que também para o isômero *cis*, $\eta \equiv 0$. De fato em coordenação octaédrica, $\eta \neq 0$ estará associado com uma distorção romboédrica.

Para o caso do ^{57}Fe (e também do ^{119}Sn) em que $I_g = 1/2$ e $I_{ex} = 3/2$ a interação quadrupolar não altera o nível fundamental, mas desdobra (parcialmente) o primeiro nível excitado em dois sub-níveis ($m_I = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 3/2$). Resultam então duas

transições permitidas com o estado fundamental, originando um espectro caracterizado como ‘dubleto quadrupolar’, de acordo com a figura:

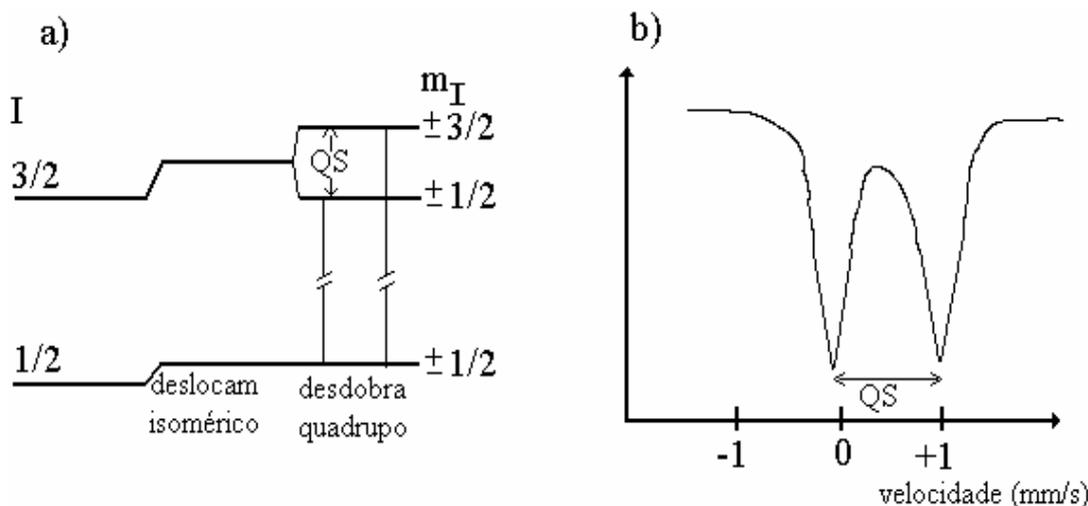


Fig. 2.2

onde a separação dos picos é o desdobramento quadrupolar (QS) dado por:

$$QS = \frac{1}{2} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

e a centróide dos dois picos, é o IS relativo á fonte. Note que semelhante ao caso do IS, a equação para QS é um produto de um fator nuclear (eQ) por um fator atômico (eq) o qual depende do ambiente químico. A magnitude de QS é proporcional ao EFG o qual por sua vez, é uma medida da distorção da simetria cúbica tanto da distribuição da densidade eletrônica, como do arranjo dos ligantes ao redor do átomo Mössbauer.

Idealmente gostaríamos de obter três informações de uma medida de QS: a magnitude de q e de η , e o sinal de q . Entretanto, pela natureza da eq.(2.5), é obvio que ambos os parâmetros q e η não poderão ser calculados a partir de uma medida de QS. Já a medida do sinal de QS (e de q) também não poderá ser avaliado a partir de espectros de pó, porque neste caso as linhas do dubleto quadrupolar apresentam a mesma intensidade. Para o ^{57}Fe $Q = 0,21$ barn (que é um valor maior que zero), logo se o estado $m_I = \pm 3/2$ estiver em mais alta energia (como na figura 2.2), o sinal de QS (e também o sinal de q) será positivo. Medidas do sinal de q e da magnitude de η , só

podem ser feitas através de técnicas especiais, que envolvem espectros de monocristal ou sob intensos campos magnéticos.

AS ORIGENS DO EFG:

Na equação (2.5) o termo $(1 + \eta^2/3)^{1/2}$ varia de 1 para $\eta = 0$, até 1,15 para $\eta = 1$. Logo a *magnitude de QS é pouco sensível em relação a η* . Assim, para discutir as origens do EFG vamos assumir (com um erro de no máximo 15 %) que $\eta = 0$, o que nos permite expressar q como:

$$q = (1 - \gamma_\infty)q_{\text{lat}} + (1 - R) q_{\text{val}} \quad (2.6)$$

Na presença de um EFG gerado pela rede, as camadas eletrônicas cheias (ou seja, o caroço) do átomo Mössbauer se deformam e passam a gerar elas também um EFG, que é proporcional ao EFG previamente existente. Na equação (2.6) os efeitos da deformação do caroço estão representados pelas constantes R e γ_∞ . A constante R é conhecida como *fator de blindagem de Sternheimer*, e seu valor é da ordem de 0,2 a 0,3, significando que o *caroço reduz um pouco o EFG gerado pelos elétrons da camada incompleta*. Já a constante γ_∞ conhecida como *fator de anti-blindagem de Sternheimer* é sempre negativa e de módulo bem maior que 1; ou seja, *o caroço amplifica o EFG produzido pelas cargas dos ligantes*. Para o Fe^{+2} , $\gamma_\infty = -10,6$ enquanto que para o Fe^{+3} , $\gamma_\infty = -9,1$. Note que os fatores de Sternheimer não alteram o sinal de q_{lat} e de q_{val} .

As origens do EFG envolvem problemas de estrutura química e de estado sólido. A eq.(2.6) nos permite analisar as duas fontes do EFG:

(a) A primeira fonte chamada de contribuição de rede, q_{lat} , surge quando os íons circundantes ao átomo Mössbauer apresentam simetria abaixo do cúbica. Ela é dada por:

$$q_{\text{lat}} = \sum_i \frac{Z_i (3 \cos^2 \theta_i - 1)}{r_i^3} \quad (2.7)$$

onde a somatória é sobre todos os ligantes com carga efetiva Z_i . A contribuição de rede pode então ser calculada se a estrutura da molécula for conhecida com precisão. As dificuldades que surgem são: (i) os valores da carga efetiva Z_i serão fracionários e de difícil atribuição (a não ser em compostos fortemente iônicos); (ii) a eq.(2.7) considera átomos pontuais, mas ela pode ser refinada para levar em conta o momento

de dipolo elétrico induzido em cada íon pelas cargas vizinhas; (iii) a equação é muito sensível à posição dos íons, e pequenos erros nas suas posições podem levar à diferenças significativas em q_{lat} .

(b) A segunda fonte de EFG chamada de contribuição de valência, q_{val} , vem dos elétrons em camadas incompletas do próprio átomo Mössbauer:

$$q_{val} = - \sum_{\text{eletrons}} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle 3\cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.8)$$

É importante notar que as camadas cheias ou semi-cheias, *por apresentarem uma distribuição esférica de cargas, não contribuem para q_{val}* . Devido ao fato de que as densidades de cargas de valência estão muito mais próximas ao núcleo do que as cargas dos ligantes, o termo q_{val} será em geral maior do que q_{lat} .

A tabela abaixo dá a contribuição dos elétrons d para a contribuição de valência q_{val} para o átomo livre:

Tabela 2.1: Valores de q e η para orbitais d no átomo livre

| Tipo | Orbital | $q = -V_{zz}/e$ | η |
|----------|-----------------|--------------------------------------|--------|
| e_g | $d_{x^2 - y^2}$ | $+\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$ | 0 |
| | d_{z^2} | $-\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$ | 0 |
| t_{2g} | d_{xy} | $+\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$ | 0 |
| | d_{xz} | $-\frac{2}{7}\langle r^{-3} \rangle$ | + 3 |
| | d_{yz} | $-\frac{2}{7}\langle r^{-3} \rangle$ | - 3 |

A contribuição de valência dos orbitais d pode ser calculada usando a eq.(2.8) e a tabela 2.1:

$$q_{val} = K_d [-N_{d_{z^2}} + N_{d_{x^2 - y^2}} + N_{d_{xy}} - \frac{1}{2} (N_{d_{xz}} + N_{d_{yz}})] \quad (2.9)$$

onde $K_d = +\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$ e N é a população de cada orbital. Pela eq.(2.9) é evidente que:

(i) se os orbitais componentes dos níveis t_{2g} e/ou e_g estiverem totalmente cheios ou semi-cheios, as suas contribuições para q_{val} será nula; (ii) um excesso de elétrons ao

longo do eixo Z (ocupando os orbitais d_{z^2} , d_{xz} , ou d_{yz}) origina um q_{val} negativo; (iii) um excesso de elétrons em $d_{x^2 - y^2}$ e/ou d_{yz} , origina q_{val} positivo.

A eq.(2.9) mostra como calcular a contribuição de valência conhecendo a população de cada um dos orbitais d . Acontece que a população d é fortemente modificada por efeitos de covalência de cada um dos ligantes, e a sua avaliação experimental é difícil; por isso métodos semi empíricos (tal como o modelo aditivo) têm sido usados na tentativa de racionalizar o QS.

A SEPARAÇÃO DE q_{val} : Para discutir o caso dos íons $Fe^{II} LS$ e $Fe^{+2} HS$, é conveniente dividir q_{val} em duas contribuições:

$$q_{val} = q_{C.F.} + q_{M.O.} \quad (2.10)$$

onde: (a) $q_{C.F.}$ é a contribuição de valência considerando um modelo de campo cristalino sem nenhuma sobreposição entre os orbitais dos ligantes e do metal; e (b) $q_{M.O.}$ é a contribuição apenas de valência considerando as ligações entre metal e ligantes.

O termo $q_{C.F.}$ irá dominar a contribuição q_{val} para íons de metais de transição tais como o $Fe^{+2} HS$ ou $Fe^{III} LS$ nos quais os níveis t_{2g} e/ou e_g estiverem não totalmente cheios ou semi-cheios. O termo $q_{M.O.}$ irá dominar a contribuição q_{val} para íons que apresentam uma alta simetria (cúbica ou superior) dos estados eletrônicos fundamentais, como o $Fe^{II} LS$.

Para casos de forte distorção da simetria cúbica (tal como a simetria D_{4h} , quadrada planar), ou para o caso do Fe^0 , ambos os termos podem apresentar magnitude semelhante, e a separação dada pela eq.(2.10) não é mais útil.

Discussão do caso do $Fe^{II} LS (t_{2g})^6$: Na sua coordenação octaédrica os seis elétrons estarão pareados ocupando totalmente os níveis t_{2g} (ver fig.2.3(a)). Se não

houvesse efeito de covalência, teríamos $N_{d_{xy}} = \frac{1}{2} (N_{d_{xz}} + N_{d_{yz}})$, e portanto $q_{M.O.}$, $q_{C.F.}$

e $q_{val} = 0$. Este é o caso e.g. do íon $Fe^{II}[(NH_3)_6]^{++}$, que apresenta $QS = 0$. Considere agora uma espécie $trans-[Fe^{II}A_2B_4]^{++}$, onde A e B são ligantes neutros, e suponha que todo o QS seja devido às diferenças nas capacidade de retro-doação π de A e B. Se A for um melhor π acceptor do que B, então uma maior densidade eletrônica será drenada

ao longo do eixo Z do que ao longo dos eixos X ou Y e $Nd_{xy} > \frac{1}{2} (Nd_{xz} + Nd_{yz})$, e portanto $q_{M.O}$ será positivo; se A for um pi acceptor mais pobre do que B, então $Nd_{xy} < \frac{1}{2} (Nd_{xz} + Nd_{yz})$, e $q_{M.O}$ será negativo.

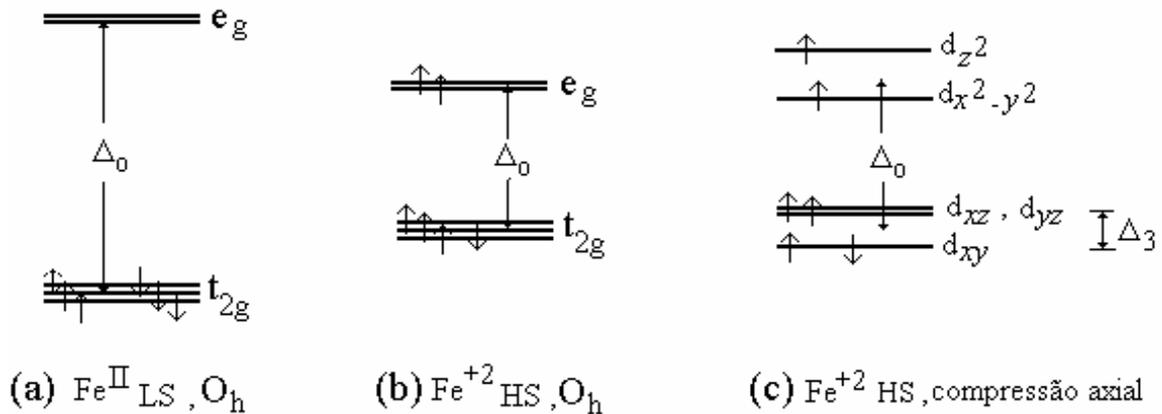


Fig. 2.3

Desdobramentos quadrupolares que surgem do termo $q_{M.O}$ normalmente variam muito pouco com a temperatura. As pequenas variações com a temperatura são devidas à pequenas mudanças nos comprimentos de ligação.

Discussão do caso do $Fe^{+2} HS (t_{2g})^4 (e_g)^2$: neste caso temos um quarto elétron no nível t_{2g} que dará origem a um valor grande do termo $q_{C.F}$, o qual será muito dependente da temperatura. Se a simetria pontual ao redor do Fe^{+2} permanecesse perfeitamente octaédrica, a degenerescência dos níveis t_{2g} não seria removida (como na fig. 2.3(b)) e o elétron extra, estaria populando os três orbitais t_{2g} em frações de tempo iguais; logo $Nd_{xy} = \frac{1}{2} (Nd_{xz} + Nd_{yz}) = 1,33$ e portanto $q_{val} = 0$. Entretanto, este sistema deve sofrer uma distorção Jahn-Teller a qual remove a degenerescência dos níveis t_{2g} e e_g . Se a distorção que ocorrer for uma leve compressão dos ligantes axiais, então o sexto elétron irá ocupar preferencialmente o orbital d_{xy} (ver diagrama de energias para compressão axial na fig. 2.3(c)) e como conseqüência surge um termo de $q_{C.F}$ grande e positivo. Este gradiente de campo é normalmente muito

dependente da temperatura devido ao em geral baixo valor do desdobramento Jahn-Teller (um valor típico é $\Delta_3 \approx 500 \text{ cm}^{-1}$), o que permite que os níveis d_{xz} e d_{yz} possam ser térmicamente populados de acordo com a estatística de Boltzmann:

$$q_{CF} = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle \left[\frac{1 - e^{-\frac{\Delta_3}{kT}}}{1 + 2 e^{-\frac{\Delta_3}{kT}}} \right] \quad (2.11)$$

onde k é a constante de Boltzmann. A eq.(2.11) mostra que o valor máximo de q_{CF} devido a um elétron d , $\left(\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle\right)$, fica diminuído devido à população térmica dos níveis superiores; e a medida que a temperatura *decrece* q_{CF} *crece* (pois $e^{-\frac{\Delta_3}{kT}}$ *decrece*).

Nota: Cálculos teóricos mostraram que o valor máximo de q_{CF} devido a um elétron d , desconsiderando a população térmica dos níveis superiores, bem como os efeitos de covalência e de spin-órbita, deveria ser de 4 mm/s .

Normalmente os termos $q_{M.O.}$ e q_{lat} são bem menores e de sinal contrário ao termo q_{CF} , e portanto ambos fazem com que, o valor medido de QS será menor do que aquele esperado pela eq.(2.11).

Este decréscimo pode ser ilustrado assim: considere uma simetria octaédrica com compressão axial (como na fig.(2.3(c)), que dá origem a um valor *positivo* de q_{CF} . Se considerarmos os ligantes axiais como cargas pontuais, eles originarão um q_{lat} *negativo*, pois haverá uma concentração de cargas negativas ao longo do eixo Z do EFG. Com respeito ao termo $q_{M.O.}$: (i) se o ligante axial é um σ ou π doador, então haverá um acúmulo de densidade eletrônica ao longo do eixo Z, e $q_{M.O.}$ será *negativo*; (ii) somente se os ligantes axiais forem π aceptores é que o termo $q_{M.O.}$ poderá ter sinal positivo.

A análise da eq. (2.11) permite inferir que: A medida que a distorção *crece*, Δ_3 *crece*, o termo $q_{c.f.}$ para o Fe^{+2} HS *decrece* e fica menos dependente com a temperatura!

Para uma distorção axial máxima (ou seja para uma simetria quadrado planar) é de se esperar que o QS medido seja muito pequeno e independente da temperatura, pois neste caso: $q_{CF} \approx -(q_{lat} + q_{M.O.})$

O acoplamento spin-órbita está sendo desconsiderado neste tratamento, usualmente irá atuar no sentido de *decrecer* o valor de QS.

Discussão do caso do Fe^{III} LS (t_{2g})⁵: O mesmo tratamento dado para Fe^{+2} HS , também vale para Fe^{III} LS. A variação térmica do QS com a temperatura para o Fe^{III} LS é particularmente significativa, como pode ser visto pela Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Valores de QS (em mm/s) para Fe^{III} LS em diferentes temperaturas

| | 300 K | 150 K | 77 K | 4 K |
|---|-------|-------|-------|-------|
| $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | 0,280 | -. . | 0,469 | 0,526 |
| $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 0,645 | 0,840 | -. . | -. . |
| $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 0,48 | 0,750 | -. . | -. . |

2.3 O DESDOBRAMENTO MAGNÉTICO:

Sempre que o número quântico do spin nuclear I for maior do que zero, o núcleo irá apresentar um momento de dipolo magnético μ , o qual na presença de um campo magnético \mathbf{H} , irá interagir de acordo com o Hamiltoniano:

$$H = - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = g \beta_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (2.12)$$

onde g é a razão giromagnética, também chamada fator g nuclear,

e β_N é o magneton nuclear ($= eh / (4\pi m_p) = 5,04929 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$) que nos livros de Física, é normalmente representado por μ_N .

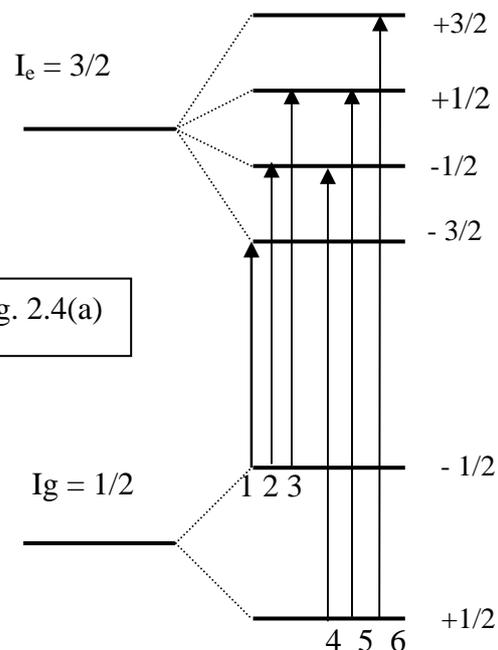
Resolvendo a eq. (2.12) teremos os níveis de energia do Hamiltoniano magnético:

$$E_m = - \frac{\mu \cdot H}{I} m_z = - g \beta_N H m_z \quad (2.13)$$

onde: $m_I = I, I-1, \dots, -(I-1), -I$, é o número quântico magnético.

A eq. (2.13) mostra que o efeito do campo magnético é de desdobrar completamente a degenerescência dos estados de energia nucleares (é o chamado efeito Zeeman nuclear) em $2I + 1$ sub-níveis não degenerados, todos igualmente espaçados com uma separação $\frac{\mu \cdot H}{I}$, e onde a separação entre o nível inferior e o superior será de $2 \mu H$.

Num experimento Mössbauer de ^{57}Fe , deverá ocorrer transições desde um estado fundamental com spin nuclear $I_g = 1/2$ e momento de dipolo magnético nuclear $\mu_g = + 0,090604 \text{ NM}$ ('nuclear magneton'), para um estado excitado com spin nuclear $I_e = 3/2$ e momento magnético $\mu_e = - 0.1547 \text{ NM}$. Sob ação do campo magnético, ambos os estados irão desdobrar de acordo com a eq.(2.13). Mas as transições possíveis entre os sub-níveis desdobrados deverão



obedecer à regra de seleção: $\Delta m_I = 0, \pm 1$ (assumindo para este caso que a radiação seja do tipo dipolar magnética, M_1).

A figura 2.4(a) dá o esquema de desdobramento para os estados fundamental e primeiro excitado do ^{57}Fe , enumerando as seis transições permitidas. O resultado será um espectro Mössbauer de seis linhas, que entretanto não irão apresentar iguais intensidades, mas sim (para o caso de uma amostra policristalina), a proporção 3:2:1:1:2:3. Se o átomo Mössbauer estiver em uma simetria cúbica (tal como ocorre no ferro metálico), não haverá desdobramento quadrupolar, e o espectro magnético de seis linhas apresentará um plano especular de simetria, cuja posição determina o IS em relação à fonte.

Na figura 2.4(b) apresentamos o espectro Mössbauer da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que é uma material antiferromagnético e que portanto apresenta um campo interno (H_i). A enumeração das linhas de ressonância segue o esquema da figura 2.4(a). Note que este espectro em particular não apresenta simetria

especular. De fato, a distância entre as linhas 1 e 2 (igual a d_{12} na figura) é um pouco maior do que a distância entre as linhas 5 e 6 (igual a d_{56} na figura). Isto reflete o fato de que os átomos de ferro na hematita não estão em uma simetria cúbica, e portanto apresentam um QS.

Através da diferença entre d_{12} e d_{56} , pode-se medir $QS = -0,22$ mm/s (módulo e sinal). Ou seja, o espectro da hematita ilustra uma das técnicas de medir o sinal de QS, através da aplicação de intensos campos magnéticos (no caso um campo interno). A separação entre as linhas 1 e 6 também nos permite avaliar o campo interno sentido pelos átomos em cada sub-rede da hematita como sendo: $H_i = 51$ T (Tesla).

Através do campo interno também é possível caracterizar o estado de oxidação do átomo Mössbauer.

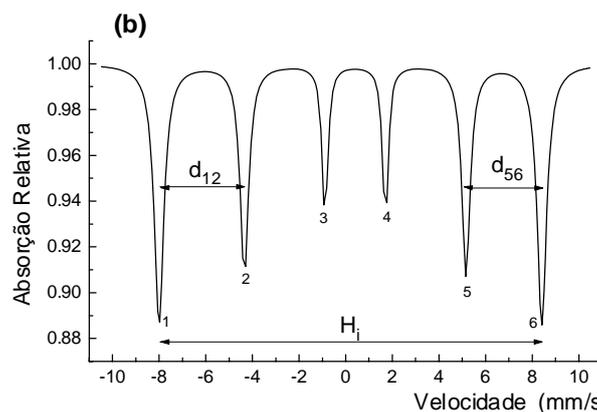


Fig. 2.4 (b): Espectro Mössbauer para a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, note que d_{12} é diferente de d_{56} , por causa do QS.

BIBLIOGRAFIA:

Existem realmente muitos livros e artigos de revisão sobre o assunto; vários estão com suas edições esgotadas; dentre os que você encontrará na Biblioteca Setorial, podemos citar:

Livros de nível inicial e intermediário:

- 1) “Principles of Mössbauer Spectroscopy”. T. C. Gibb; Chapman and Hall, London 1976.
- 2) “Mössbauer Spectroscopy”. Edited by: D.P.E. Dickson and F. J. Berry; Cambridge University Press, 1986.
- 3) ‘Mössbauer Spectra of Inorganic Compounds: Bonding and Structure’. G. M. Bancroft and R. H. Platt in: “Avances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry”, vol 15. Academic Press.
- 4) ‘Physical Chemistry’ Series One, Vol 4: Magnetic Resonance. Edited by: C. A. McDowell.

Livros de nível avançado:

- 5) “Mössbauer Spectroscopy”. N. N. Greenwood and T. C. Gibb. Chapman and Hall, London 1971.
- 6) “Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry” volumes 1 to 3. Edited by: Gary J. Long; Plenum Press 1.984, 1.986 e 1.988.
- 7) “Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications”. Edited by: J. G. Stevens and G. K. Shenoy in: ‘Advances in Chemistry Series 194’. American Chemical Society, 1.981.

Questões:

1. Deduza a equação (1.1).
2. (a) Deduza a eq. (1.4); (b) Deduza a expressão da fração sem recuo em função da ‘temperatura de Debye-Waller’
3. Deduza a eq. (2.1).
4. Para Fe^{+3} HS em compostos iônicos, os efeitos de covalência podem ser desprezados, e o termo q_{lat} pode ser calculado pela eq. (2.7) como se os ligantes fossem cargas pontuais. No caso dum composto MA_2B_4 mostre que:

$$q_{lat}(trans) = -2 q_{lat}(cis), \text{ onde } q_{lat}(trans) \text{ é o } q_{lat} \text{ para o isômero trans ...}$$
 Você vai ter que usar coordenadas polares e escrever a contribuição de cada ligante ao gradiente de campo em seus eixos principais.
5. Como seria o esquema de níveis do desdobramento hiperfino zeeman no caso de haver simultaneamente uma interação magnética e uma quadrupolar (considere que a interação quadrupolar seja fraca comparada a magnética, como no caso do espectro da hematita mostrado na fig. 2.4).

APÊNDICE

A tabela abaixo está super simplificada; as simetrias são assumidas como levemente distorcidas.

| Configur. | Simet | QS | Dependência com a temperatura | Comentário |
|----------------------|-------|---------------|-------------------------------|--|
| Fe^{+2} HS | O_h | grande | Sim | O elétron solitário usa apenas o t_{2g} , q_{CF} é dominante |
| | T_d | Grande | Sim | O elétron solitário usa apenas o e_g , q_{CF} é dominante |
| Fe^{II} LS | O_h | Grande | Não | t_{2g} cheio, e_g vazio; Qs devido a q_{MO} |
| Fe^{+3} HS | O_h | Pequeno | Não | Camada semi cheia; q_{lat} é pequeno |
| | T_d | Pequeno | Não | Camada semi cheia; q_{lat} é pequeno |
| Fe^{III} LS | O_h | Intermediário | Sim | Um buraco em t_{2g} ; q_{MO} em geral grande devido à fortes ligações e pode cancelar q_{CF} |

DESDOBRAMENTOS DA SIMETRIA OCTAÉDRICA:

