

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

DEPENDÊNCIA DE TEMPERATURA DOS PARÂMETROS

MOSSBAUER NOS COMPOSTOS DE SnS E SnSe^*

Maria Helena Preis de Freitas Valle Corrêa

Dissertação de trabalho realizado sob a orientação do Dr. P.J.Viccaro e Dr.T.Sonni no para obtenção do título de Mestre em Ciências pelo Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições: Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico, Agência Internacional de Energia Atômica, Organização dos Estados Americanos, Conselho Nacional de Pesquisas, Conselho de Pesquisas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

INDICE

Resumo	
Abstract	
I - Introdução Geral	1
II - Considerações Teóricas	3
II.A. Aspectos Gerais da Espectroscopia Mössbauer	5
II.A.1. Fator de Debye-Waller	5
II.A.2. Deslocamento Isomérico	7
II.A.3. Deslocamento Doppler de segunda ordem	8
II.A.4. Acoplamento Quadripolar	11
II.B. Aspectos Particulares da Investigação dos compostos de $^{119}\text{Sn}^{2+}$	14
III - Arranjos Experimentais	25
III.1. Aparelhagem	25
III.2. Medidas Experimentais	27
IV - Interpretação dos Resultados Experimentais	32
IV.1. Fator de Debye-Waller	33
IV.2. Deslocamento isomérico e deslocamento Doppler de segunda ordem	37
IV.3. Desdobramento quadripolar	42
V - Conclusões	56
Referências Bibliográficas	59

RESUMO

Os compostos isomorfos SnS e SnSe foram estudados usando a técnica do efeito Mössbauer para ^{119}Sn no intervalo de temperatura de 80 K a 400 K. Nossos resultados mostram que a constante de acoplamento quadripolar ΔE_Q e o deslocamento isomérico δE são dependentes da temperatura. A variação de δE está associada com o deslocamento Doppler de segunda ordem, indicando assim que, a densidade de elétrons g no núcleo de ^{119}Sn é constante neste intervalo de temperatura. A variação de ΔE_Q é interpretada em termos da dependência da população do estado 5p parcialmente ocupado do Sn^{2+} em função da temperatura. Este estado é desdobrado por campos elétricos cristalinos de baixa simetria na posição do estanho. A fração de elétrons 5p (n_p) envolvidos na ligação hibridizada s-p calculada a partir dos valores de δE corrigidos para o deslocamento Doppler de segunda ordem é a mesma para ambos os compostos. Entretanto, os valores de n_p para SnS e SnSe derivados dos valores de ΔE_Q saturado são diferentes. Esta discrepância é discutida em termos de possíveis efeitos de covalência nas ligações desses compostos.

ABSTRACT

The isostructural compounds SnS and SnSe have been studied using the Mössbauer effect in ^{119}Sn over the temperature interval 80 K to 400 K. The quadrupole coupling constant ΔE_Q and the isomer shift δE are shown to depend on temperature. The variation of δE is associated with the second order Doppler shift indicating that the actual s electron density at the ^{119}Sn nucleus is constant over the temperature interval. The variation of ΔE_Q with temperature is interpreted in terms of the temperature dependence of the population of a partially occupied Sn^{2+} 5p state. This state is split by low symmetry crystalline electric fields at the tin site. The fraction of 5p electrons (n_p) involved in the s-p hybridized bond, determined from the values of δE corrected for the second order Doppler shift, is the same in both compounds. However, the n_p values for SnS and SnSe derived from the saturated ΔE_Q values are different. This discrepancy is discussed in terms of the possibility of covalency bonding effects present in the compounds.

Introdução Geral

Utilizando a técnica Mössbauer¹⁾ estudamos os compostos de estanho, SnS e SnSe.

Até o presente momento, quaisquer estudos realizados com compostos de estanho, tem sido feitos a temperatura ambiente, ou a temperatura de nitrogênio líquido. Pareceu-nos interessante então, pesquisar a dependência de temperatura dos parâmetros Mössbauer de alguns compostos do tipo Sn^{2+} . Nossa escolha recaiu nos compostos de SnS e SnSe, pois são cristais isomorfos.

Assim, no capítulo II estudaremos os aspectos teóricos da Espectroscopia Mössbauer, e faremos uma breve introdução a pesquisa dos compostos do tipo Sn^{2+} , introduzindo o modelo de hibridização sugerido por Lees e Flinn²⁾.

No capítulo III apresentaremos os resultados experimentais e alguns espectros Mössbauer representativos dos compostos estudados. Também descreveremos sucintamente o equipamento utilizado.

No capítulo IV analisaremos os parâmetros Mössbauer estudados no capítulo II. Em particular, ressaltamos a seção IV.2, onde apresentaremos os resultados de um cálculo teórico do deslocamento Doppler de segunda ordem comparando-o com o deslocamento isomérico medido. Na seção IV.3 relataremos os cálculos teórico e experimental dos níveis de energia eletrônicos 5p, parcialmente ocupado do Sn^{2+} .

Finalmente, no capítulo V discutiremos os resultados experimentais do deslocamento isomérico e do acoplamento quadripolar, apresentando também, novas linhas para futuras investigações em compostos de estanho do tipo Sn^{2+} .

II

Introdução

O efeito Mössbauer é um fenômeno da física nuclear e de estado sólido, no qual um núcleo ligado a um sólido, emite ou absorve um raio gama sem recuo. Quando este efeito é utilizado na técnica de absorção ou emissão ressonante nuclear, podemos investigar a estrutura hiperfina dos níveis nucleares em detalhe. Também, como esta estrutura é o resultado de interações entre o núcleo e sua vizinhança, é possível obter informações do envólucro eletrônico e cristalino.

Estas interações podem ser divididas em duas classes:

a) aquelas que removem a degenerescência dos estados nucleares, como por exemplo, as interações do momento de quadrípolo elétrico com o gradiente de campo elétrico;

b) aquelas que variam a distância média entre os estados excitado e fundamental. Nesta classe de interações discutiremos o deslocamento isomérico e o deslocamento Doppler de segunda ordem.

Na primeira classe de interações, devemos mencionar que o gradiente de campo elétrico está associado com a distribuição eletrônica do íon central, e com a distribuição dos íons vizinhos pertencentes a rede. Conseqüentemente, estudos da interação quadrípolar, permite-nos determinar aproximadamente a função de onda eletrônica do íon em questão.

Mostraremos também neste capítulo, que parte do desloca-

mento em energia dos níveis nucleares, é devida à densidade de carga eletrônica no núcleo. Esta densidade está associada com os elétrons de caráter s. Para compostos do tipo Sn^{2+} , elétrons s e p estão envolvidos na ligação. Enquanto que os elétrons s afetam o deslocamento em energia, os elétrons p desdobram estes níveis de energia. Conseqüentemente, através do estudo destas dois tipos de interações, podemos obter informações acerca das propriedades das ligações entre o íon em questão e seus vizinhos.

No estudo de propriedades da rede (física do estado sólido), ressaltamos a determinação do fator f que nos dá a fração de raios gama emitidos e absorvidos por um núcleo sem perda de energia. A partir da f , isto é, da fração sem recuo em função da temperatura, podemos estimar a temperatura de Debye Θ_D de cristal em estudo.

Finalmente, este capítulo será dividido em duas partes:

II.A. Aspectos gerais da Espectroscopia Mössbauer, onde estudaremos a probabilidade do efeito Mössbauer, o deslocamento isomérico, o deslocamento Doppler de segunda ordem, e o acoplamento quadripolar.

II.B. Aspectos Particulares da Investigação dos compostos de tipo $^{119}\text{Sn}^{2+}$, onde apresentaremos o modelo de hibridização.

II.A. Aspectos Gerais da Espectroscopia Mössbauer

II.A.1. Probabilidade do Efeito Mössbauer

Vamos estudar a probabilidade de emissão e absorção de um raio gama por um núcleo, sem alterar a energia interna da rede isto é, sem alterar o estado vibracional da mesma. Temos então um processo de ordem zero na criação de fónons (zero-phonon process). Esta probabilidade que representaremos por f é também conhecida por fração sem recuo.

Sabe-se que na maioria dos casos, a temperaturas moderadas, as forças de ligação inter-atômicas nos cristais podem ser consideradas como sendo harmônicas, isto é, proporcionais ao afastamento do átomo de sua posição de equilíbrio. Nesta aproximação harmônica, considerando os átomos como osciladores harmônicos, chega-se a seguinte expressão para a fração sem recuo³⁾:

$$f = \exp \left[- \frac{4 \pi^2 \langle r^2 \rangle}{\lambda^2} \right] \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda do fóton emitido e $\langle r^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio do núcleo emissor⁴⁾:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\hbar}{NM} \int_0^{\omega_D} \left\{ \frac{1}{2} + \exp \left[\frac{\hbar \omega}{kT} - 1 \right]^{-1} \right\} \frac{\rho(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.2)$$

sendo que: N é o número de átomos do cristal, e $\rho(\omega)$ a função de distribuição de frequência dos osciladores.

Usando-se o modelo de Debye⁵⁾ para um cristal teremos

$$\rho(\omega) = 0 \quad \text{para} \quad \hbar \omega > k \theta_D \quad (2.3)$$

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

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N \quad (2.4)$$

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

Substituindo as eqs. (2.2) e (2.3) na eq. (2.1) obteremos finalmente

$$r = \exp \left\{ - \frac{3E_R}{2k\theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{u du}{e^u - 1} \right] \right\} \quad (2.5)$$

onde $E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2}$ é a energia de recuo do cristal.

$$e \quad \mu = \frac{\hbar \omega}{kT}$$

No limite de baixas temperaturas, $T \ll \theta_D$ a integral da eq. (2.5) pode ser estendida a $+\infty$.

$$\int_0^{\infty} \frac{u du}{e^u - 1} = \frac{\pi^2}{6}$$

logo

$$r = \exp \left\{ - \frac{E_R}{k\theta_D} \left[\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right] \right\} \quad (2.6)$$

Para $T > \theta_D/2$ a integral da eq. (2.5) torna-se

$$\int_0^{\Theta_D/T} \frac{u \, du}{e^u - 1} = \int_0^{\Theta_D/T} \frac{u \, du}{u + \frac{u^2}{2} + \dots} = \int_0^{\Theta_D/T} \frac{du}{1 + \frac{u}{2}}$$

mas

$$\int_0^{\Theta_D/T} \frac{du}{1 + \frac{u}{2}} = 2 \log \left(1 + \frac{\Theta_D}{2T} \right) \approx \frac{\Theta_D}{T} - \frac{\Theta_D^2}{4T^2} + \dots \quad (2.7)$$

Substituindo a eq. (2.7) na eq. (2.5) obteremos finalmente a fórmula da fração sem recuo f para $T > \Theta_D/2$

$$f = \exp \left\{ - \frac{6 R T}{b \cdot \Theta_D^2} \right\} \quad (2.8)$$

As equações (2.6) e (2.8) são fórmulas familiares do fator de Debye-Waller ou fração sem recuo, que expressa a fração de eventos de emissão e absorção de raios gama, que ocorrem sem recuo.

II.A.2. Deslocamento Isomérico

Sabemos que o núcleo atômico interage eletrostaticamente com as cargas eletrônicas que o cercam. Podemos calcular esta energia de interação classicamente, considerando o núcleo esféricamente simétrico e embebido na nuvem de elétrons "s". Uma variação na densidade dos elétrons "s" alterará a interação Coulombiana, e o resultado é um deslocamento eletrostático dos níveis nucleares, conhecido como deslocamento isomérico.

Este deslocamento tanto no núcleo fonte como no núcleo

absorvente é dado aproximadamente por⁶⁾

$$\delta E = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \langle R_{ex}^2 - R_{fund}^2 \rangle |\psi(0)|^2 \quad (2.9)$$

onde Z é o número atômico, $\psi(0)$ é a função de onda total no núcleo.

Experimentalmente o que observamos é somente a diferença no deslocamento entre átomos da fonte e do absorvente, logo

$$\delta E = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ |\psi_{abs.}(0)|^2 - |\psi_{fonte}(0)|^2 \right\} \quad (2.10)$$

Medidas de δE determinam apenas o produto do fator nuclear $R^2 \frac{\Delta R}{R}$ pelo fator atômico $\left\{ |\psi_{abs.}(0)|^2 - |\psi_{fonte}(0)|^2 \right\}$. Na ausência de mudanças de fase, espera-se que o valor de $\psi(0)$ não varie apreciavelmente com a temperatura, logo o deslocamento i somérico pode ser encarado como sendo um efeito independente da temperatura.

II.A.3. Deslocamentos de Segunda Ordem

Em 1960⁷⁾, constatou-se através de experiências com núcleos Mössbauer, a existência de um deslocamento dependente da temperatura na energia de um raio gama emitido. Este deslocamento é dado por

$$\frac{\delta E}{E} = - \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \quad (2.11)$$

onde $\langle v^2 \rangle$ é a velocidade quadrática média do átomo emissor.

Pound e Rebka⁸⁾, explicavam tal deslocamento baseados no efeito Doppler de segunda ordem.

Josephson⁹⁾, simultaneamente, sugeriu que seria devido a diferença de massa do núcleo emissor.

No entanto estes efeitos são equivalentes^{10,11,12)}.

Vamos agora calcular a expressão $\langle v^2 \rangle$ com intuito de estudar a dependência dos efeitos de segunda ordem ou deslocamento Doppler de segunda ordem com a temperatura.

Na aproximação harmônica, a velocidade quadrática média de um átomo numa rede isotrópica é dada por¹³⁾

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k \langle w \rangle}{m} \quad (2.12)$$

$\langle w \rangle$ refere-se a média sobre a densidade de estados do átomo impureza

$$\langle w \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \rho(w) (n + \frac{1}{2}) w dw}{\int_0^{\infty} \rho(w) dw} \quad (2.13)$$

onde $n = \left[\exp\left(\frac{hw}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$ é a função de distribuição de Plank e $\rho(w)$ que é a densidade de estados vibracionais já foi definida na eq. (2.3).

Substituindo as eqs. (2.3) e (2.4) na eq. (2.13) teremos

$$\langle w \rangle = \frac{3 \omega_D}{8} \left[1 + 8 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\mu_D} \frac{\mu^3 d\mu}{e^{\mu} - 1} \right] \quad (2.14)$$

sendo
$$\mu = \frac{h \omega}{k \theta}$$

Utilizando as eqs. (2.14), (2.12) e a (2.11) obtemos finalmente a expressão para o deslocamento Doppler de segunda ordem em função da temperatura.

$$\frac{\delta E}{E} = - \frac{9 k \omega_D}{16 H c^2} \left[1 + 8 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\mu_D} \frac{\mu^3 d\mu}{e^\mu - 1} \right] \quad (2.15)$$

Vamos agora fazer duas hipóteses:

- 1) $T \gg \theta_D$ isto é, a temperatura em consideração é muito maior que a temperatura de Debye do cristal. Podemos então aproximar a integral da eq. (2.15)

$$\int_0^{\mu_D} \frac{\mu^3 d\mu}{e^\mu - 1} = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3$$

logo

$$\frac{\delta E}{E} = - \frac{3}{2} \frac{k T}{2 H c^2} \quad (2.16)$$

a qual concorda com Taylor e Craig¹³⁾.

- 2) $T \ll \theta_D$ isto é, a temperatura em consideração é muito menor do que a temperatura de Debye do cristal.

Neste caso a integral da eq. (2.15) pode ser estendida a

$$\int_0^{+\infty} \frac{\mu^3 d\mu}{e^\mu - 1} = \frac{4}{15} \pi^4$$

$$\frac{dE}{E} = - \frac{9 k W_D}{16 M c^2} \left[1 + \frac{32 \pi^4 T^4}{15 \theta_D^4} \right] \quad (2.17)$$

Chegamos assim a conclusão, analisando o estudo acima, de que o deslocamento devido ao efeito Doppler de segunda ordem depende da temperatura, enquanto que o deslocamento isomérico é um efeito que independe da temperatura. Este fato torna possível a separação das duas contribuições ao deslocamento total.

II.A.4. Acoplamento Quadripolar

De um modo geral os núcleos atômicos apresentam-se com una forma que se afasta da forma esférica, fato este decorrente da distribuição volumétrica não esférica das cargas elétricas existentes no seu interior. Na eletrostática mostra-se que tal distribuição pode ser considerada como a superposição de momentos elétricos multipolares. Assim sendo, se um núcleo se encontrar imerso num campo elétrico devido a elétrons de átomos ou moléculas, a sua energia potencial eletrostática é resultante da contribuição da energia potencial associada a cada um dos momentos multipolares.

Estes termos da expansão multipolar da interação eletrostática levantam em parte, ou totalmente, a degenerescência dos níveis de energia do núcleo em questão.

O segundo termo não nulo da interação eletrostática é o

acoplamento quadripolar. Este resulta da interação do momento quadripolar nuclear com o gradiente de campo elétrico. O Hamiltoniano de interação é¹⁴⁾

$$\mathcal{H}_e = \sum_{j,k} Q_{jk} V_{jk} \quad (j, k = x, y, z) \quad (2.18)$$

Na eq. (2.18) V_{jk} são as componentes do tensor gradiente de campo elétrico (EFG)

$$V_{jk} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_k \partial x_j} \quad (2.19)$$

na posição do núcleo, sendo V o potencial eletrostático devido à distribuição de cargas vizinhas.

Ainda

$$Q_{jk} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[\frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} \vec{I}^2 \right] \quad (2.20)$$

onde: Q é o momento de quadripolo do núcleo

e é a intensidade de carga eletrônica ($e > 0$)

\vec{I} é o operador spin nuclear com componentes I_x , I_y e I_z .

Para o caso do ¹¹⁹Sn o estado fundamental tem $I = \frac{1}{2}$ logo \mathcal{H}_e é igual a zero.

O primeiro nível excitado (Mössbauer) tem $I = \frac{3}{2}$, para o qual \mathcal{H}_e pode ser escrito na forma matricial como

$$H_0 = \frac{1}{12} e^2 Q \begin{matrix} I_B = & \frac{3}{2} & & \frac{1}{2} & & \frac{1}{2} & & \frac{3}{2} \\ \left[\begin{array}{cccc} 3 V_0 & 2\sqrt{3} V_{-1} & 2\sqrt{3} V_{-2} & 0 \\ 2\sqrt{3} V_1 & -3 V_0 & 0 & 2\sqrt{3} V_{-2} \\ 2\sqrt{3} V_2 & 0 & -3 V_0 & -2\sqrt{3} V_{-1} \\ 0 & 2\sqrt{3} V_2 & -2\sqrt{3} V_1 & 3 V_0 \end{array} \right] \end{matrix}$$

onde $V_0 = V_{zz}$, $V_{\pm 1} = V_{zx} \pm i V_{yz}$

$$V_{\pm 2} = \frac{1}{2} (V_{zz} - V_{yy}) \pm i V_{zy}$$

Este Hamiltoniano pode ser diagonalizado exatamente, dando dois autovalores degenerados λ_+ e λ_- .

$$\lambda_+ = -\lambda_- = \frac{1}{4} e^2 Q \left[V_{zz}^2 + \frac{1}{3} (V_{zz} - V_{yy})^2 + \frac{4}{3} (V_{zy}^2 + V_{yz}^2 + V_{zx}^2) \right]^{1/2}$$

então o desdobramento quadripolar ΔE_q resultante da interação (2.18) é igual a

$$\Delta E_q = 2 |\lambda_+| \quad (2.21)$$

Se o sistema de coordenadas é escolhido de tal modo que V_{ij} é diagonal, a eq. (2.21) torna-se

$$\Delta E_q = \frac{1}{2} e^2 q Q \left[1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

onde $q = \frac{V_{zz}}{e} \quad (2.23)$

$$\eta = \frac{V_{xz} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

(2.24)

O parâmetro η é denominado de parâmetro de assimetria do campo elétrico na região do núcleo.

O seu domínio de variação é $0 \leq \eta \leq 1$.

O desdobramento quadripolar é geralmente dependente da temperatura. Esta dependência é devida ao tensor gradiente de campo elétrico V_{ij} , o qual pode ser convenientemente separado em duas contribuições, considerando-se o modelo iônico e negligenciando-se efeitos de covalência:

a) a contribuição da distribuição de carga das camadas eletrônicas ou dos elétrons de valência pertencentes ao íon de estanho;

b) a contribuição da distribuição de carga dos íons vizinhos.

II.B. Aspectos Particulares da Investigação dos compostos de $^{119}_{\text{Sn}} 2+$

Um átomo neutro de estanho tem catorze elétrons fora do caroço de kriptônio e sua configuração corresponde a $4d^{10} 5s^2 5p^2$. No caso extremo de um composto de estanho iônico a configuração de valência é $4d^{10} 5s^2 5p^0$. Levando em conta a configuração do Sn^{2+} , espera-se que o acoplamento quadripolar seja igual a zero, pois a

distribuição de carga dos elétrons \underline{g} é esfêricamente simétrica, não dando origem portanto a gradientes de campo elétrico no núcleo. Mas, experimentalmente, o que se verificou é que ΔE_Q - acoplamento quadripolar - é diferente de zero. Para explicar esta aparente discrepância assumimos que a configuração do Sn^{2+} é $5s^2 - n_p 5p^n$ onde n_p é a fração de elétrons p , responsável pelo aparecimento do gradiente de campo elétrico.

Com isso, estamos assumindo a existência de uma hibridização das orbitais atômicas s e p do Sn^{2+} . As funções de onda correspondentes serão obtidas a partir de uma combinação linear da função de onda s e de funções de onda p , isto é

$$|\Psi_4\rangle = a_4 |5s\rangle + \sum_i b_{4i} |5p_i\rangle \quad (2.25)$$

$(i = x, y, z)$

Este modelo implica na existência de uma relação linear entre ΔE_Q e σE .

Lees e Flinn²⁾, realizando um estudo dos compostos de estanho chegaram a conclusão que estes pertencem a duas famílias distintas, ambas podendo ser ajustadas por uma linha reta (fig. 2.1)

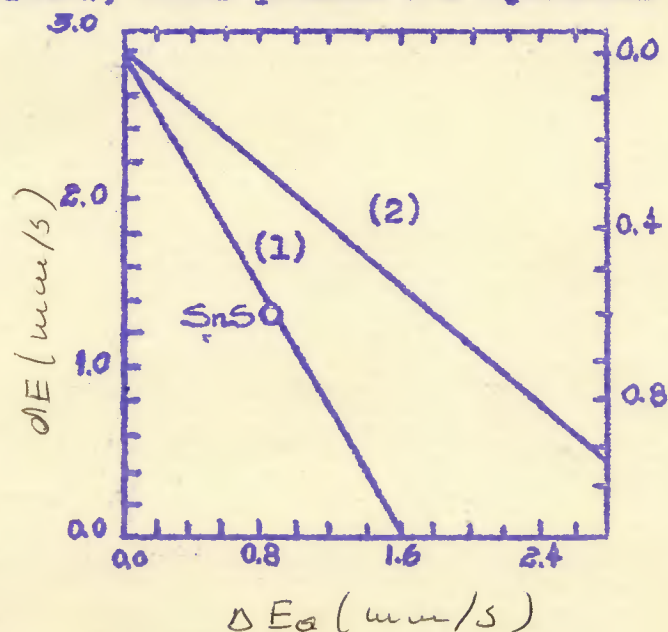


Fig. 2.1 Relação entre o deslocamento isomérico e o acoplamento quadripolar para os compostos do tipo Sn^{2+} .

As inclinações destas duas retas diferem de um fator dois e se interceptam no eixo do deslocamento isomérico.

A explicação deste fato foi dada em termos de hibridização das orbitais $s-p$. Espera-se, que o estado fundamental do íon de Sn^{2+} , no sólido, não tenha a configuração do íon livre ($5s^2$), mas seja uma mistura de funções de ondas $5s$ e $5p$.

A quantidade de hibridização dependerá da intensidade do campo elétrico e também do espaçamento dos níveis $5s$ e $5p$. No caso mais simples podemos ter um só autoestado $5p(p_z)$ envolvido na hibridização e conseqüentemente, um aumento linear no acoplamento quadrípolar com o decréscimo do caráter $5s$. Teremos então uma relação linear entre o deslocamento isomérico e o acoplamento quadrípolar como mostra a curva superior da fig. 2.1.

Outro caso limite é aquêle em que se misturam duas orbitais p diferentes, p_x e p_y , em iguais proporções. Sendo assim, $p_x p_y$ produzem um gradiente de campo elétrico que é de sinal oposto e igual a metade da intensidade do E.F.G. produzido por p_z .

Então, podemos concluir que, para as duas séries de compostos de Sn^{2+} estudados, a função de onda eletrônica do estado fundamental é s mais uma p_z , ou uma combinação linear de s com as orbitais p_x mais p_y .

O decréscimo do caráter $5s$ com aumento da fração de elétrons n_p produz uma variação do deslocamento isomérico dado por²⁾

$$\delta E = 2,86 - 2,58 n_p - 0,018 n_p^2 \quad (2.26)$$

em unidades de mm/s , onde o deslocamento isomérico é medido em relação a fonte de Mg_2Sn .

Como o desdobramento quadripolar dos compostos estanosos é proporcional a n_p , deveria ser uma função quadrática do deslocamento isomérico, mas como vemos na eq. (2.26) o segundo termo em n_p é menor que 1% do termo linear, portanto concorda com os resultados mostrados na fig. 2.1.

No nosso estudo do Sn^{2+} escolhemos os compostos SnS e SnSe pois são cristais isomorfos e tem estrutura cristalina conhecida. Além disso, SnS é um composto pertencente a curva 1 da Fig. 2.1 isto é, tem hibridização do tipo $p_x p_y$. Logo, como SnSe é isomorfo com SnS é interessante comparar os resultados experimentais. Fizemos também um estudo da variação do ΔE_Q e δE com a temperatura para ambos os cristais por duas razões:

1) A partir de δE é possível determinar a dependência da hibridização em função da temperatura. Sabemos que o deslocamento isomérico contém dois termos: um associado com a densidade eletrônica no núcleo a qual é uma função de n_p ($5s^{2-n_p} 5p^{n_p}$), e o outro, é o deslocamento devido ao efeito Doppler de segunda ordem.

Então, se a densidade eletrônica ou n_p permanecer constante com a temperatura, podemos a partir do valor medido calcular o deslocamento isomérico corrigido para o deslocamento Doppler de segunda ordem.

2) A variação do desdobramento quadripolar em função da temperatura pode ser devida a dois fatores:

- a) variação da hibridização com a temperatura;
- b) variação da população dos níveis 5p com a temperatura.

O acoplamento quadripolar, como vimos, foi sugerido depender da ocupação parcial da orbital 5p, isto é, da distribuição de carga eletrônica. É possível, então, que o desdobramento das orbitais 5p, devido ao campo cristalino, seja suficientemente pequeno, tal que se possa observar uma variação do acoplamento quadripolar com a temperatura, associado com efeitos de população. Podemos, além disso, determinar as funções de onda eletrônica ou, pelo menos, a parte dependente de p da função de onda hibridizada.

A partir do estudo do acoplamento quadripolar com a temperatura, podemos também determinar o valor de saturação de ΔE_Q associado com o estado eletrônico fundamental. Do mesmo modo, que o deslocamento Doppler de segunda ordem afeta a determinação da densidade eletrônica no núcleo, os efeitos de população interferem na obtenção do valor de saturação do desdobramento quadripolar. Então, para que se possa fazer comparações entre o deslocamento isomérico

δE e o acoplamento quadripolar ΔE_Q , devemos usar o valor corrigido de δE e o valor de saturação de ΔE_Q .

Vamos agora, estudar o desdobramento das orbitais 5p em presença de um campo cristalino.

A energia do nível 5p é $(2l + 1)$ vezes degenerada. Como $l = 1$ logo, será 3 vezes degenerada.

$$H_0 U_i = E_0 U_i$$

Introduzindo o potencial ortorrômbico V_{ort} , como uma per

turbação no nosso sistema esta degenerescência será levantada. O Hamiltoniano total será então $H = H_0 + H'$, onde H_0 é o Hamiltoniano não perturbado e $H' = V_{\text{ort}}$ é o Hamiltoniano de interação

$$(H_0 + H') U'_j = E'_j U'_j$$

As funções de onda U'_j podem ser expressas como uma combinação linear das funções de onda U_i .

$$U'_j = \sum_{i=1}^n c_{ij} U_i$$

normalizadas

$$\sum c_{ij}^* c_{ij} = 1$$

Nosso problema agora é calcular o potencial ortorrômbico.

Para tal, utilizaremos a noção de campo cristalino introduzido por Bethe em 1929. Bethe¹⁵⁾ estudou o efeito de íons circunvizinhos na distribuição eletrônica de um íon central. Supõe ele, que os íons são esferas indeformáveis e que, as interações envolvidas, são devidas somente aos potenciais eletrostáticos provenientes das cargas destes íons.

Bethe considerou também os íons que não estão na imediata vizinhança do íon central, constatando contudo que a influência é desprezível.

Supondo ainda que o íon central é circundado por cargas negativas, cada uma delas cria um potencial eletrostático, dado por

$$V(i; x, y, z) = \frac{e}{r(i; x, y, z)} \quad (2.27)$$

no ponto (x, y, z) , onde V_i é o potencial devido ao i ésimo íon e $r(i; x, y, z)$ é a distância do i ésimo íon ao ponto (x, y, z) .

A origem dos eixos cartesianos considera-se localizada no íon central de Sn.

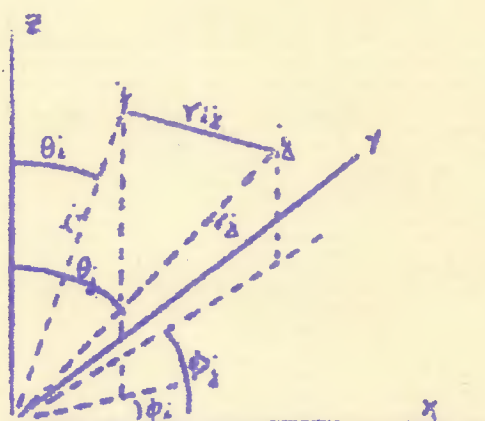


Fig. 2.2 Os ângulos θ e ϕ envolvidos na expansão de $\frac{1}{r_{ij}}$

O problema consiste na soma dos potenciais originados pelos íons circundantes e o seu efeito nos elétrons do íon central.

$$V(x, y, z) = \sum_{i=1}^n V(i; x, y, z) = \sum \frac{e z_i}{r_{ij}} \quad (2.28)$$

Vamos agora expandir $\frac{1}{r_{ij}}$ da eq. (2.28) em termos dos esféricos harmônicos

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4\pi}{2n+1} \frac{r^n}{a^{n+1}} Y_{nj}^m Y_{ni}^{m*} \quad (2.29)$$

onde, r é a distância da origem (ion Sn^{2+}) a qualquer ponto j , e a é a distância dos íons S ao íon central de Sn. Na eq. (2.29) para: $n = 0$ temos como resultado um valor constante para o potencial e não é de importância teórica, $n = 1$ as contribuições não são levadas em conta pois

$$H_{me} n_e = e \int U_i^* \nabla U_j d\mathcal{E}$$

com n ímpar torna-se igual a zero.

Então a eq. (2.29) torna-se

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{m=-2}^2 \frac{4\pi}{5} \frac{r^2}{a^3} \left[Y_{nj}^m Y_2^{2*} + Y_{nj}^m Y_2^{0*} + Y_{nj}^m Y_2^{2*} \right] \quad (2.30)$$

Finalmente, usando os valores da distância dos seis íons de S ao íon central de Sn obtidos a partir da estrutura do composto, calcularemos os valores das constantes A e B do potencial ortorrômbico, ou potencial de perturbação

$$V_{\text{ort}} = \left[Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2 \right] Ze \quad (2.31)$$

Obtida a expressão de V_{ort} só nos falta calcular os autovalores de energia E_x, E_y, E_z . As funções de onda⁵⁾ escolhidas para o estado p devem ter a seguinte propriedade

$$L^2 U_i = L(L+1) U_i = 2 U_i$$

isto é, devem ser autofunções do operador L^2 com autovalor 2. Uma escolha conveniente é

$$\begin{aligned} U_x &= x f(r) & U_z &= z f(r) \\ U_y &= y f(r) \end{aligned} \quad (2.32)$$

Sob a ação deste potencial ortorômbico, o estado atômico p , inicialmente degenerado, desdobra-se em 3 estados p_x , p_y , p_z .

Para que apareça um gradiente de campo elétrico é necessário que estas orbitais estejam desigualmente populadas.

A população das diversas orbitais é comandada pelo fator de Boltzmann $\exp(-\frac{E_\alpha}{kT})$ onde E_α é a energia associada a cada uma das três orbitais.

Como os tempos de transição térmica entre estes estados são menores que os tempos de precessão quadripolar¹⁴⁾ os valores de q_{at} são obtidos pela média estatística do conjunto de estados em equilíbrio térmico

$$q_{at} = \frac{\sum_{\alpha} \langle q_{at} \rangle e^{-E_{\alpha}/kT}}{\sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha}/kT}} \quad (2.33)$$

A temperaturas elevadas, estes três estados p_x , p_y e p_z se encontram praticamente equipopulados, e o resultado é um acoplamento quadripolar aproximadamente igual a zero.

A temperaturas baixas, o estado mais baixo em energia tem sua população gradativamente aumentada, e podemos então observar

que ΔE_Q tende a um valor de saturação.

Devemos também, levar em conta o efeito de polarização da parte interna da coroa eletrônica pelo elétron externo 5p. Descrevemos esta situação introduzindo o fator de blindagem de Sternheimer¹⁶⁾ (1-R). Então

$$q'_{at} = q_{at} (1-R) \quad (2.34)$$

Vamos agora examinar a contribuição da estrutura cristalina ao gradiente de campo elétrico. As cargas nos pontos da rede cristalina podem muitas vezes ser consideradas como puntuais, logo no cálculo de q_{lat} ou de $(V_{zz})_{lat}$ o procedimento é somar sobre todas estas cargas.

Foram desenvolvidos programas de computador para o cálculo destas somas de rede, mas em sua aplicação surgem dificuldades, quando o cristal não é iônico.

Devemos, além disso, também levar em conta o fato de que o campo elétrico cristalino provoca uma "deformação" da função de onda da coroa eletrônica.

Este efeito é descrito pelo fator de anti-blindagem de Sternheimer¹⁶⁾. Podemos então, escrever como valor efetivo de q_{lat}

$$q'_{lat} = (1 - f_0) q_{lat} \quad (2.35)$$

onde $(1 - f_0)$ é o fator de anti-blindagem de Sternheimer.

Levando em conta as duas contribuições, eq. (2.34) e (2.35) discutidas, podemos escrever o gradiente de campo elétrico

efetivo na forma

$$q_{\text{ef}} = q_{\text{at}} (1-R) + q_{\text{cat}} (1-f_0)$$

$0 < R \leq 1$ e é geralmente menor que f_0 .

Assumindo possíveis efeitos de polarização do core, o ten sor gradiente de campo elétrico efetivo será dado por

$$q = (1-R) q_{\text{val}}$$

$$q \eta = (1-R) q_{\text{val}} \eta_{\text{val}}$$

então a eq. (2.22) para o desdobramento quadripolar torna-se

$$\Delta E_q = \frac{e^2 Q (1-R)}{2} \left[\langle q \rangle_{av}^2 + \frac{1}{2} \langle q \eta \rangle_{av}^2 \right]^{1/2} \quad (2.36)$$

onde $\langle \rangle_{av}$ indica a média térmica sobre os níveis do íon Sn^{2+} .

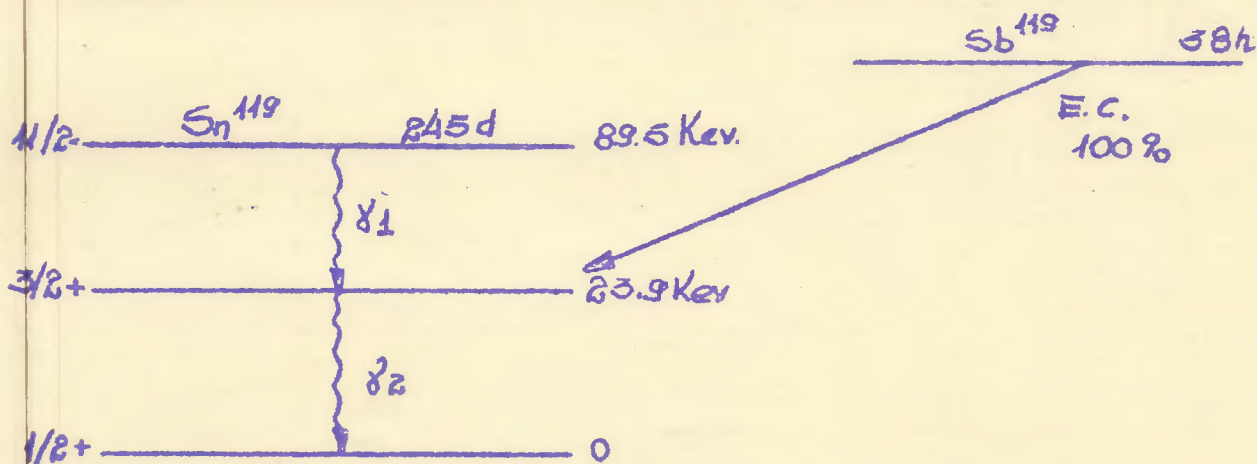
III

Arranjos Experimentais

III.1. Aparelhagem

Os compostos de SnS e SnSe utilizados no presente trabalho foram preparados em nossos laboratórios. Os elementos foram colocados em tubos de quartzo, e estes fechados a vácuo [10^{-2} mm de Hg] eram aquecidos a uma temperatura superior à temperatura de fusão dos elementos. Para os compostos de SnS e SnSe estas temperaturas eram de 882°C e 861°C respectivamente. Estas cápsulas foram mantidas no forno durante um dia e então resfriadas lentamente. Os absorventes eram então, preparados com fino pó dos compostos misturado com pequenas quantidades de açúcar, para assegurar a homogeneidade.

A fonte de radiação gama utilizada foi $\text{Ba Sn}^{119} \text{O}_3^{17}$, adquirida com a intensidade nominal de 1 mCi de vida média de 245 dias



Os níveis Mössbauer do ^{119}Sn são: o estado fundamental $I = \frac{1}{2} +$ e o primeiro estado excitado $I = \frac{3}{2} +$ com meia vida de $1,84 \times 10^{-8}$ seg, separados por uma energia de 23,9 keV.

O equipamento experimental foi construído em nossos laboratórios¹⁸⁾. A modulação de energia do raio gama de 23,9 keV foi obtida por um modulador de velocidade eletro-mecânica com aceleração constante.

Para medida do espectro foi utilizado um cintilador de (NaI-Tl), iodeto de sódio ativado, de 0,8 mm (1/32 inch.) de espessura, acoplado a uma fotomultiplicadora "Harshaw" de 10 estágios. Os pulsos produzidos foram analisados e registrados na memória de um multicanal "Packard" de 400 canais.

Fizemos medidas de 90 K a 370 K. As amostras de absorventes eram de dois tipos:

a) a temperaturas abaixo de 270 K utilizamos cápsulas de plexiglas.

b) a temperaturas acima de 270 K usamos cápsulas de alumínio.

Nas medidas a baixas temperatura fizemos uso de um oriotato e de contróle de temperatura, êste projetado e construído na Divisão de Eletrônica.

O criostato de construção bem primitiva consistia de um cilindro de latão revestido de stiropor. A cápsula de absorvente tinha como suporte uma barra de cobre que servia de contato térmi-

00.

A regulagem de temperatura no contrôle era de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

As curvas Mössbauer obtidas foram feitas com a mesma escala de velocidade correspondente a 0,051 mm/s por canal. O espectro do absorvente de ferro enriquecido foi utilizado para calibração da velocidade¹⁹⁾. A reproducibilidade do sistema era de 0,25%.

Os resultados experimentais foram analisados pelo computador IBM 1130 do Centro de Processamento de Dados da UFRGS. Os espectros foram ajustados por mínimos quadrados a curvas Lorentzianas utilizando um programa elaborado pelo Dr. John D. Rogers.

III.2. Medidas Experimentais

Medimos os compostos de SnS e SnSe em função da temperatura. Os resultados experimentais estão especificados nas tabelas 3.1 e 3.2 onde mostramos o deslocamento isomérico δE , o desdobramento quadripolar ΔE_Q e o $\ln f$ em função da temperatura. Os valores de $\ln f$ são os logaritmos das somas das áreas dos picos de ressonância. Eles não representam o valor absoluto de f .

Dentre os espectros Mössbauer obtidos selecionamos alguns que são mostrados nas figuras 3.1 e 3.2. Estes espectros demonstram bem a diminuição do efeito a medida que aumenta a temperatura.

T(°K)	\bar{v}_1 (mm/s)	\bar{v}_2 (mm/s)	$\sigma^2 E$ (mm/s)	ΔE_c (mm/s)	ln f
93	1,142	1,106	3,356	0,818	1,381
103	1,142	1,112	3,346	0,805	1,410
113	1,078	0,959	3,357	0,818	1,252
123	1,074	1,038	3,338	0,808	1,312
133	1,106	0,994	3,346	0,796	1,254
143	1,022	0,991	3,335	0,809	1,219
153	0,996	0,983	3,328	0,803	1,186
163	0,990	1,009	3,318	0,791	1,181
300	0,829	0,828	3,297	0,740	0,430
323	0,792	0,888	3,267	0,693	0,1147
343	0,814	0,776	3,264	0,693	-0,056
373	0,904	0,774	3,271	0,631	-0,2692

Tabela 3.1 Medidas experimentais do composto de SnSe
 Os erros em ΔE_c e $\sigma^2 E$ são: $\pm 0,009$ mm/s;
 em \bar{v}_1 , \bar{v}_2 e ln f são: $\pm 0,055$ mm/s.

T(°K)	Γ_1 (mm/s)	Γ_2 (mm/s)	d^1E (mm/s)	ΔE_0 (mm/s)	$\ln f$
83	1,302	1,187	3,323	0,962	1,748
93	1,195	1,104	3,335	0,959	1,593
123	1,225	1,118	3,317	0,946	1,651
133	1,210	1,110	3,339	0,936	1,413
143	1,173	1,081	3,290	0,937	1,595
153	1,103	1,015	3,317	0,921	1,286
163	1,124	1,107	3,307	0,926	1,545
173	1,028	1,013	3,307	0,925	1,353
180	1,033	1,037	3,311	0,925	1,332
300	0,931	0,855	3,285	0,884	1,004
333	0,887	0,844	3,268	0,853	0,815
343	0,855	0,821	3,263	0,863	0,663
373	0,781	0,814	3,223	0,871	0,489

Tabela 3.2

Resultados experimentais do composto SnS

Os erros em ΔE_0 e d^1E são: $\pm 0,009$ mm/s;em Γ_1 , Γ_2 e $\ln f$ são: $\pm 0,055$ mm/s.

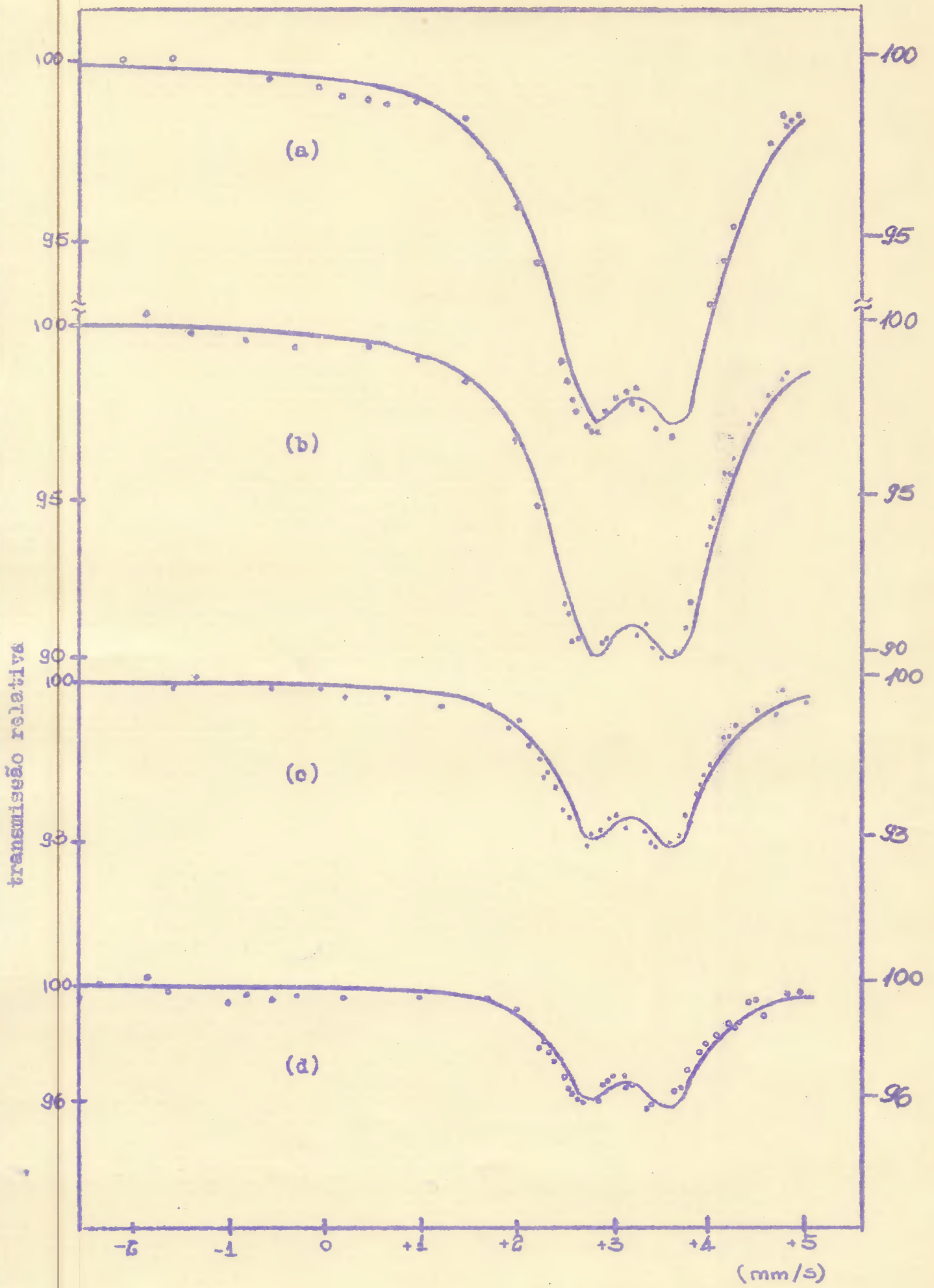


Fig. 2.1. Espectros Mössbauer de compostos de FeS

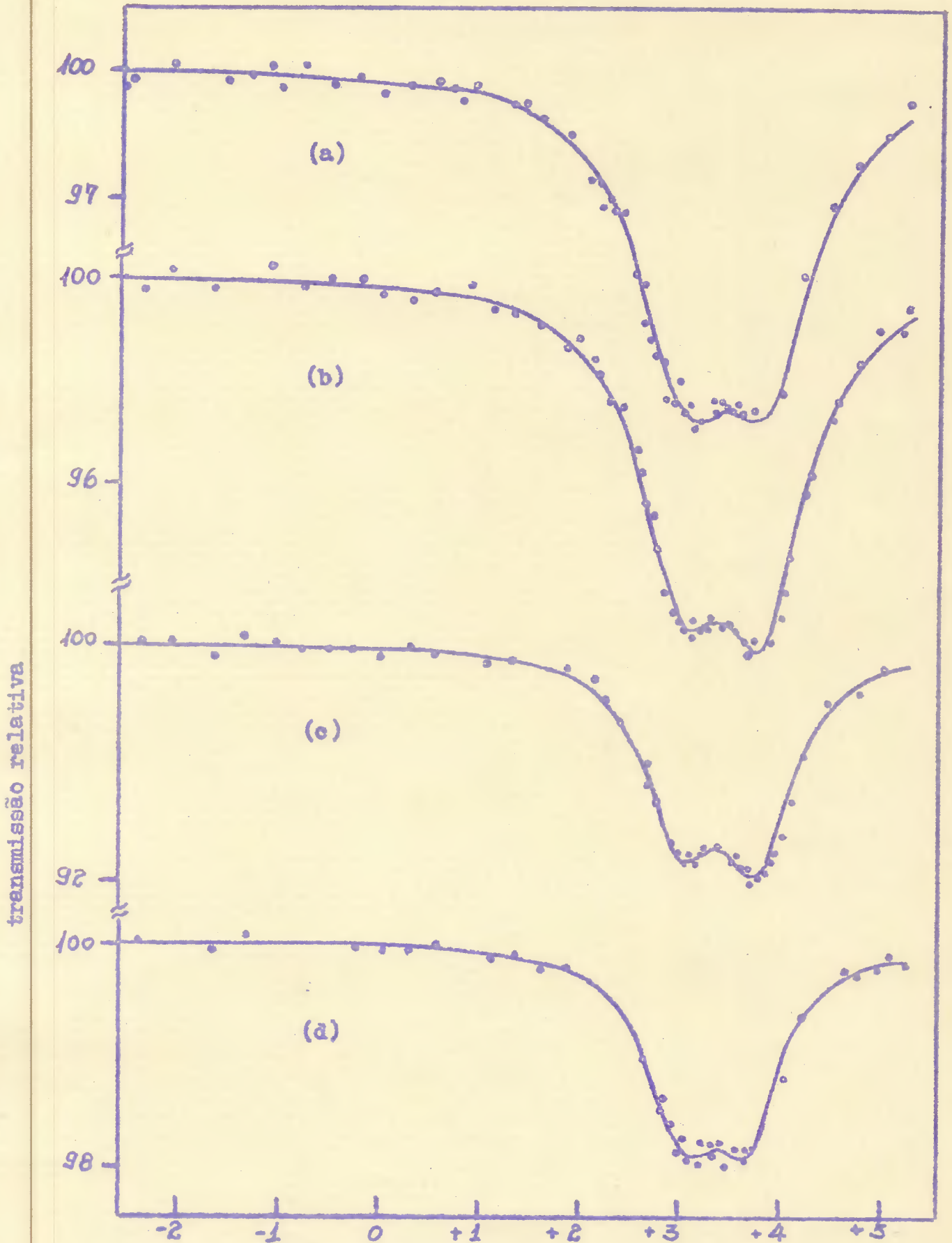


Fig. 3.2 Espectros Mössbauer do Composto de SnSe

(a) $T = 90 \text{ K}$ (b) $T = 160 \text{ K}$ (c) $T = 300 \text{ K}$ (d) $T = 370 \text{ K}$

IV

Introdução

Este capítulo se restringirá a interpretação de nossos resultados experimentais apresentados nas tabelas 3.1 e 3.2.

Utilizando os conceitos estudados no capítulo II, discutiremos os seguintes aspectos: primeiro a variação do fator f ou fração sem recuo em função da temperatura, apresentando uma estimativa da temperatura de Debye dos compostos de SnS e SnSe, e comparando-a com resultados anteriores. Também, daremos uma explicação qualitativa da variação da largura de linha no intervalo de temperatura medido. Segundo, apresentaremos o cálculo teórico do deslocamento Doppler de segunda ordem em função da temperatura para interpretar o deslocamento isomérico. Finalmente, estudaremos a variação do desdobramento quadripolar com a temperatura. Apresentaremos também, o cálculo da fração de elétrons p , a partir, do deslocamento isomérico e do valor de saturação do desdobramento quadripolar.

IV.1. Fator f - Estimativa da temperatura de Debye

A partir do conhecimento do fator de Debye-Waller f , podemos estimar a temperatura de Debye dos compostos de SnS e SnSe.

Como vimos no Cap. II, na região $T > \theta_D/2$ que é a de nosso interesse

$$\ln f = -\frac{6RT}{k\theta_D^2} \quad (4.1)$$

Então, em primeira aproximação, θ_D pode ser obtido a partir da inclinação da curva $\ln f$ versus T . Calculamos $\ln f$ das áreas dos picos dos gráficos a diferentes temperaturas (ver tabelas 3.1 e 3.2). Nas figuras (4.1) e (4.2) apresentamos um ajuste dos resultados experimentais, utilizando o método dos mínimos quadrados.

Na tabela 4.1, apresentamos na primeira coluna os valores de θ_D estimados por nós, na segunda os obtidos por B.I.Boltaks et al²⁰⁾, e na terceira os valores de P.V.Gul'tyaev et al²¹⁾.

Material	θ_D (K)	θ_D (K)	θ_D (K)
SnS	209	140	270
SnSe	169	130	210

Tabela 4.1 Valores da temperatura de Debye θ_D em K.

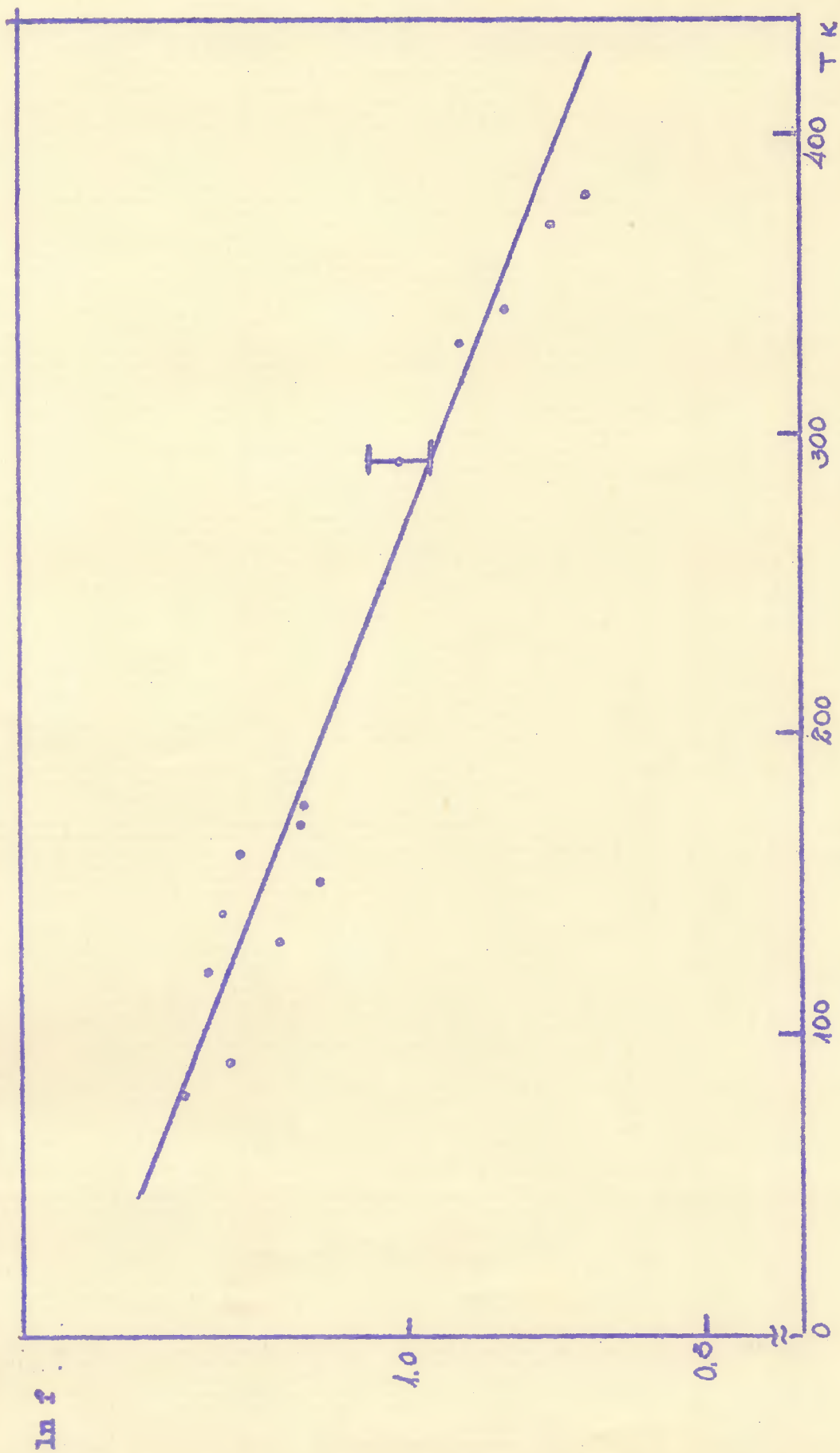


Fig. 4.1 $\ln f$ versus T para o composto de SnS.

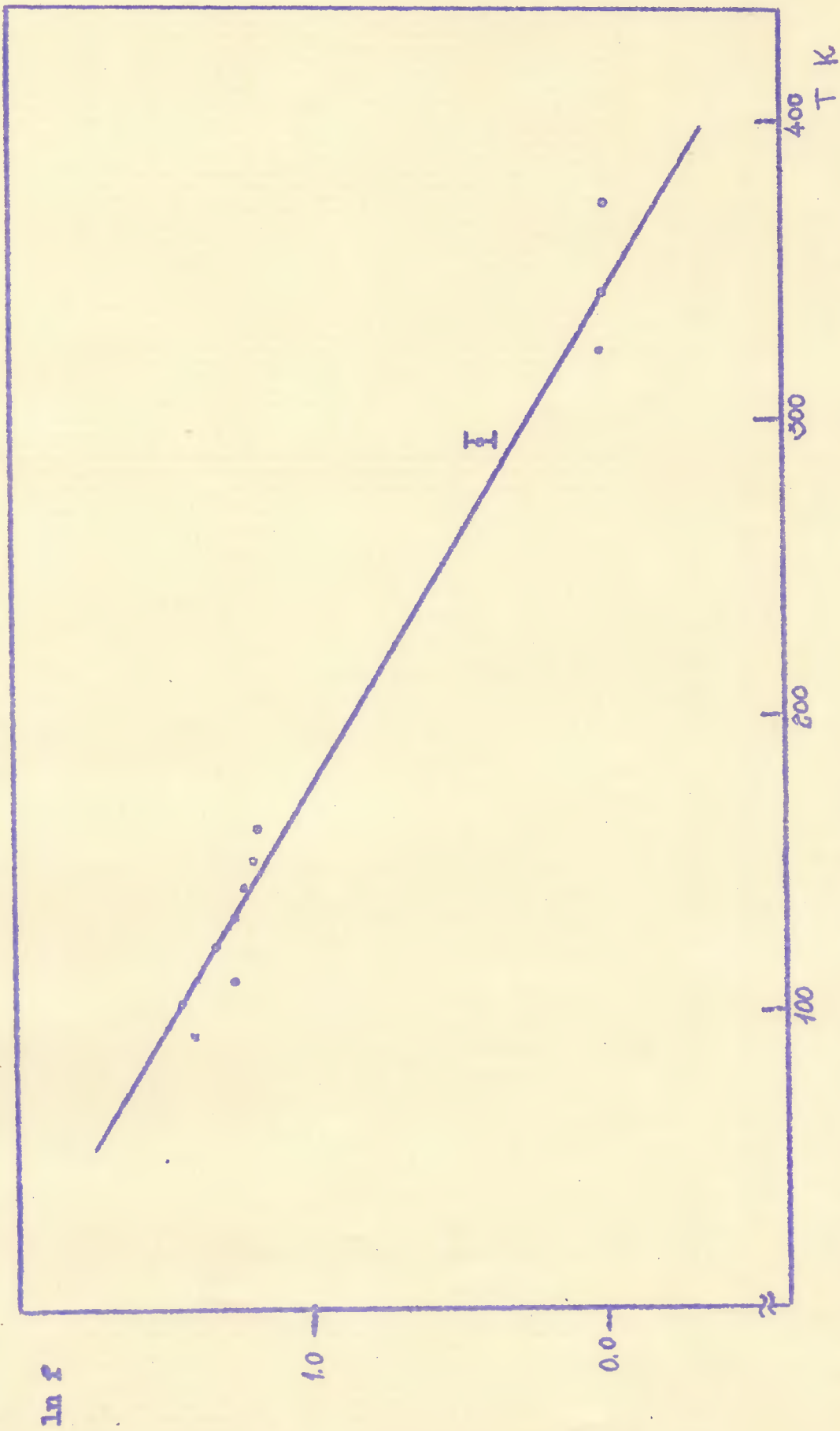


Fig. 4.2. $\ln f$ versus T para o composto de SnSe.

P.V.Gul'tyayev et al²¹⁾, obtiveram a temperatura de Debye medindo o calor específico dos compostos de SnS e SnSe a temperatura de 80 K. Sabendo-se o valor do calor específico a volume constante C_V , podemos calcular a temperatura de Debye, pois, C_V é proporcional ao inverso do cubo de θ_D .

Boltaks et al²⁰⁾, (coluna 2 da tabela 4.1) mediram f a fração sem recuo a temperatura de 80 K e calcularam então θ_D .

Nossa estimativa, (coluna 1 da tabela 4.1) foi feita, obtendo f a fração sem recuo, a partir de uma média no intervalo de temperatura considerado e fazendo uso da aproximação sugerida pela eq. (4.1).

Então, os resultados das duas primeiras colunas foram obtidos utilizando a técnica Mössbauer. Poderia se esperar, que os resultados fôsem iguais. Mas, esta diferença se deve provavelmente a maneira como foram estimadas as temperaturas de Debye mencionadas acima.

Não nos parece, no entanto, estranho que os resultados especificados nas duas primeiras colunas sejam diferentes do resultado da terceira coluna obtido medindo o calor específico. Isto se deve ao fato que, em medidas de θ_D a partir de C_V , estamos medindo a temperatura de Debye da rede, enquanto que, a partir da técnica Mössbauer medimos θ_D localizado no íon de $^{119}\text{Sn}^{2+}$.

Como já vimos, a fração sem recuo para os absorventes de SnS e SnSe depende da temperatura, e a partir disto, podemos explicar a observada variação da largura de absorção resso-

nante como função da temperatura. Os dados experimentais (tabelas 3.1 e 3.2) nos mostram que a largura de linha Γ , diminui a medida que aumenta a temperatura. Sabe-se que a largura de uma linha de absorção depende da espessura efetiva do absorvente²²⁾. Esta espessura efetiva é dada por

$$T_A = f_A n_A t_A \sigma_0$$

onde f_A é a fração sem recuo do absorvente, n_A e t_A são respectivamente o número de núcleos absorventes e a espessura do absorvente, e σ_0 é a secção de choque ressonante.

Como as larguras de ressonância são funções de T_A , era de se esperar que um aumento de f_A com decréscimo da temperatura resultaria também num aumento de T_A .

De acôrdo com Margulies e Ehrman²²⁾, esta é uma explicação qualitativa da observada dependência da largura de linha em função da temperatura determinada para SnS e SnSe.

IV.2 Deslocamento Isomérico

Utilizando o método dos mínimos quadrados ajustamos os dados experimentais do deslocamento de energia em função da temperatura (ver figs. 4.3 e 4.4). Poderíamos então pensar, que o deslocamento isomérico varia com a temperatura como mostram as curvas (b) das figs. 4.3 e 4.4.

Mas, de acôrdo com Taylor e Craig⁶⁾, o deslocamento ΔE

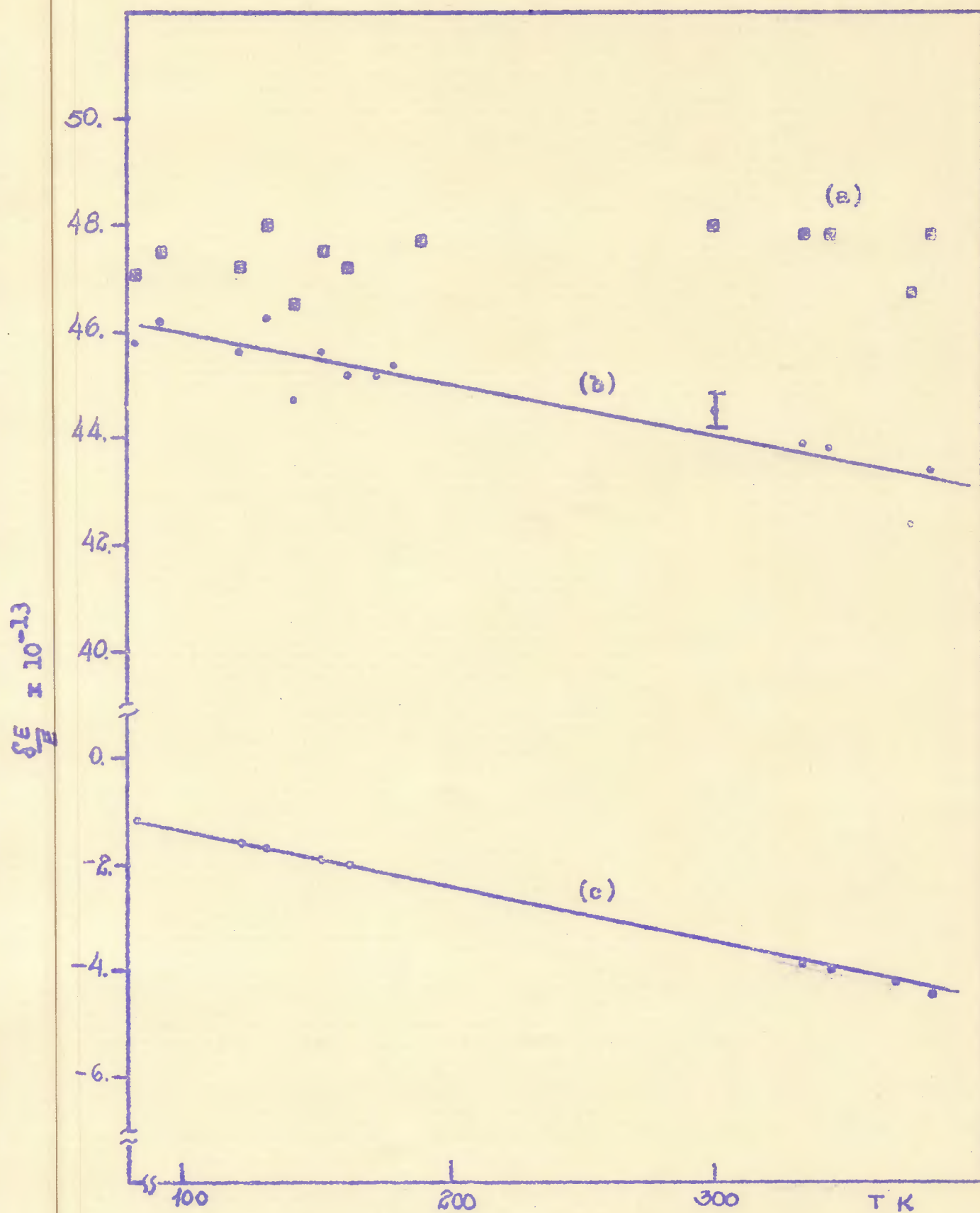


Fig. 4.3 (a) deslocamento isomérico corrigido; (b) deslocamento isomérico medido; (c) deslocamento Doppler de segunda ordem em função da temperatura para o composto de SnS

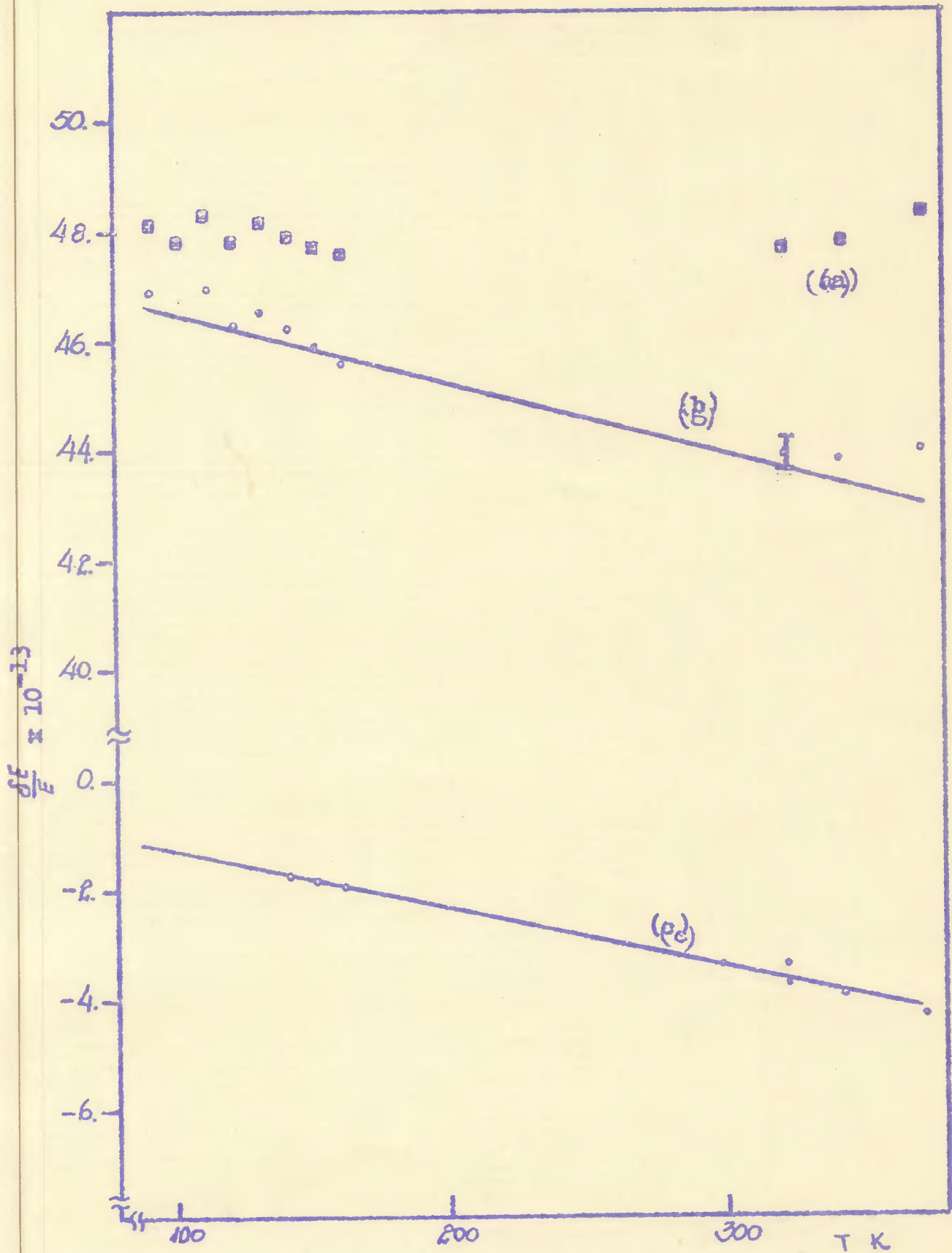


Fig. 4.4 (a) deslocamento isomérico corrigido; (b) deslocamento isomérico medido; (c) deslocamento Doppler de segunda ordem em função da temperatura para composto de SnSe.

tal em energia é igual a soma do deslocamento de segunda ordem que é dependente da temperatura e do deslocamento isomérico que é constante, isto é,

$$\frac{\delta E}{E} = \left(\frac{\delta E}{E} \right)_{\substack{\text{Desloc.} \\ \text{Doppler} \\ \text{2ª ordem}}} + \left(\frac{\delta E}{E} \right)_{\text{Desloc. Isomérico}}$$

Nosso próximo objetivo é o de verificar se realmente isto acontece no caso dos compostos de estanho estudados. Para tal, calculamos a curva teórica dos deslocamentos de segunda ordem em função da temperatura e a comparamos com os valores medidos.

De acordo com a eq. (2.15)

$$\left(\frac{\delta E}{E} \right)_{\substack{\text{Desloc.} \\ \text{Doppler} \\ \text{2ª ordem}}} = - \frac{9k W_D}{16 H c^2} \left[1 + \frac{8T^4}{\theta_D^4} \int_0^{\mu_D} \frac{\mu^3 d\mu}{e^\mu - 1} \right]$$

onde $\mu = \frac{h\nu}{kT}$ • $\mu_D = \frac{\theta_D}{T}$

A integral $\int_0^{\mu_D} \frac{\mu^3 d\mu}{e^\mu - 1}$ foi calculada numericamente utilizando o método de Simpson e o computador IBM 1130 da UFRGS. Para θ_D usamos a estimativa por nós feita e apresentada anteriormente.

Os resultados teóricos e experimentais estão apresentados nas figs. 4.3 e 4.4.

Examinando estas figuras vemos que a curva teórica do

deslocamento Doppler de segunda ordem (curva C) tem mesma inclinação que a curva dos valores experimentais (curva B) que foi ajustado por uma reta.

Podemos então concluir que a variação de $\frac{\delta E}{E}$ com a temperatura é devida somente ao deslocamento Doppler de segunda ordem, e que, o deslocamento isomérico permanece constante. Então, se a quantidade medida $\frac{\delta E}{E}$ for igual a soma de um termo dependente da temperatura (deslocamento Doppler de segunda ordem) e de um termo independente da temperatura (deslocamento isomérico) podemos separar estes dois termos. No nosso caso conhecemos: $\frac{\delta E}{E}$ que são os valores medidos, e o deslocamento Doppler de segunda ordem que foi calculado teoricamente. Portanto, podemos obter o valor corrigido do deslocamento isomérico (curva a).

Então, se o deslocamento isomérico não for função da temperatura, a densidade eletrônica no núcleo também será constante.

Podemos agora, utilizando o valor corrigido de δE calcular a fração de elétrons P . Como já vimos, de acordo com Lees e Flinn²⁾

$$\delta E = 2.86 - 2.58 n_p - 0.018 n_p^2$$

Temos que o deslocamento isomérico corrigido é igual a

$$\delta E = (1.44 \pm 0.01) \text{ mm/s} \quad \text{para SnS}$$

$$\delta E = (1.42 \pm 0.01) \text{ mm/s} \quad \text{para SnSe.}$$

Logo

$$n_p = 0,56 \pm 0,02 \quad \text{para SnS}$$

$$n_p = 0,55 \pm 0,02 \quad \text{para SnSe}$$

Vamos agora comparar nossos valores de n_p a fração de elétrons p com os obtidos por Lees e Flinn²⁾. Reportando-nos a fig. 2.1 do Cap. II, vemos que Lees e Flinn obtiveram $n_p = 0,60$ para o composto de SnS. Nós, no entanto, obtivemos $n_p = 0,56 \pm 0,02$ mas é interessante mencionar que nós usamos o valor corrigido do deslocamento isomérico σ^0 para o cálculo de n_p , enquanto que Lees e Flinn usaram o valor medido experimentalmente.

IV.3. Desdobramento Quadripolar

A estrutura do sulfeto e do seleneto pode ser descrita como sendo a estrutura do NaCl distorcida. Estes compostos cristalizam-se no sistema ortorômbico. As dimensões da célula unitária são²³⁾

SnS	$a_0 = 4,33\text{Å}$	SnSe	$a_0 = 4,46\text{Å}$
	$b_0 = 11,18\text{Å}$		$b_0 = 11,57\text{Å}$
	$c_0 = 3,98\text{Å}$		$c_0 = 4,19\text{Å}$

Vamos agora, calcular o potencial ortorômbico a que está sujeito o íon de Sn na estrutura de SnS (fig. 4.5). Fizemos

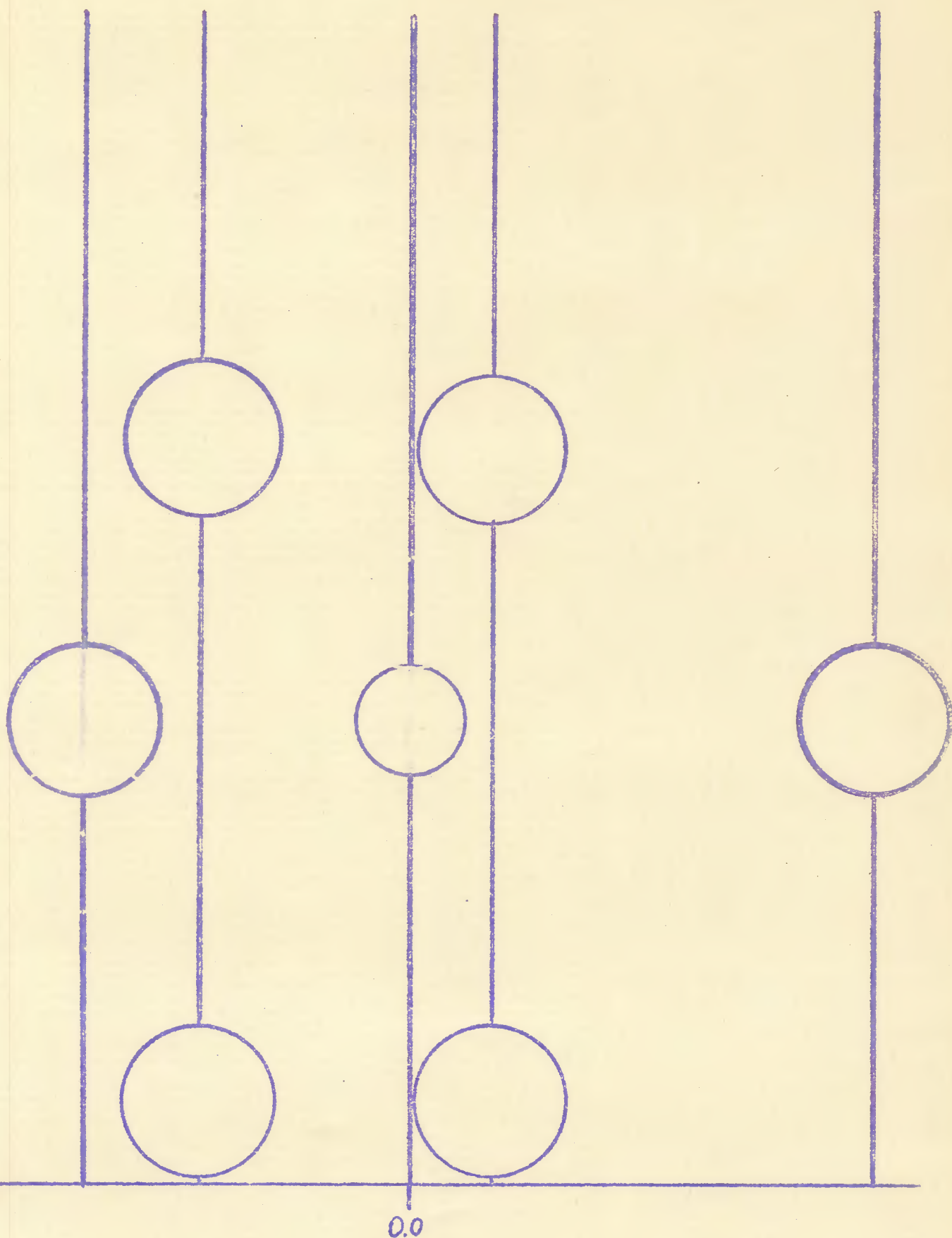


Fig. 4.5 Disposição dos seis íons S^{2-} mais próximo ao Sn^{2+} , num cristal de SnS . Os círculos maiores representam os íons S^{2-} e o pequeno o íon Sn^{2+} .

tal cálculo levando em conta somente os seis íons mais próximos de S. Em primeira aproximação podemos supor que o potencial V_{ort} tem a forma⁵⁾

$$V_{ort} = [A x^2 + B y^2 - (A+B) z^2] Z e \quad (4.3)$$

A partir das posições dos seis íons de S (ver tabela 4.2) em relação a origem tomada no íon de Sn (fig. 2.2) calculamos as constantes A e B do potencial V_{ort} .

íon de S	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)	a(Å)
1	1.57	-3.00	0	3.39
2	1.77	0.36	2	2.69
3	1.77	0.36	-2	2.69
4	-2.57	0.36	2	3.28
5	-2.57	0.36	-2	3.28
6	-0.40	2.59	0	2.62

Tabela 4.2 Coordenadas (X,Y,Z) e a distância a dos íons de S em relação ao íon de Sn que é a origem do sistema de coordenadas.

Nosso resultado foi

$$V_{\text{ort}} = \left[0,004 x^2 - 0,004 z^2 - 0,016 xy \right] Ze \quad (4.4)$$

Diagonalizando a matriz em x e y conseguimos colocar a eq.(4.4) na forma (4.3).

Obtida a expressão de V_{ort} podemos então, calcular os autovalores de energia

$$E_{\alpha} = \frac{\langle U_{\alpha} | V_{\text{ort}} | U_{\alpha} \rangle}{\langle U_{\alpha} | U_{\alpha} \rangle} \quad \alpha = x, y, z$$

sendo U_{α} as autofunções do operador L^2 com autovalor 2 dadas na eq. (2.32).

Para SnS

$$\begin{aligned} E_x &= 2,03 \times 10^{-23} A \text{ ev cm}^3 \\ E_y &= 2,03 \times 10^{-23} B \text{ ev cm}^3 \\ E_z &= -2,03 \times 10^{-23} (A+B) \text{ ev cm}^3 \end{aligned} \quad (4.5)$$

onde A e B obtidas a partir da estrutura do composto de SnS são iguais a

$$\begin{aligned} A &= 1,8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \\ B &= -1,4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

assim

$$\begin{aligned} E_x &= 8760 \text{ K} \\ E_z &= 2436 \text{ K} \\ E_y &= 0 \text{ K} \end{aligned}$$

Levando em conta as eqs. (2.22) e (2.33) vimos então que a população é praticamente independente da temperatura no intervalo considerado, isto é, de 80 a 400 K. Logo com estas energias de separação calculadas entre os níveis eletrônicos não poderíamos esperar que a variação do desdobramento quadripolar fôsse devida a variação da população relativa dos estados.

Elaboramos então, um programa onde variamos A e B para examinar a possibilidade de interpretação de nossos resultados experimentais, em termos, do efeito da população de níveis. Obtínhamos então, ΔE_g em função da temperatura, dadas as constantes A e B. De acordo com as relações 4.5 as energias dos níveis eletrônicos são proporcionais as constantes do potencial ortorômbico A e B, portanto, nossos parâmetros de entrada eram os próprios níveis de energia E_x , E_y , E_z .

Também assumimos que o potencial era da forma eq.(4.3) e que as funções de onda eram as definidas na eq. (2.32), isto é, funções de onda p.

Em geral, sabemos que¹⁴⁾

$$V_{ij}(T) = \frac{\sum_{\alpha} \langle U_{\alpha} | V_{ij} | U_{\alpha} \rangle e^{-E_{\alpha}/RT}}{\sum_{\alpha} \langle U_{\alpha} | U_{\alpha} \rangle} \quad (4.6)$$

onde E_{α} é a energia do estado U_{α} ($\alpha = x, y, z$).

Na tabela (4.3) apresentamos os valores de $\langle U_{\alpha} | V_{ij} | U_{\alpha} \rangle$ para as funções de onda p, isto é, para p_x , p_y , p_z .

orbitais	V_{xx}	V_{yy}	V_{zz}
p_x	$-\frac{4}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p}$	$\frac{2}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p}$	$\frac{2}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p}$
p_y	$\frac{2}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p}$	$-\frac{4}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p}$	$\frac{2}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p}$
p_z	$\frac{2}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p}$	$\frac{2}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p}$	$-\frac{4}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p}$

Tabela 4.3 Valores calculados dos elementos de matriz $\langle U_\alpha | V_{ij} | U_\alpha \rangle$ para funções de onda 5p.

Utilizando os valores de energia calculados, eq. (4.5) e a tabela 4.3 na eq. (4.6) obtivemos finalmente as expressões dos gradientes de campo elétrico V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} .

$$V_{xx}(T) = -\frac{2}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p} \frac{2e^{-E_z/RT} - e^{-E_y/RT} - e^{-E_z/RT}}{e^{-E_x/RT} + e^{-E_y/RT} + e^{-E_z/RT}} \quad (4.7)$$

$$V_{yy}(T) = -\frac{2}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p} \frac{2e^{-E_x/RT} - e^{-E_x/RT} - e^{-E_z/RT}}{e^{-E_x/RT} + e^{-E_y/RT} + e^{-E_z/RT}} \quad (4.8)$$

$$V_{zz}(T) = -\frac{2}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p} \frac{2 e^{-E_z/RT} - e^{-E_x/RT} - e^{-E_y/RT}}{e^{-E_x/RT} + e^{-E_y/RT} + e^{-E_z/RT}} \quad (4.9)$$

Para o parâmetro de assimetria η utilizando a eq. (2.24) temos:

$$\eta(T) = -\frac{2}{5} e \langle r^{-3} \rangle_{5p} \frac{3 e^{-E_x/RT} - 3 e^{-E_y/RT}}{2 e^{-E_z/RT} - e^{-E_x/RT} - e^{-E_y/RT}} \quad (4.10)$$

$$e \quad q(T) = \frac{V_{zz}(T)}{e} \quad (4.11)$$

Finalmente substituindo na eq. (2.22) temos

$$\Delta E_a(T) = \frac{1}{2} e^2 q(T) Q \left[1 + \frac{1}{3} \eta^2(T) \right]^{1/2} \quad (4.12)$$

Tínhamos além de A e B, também $\Delta E_a (T_0 = 300 \text{ K})$ como parâmetro de entrada no programa mencionado.

Dividimos então, a eq. (4.12) por $\Delta E_a (T_0 = 300 \text{ K})$ para evitar a necessidade de determinação de constantes que aparecem na equação mencionada. Ficamos então com:

$$\Delta E_a(T) = \Delta E_a(T_0) \frac{\left[1 + \frac{1}{3} \eta^2(T) \right]^{1/2} q(T)}{\left[1 + \frac{1}{3} \eta^2(T_0) \right]^{1/2} q(T_0)} \quad (4.13)$$

Procedendo deste modo conseguimos ajustar nossos resul

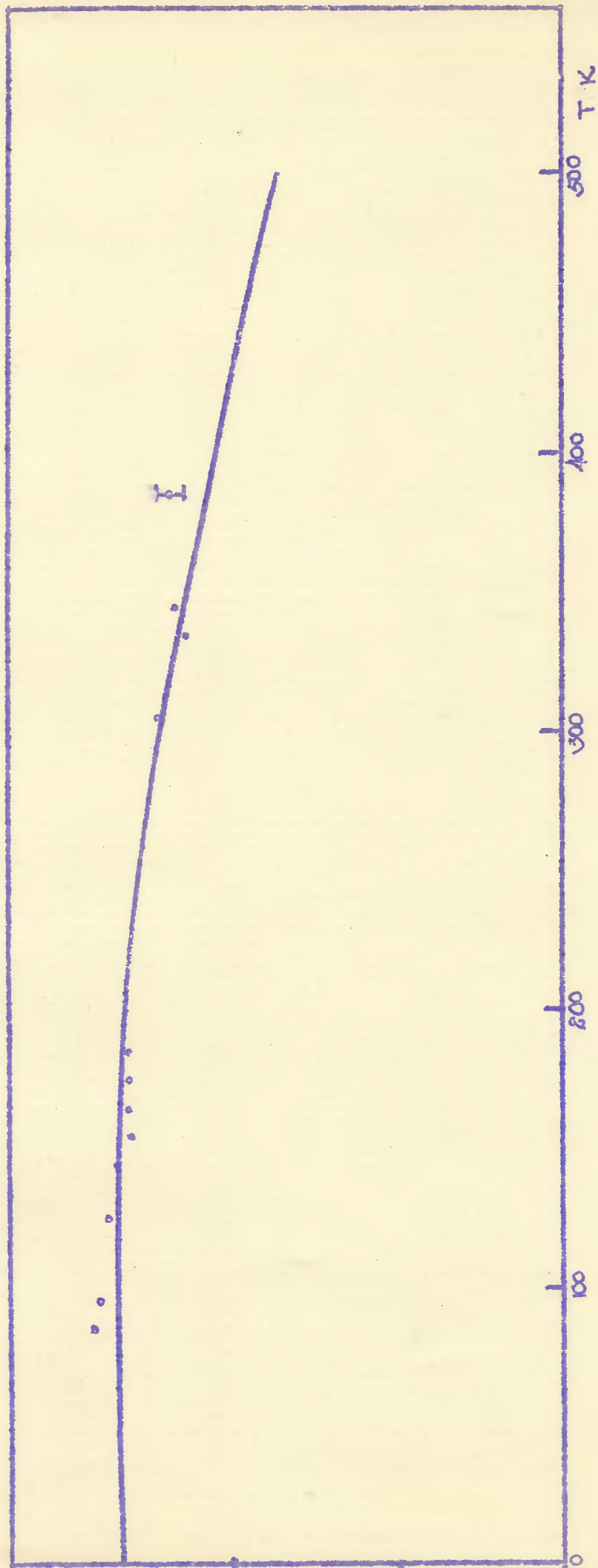
tados experimentais (ver figs. 4.6 e 4.7). Obtivemos assim a baixas temperaturas, isto é $T < 180$ K uma região de saturação para o acoplamento quadripolar de ambos os compostos medidos. A temperaturas acima de 180 K a variação de $\Delta \bar{E}_q$ com a temperatura é uma exponencial o que é de esperar examinando as fórmulas (4.12) e (4.13).

Os parâmetros de saída de nosso programa são os autovalores de energia E_x , E_y , E_z (tabela 4.4).

	E_z (K)	E_y (K)	E_x (K)	$A \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	$B \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
SnS	-1180	-131	1311	5,40	-0,54
SnSe	-1672	-852	2524	3,85	-1,30

Tabela 4.4 Valores teóricos dos autovalores de energia e das constantes do potencial ortorômbico para os compostos de SnS e SnSe.

É interessante comparar os valores dos níveis de energia e das constantes do potencial calculados teoricamente a partir de valores experimentais. Fizemos o cálculo teórico do potencial ortorômbico e conseqüentemente, dos níveis de energia eletrônicos, visando para o campo de SnS.



4.6 Resultados experimentais e ajuste teórico do desdobramento quadrupolar em função da temperatura para SnS.

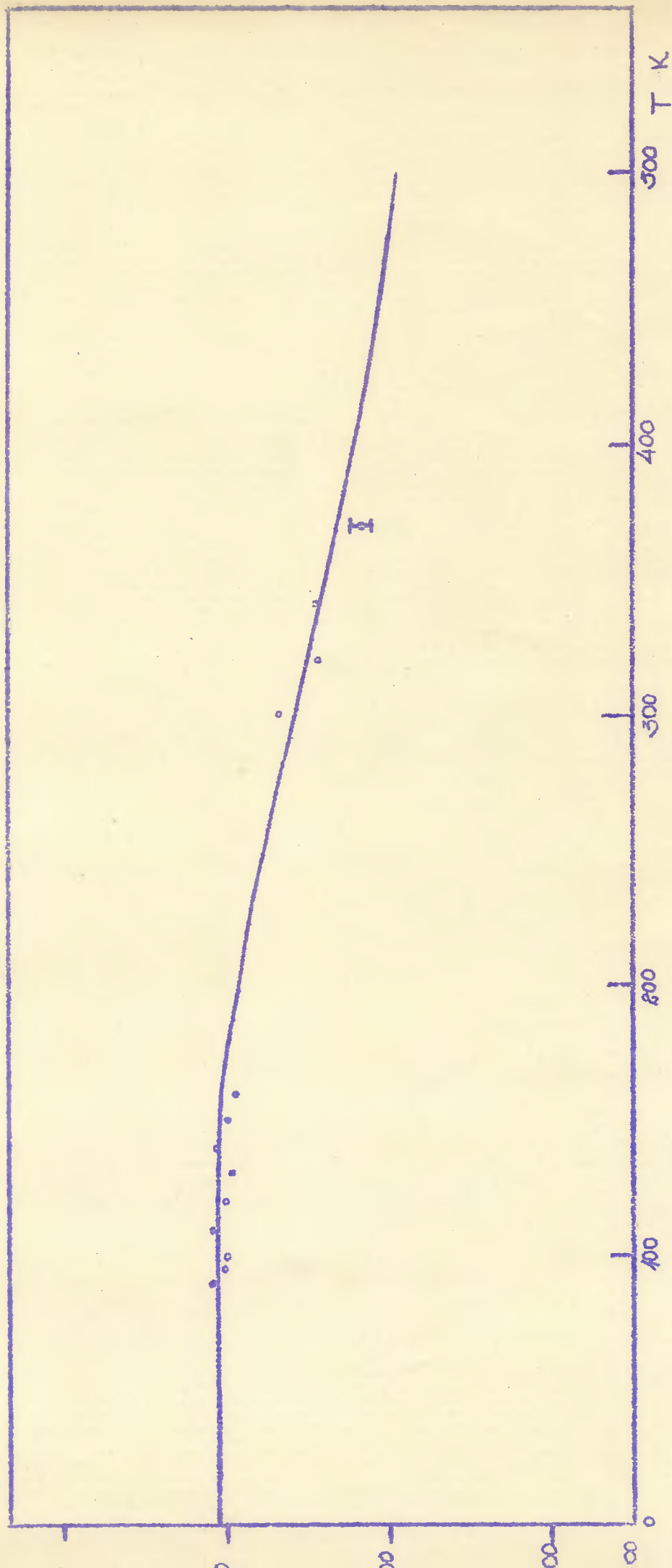


Fig. 4.7 Resultados experimentais e ajuste teórico do desdobramento quadrupolar em função da temperatura para SnSe

	E_Y (K)	E_Z (K)	E_X (K)	$A \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	$B \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
Teórico	0	2436	8760	1,8	-1,4
Experimental	1049	0	2622	5,40	-0,54

Tabela 4.5 Valores teóricos e experimentais dos níveis eletrônicos e das constantes do potencial ortorômbico para o cristal de SnS.

Examinando a tabela 4.5 vemos que, os valores teóricos e experimentais de A e B as constantes do potencial ortorômbico tem grandezas diferentes mas concordam no sinal. Poderíamos esperar tal diferença porque os valores teóricos de A e B foram calculados considerando apenas os íons vizinhos mais próximos de Sn^{2+} .

Quanto a sequência dos níveis de energia nós não podemos determiná-la experimentalmente porque, fizemos uso em nossos cálculos de funções de onda p pura, e também, porque os absorventes estavam em forma de pó.

A partir do exposto até agora, vemos que se levarmos em conta funções de onda p somente, não podemos ajustar os resultados experimentais. Teremos então, que usar o modelo de hibridização o qual foi sugerido inicialmente.

Podemos também, calcular a fração de elétrons p a partir do valor de saturação do desdobramento quadrupolar.

Vamos assumir que a orbital p está completamente preenchida e vamos calcular o valor de ΔE_Q saturado supondo um elétron p na orbital p_z , negligenciando o fator de anti-blindagem $(1-R)$, e efeitos do campo cristalino.

Então

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q Q = \frac{1}{2} e V_{zz} Q \quad (4.14)$$

pois $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} = 0$ (ver tabela 4.3).

O gradiente de campo elétrico na direção z é $V_{zz} = -\frac{4}{3} e \langle r^{-3} \rangle_{5p} = 2,25 \times 10^{16}$ esu/cm³ onde $\langle r^{-3} \rangle_{5p} = 6,75 (\mu.a.)^{-3}$ e o momento de quadripolo $Q = 0,07 \text{ barn}^{19}$.

logo

$$\Delta E_Q = 2,957 \text{ meV/s} \quad (4.15)$$

o que concorda com Ruby et al²⁵⁾.

Supondo agora que temos um elétron nas orbitais p_x ou p_y teremos

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e Q V_{zz} \left[1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right]^{1/2} \quad (4.16)$$

onde

$$\eta = 3 \text{ (tabela 4.3)}$$

obtivemos

$$\Delta E_q = 2,957 \text{ mm/seg para } p_x \text{ e } p_y \quad (4.17)$$

Pode-se obter n_p a fração de elétrons p comparando o valor de saturação do desdobramento quadripolar calculado, com o valor experimental.

Temos que, os valores de saturação experimentais de ΔE_q são:

$$\Delta E_q = (0,938 \pm 0,009) \text{ mm/seg para SnS} \quad (4.18)$$

$$\Delta E_q = (0,803 \pm 0,009) \text{ mm/seg para SnSe}$$

Antes porém, uma observação interessante a se fazer, é a de que, no cálculo do potencial ortorômbico a partir das posições dos seis íons vizinhos obtivemos um termo em xy (eq. 4.4) o qual foi convenientemente eliminado diagonalizando a matriz em x e y .

Mas este termo em xy poderia muito bem misturar as funções de onda p_x e p_y . De acordo com Lees e Flim²⁾, o valor de saturação de ΔE_q para mistura de orbitais p_x e p_y deve ser igual a metade do valor de saturação para orbital p_z .

Logo, a fração de elétrons p calculada a partir do valor de saturação do desdobramento quadripolar é igual a

$$n_p = 2 \frac{\Delta E_q \text{ (exp)}}{\Delta E_q \text{ (teórico)}}$$

Usando os resultados dados na (4.17) e (4.18) teremos:

$$n_p = 0,62 \pm 0,02 \text{ para SnS}$$

$$n_p = 0,54 \pm 0,02 \text{ para SnSe}$$

Deve-se levar em conta que os valores de ΔE_Q não incluem (I-R), o qual pode ser considerado como sendo aproximadamente igual a $vm_c^{26)}$

Na tabela 4.6 apresentamos os valores da fração de elétrons n_p , calculados a partir do desdobramento quadripolar saturado e do deslocamento isomérico corrigido.

	$n_p(\delta^2 E)$	$n_p(\Delta E_Q)$
SnS	$0,56 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,02$
SnSe	$0,55 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,02$

Tabela 4.6 Valores de n_p obtidos a partir de $\delta^2 E$ e de ΔE_Q .

V

Conclusões

Vamos agora, concentrar nossa atenção nos resultados obtidos do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrípolar.

Mostramos na seção IV.2, que a densidade eletrônica no núcleo permanece constante (dentro do erro experimental) no intervalo de temperatura estudado. Usando o modelo de hibridização e os cálculos de Lees e Flinn²⁾ podemos concluir que, a fração de elétrons 5p que participam na ligação é a mesma para os compostos de SnS e SnSe. De acordo com o esquema de hibridização interna, nós esperaríamos que, o desdobramento quadrípolar fosse o mesmo para ambos os compostos. Entretanto, os valores de saturação do desdobramento quadrípolar determinados na seção IV.3 são diferentes para os compostos de SnS e SnSe. Na tabela 4.6 apresentamos uma comparação entre a fração de elétrons p, n_p , determinadas a partir do deslocamento isomérico corrigido, e obtidas dos valores do desdobramento quadrípolar saturado. Vemos então, que n_p para SnSe são os mesmos, enquanto que, para SnS não o são.

Tal comparação, no entanto, não é inteiramente correta pois nós negligenciamos o fator de anti-blindagem (1-R) e o gradiente de campo elétrico associado com a rede. Espera-se, que este último tenha um valor muito pequeno, levando-se em conta os valores de A e B obtidos da análise da dependência do a-

coplamento quadripolar com a temperatura.

É interessante, de se observar, que a diferença entre os valores de n_p obtidos a partir de ΔE_{cl} saturado para SnS e SnSe não foi predita pelos resultados do deslocamento isomérico. Se nós levarmos em conta, somente o modelo de hibridização interna, então, somos forçados a concluir que tal diferença está associada ou com o gradiente de campo elétrico devido a r \hat{e} de ou com a participação de elétrons da camada 5d na hibridização. Considerando, que as estruturas de SnS e SnSe são isomorfas, com constantes de r \hat{e} de similares, parece-nos pouco provável que o gradiente de campo elétrico devido a r \hat{e} de seja muito diferente para ambos os sistemas. Da mesma maneira, poderíamos argumentar que, se elétrons de camada d influenciam na ligação, então, eles devem participar da mesma maneira nos dois compostos.

Levando em conta, o que foi exposto acima, parece-nos mais correta uma explicação envolvendo considerações de efeitos de covalência. O modelo de hibridização interna é aproximadamente, uma imagem iônica de ligações. Este modelo não considera efeitos de superposição com orbitais dos ligantes. Nos compostos de Iodo²⁷⁾ para os quais se espera a existência da hibridização mostrou-se que, os efeitos de superposição são importantes.

Então, considerando os efeitos de superposição, a função de onda do íon de Sn²⁺ seria uma combinação linear das funções de onda 5s e 5p do Sn²⁺ e das funções de onda dos li-

gantes vizinhos. As diferentes misturas das funções de onda dos ligantes para SnS e SnSe afetariam o desdobramento quadripolar medido. Ao mesmo tempo, a quantidade de caráter 5s da função de onda seria relativamente constante em ambos os casos.

Estas conjeturas, no entanto, não podem ser justificadas pela pesquisa experimental feita até agora. Estamos entretanto, sugerindo que um estudo mais aprofundado dos compostos de Sn^{2+} nos dariam esclarecimentos acêrca dêstes pontos apresentados. Em particular, determinações precisas do desdobramento quadripolar saturado, como também, do comportamento de ΔE_2 num intervalo maior de temperatura, poderiam nos dar informações sôbre a forma da função de onda eletrônica.

Referências Bibliográficas

1. Hans Franenfelder, The Mössbauer Effect (W.A.Benjamin, INC., New York, 1962).
2. Joseph K. Lees and Paul A.Flinn, The Journal of Chemical Phys. 48 (1968) 882.
3. G.K.Wertheim, Mössbauer Effect Principles and Applications (Academic Press, New York, 1964) Cap.
4. J.Danon, Lectures on the Mössbauer Effect (Gordon and Breach, Science Publishers, New York, 1968), Cap. 2.
5. C.Kittel, Introduction to Solid State Physics (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967), Cap. 6.
6. A.A.Maradudin, P.A.Flinn and S.Ruby, Phys.Rev., 126 (1962) 9.
7. J.T.Dehn, Phys. Letters, 29A (1969) 132.
8. E.V.Pound and G.A.Rebka Jr., Phys.Rev.Letters 4 (1960) 274.
9. B.D.Josephson, Phys.Rev. Letters 4 (1960) 341.
10. R.M.Housley and F.Hess, Phys.Rev. 146 (1966) 517.
11. J.T.Dehn, Phys.Letters, 32A (1970) 239.
12. M.G.Clark and A.J.Stone, Physics Letters 30A (1969) 144.
13. R.Dean Taylor and Paul P. Craig, Phys.Rev. 175 (1968) 782.
14. U.Ganiel and S.Strikman, Phys.Rev. 177 (1969) 503.
15. B.N.Figgis, Introduction to Ligand Field (Interscience Publishers, Inc., New York, 1966), Cap. 2.
16. E.A.G.Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants (Academic Press, New York, 1969), Cap. 5.
17. Adquirida da New England Corp, USA.

18. Werner A.Mundt - Trabalho apresentado à Faculdade de Filosofia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (1970).
19. A.H.Munir, K.J.Ando and H.M.Coogan, Mössbauer Effect Data Index, 1958 - 1965 (Interscience Publishers, Inc. New York, 1966)
20. B.I.Boltaks, S.I.Boudarevskii, P.P.Seregin, and V.T.Shipatov, Sov.Phys. - Solid State, 11 (1970) 1483.
21. P.V.Gul'tyaev and A.V.Petrov, Sov.Phys. - Solid State, 1 (1959) 330.
22. S.Margulies and J.R.Ehrman, Nucl. Methods 12 (1961) 131.
23. Ralph Wyckoff, Crystal Structures (Interscience Publishers, Inc., 1963), Cap. 2.
24. Joseph B.Mann, Atomic Structure Calculations. II Hartree Fock Wave functions and Radial Expectation Values: Hydrogen to Lawrencium (Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1968).
25. S.L.Ruby and G.M.Kalvins, The Phys.Rev. 159 (1967) 239.
26. V.I.Goldanskii and R.H.Herber, Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy (Academic Press, New York, 1968).
27. M.I.da Costa Jr., P. da R. Andrade and P.J.Viccaro (a ser publicado).