

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS MÖSSBAUER
NÃO-RESOLVIDOS EM COMPOSTOS DE I^{129} *

Moacir Indio da Costa Jr.

Dissertação de trabalho, realizado sob a orientação do Dr. Pedro da Rocha Andrade, submetido ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

(*) Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes Instituições:
Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico, Conselho Nacional de Pesquisas, Agência Internacional de Energia Atômica, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Conselho de Pesquisas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

AGRADECIMENTOS

A Pedro da Rocha Andrade, pela sua orientação na realização do presente trabalho e pelos ensinamentos e estímulo recebidos, o meu agradecimento especial.

A James Viccaro pelo auxílio recebido no tratamento dos dados experimentais.

A John D. Rogers pela minha iniciação ao trabalho de pesquisa em efeito Mössbauer e pelos programas de ajuste por mínimos quadrados utilizados no trabalho.

A Tullio Sonnino, pela sugestão do trabalho experimental em compostos de 129 .

A Celso S. Müller pelo programa de ajuste com o display em linha e pela montagem do equipamento.

A Maria Elizabeth Fiori, pelo trabalho de datilografia e a Arturo Friedrich pela confecção das figuras.

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

Porto Alegre, dezembro de 1971.

Moacir Indio da Costa Jr.

RESUMO

Os espectros de absorção por Efeito Mössbauer do I^{129} nos tri-iodetos de terras raras, LaI_3 , GdI_3 e ErI_3 mostram evidência de um desdobramento quadripolar não-resolvido. Propõe-se que o gradiente de campo elétrico (EFG) responsável pela interação pode ser associado com um buraco p (h_p) parcialmente cheio na configuração eletrônica $5s^2 5p^6$ do I^- . Os parâmetros do acoplamento quadripolar e os deslocamentos isoméricos são determinados por um ajuste de mínimos quadrados dos dados usando-se como estimativa inicial os dados obtidos por NQR do Cl^{35} nos tricloretos de terras raras equivalentes. Temos, para o LaI_3 , GdI_3 e ErI_3 , respectivamente: $e^2qQ = -80 \pm 8$ MHz, -115 ± 8 MHz, -144 ± 8 MHz; $\eta = 0.20, 0.50, 0.44$; $h_p = 0.18, 0.20, 0.21$; e $\delta = -0.285 \pm 0.033$ mm/s, -0.273 ± 0.033 mm/s, -0.249 ± 0.033 mm/s. O grau de ligação covalente nestes compostos é discutido em termos do modelo de superposição orbital.

ABSTRACT

The I^{129} Mössbauer effect absorption spectra of the rare earth tri-iodides, LaI_3 , GdI_3 and ErI_3 show evidence of unresolved quadrupole splitting. We propose that the electric field gradient (EFG) responsible for the interaction can be associated with a partially filled p hole (h_p) in the $5s^2 5p^6$ electronic configuration of I^- . The quadrupole coupling parameters and isomer shifts are determined from a least squares fitting of the data using as initial estimates, the Cl^{35} NQR data for equivalent rare earth tri-chlorides. For LaI_3 , GdI_3 and ErI_3 we have $e^2qQ = -80 \pm 8$ MHz, -115 ± 8 MHz, -144 ± 8 MHz; $\eta = 0.20, 0.50, 0.44$; $h_p = 0.18, 0.20, 0.21$; and $\delta = -0.285 \pm 0.033$ mm/sec, -0.273 ± 0.033 mm/sec, -0.249 ± 0.033 mm/sec, respectively. The degree of covalent bonding in these compounds

ÍNDICE

I. Introdução Geral	1
II. Ressonância quadripolar nuclear	3
II.1. Introdução	3
II.2. Resumo da teoria	5
II.3. NQR do Cl^{35} em compostos do tipo ACl_3	13
II.4. Estimativa do EPG nos trihalogenetos de terras raras	14
Referências	21
III. Espectros Mössbauer de compostos de I^{129}	22
III.1. Introdução	22
III.2. Considerações experimentais	25
a. Considerações de caráter geral	25
b. Propriedades do I^{129} como nuclídeo Mössbauer	28
III.3. Resultados experimentais	30
III.4. Análise dos dados	38
III.5. O efeito do desdobramento quadripolar não-resolvido na posição do pico observada na Espectroscopia Mössbauer	40
III.6. Estimativa do acoplamento quadripolar nos triiodetos de terras raras	44
Referências	51
IV. Gradiente de Campo Elétrico e Ligação Covalente	52
IV.1. Introdução	52
IV.2. Gradiente de campo elétrico e ligação covalente	53
IV.3. Integrais de "overlap" e o problema da não-ortogonalidade	59
Referências	61

V. Gradientes de campo elétrico nos triodetos de terras raras:

interpretação e conclusão	62
V.1. Introdução	62
V.2. Discussão dos resultados em termos das teorias dos capítulos anteriores	62
V.3. Conclusão	65
Referências	67

I - INTRODUÇÃO GERAL

A técnica do efeito Mössbauer tem sido aplicada intensivamente no estudo de interações quadripolares em sólidos pois ela permite a observação direta dos desdobramentos quadripolares dos níveis nucleares através das linhas resultantes de transições entre esses níveis. Estas linhas constituem os chamados espectros Mössbauer de velocidade.

Embora sendo uma técnica menos precisa do que aquela da ressonância quadripolar nuclear, ela apresenta a vantagem de dar o sinal bem como a magnitude do acoplamento quadripolar nos casos em que a resolução, em velocidade, das linhas espectrais é suficientemente boa. No caso em que esta resolução é pobre, é necessário o uso da outra técnica para obter-se informação sobre o acoplamento.

Neste trabalho, apresentamos o caso de espectros Mössbauer não-resolvidos de alguns compostos de I^{129} (triodetos de terras raras) onde procuramos evidenciar a presença de um desdobramento quadripolar não-resolvido através de um correlacionamento com resultados experimentais, obtidos por ressonância quadripolar nuclear, para os compostos similares de Cl^{35} , os tricloreto de terras raras.

O Capítulo II apresenta um breve resumo da teoria das interações quadripolares em sólidos, alguns resultados obtidos por NQR do Cl^{35} nos tricloreto de terras raras e uma estimativa do gradiente de campo elétrico (EFG) nos trihalogenetos de terras raras.

No Capítulo III apresentamos algumas considerações experimentais sobre a técnica do efeito Mössbauer (também chamada de espectroscopia Mössbauer), os resultados experimentais e a análise dos dados obtidos para os triiodetos. Discutimos ainda os efeitos de um desdobramento quadripolar não-resolvido na determinação dos desloca-

mentos isoméricos, finalizando com uma estimativa dos parâmetros do acoplamento quadripolar para os triodetos.

Uma breve descrição do relacionamento entre o ZFG e os efeitos de covalência é feita no Capítulo IV.

Finalmente, no Capítulo V, os gradientes de campo elétrico, obtidos dos parâmetros estimados para o acoplamento quadripolar nos triodetos, são discutidos em termos das teorias e aproximações feitas nos Capítulos anteriores, e a conclusão do trabalho é apresentada.

As fórmulas, as tabelas e as figuras são numeradas para cada Capítulo e as referências bibliográficas são apresentadas após cada um dos Capítulos.

II - RESSONÂNCIA QUADRIPOLAR NUCLEAR

II.1. Introdução

A teoria das interações de quadrípolo elétrico nuclear, também chamadas de interações quadripolares, em sólidos foi tratada pela primeira vez por Pound¹, em 1950, sendo que no mesmo ano, Dehmelt e Krüger² realizaram com sucesso a primeira experiência de ressonância quadripolar pura em sólidos utilizando o Cl^{35} no transdiclóretileno. Desde então surgiu um enorme interesse no estudo de tais interações em sólidos tendo sido obtido um número bastante elevado de resultados utilizando-se técnicas de ressonância chamadas de Espectroscopia de Radiofrequência e Espectroscopia de Microondas.

Há publicações muito completas sobre o assunto, salientando-se o livro de Das e Hahn³, que apresenta a teoria fenomenológica, os arranjos experimentais e discussões de resultados obtidos por experiência de ressonância quadripolar nuclear, bem como o livro de Lucken⁴ sobre constantes de acoplamento quadripolar, que são os parâmetros de maior interesse relacionados com a interação quadripolar nuclear pura.

A ressonância quadripolar nuclear abreviada para NQR (Nuclear Quadrupole Resonance) é um dos quatro principais métodos utilizados para a determinação das constantes de acoplamento quadripolar em sólidos; as outras são respectivamente: ressonância magnética nuclear (NMR), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e espectroscopia Mössbauer. Os dois primeiros métodos, NQR e NMR, estão intimamente relacionados sendo ambos complementares um ao outro⁵; a EPR⁶ aplica-se a compostos paramagnéticos enquanto que a espectroscopia Mössbauer está confinada àquêles núcleos que exibem e-

feito Mössbauer^{7,8} (recoilless-gamma absorption resonance).

Nas seções subsequentes deste capítulo procuramos dar um breve resumo da teoria das interações quadripolares em sólidos acrescido de alguns resultados de NQR para os triiodetos de terras raras (compostos êsses similares aos triiodetos de terras raras, objeto da presente dissertação) bem como algumas considerações sobre a possível origem do gradiente de campo elétrico nesta série de halogenetos, finalizando com algumas estimativas para o acoplamento quadripolar nos triiodetos.

II.2. Resumo da teoria

A evidência experimental nos mostra que um núcleo atômico possui tamanho finito, tendo um raio da ordem de $\sim 10^{-12}$ cm, se considerarmos o núcleo como uma estrutura esférica.

Na realidade, a maioria dos núcleos atômicos conhecidos têm uma forma não esférica tal como a de um elipsóide de revolução aproximadamente. Há portanto um desvio da matéria nuclear em relação à simetria esférica o que implica que a carga nuclear sofre este desvio. O afastamento da carga elétrica de um núcleo em relação à simetria esférica é expresso por uma quantidade chamada de momento de quadrupolo nuclear, Q . Este momento nuclear, interagindo com uma distribuição de cargas não-esférica (elétrons atômicos, átomos e/ou moléculas vizinhas ao núcleo, por exemplo), exterior ao núcleo, produz uma variação da energia eletrostática do sistema com a orientação nuclear. O operador Hamiltoniano que descreve esta interação tem a seguinte expressão⁹:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum Q_{ij} V_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3 \text{ ou } x, y, z)$$

onde Q_{ij} representa uma componente do tensor momento de quadrupolo nuclear, Q e V_{ij} , uma componente do tensor gradiente de campo, V , no núcleo, devido à distribuição de cargas externas.

As componentes Q_{ij} e V_{ij} têm a seguinte expressão

$$Q_{ij} = e \sum_{k=1}^Z (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)$$

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$$

(2.2)

onde a soma em k se refere ao número de prótons do núcleo e V é o potencial eletrostático da distribuição externa de cargas. O Hamiltoniano \mathcal{H}_{QQ} é o produto interno de dois tensores de segunda ordem e este produto depende, naturalmente, da orientação mútua dos dois sistemas de eixos em relação aos quais se referem os dois tensores. Para Q , o sistema natural é aquele no qual um eixo coincide com o eixo do spin nuclear \vec{I} . A simetria do núcleo permite então que Q possa ser expresso em termos de um único parâmetro, Q , o momento de quadrupolo nuclear, definido como:

$$eQ = \langle II\alpha | e \sum_{k=1}^Z (3z_k^2 - r_k^2) | II\alpha \rangle \quad (2.3)$$

onde $|II\alpha\rangle$ representa o estado nuclear para o qual $m=I$. Aqui, os estados nucleares são caracterizados pelos autovetores $|Im\alpha\rangle$ do operador \vec{I}^2 , na representação-padrão $\{\vec{I}^2, I_z\}$ sendo que α representa um conjunto de números quânticos associados a variáveis que comutam com \vec{I}^2 e I_z , por hipótese formando um conjunto completo e ortonormal no sentido de que:

$$\langle Im\alpha | I'm'\alpha' \rangle = \delta_{II'} \delta_{mm'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.4)$$

O tensor momento de quadrupolo nuclear tem as seguintes propriedades:

- ele é simétrico, i.e., $Q_{ij} = Q_{ji}$;
- tem traço nulo, i.e., a soma dos elementos diagonais é zero: $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$.

Destas duas propriedades deriva-se a expressão que relaciona Q_{ij} com as componentes do vetor spin nuclear \vec{I} :¹⁰

$$Q_{ij} = \frac{eQ}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} \vec{I}^2 \right] \quad (2.5)$$

Do mesmo modo, ∇ é um tensor simétrico, $V_{ij} = V_{ji}$, podendo ser definido em um sistema de eixos, no qual todos os elementos não diagonais são nulos, chamado de sistema de eixos principais do tensor gradiente de campo. Neste sistema, portanto temos que somente $V_{zz} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, $V_{yy} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$ e $V_{xx} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ são diferentes de zero. Ainda mais, neste sistema, o traço do tensor gradiente de campo é nulo, i.e., $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ que nada mais é do que a equação de Laplace, $\nabla^2 V = 0$, expressando o fato de que a distribuição de carga que origina o potencial eletrostático é exterior ao núcleo. Da equação de Laplace vemos que apenas duas componentes de ∇ são independentes o que nos leva a exprimir este tensor em termos de duas quantidades:

$$\begin{aligned} \text{eq} &\equiv V_{zz} \\ \eta &= \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde η é chamado de parâmetro de assimetria, pois ele dá o desvio do gradiente de campo elétrico (abreviado para EPG pois agora temos um vetor) em relação à simetria cilíndrica ou axial. Se definirmos V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} tal que tenhamos

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (2.7)$$

então os valores de η estarão compreendidos entre 0 e 1.

Levando tudo isto em consideração e exprimindo-se Q_{ij} em termos dos operadores-escadinha de momentum angular de spin,

$I_{\pm} = I_x \pm iI_y$, obtemos a seguinte expressão para o operador hamiltoniano que descreve a interação do momento de quadrupolo nuclear com gradientes de campo não-axiais:

$$\mathcal{H}_{QQ} = \frac{A}{-4\pi\epsilon_0} \left[3\vec{I}_z^2 - \vec{I}^2 - \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.8)$$

com $A \equiv \frac{e^2 q Q}{4}$, onde $e^2 q Q$ é chamada de constante de acoplamento quadripolar.

Caracterizando agora, o estado nuclear pelos autovetores $|I m\rangle$, onde m é a projeção do spin nuclear \hat{I} no eixo ao longo do qual a magnitude do EFG é maior, temos as seguintes expressões para os elementos de matriz dos operadores I_{\pm} e I_z , respectivamente:

$$\langle I' m' | I_{\pm} | I m \rangle = [I(I+1) - m'm]^{\pm 1/2} \delta_{II'} \delta_{m'm \pm 1} \quad (2.9)$$

$$\langle I' m' | I_z | I m \rangle = m \delta_{II'} \delta_{m'm}$$

Para o caso do EFG não ter simetria axial, i.e., $\eta \neq 0$, então as equações (2.8) e (2.9) dão a seguinte expressão para os elementos de matriz não-diagonais:

$$\langle I' m' | \mathcal{H}_Q | I m \rangle = \frac{A \eta}{2} f_I(\pm m) f_I(1 \pm m) \delta_{m'm \pm 2} \quad (2.10)$$

$$f_I(m) = f_I(m-1) = [(I-m)(I+m+1)]^{1/2}$$

Vemos que ocorre mistura entre estados que têm $\Delta m = 2$, e a energia de interação quadripolar deve ser obtida por diagonalização da matriz de interação.

Desta diagonalização, obtemos as equações seculares cujas soluções são os autovalores de energia, E_m .

A tabela 2.1 mostra estas equações para os valores $I = 3/2, 5/2$ e $7/2$.

Tabela 2.1. Equações seculares para interação quadripolar pura.
(tirada da tabela 3.1 da ref. 4)

I	equação secular	unidades de E
3/2	$E^2 - 3\eta^2 - 9 = 0$	A
5/2	$E^3 - (3\eta^2 + 21)E^2 - 20(1 - \eta^2) = 0$	2A
7/2	$E^4 - 42(1 + \eta^2/3)E^3 - 64(1 - \eta^2) + 105(1 + \eta^2/3)^2 = 0$	3A

Apenas para $I = 3/2$ a solução pode ser obtida em forma analítica, resultando⁴

$$E_m = E_{|3/2|} = 3A(1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (2.11)$$

$$E_m = E_{|1/2|} = -3A(1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

Para valores maiores do que $I = 3/2$, as equações devem ser resolvidas numericamente para valores diferentes de η ⁴.

Segundo o trabalho de Bersohn¹¹, faz-se a hipótese de que na ausência de um campo externo, os autovalores de energia E_m podem ser expandidos em uma série de potências de η :

$$E_m = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \sum_{r=0}^{\infty} C_r(m) \eta^r \quad (2.12)$$

onde os coeficientes $C_r(m)$ são obtidos através da teoria de perturbação de 4ª. ordem. Por exemplo

$$C_0 = 3A(1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

sendo $f(I, m) = \frac{1}{4}(I^2 - m^2)[(I+1)^2 - m^2]$. Os coeficientes de tôdas as potências ímpares de η se anulam devido à forma dos elementos de matriz e ao fato de I ser semi-inteiro.

A diferença em energia entre dois níveis $E_{m_i}^*$ e E_{m_j} é dada por:

$$\Delta E_{ij} \equiv E_{m_i}^* - E_{m_j} = \frac{e^2 q Q}{4} \left[\frac{C_0 + C_2 \eta^2}{I(2I-1)} - \frac{C_0 + C_2 \eta^2}{I(2I-1)} \right] \quad (2.14)$$

onde utilizamos as rels. (2.12) e (2.13), mantendo os termos até η^2 .

Podemos escrever a (2.14) como:

$$\Delta E_{ij} = A [f(I, m_i, \eta) - f(I, m_j, \eta)] \quad (2.15)$$

onde $A \equiv e^2 q Q / 4$

$$e f(I, m, \eta) = \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} + \frac{\eta^2}{48I(2I-1)} \left\{ \frac{[I^2 - (m-1)^2][(I+1)^2 - (m-1)^2]}{m-1} - \frac{[I^2 - (m+1)^2][(I+1)^2 - (m+1)^2]}{m+1} \right\}$$

A Tabela 2.1a. mostra os valores de $f(I, m, \eta)$ para $I=7/2$ e $I=5/2$.

Tabela 2.1a.

m	$I = 7/2$	$I = 5/2$
$\pm 1/2$	$-\frac{5}{21} (3 + \frac{5}{2} \eta^2)$	$-\frac{1}{10} (\frac{40}{5} + \frac{160}{45} \eta^2)$
$\pm 3/2$	$\frac{1}{21} (3 + 9,3 \eta^2)$	$\frac{1}{10} (-2 + 3 \eta^2)$
$\pm 5/2$	$\frac{1}{21} (3 + \frac{5}{2} \eta^2)$	$\frac{1}{10} (10 + \frac{10}{18} \eta^2)$
$\pm 7/2$	$\frac{1}{21} (21 + 0,7 \eta^2)$	

Devenos notar que a assimetria do EFG não levanta a degenerescência em m .

Em experiências de NQR são observados transições diretas entre os níveis nucleares de quadripolo e as linhas resultantes destas transições são chamadas de espectros quadripolares³. A frequência associada a uma dada transição entre dois níveis E_{m_i} e E_{m_j} é:

$$\nu_Q = \frac{E_{m_i} - E_{m_j}}{h} \quad (2.16)$$

É usual, na literatura, eliminar-se a constante de Planck, h , expressando-se as frequências em Hertz.

Para o spin $3/2$, onde apenas uma transição é observada em NQR, o espectro quadripolar puro não permite obter valores separados para e^2qQ e η ; o parâmetro η é obtido pela observação do efeito Zeeman na NQR⁽⁴⁾. A frequência quadripolar, ν_Q , associada a esta transição é dada por⁸:

$$\nu_Q = \frac{e^2qQ}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.17)$$

Para spins semi-inteiros maiores do que $3/2$, pelo menos duas transições são observadas e tanto e^2qQ como η podem ser determinados separadamente. Por exemplo, o nuclídeo I^{127} possui spin nuclear $5/2$ no seu estado fundamental. As transições observadas são $5/2 \rightarrow 3/2$ e $3/2 \rightarrow 1/2$ e as frequências associadas são dadas por:

$$\begin{aligned} \nu_Q^1 (5/2 \rightarrow 3/2) &= \frac{3e^2qQ}{10} \left(1 - \frac{11}{54}\eta^2\right) \\ \nu_Q^2 (3/2 \rightarrow 1/2) &= \frac{3e^2qQ}{20} \left(1 + \frac{5}{54}\eta^2\right) \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde utilizamos as relações (2.15), (2.16) e a tabela 2.1a, sendo $\eta < 0.1$.

A constante de acoplamento quadripolar, e^2qQ , é determinada somente em valor absoluto em uma experiência de NQR, não dando portanto o sinal do EFG. Como veremos no capítulo seguinte, a técnica do efeito Mössbauer permite que nos casos de interação quadripolar pura o sinal do EFG possa ser determinado a partir dos espectros experimentais. Nas referências 3 e 4 podem ser encontradas tabelas de dados de NQR para um grande número de elementos em compostos sólidos.

II.3 NQR do Cl^{35} em compostos do tipo ACl_3 .

Nesta seção mostramos alguns parâmetros obtidos por experiências de NQR do cloro 35 em compostos do tipo ACl_3 , onde A representa um elemento da série das terras raras, que vai do lantânio, (La), ao lutécio, (Lu).

Os tricloretoes considerados aqui são o LaCl_3 , GdCl_3 e ErCl_3 , que são compostos similares aos triiodetos LaI_3 , GdI_3 e ErI_3 utilizados no nosso trabalho experimental. A tabela 2.2. abaixo mostra os valores das frequências de NQR, $\nu_Q = \frac{1}{2} e^2 q_{\text{mol}} Q (1 + \eta^2/3)^{1/2}$, das constantes de acoplamento quadripolar, $e^2 q_{\text{mol}} Q$ e dos parâmetros de assimetria η , obtidos por interpolação a uma temperatura de aproximadamente 100°K (Ref. 12).

Tabela 2.2. - Frequências de NQR, $\nu_Q = \frac{1}{2} e^2 q_{\text{mol}} Q (1 + \eta^2/3)^{1/2}$, constantes de acoplamento quadripolar, $e^2 q_{\text{mol}} Q$, e parâmetros de assimetria, η , para os tricloretoes LaCl_3 , GdCl_3 e ErCl_3 (Ref. 12). Os valores mostrados para o ErCl_3 são a média de 2 valores experimentais.

Composto	ν_Q (MHz)	$e^2 q_{\text{mol}} Q$ (MHz)	η	Ref.
LaCl_3	$4.084 \pm 0.001^*$	$8.168 \pm 0.002^*$	0.50 ± 0.02	12
GdCl_3	$5.23 \pm 0.01^*$	$10.47 \pm 0.02^*$	0.425 ± 0.001	13
ErCl_3	$4.445 \pm 0.005^*$	$8.91 \pm 0.01^*$	0.525 ± 0.001	12

* Obtidos por interpolação a $T = 100^\circ\text{K}$

Resultados para os demais compostos da série são mostrados na ref.12.

II.4. Estimativa do EFG nos trihalogenetos de terras raras

A análise dos resultados para os tricloreto de terras raras foi feita por Carlson e Adams (ref.12) de modo que aqui nos limitaremos apenas a fazer algumas considerações sobre a origem do gradiente de campo elétrico (EFG) responsável pela interação quadripolar observada.

Em cristais iônicos um modelo plausível para o EFG consiste em somar as contribuições de cargas puntiformes (equivalentes a íons esféricos não-polarizados) colocados nos lugares dos íons. O EFG resultante é multiplicado pelo chamado fator de Sternheimer¹⁴, $(1-\gamma_{co})$, que para o Cl^- é calculado como sendo 57.6. Entretanto, valores ao redor de 10 são necessários usualmente para ajustar os dados.

Tentativas feitas para obter o ajuste de tais somas de cargas puntiformes aos gradientes de campo experimentais têm levado a discrepâncias na maioria dos casos¹⁵.

Poderíamos esperar que este modelo tivesse alguma validade em casos altamente iônicos, i.e., naqueles compostos com grandes diferenças em eletronegatividade ou, empiricamente, com constantes de acoplamento quadripolar muito pequenas.

A diferença em eletronegatividade entre o cloro e as terras raras é de 1.9 e as constantes de acoplamento são pequenas.

Todavia, este modelo, aplicado por Carlson e Adams nos tricloreto de terras raras, falha em predizer corretamente a sequência dos deslocamentos de frequência, conforme podemos ver pela Fig. 2.1.

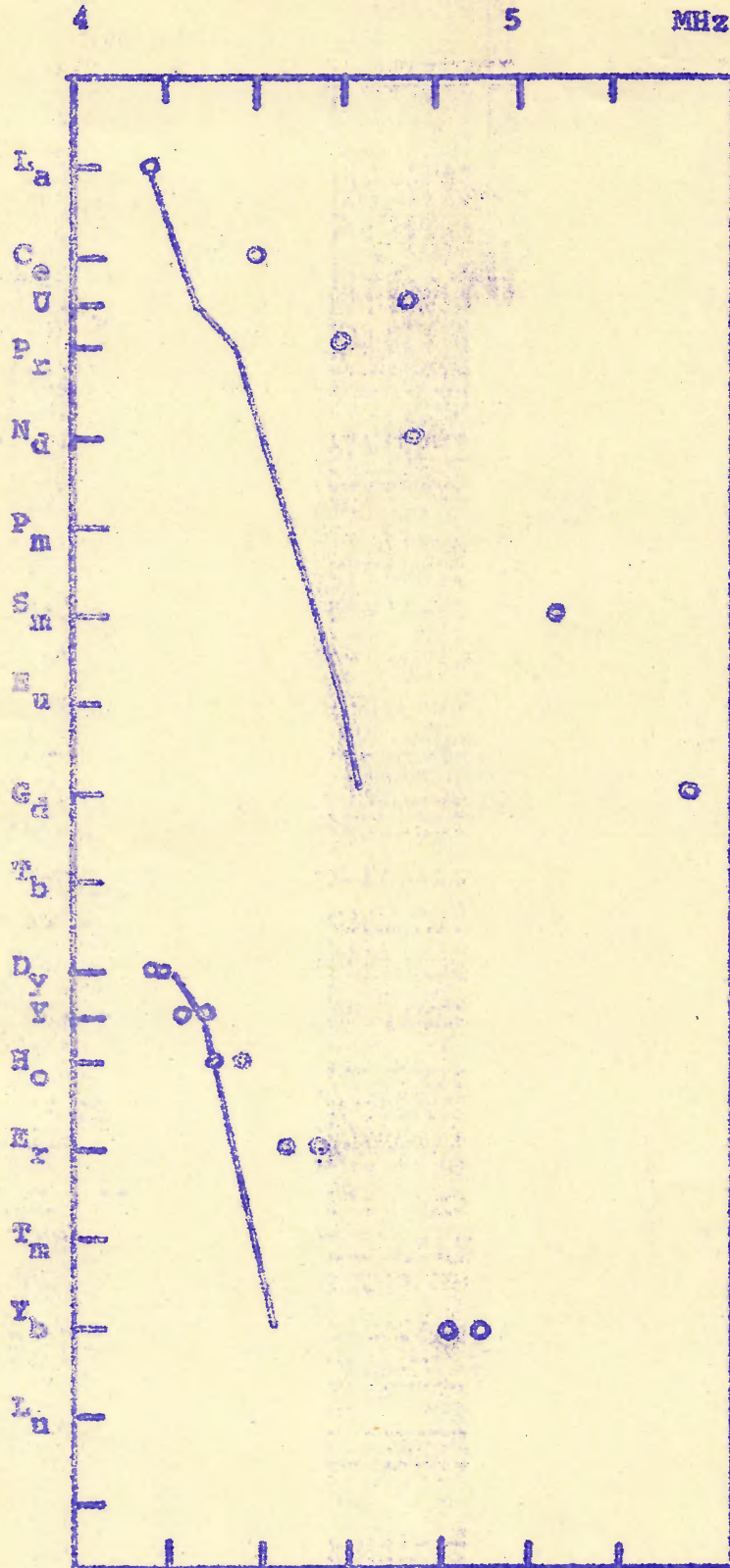


Fig. 2.1 - Frequências de NOR do Cl^{35} nos tricloretos de terras raras. As linhas sólidas que se originam no La e no Ho são frequências calculadas pelo modelo de cargas puntiformes, normalizadas para darem as frequências corretas no LaCl_3 e no HoCl_3 , respectivamente (tiradas de Ref. 12).

Como esses autores fazem notar, efeitos de covalência (pelos quais queremos dizer que os elétrons não estão localizados em um íon) podem ser importantes e deveriam ser levados em consideração para explicar os gradientes de campo elétrico observados no cloro.

Em compostos covalentes, o EFG em um núcleo atômico é atribuído a elétrons de ligação em orbitais não-esféricos tais como p , d , f . As camadas eletrônicas completas, com todos os seus orbitais ocupados, não contribuem para o EFG pois são esféricamente simétricas. Em particular, os íons homogênicos possuem valência iônica 1-, assim a configuração eletrônica tanto para o $\text{Cl}^- (3s^2 3p^6)$ como para o $\text{I}^- (5s^2 5p^6)$ consiste de camadas fechadas não contribuindo portanto para o EFG. Considerando, agora, o cloro e o iodo atômicos, de configurações eletrônicas $3s^2 3p^5$ e $5s^2 5p^5$, o EFG devido aos estados-buraco nas camadas fechadas $3p$ e $5p$, é dado por:

$$e q_{zz} \text{ (buraco } p_z) = e \langle n p_z | (3 \cos^2 \theta - 1) r^{-3} | n p_z \rangle = e \frac{4}{5} \langle r^{-3} \rangle_n$$

$$e q_{yy} \text{ (buraco } p_y) = e \langle n p_y | (3 \cos^2 \theta - 1) r^{-3} | n p_y \rangle = -e \frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle_n \quad (2.19)$$

$$e q_{xx} \text{ (buraco } p_x) = e \langle n p_x | (3 \cos^2 \theta - 1) r^{-3} | n p_x \rangle = -e \frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle_n$$

onde

$$n p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n1}(r) [Y_{11}(\Omega) + Y_{1-1}(\Omega)]$$

$$n p_y = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n1}(r) [Y_{11}(\Omega) - Y_{1-1}(\Omega)] \quad \therefore Y_{1m}(\Omega) : \text{ esférico harmônico}$$

$$n p_z = R_{n1}(r) Y_{10}(\Omega)$$

e n é o número quântico principal da camada p .

Se estes orbitais estiverem igualmente populados o EFG atômico resultante é nulo; caso contrário, ele é diferente de zero.

O efeito da covalência (desvio da ionicidade pura) resulta em um buraco-p parcialmente ocupado na camada eletrônica np que, no caso dos tricloreto de terras raras, poderia ser responsável pela interação quadripolar observada.

Efeitos de covalência desse tipo são considerados por Townes e Schawlow¹⁶. Em particular, se a ligação entre o cloro e os ligantes-terras raras tem uma importância x na estrutura e a ligação covalente pura, uma importância $1-x$, então cada uma contribui para o EFG (eq) com uma parcela dada pelo produto de sua importância fracional vezes os valores do EFG associados com cada tipo de ligação; i.e.,

$$eq_{Tcl} = (1-x)eq_{Tzz} + (x)eq_{T\text{ iônico}} = (1-x)eq_{Tzz} \quad (2.20)$$

uma vez que $eq_{\text{iônico}} = 0$.

A quantidade $(1-x)$ é chamada de parcela de elétrons p (ou buracos), U_p , orientados ao longo da ligação. Para qualquer tipo de ligação, o efeito líquido dos elétrons- p (ou buracos- p) de valência pode ser expresso como sendo o número de elétrons- p (ou buracos- p) não balanceados, U_p , orientados ao longo da ligação. Temos então que a constante de acoplamento quadripolar para o núcleo no meio ambiente particular em consideração (no caso, o núcleo está em uma molécula localizada em uma estrutura cristalina) é dada por:

$$eq_{Tmol}^2 Q = U_p^2 eq_{Tat}^2 Q \quad (2.21)$$

onde eq_{Tat} é o EFG devido ao estado-buraco p mais baixo na camada fechada np .

A implicação de que o EFG nos trihalogenetos de terras raras pode ser associado com um buraco p não-balanceado nos permite fazer uma estimativa da constante de acoplamento quadripolar.

nos triiodetos de terras raras a partir dos dados de NQR da série de tricloreto. Para isto vamos tomar a razão das constantes de acoplamento quadrupolar atômicas para o cloro e o iodo utilizando as relações (2.19):

$$R_1 \equiv \frac{e^2 q_{\text{at}} Q(\text{Cl})}{e^2 q_{\text{at}} Q(\text{I})} = \frac{Q(\text{Cl})}{Q(\text{I})} \cdot \frac{\langle r^{-3} \rangle_3}{\langle r^{-3} \rangle_5} \quad (2.22)$$

Usando os valores calculados de $\langle r^{-3} \rangle$, dados por Mann¹⁷ e os valores experimentais dos momentos de quadrupolo nuclear¹⁸ para o Cl³⁵ e o I¹²⁹ (ver tabela 2.3), obtemos:

$$R_1 = 0.066 \pm 0.002 \quad (2.23)$$

Tabela 2.3. Valores calculados de $\langle r^{-3} \rangle$ (unidades atômicas) para os átomos de cloro e iodo, dados na Ref. 17, e valores experimentais dos momentos de quadrupolo (em barns) do Cl³⁵ e I¹²⁹, tirados da Nuclear Data Tables¹⁸.

Átomo	Orbital	$\langle r^{-3} \rangle$	Q_{es}
Cl ³⁵	3p	6,768695	- 0.079 ± 0.04 [*]
I ¹²⁹	5p	14,86653	- 0.55 ± 0.02 [*]

* Valores médios para o estado fundamental.

Fazemos a hipótese, agora, de que a razão teórica R_1 , das constantes de acoplamento quadrupolar atômicas, é aproximadamente igual à razão das constantes de acoplamento quadrupolar moleculares, R_2 , i.e.,

$$R_2 \equiv \frac{e^2_{7\text{mol}Q}(\text{Cl}^{35})}{e^2_{7\text{mol}Q}(\text{I}^{129})} \cong 0.066 \quad (2.24)$$

Esta hipótese é bastante plausível quando olhamos a Tabela 2.4. que mostra as razões experimentais das constantes de acoplamento quadripolar de vários compostos halogênicos nos estados sólido e gasoso.

Tabela 2.4. Razões de constantes de acoplamento quadripolar puro de alguns compostos similares dos halogênios $\text{Cl}^{35}, \text{Br}^{75}$ e I^{127} , nas fases sólida e gasosa. Os valores das constantes são dados na Tabela 8.1 da Ref. 4.

Razão de acoplamento quadripolar	Fase gasosa	Fase sólida
$\frac{e^2_{qQ}(\text{CH}_3\text{Cl})}{e^2_{qQ}(\text{CH}_3\text{Br})}$	- 0.129	- 0.129
$\frac{e^2_{qQ}(\text{CH}_3\text{Cl})}{e^2_{qQ}(\text{CH}_3\text{I})}$	0.039	0.039
$\frac{e^2_{qQ}(\text{CH}_3\text{Br})}{e^2_{qQ}(\text{CH}_3\text{I})}$	- 0.299	- 0.299
$\frac{e^2_{qQ}(\text{CF}_3\text{Cl})}{e^2_{qQ}(\text{CF}_3\text{Br})}$	- 0.126	- 0.126
$\frac{e^2_{qQ}(\text{CF}_3\text{Cl})}{e^2_{qQ}(\text{CF}_3\text{I})}$	0.036	0.038

$\frac{e^2_{qQ}(\text{CF}_3\text{Br})}{e^2_{qQ}(\text{CF}_3\text{I})}$

* A conversão do I^{127} para o I^{129} é feita através da razão dos momentos de quadrípolo do estado fundamental $Q(I129)/Q(I127) = 0.701$ (Ref.19).

Usando os parâmetros de NQR medidos por Carlson e Adams¹² (tabela 2.2), podemos obter valores estimados para o acoplamento quadripolar nos triiodetos de terras raras utilizando a relação (2.24). Estes valores são mostrados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Valores estimados de $e^2q_{mol}Q$ para o I^{129} nos compostos L_aI_3 , G_dI_3 e E_rI_3 , usando-se a Tab. 2.2 e a relação (2.24).

Composto	$e^2q_{mol}Q(I129)$ (em MHz)
L_aI_3	123 ± 7
G_dI_3	158 ± 9
E_rI_3	135 ± 8

Referências:

1. R.V.Pound, Phys.Rev. 79 (1950) 685.
2. H.G.Dehmelt and H.Krüger, Naturwiss. 37 (1950) 11, Naturwiss. 38 (1951) 921.
3. T.P.Das and E.L.Hahn, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Solid State Physics, Supplement 1 (Academic Press Inc., New York, (1958)).
4. E.A.C.Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants (Academic Press Inc., New York, 1969).
5. C.P.Slichter, Principles of Magnetic Resonance (Harper & Row, New York, 1963).
6. G.E.Pike, Paramagnetic Resonance (W.A.Benjamin, Inc., New York, 1962).
7. Frauenfelder, The Mössbauer Effect (W.A.Benjamin, Inc., New York, 1962)
8. G.K.Wertheim, Mössbauer Effect, Principles and Applications (Academic Press Inc., New York, 1969).
9. Ref. 3, cap. 2.
10. Ref. 5, cap. 6.
11. R.Bersohn, J.Chem.Phys. 20 (1952) 1505.
12. E.E.Carlson and H.S.Adams, J.Chem.Phys. 51 (1969) 388.
13. E.R.Carlson, Bull.Am.Phys.Soc. 11 (1966) 377.
14. Ref. 4, cap. 5.
15. R.G.Barnes, S.L.Segel and W.H.Jones, Jr., J.Appl.Phys. 33 (1962) 296.
16. C.H.Townes and A.L.Schawlow, Microwave Spectroscopy (McGraw-Hill, New York, 1955), Chap 9.
17. J.B.Mann, "Atomic Structure Calculations II.Hartree-Fock Wave Functions and Radial Expectation Values: Hydrogen to Laurencium", LA-3691, Los Alamos Sc.Lab. (1968).

III - ESPECTROS MÖSSBAUER DE COMPOSTOS DE I^{129} .

III.1. Introdução

Observa-se experimentalmente que sólidos, bem como líquidos e gases, são capazes de absorver radiações eletromagnéticas e de reemití-las imediatamente. Este fenômeno é conhecido como fluorescência. Um caso especial desta é a chamada ressonância fluorescente, onde a radiação reemitida exibe o mesmo comprimento de onda da radiação incidente.

A ressonância fluorescente do tipo ótico envolve fontes de luz nas quais os átomos sofrem uma transição do estado excitado para o fundamental. Em uma transição entre um estado excitado e o fundamental de um núcleo livre, com a emissão de um raio gama de energia E , o núcleo sofre um recuo cuja energia é $R = E^2/mc^2$ (m = massa do núcleo que recua, c = velocidade da luz) A energia liberada em tal transição nuclear é dividida portanto, de acordo com a lei de conservação de momentum, entre o núcleo e o quantum emitido: $E = E_\gamma + R$ ou $E_\gamma = E - R$. No processo inverso onde um núcleo livre é excitado, por outro lado, o quantum incidente deve ter uma energia $E_\gamma = E + R$ de modo a compensar o efeito de recuo na absorção. A energia de um raio gama perdida através do recuo decresce com a massa do núcleo recuante. Assim se o núcleo emissor (ou absorvente) estiver ligado rigidamente em uma rede cristalina, o momentum do recuo nuclear será absorvido pelo cristal inteiro. Como a massa de um cristal real é enorme comparada com a massa de um único núcleo, a energia associada com o movimento de translação do centro de massa é desprezível. A energia interna da rede pode mudar, resultando em excitação e desexcitação de vibrações da rede.

R.L. Mössbauer¹, em 1958, descobriu que em certas condições os núcleos da rede podem sofrer transições sem que haja criação

de efeito Mössbauer ou de ressonância fluorescente nuclear sem recuo. O termo "sem recuo" refere-se apenas à ausência de transferências de energia para a rede, uma vez que há transferência de momentum tanto em transições sem recuo como naquelas com recuo. Usando-se a hipótese de que os fônons são originados por um conjunto de osciladores harmônicos com energias quantizadas e com um espectro de frequências vibracionais, descrito na aproximação de Debye, a probabilidade^{2,3,4} de que ocorra o efeito é:

$$f = \exp\left\{-\frac{6RT}{k\theta_D^2}\right\} \quad (3.1)$$

onde θ_D é a temperatura de Debye da rede cristalina.

As condições para que seja observado o efeito Mössbauer são:

a- Os núcleos devem decair para o estado fundamental de um isótopo estável razoavelmente abundante, de modo a haver absorventes disponíveis;

b - A energia de ligação da rede deve ser alta e a energia da transição gama deve ser baixa de modo a assegurar uma probabilidade razoavelmente alta de que não haja criação de fônons.

($E_\gamma \leq 100$ keV).

c - O efeito é altamente dependente da temperatura, as experiências devem ser levadas a cabo a uma temperatura perto ou abaixo da temperatura de Debye θ_D de modo a minimizar a energia térmica da rede. ($\theta_D > 200^\circ\text{K}$).

O efeito Mössbauer torna possível medir diferenças em energia extraordinariamente pequenas em sistemas físicos e é precisamente esta propriedade que deu ao método a sua importância e abriu um largo campo de aplicações.

A nova técnica é uma ferramenta poderosa para a pesquisa em física nuclear, física geral e física do estado sólido; adqui-

riu importância na química, nas investigações em líquidos e em explorações geológicas e está sendo agora aplicada a vários problemas tecnológicos.

Uma análise mais profunda e mais pormenorizada está fora do escopo desta dissertação. O leitor interessado encontrará farta bibliografia indicada na publicação da IAEA, "The Mössbauer effect, Bibliographical series nº 16, (1965)", bem como nas referências 2 e 3.

A técnica do efeito Mössbauer foi por nós aplicada em alguns compostos de I^{129} (triodetos de terras raras) para um estudo de ligações químicas através da informação contida nos parâmetros da interação quadripolar. Assim, nas seções subsequentes, fazemos breves considerações sobre o arranjo experimental básico de uma experiência de efeito Mössbauer e sobre as informações que podem ser obtidas da análise de um espectro Mössbauer experimental; apresentamos algumas características sobre o I^{129} como nuclídeo Mössbauer, os resultados obtidos para os triodetos e a análise dos dados, os efeitos de um desdobramento quadripolar não-resolvido nos espectros experimentais e a estimativa dos parâmetros do acoplamento quadripolar correlacionados com os dados obtidos por NQR nos compostos similares de Cl^{35} , os tricloreto de terras raras.

II.2. Considerações experimentais

a. Considerações de caráter geral

Um arranjo básico para uma experiência de efeito Mössbauer e um resultado típico são mostrados na Fig. 3.1

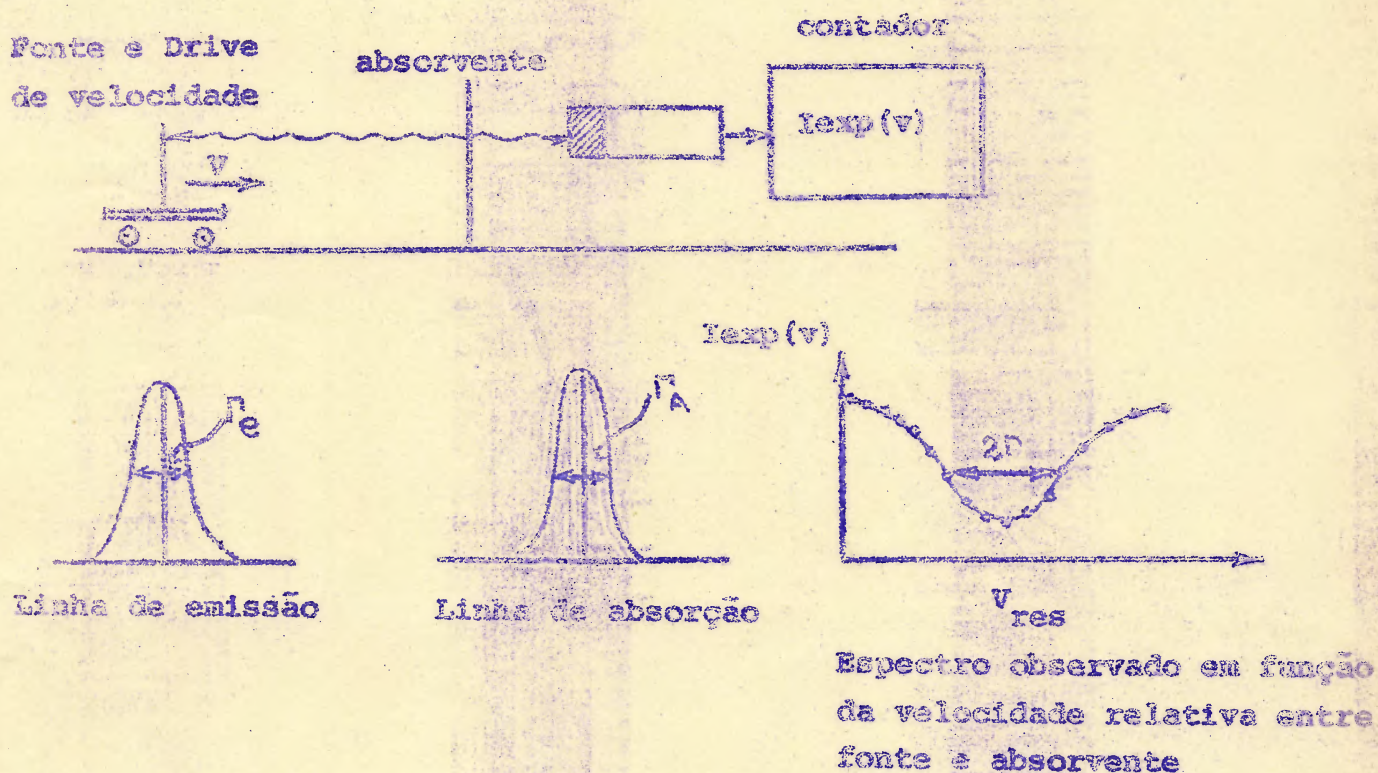


Fig. 3.1. Arranjo básico, linhas de emissão e absorção, e espectro de velocidade em uma experiência de efeito Mössbauer utilizando geometria de transmissão.

Por meio de um mecanismo apropriado (drive) a fonte é movida com uma velocidade V em direção ao absorvente. O raio gama sofre então um deslocamento Doppler ΔE ,

$$\Delta E = \left(\frac{V}{c}\right)E$$

(3.1)

onde E é a energia do raio gama. A velocidade V é definida como sendo positiva se a fonte se move no sentido do absorvente. A intensidade I_{exp} no detetor é determinada como uma função da velocidade V . Em altas velocidades, não há absorção ressonante. A velocidade na qual esta se torna muito pequena depende da largura e do desdobramento da linha. Em cada experiência, o que se faz usualmente é selecionar uma velocidade "segura", chamando-a de V_{sc} . Fazemos então o gráfico $I(V) = I_{exp} - B$ onde B é o "background". Mais conveniente, entretanto, é o espectro normalizado de velocidade $I(V)/I(V_{sc})$, ou o desvio da absorção não-ressonante,

$$\epsilon(V) = \frac{I(V_{sc}) - I(V)}{I(V_{sc})} \quad (3.2)$$

A Fig. 3.1. mostra apenas o caso mais simples, fonte de linha única e absorvente de linha única, ambos mostrando a largura de linha natural.

Em experiências reais, o espectro de velocidade pode ser muito mais complicado⁵. As linhas de emissão e absorção podem ter larguras diferentes, Γ_e e Γ_A , podendo ser desdobradas em componentes. A magnitude do desdobramento e o número de componentes podem ser diferentes para fonte e absorvente. Pode haver também um deslocamento entre os centros das linhas de emissão e absorção. A partir do espectro de velocidade determinado experimentalmente, procuramos determinar uma ou mais das seguintes quantidades: o fator Lamb-Mössbauer^{2,3,4}, também chamado de fração sem recuo (fração de raios-gama emitidos ou absorvidos sem perda de energia); a forma da linha, o desdobramento da linha e o deslocamento da linha. Em experiências reais, as linhas são alargadas pela espessura finita da fonte e do absorvente. Mas ainda, efeitos de estado sólido tais como campos internos, imperfeições e impurezas alargam a linha e mudam a sua for-

ro da fonte e do absorvente. Se o tempo de vida do estado nuclear excitado é conhecido, pode-se comparar a largura de linha observada com aquela esperada teoricamente.

Campos extranucleares podem desdobrar as linhas de emissão e absorção em componentes. Estes desdobramentos, chamados de interações hiperfinas magnéticas e elétricas, são de extrema importância para a investigação de propriedades de estado sólido. Tenta-se experimentalmente determinar o número de componentes e suas separações a partir do espectro de velocidade, se houver uma resolução em velocidade suficientemente alta e se for conhecida a escala absoluta de velocidades.

As linhas de emissão e absorção estão centradas na mesma energia somente se os núcleos correspondentes estiverem em ambientes muito similares. Se tal não for o caso, o que usualmente ocorre, os dois espectros estarão deslocados um em relação ao outro. Este deslocamento é deduzido do espectro de velocidade experimental. Tais deslocamentos podem resultar de diferenças em temperatura entre fonte e absorvente e de efeitos isoméricos.

Estes últimos resultam do fato de que o núcleo é envolvido e penetrado por cargas eletrônicas com as quais ele interage eletrostáticamente. A energia de interação pode ser computada classicamente ao se considerar um núcleo esférico uniformemente carregado embutido em sua nuvem de elétrons s . Uma mudança na densidade eletrônica s resulta em uma interação Coulombiana alterada que se manifesta com um deslocamento dos níveis nucleares. Este efeito, chamado de deslocamento isomérico, é considerado propriamente como parte do desdobramento hiperfino elétrico e poderia ser chamado de "interação de monopolo elétrico" em analogia com a interação de quadrupolo nuclear. O deslocamento isomérico tem a seguinte expressão⁶:

$$\delta = \text{cte} \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \left\{ \left| \psi_s(0) \right|_{\text{ABS.}}^2 - \left| \psi_s(0) \right|_{\text{FONTE}}^2 \right\} \quad (3.3)$$

onde $\Delta R/R$ representa a mudança do raio nuclear do estado excitado para o fundamental e $|\psi_s(0)|^2$ representa a densidade eletrônica s no núcleo.

b. Propriedades do I^{129} como nuclídeo Mössbauer

O isótopo I^{129} é radioativo com uma vida média de aproximadamente 10^7 anos sendo produzido artificialmente, o que garante assim uma abundância razoável. A radiação gama de $27.7 \text{ keV}^{7,8}$, utilizada em espectroscopia Mössbauer, resulta da transição entre o primeiro nível nuclear excitado, $5/2+$, e o nível fundamental, $7/2+$, conforme é mostrado na parte relevante do esquema de decaimento (Fig. 3.2.). Como a maior parte dos compostos de iodo não está ligada fortemente ($\Theta_D \sim 120^\circ \text{K}$), as experiências devem ser feitas com os absorventes a uma temperatura não maior do que 100°K , obtendo-se efeitos da ordem de 10% no máximo.

As propriedades nucleares do I^{129} , a saber, a radiação gama de energia $E_\gamma = 27.7 \text{ keV}$, a largura de linha $\Gamma = 2.78 \times 10^8 \text{ eV}$ ($= 0.029 \text{ cm/s} = 6.7 \text{ MHz}$) e os altos spins das transições nucleares são favoráveis e convenientes para estudos de estado sólido e físico-química^{9,10}. O efeito Mössbauer permite, ainda, o estudo de ligações químicas e de estruturas.

A informação química, obtida de uma experiência com o iodo, é derivada do desdobramento quadripolar, que mede a população de elétrons-p nos vários orbitais, e do deslocamento isomérico, que reflete a influência dos elétrons-s na ligação. Devido aos altos spins ($5/2$ e $7/2$), os espectros hiperfinos consistem de muitas componentes (8 para o desdobramento quadripolar e 18 para o magnético). São necessários grandes gradientes de campo elétrico e grandes campos magnéticos para resolver a estrutura hiperfina dos espectros.

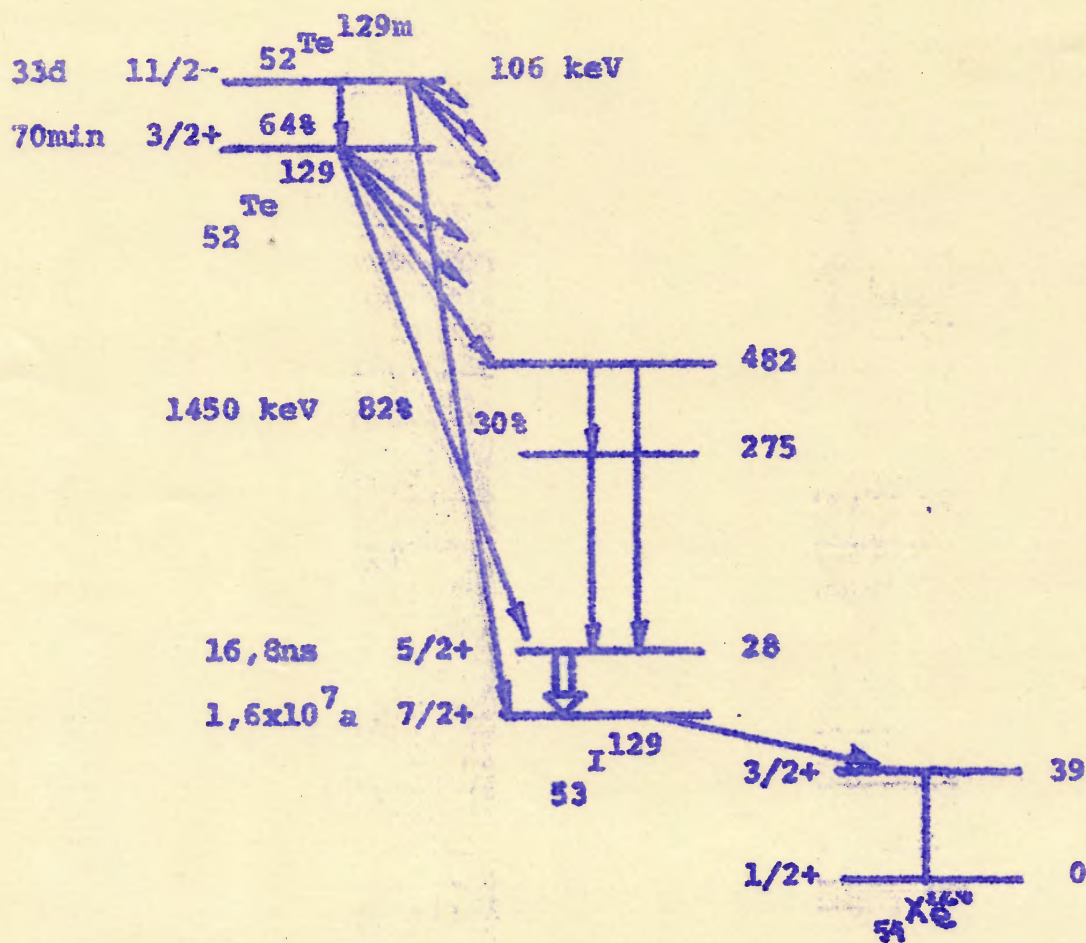


Fig. 3.2 - Esquema parcial do decaimento $\text{Te}^{129m} \rightarrow \text{I}^{129}$.

III.3. Resultados experimentais

Os resultados apresentados nesta seção foram obtidos por experiências de efeito Mössbauer, utilizando o I^{129} , nos compostos L_aI_3 , G_dI_3 e E_rI_3 , e com geometria de transmissão¹¹. A fonte usada foi ${}^m_{27}Fe$.

Os espectros de velocidade desses triiodetos são mostrados nas Figs. 3.3, 3.4 e 3.5. Esses espectros mostram, com uma ligeira exceção dada pelo E_rI_3 , um único pico de absorção não-desdobrado. Seguindo a prática normal de ajustar os pontos experimentais de um único pico à melhor curva lorentziana¹² possível, tomamos a diferença entre a posição do zero de velocidade, na escala utilizada, como sendo o valor do deslocamento isomérico relativo à fonte de ${}^m_{27}Fe$. Os dados obtidos desse ajuste estão mostrados na Tabela 3.2, enquanto que as Figs. 3.6, 3.7 e 3.8 mostram os espectros ajustados.

Tabela 3.2. Resultados experimentais para os triiodetos L_aI_3 , G_dI_3 e E_rI_3 . Os deslocamentos isoméricos, δ , relativos à fonte de ${}^m_{27}Fe$, são dados em mm/s e as larguras de linha, Γ_{exp} , em MHz.

Composto	δ	Γ_{exp}	efeito percentual (8)
L_aI_3	$-0.252 \pm 0.012^*$	32.72 ± 0.68	1.3
G_dI_3	$-0.378 \pm 0.014^*$	31.17 ± 0.68	2.4
E_rI_3	$-0.294 \pm 0.028^*$	38.96 ± 0.68	~ 1

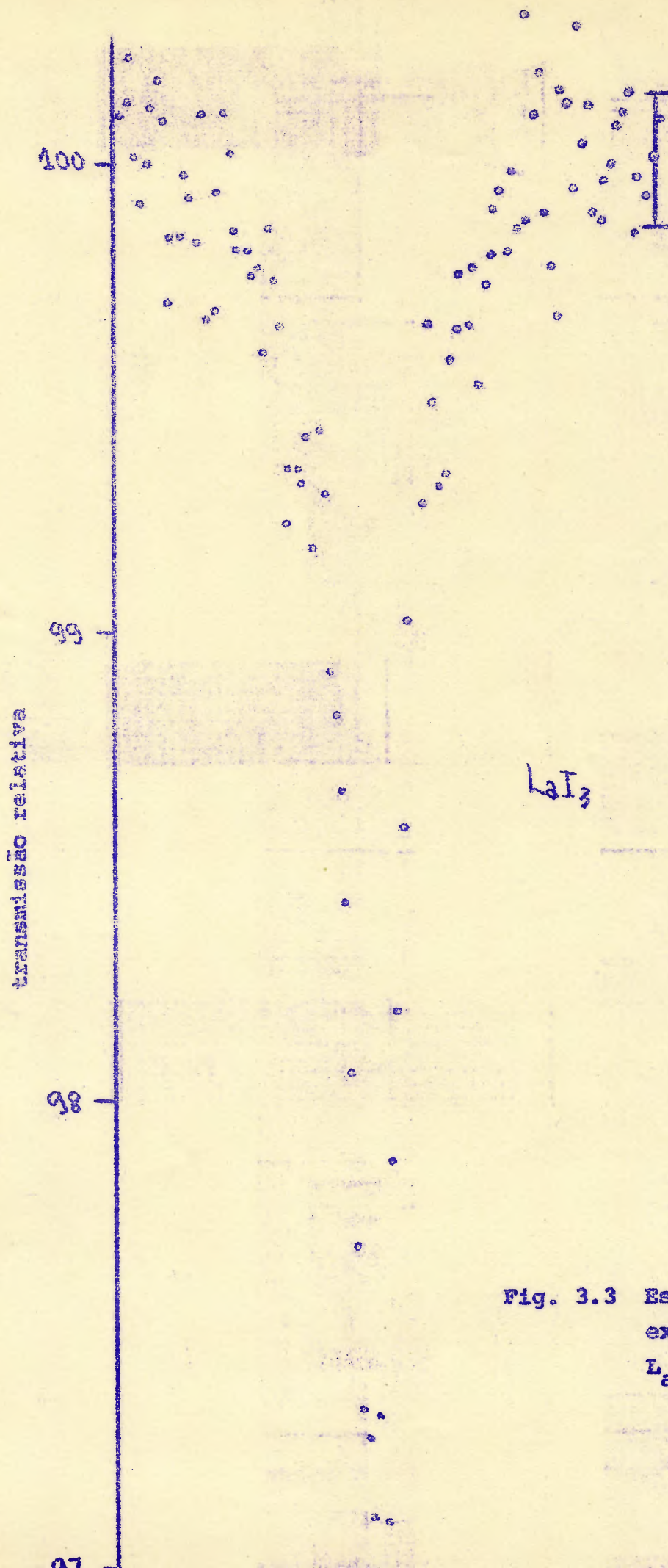


Fig. 3.3 Espectro Mössbauer experimental do LaI_3 .

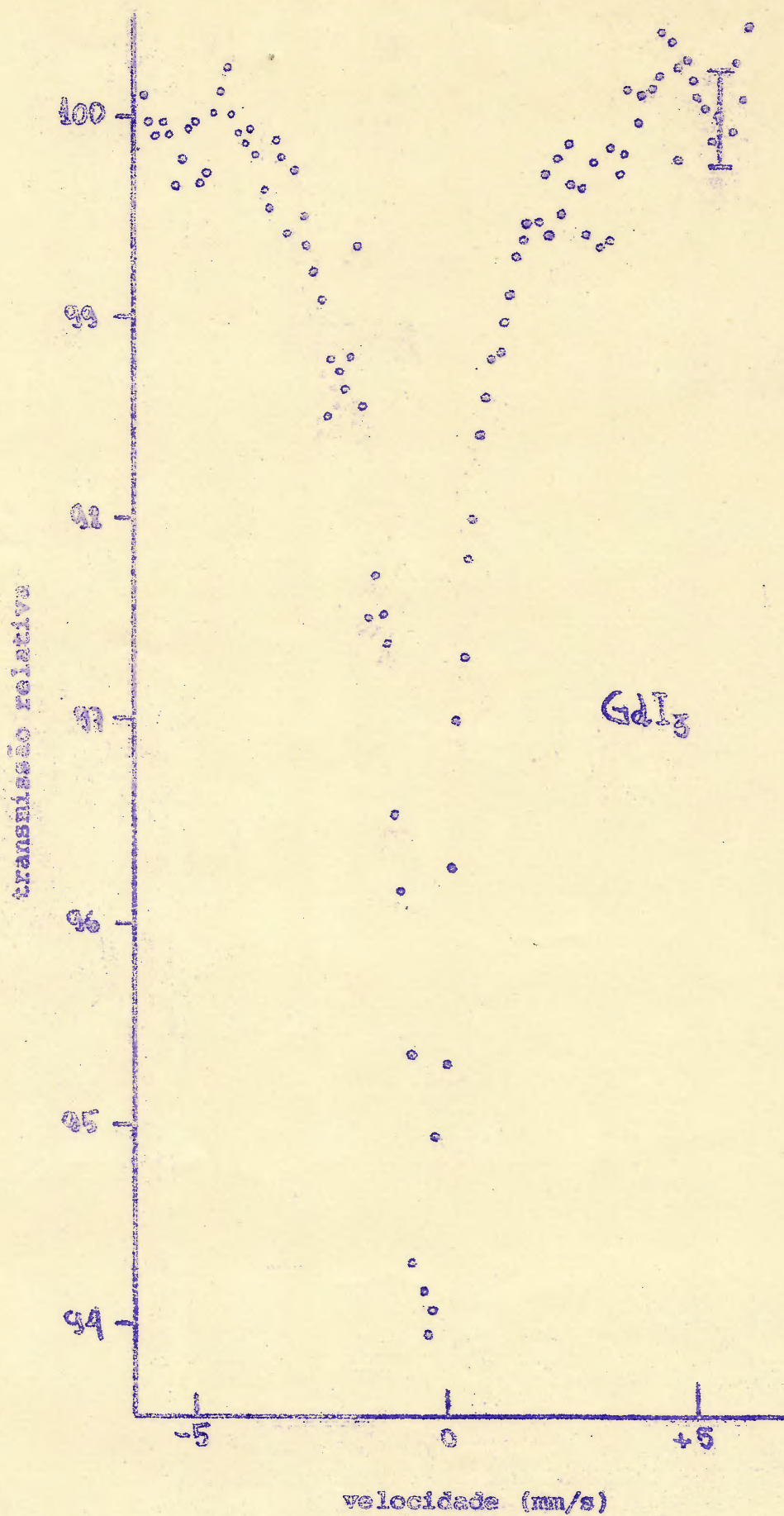
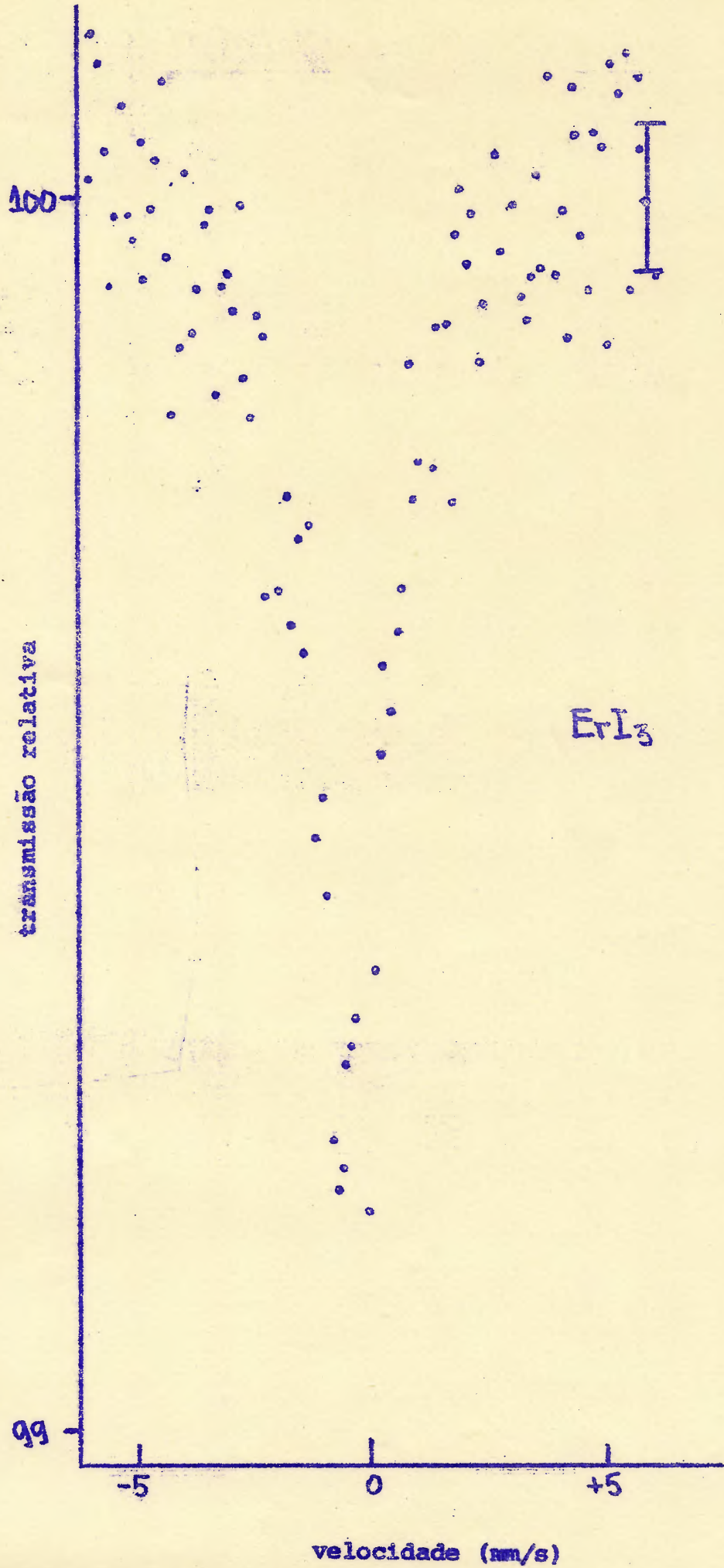


Fig. 3.4 Espectro Mössbauer experimental do GdI_3 .



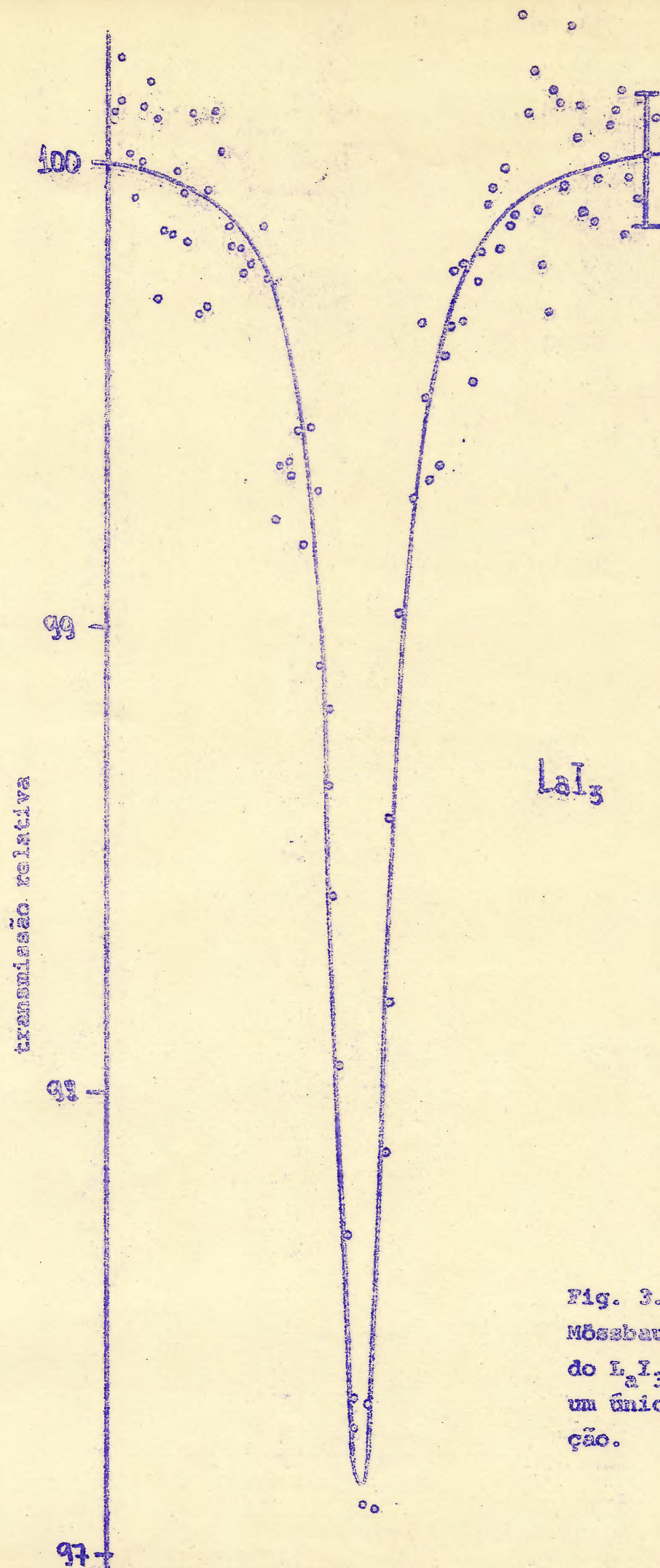


Fig. 3.6 Espectro
Mössbauer experimental
do I_2I_3 ajustado por
um único pico de absor-
ção.

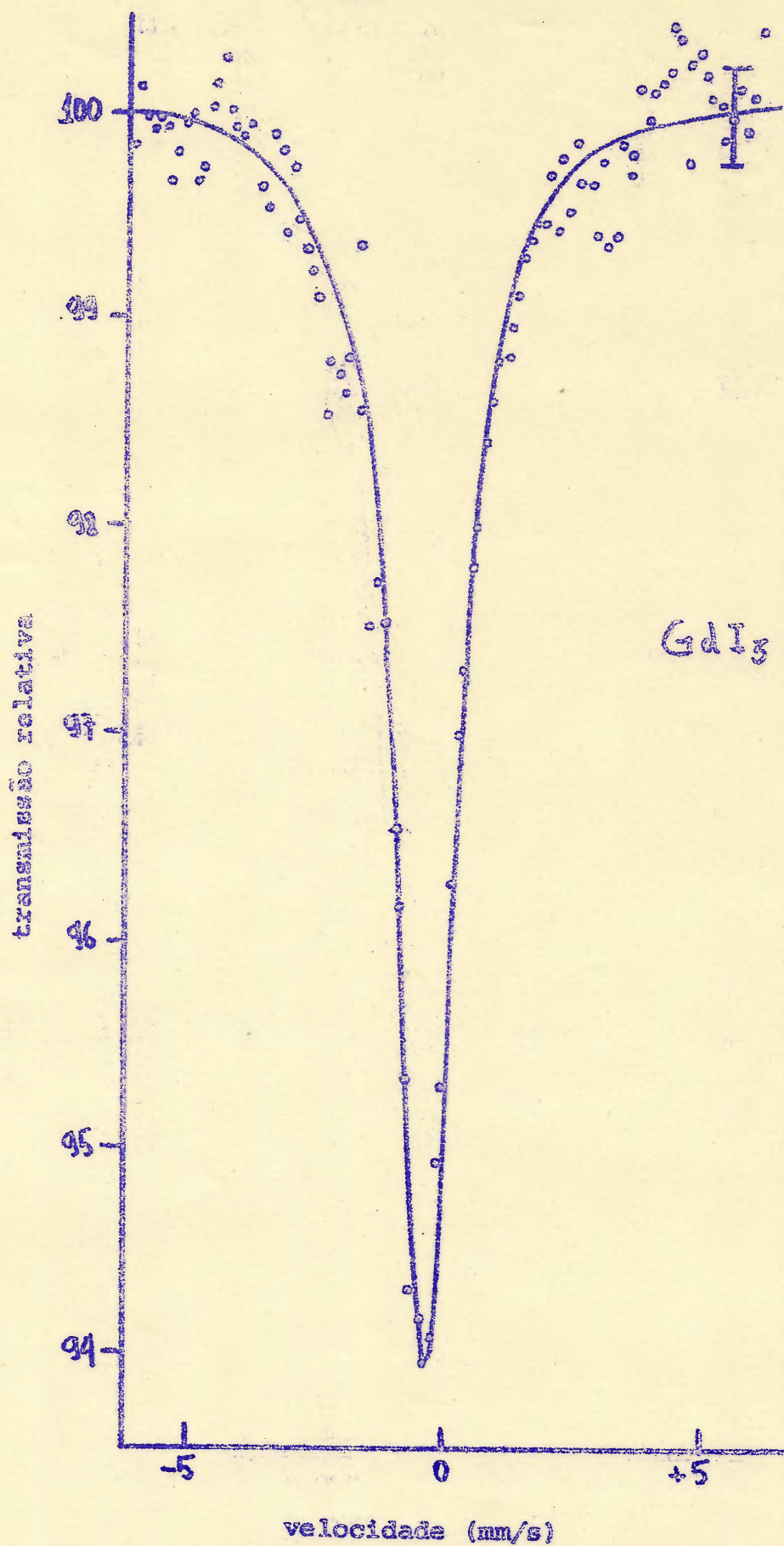
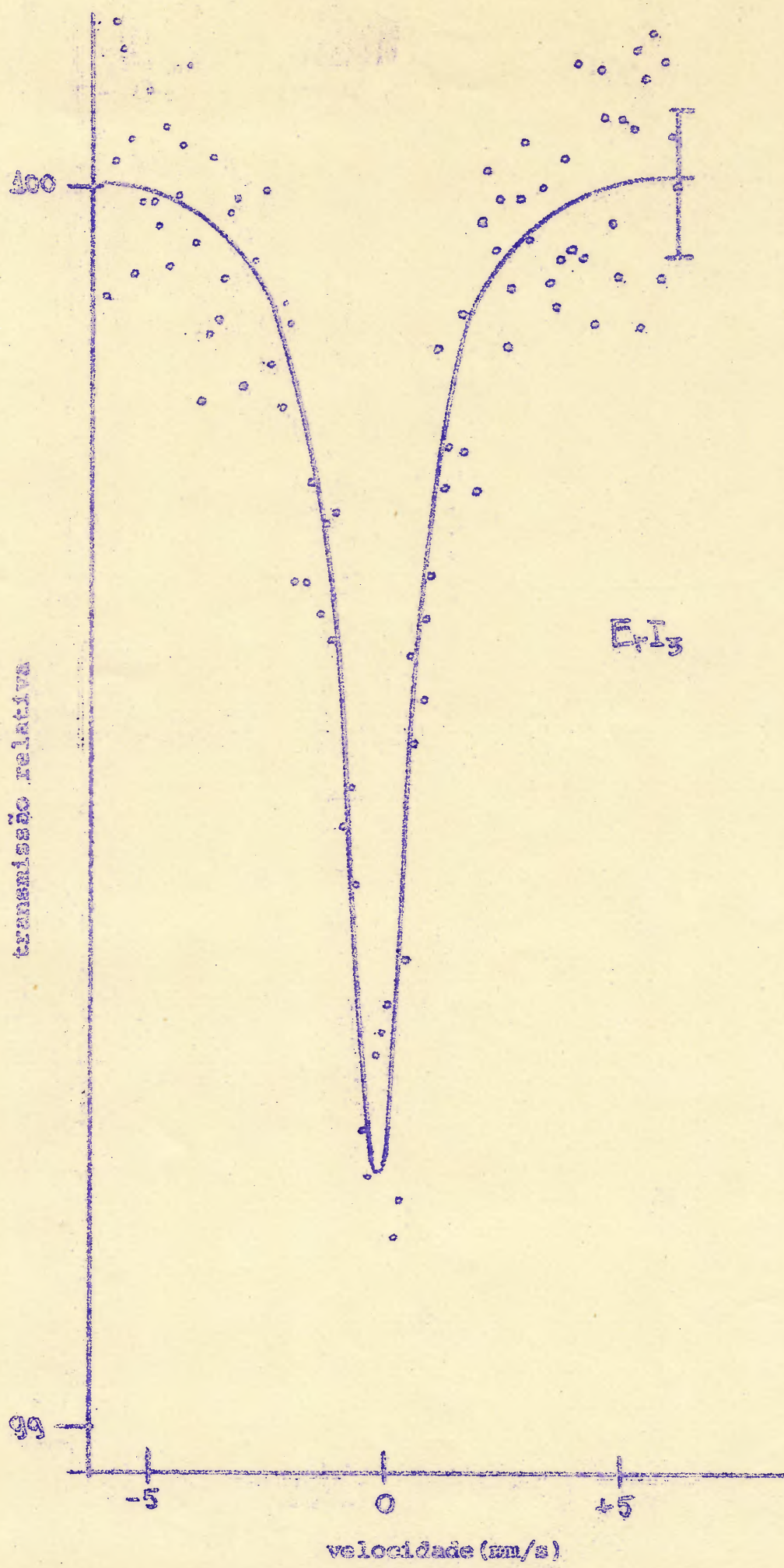


Fig. 3.7 Espectro Mössbauer experimental do GdI_3 ajustado por um único pico de absorção.



Os espectros assim ajustados e normalizados nos permitem encontrar as frações sem recuo, f_A , para os absorventes bem como as espessuras efetivas, T_A , através da relação¹⁴:

$$\frac{I(N_{\infty}) - I(0)}{I(N_{\infty})} = f_s \left[1 - J_0(T_A/2) e^{-TA/2} \right] \quad (3.4)$$

onde:

f_s : fração sem recuo, da fonte ^{129m}I , ($= 0.059 \pm 0.005$)⁹;

J_0 : função de Bessel de ordem zero

T_A : é dado por¹³:

$$T_A = f_A n a \sigma_0 t \quad (3.5)$$

com f_A : fração sem recuo do absorvente;

n : número de átomos por cm^3 ;

a : abundância fracional dos átomos que absorvem os raios-gama resonantemente;

σ_0 : seção de choque de absorção na ressonância;

t : espessura do absorvente, em mg/cm^2 .

Utilizando as relações (3.4) e (3.5) nos absorventes de $L_{\alpha}I_3$ e $E_{\gamma}I_3$, uma vez que suas espessuras puderam ser determinadas sem ambigüidade, encontramos os valores mostrados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 Espessuras efetivas, T_A , e frações sem recuo f_A , para os absorventes $L_{\alpha}I_3$ e $E_{\gamma}I_3$.

Absorvente	T_A	f_A
$L_{\alpha}I_3$	0.46	0.068

III.4. Análise dos dados

A largura natural de linha, Γ_{nat} , do nível de 27.7 keV do I^{129} é de 6.7 MHz, de modo que a mínima largura de linha observável é $\Gamma_{nat} = 2\Gamma_{nat} = 13.4$ MHz, se considerarmos que o absorvente tem espessura zero. Como um absorvente real possui espessura finita, esta introduz um alargamento na linha observada. Assim, se considerarmos que as linhas de emissão e de absorção tem uma forma lorentziana com larguras iguais a Γ_{nat} a curva de superposição também terá uma forma lorentziana nos mostrará uma largura Γ_{exp} dada por¹⁴.

$$\frac{\Gamma_{exp}}{\Gamma_{nat}} = 2.00 + 0.27 T_A ; 0 \leq T_A \leq 5 \quad (3.6)$$

$$\frac{\Gamma_{exp}}{\Gamma_{nat}} = 2.02 + 0.29 T_A - 0.005 T_A^2 ; 4 \leq T_A \leq 10$$

No caso da largura de linha de absorção, Γ_A , ser diferente de Γ_{nat} as expressões anteriores se tornam¹⁴:

$$\frac{\Gamma_{exp}}{\Gamma_{nat}} = 1 + \frac{\Gamma_A}{\Gamma_{nat}} + 0.27 T_A ; 0 \leq T_A \leq 5 \quad (3.7)$$

$$\frac{\Gamma_{exp}}{\Gamma_{nat}} = 1 + 1.02 \frac{\Gamma_A}{\Gamma_{nat}} + 0.29 T_A - 0.005 T_A^2 ; 4 \leq T_A \leq 10$$

A fonte utilizada nas experiências possui estrutura cúbica e foi testada em laboratório¹¹, de modo que é uma boa aproximação tomarmos $\Gamma_s \cong \Gamma_{nat}$. Quanto aos absorventes, descontados já os efeitos de alargamento de linha devidos à espessura finita, chegamos à conclusão que $\Gamma_A \neq \Gamma_{nat}$, conforme os resultados mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Larguras de linhas de absorção, Γ_A , para os absorventes $L_a I_3$ e $E_r I_3$.

Absorvente	Γ_A (MHz)	Γ_A / Γ_{nat}
$L_a I_3$	25	3.8
$E_r I_3$	32	4.8

Observamos que as larguras de linha relativas das ressonâncias não podem ser correlacionadas, portanto, com efeitos de espessura. Em particular, a ressonância de "uma única linha" associada a cada espectro experimental mostra uma assimetria definida. Isto parece indicar a presença de campos extranucleares nos absorventes originando um desdobramento hiperfino não resolvido da linha de absorção. Como os absorventes não são magnéticos, o campo extranuclear seria de origem elétrica, dando lugar a um desdobramento quadripolar não resolvido.

III.5. O efeito do desdobramento quadripolar não-resolvido na posição do pico observada na Espectroscopia Mössbauer.

Como dissemos, o procedimento usual é ajustar os pontos experimentais de um único pico, em um espectro Mössbauer, com a melhor curva lorentziana possível e se tomar a diferença de velocidade de este pico para o zero da escala como o deslocamento isomérico, relativo a uma determinada fonte, usada na experiência. Entretanto, como é mostrado em um trabalho recente¹⁵, em elementos com números quânticos de spin nuclear, nos estados fundamental e excitado, maiores do que 3/2 a presença de um desdobramento quadripolar não-resolvido afetará a posição observada do pico. Em particular, são apresentados resultados de alguns cálculos para o E_u^{151} ($I_g = 5/2, I_e = 7/2$) que relacionam o deslocamento na posição do pico, resultante da interação quadripolar não-resolvida, com as larguras de linha experimentais. Os índices g e e referem-se aos estados fundamental e excitado, respectivamente. A energia de uma linha de absorção é expressa como¹⁵:

$$E = E_0 + e^2 q Q (1 + \eta^2/3)^{1/2} \left\{ \frac{Q_e [3m_e^2 - I_e(I_e+1)]}{Q_g 4I_e(2I_e-1)} - \frac{[3m_g^2 - I_g(I_g+1)]}{4I_g(2I_g-1)} \right\} \quad (3.8)$$

Quando $I_g = 1/2$ e $I_e = 3/2$ ou quando $I_g = 3/2$ e $I_e = 1/2$, há duas linhas resultantes que são simétricas em torno de E_0 , mas em todos os demais casos as linhas não serão necessariamente simétricas em relação a $E = E_0$ e o deslocamento exato dependerá de $I_g, I_e, Q_e/Q_g$ e dos coeficientes de Clebsch-Gordan apropriados. No E_u^{151} , a grande largura de linha ($\Gamma > 23$ MHz) das componentes Mössbauer mostra que os picos separados não serão resolvidos usualmente. Usando a relação acima, foram calculados na ref.15, os envoltórios dos espectros para vários valores de $e^2 q Q (1 + \eta^2/3)^{1/2}, Q_e/Q_g, \Gamma$, incorporando

tão ajustada a cada espectro. Um resultado típico está mostrado na Fig. 3.9. Podemos ver que existe uma diferença substancial entre o zero verdadeiro e o zero computado e que também nenhum deles corresponde visualmente ao mínimo da curva.

Devemos notar, também, que a intensidade do pico observado depende da magnitude do desdobramento não-resolvido. A área e a altura do pico podem diferir entre os átomos de um dado nuclídeo presentes nas mesmas concentrações e com a mesma fração sem recuo mas sujeitos a diferentes gradientes de campo elétrico.

Estas considerações nos levam a concluir, portanto, que os valores dos deslocamentos isoméricos¹¹ obtidos para os triiodetos de terras raras são questionáveis, uma vez que não foi levada em conta a possibilidade de existir um desdobramento quadripolar não-resolvido da linha de absorção.

Esta possibilidade é bastante provável se levarmos em consideração que:

1) Existe um acoplamento quadripolar diferente de zero na série equivalente dos tricloreto de terras raras, conforme foi observado por experiências de NOR no Cl^{35} ;

2) Existe um desvio da ionicidade pura nos triiodetos, indicada pelos valores dos deslocamentos isoméricos diferentes de zero. Isto pode ser visto, quando consideramos a relação existente entre o número de lacunas p , na camada de valência $5p$, e o deslocamento isomérico no I^{129} , dada por^{16,17}:

$$\delta = 1.36h_p - 0.54 \quad (\text{mm/s}) \quad (3.9)$$

onde -0.54 mm/s ($= \delta_0$) é o deslocamento isomérico do I^- relativo a uma fonte de $Z_n T_e^{129}$. (Esta equação é válida somente para valores de h_p compreendidos entre 0 e 1)¹⁸. Utilizando esta equação com

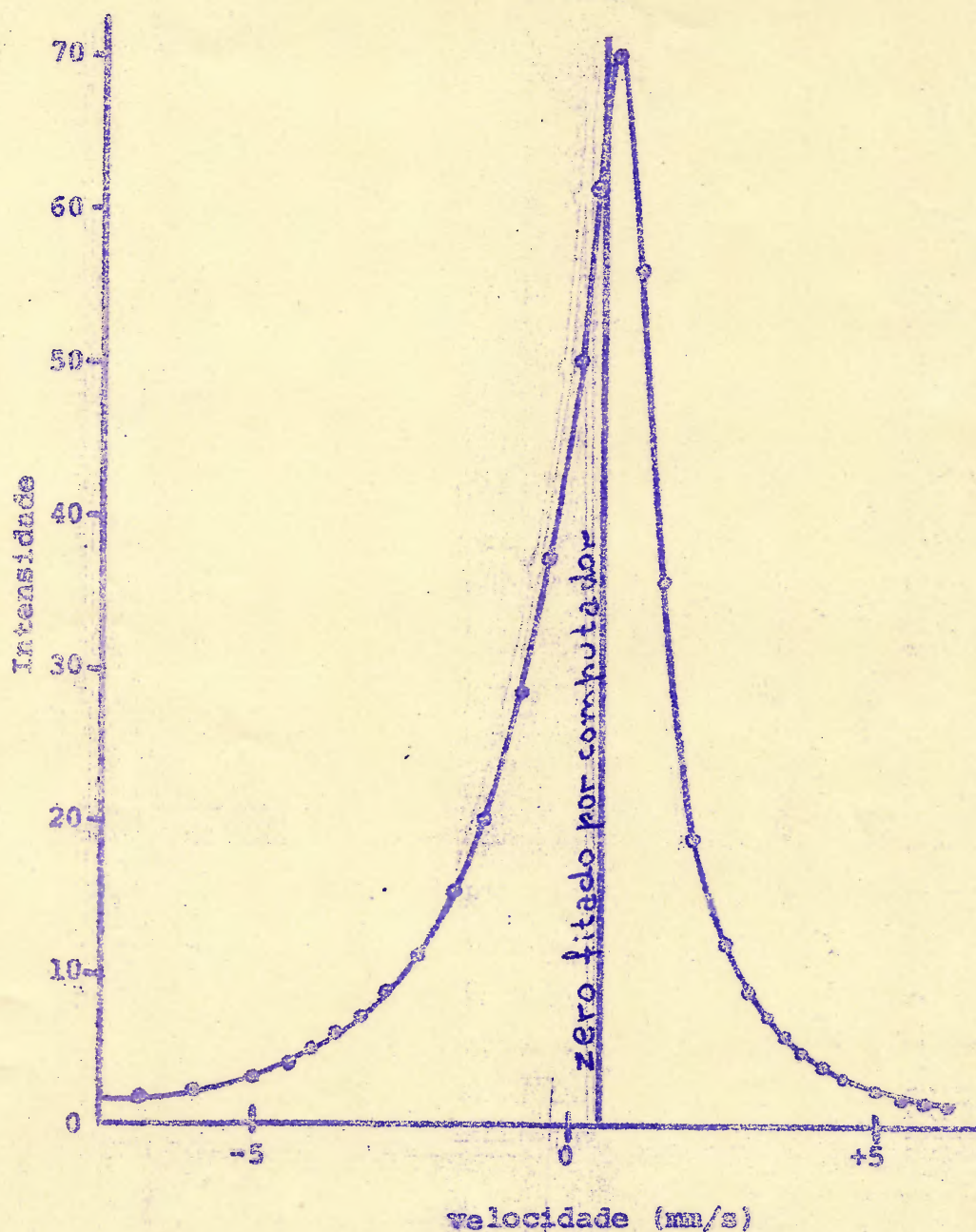


Fig. 3.9 Um envoltório computado com desdobramento quadripolar não-resolvido, $\frac{2}{3}qQ(1+q^2/3)^{1/2} = 174.3 \text{ MHz}$; $Q_e/Q_q = 1.2$; largura de linha de cada componente $\Gamma = 27.8 \text{ MHz}$ (Ref. 15).

ses compostos, e que poderia ser responsável pelo EFG da interação quadripolar não-resolvida.

3) O átomo de iodo, nesses compostos, ocupa um lugar de baixa simetria (não-cúbica) na estrutura cristalina¹⁹.

III.6. Estimativa do acoplamento quadripolar nos triiodetos de terras raras

Na seção II.4. fizemos uma estimativa para os possíveis valores das constantes de acoplamento quadripolar nos compostos L_3I_3 , G_3I_3 e E_rI_3 (Tabela 2.5.).

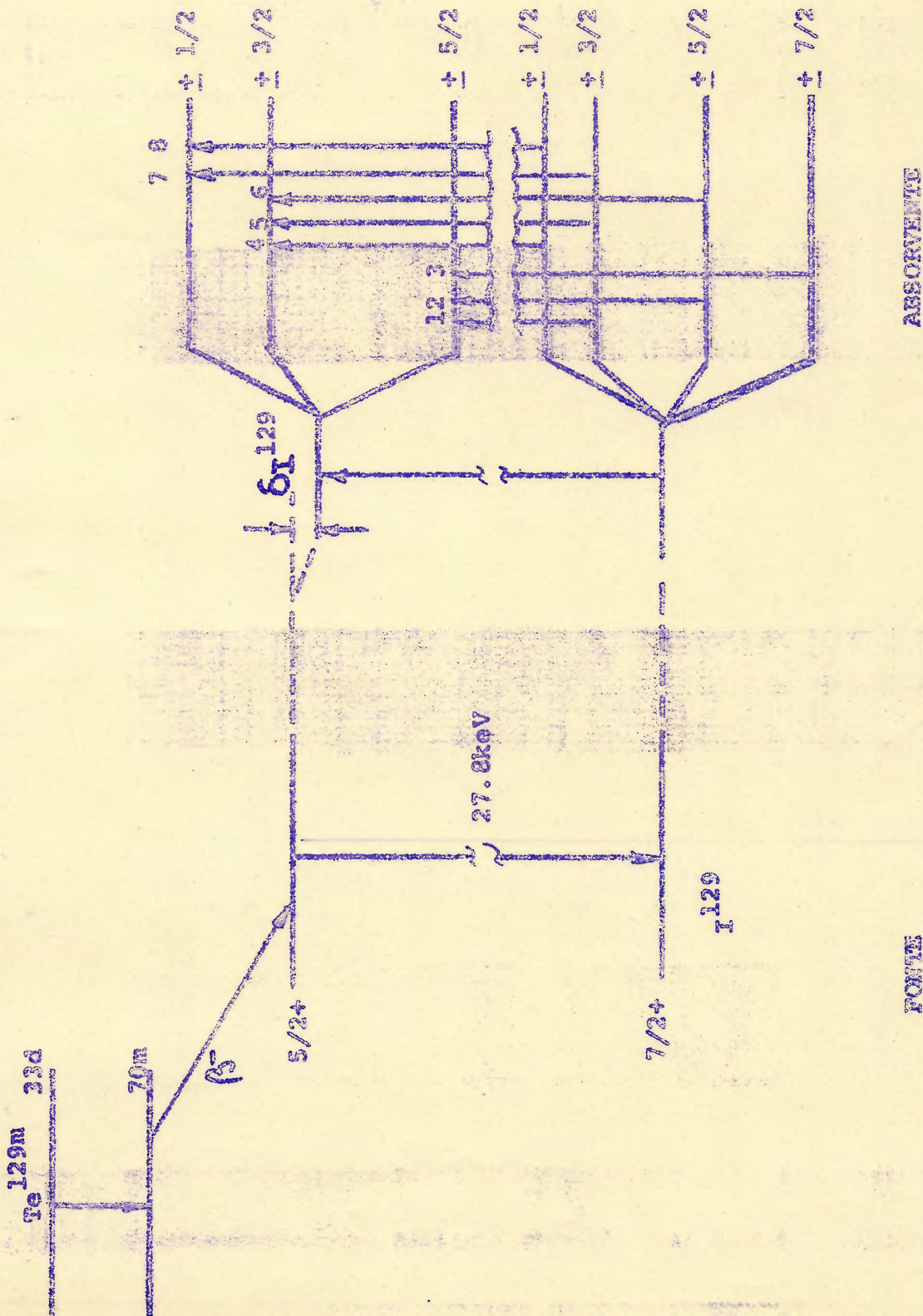
Os valores estimados são usados como ponto inicial para um ajuste de mínimos quadrados dos resultados experimentais para o I^{129} nêstes compostos. Este processo de ajuste consiste em variar os parâmetros associados com a interação quadripolar e o deslocamento isomérico para o I^{129} de modo a obter as melhores curvas possíveis que se ajustem aos espectros experimentais.

Em particular, o espectro de absorção de um composto de I^{129} (com interação quadripolar), mostrado na Fig. 3.10, consiste de oito transições nucleares permitidas entre o estado nuclear fundamental ($7/2+$) e o primeiro estado nuclear excitado ($5/2+$). As posições das linhas resultantes estão relacionadas com o acoplamento quadripolar, o parâmetro de assimetria η , e o deslocamento isomérico δ por:

$$E_{ij} = A \{ R f(I_e, m_{ei}, \eta) - f(I_g, m_{gj}, \eta) \} + \delta \quad (3.10)$$

de acôrdo com a rel. (2.15), sendo $R = Q_e/Q_g = 1.23^{17}$, e $f(I, m, \eta)$ relacionado aos autovalores do Hamiltoniano de spin para o caso de um EFG não-axialmente simétrico (seção II.2.).

Os espectros de absorção Mössbauer teóricos consistem de uma soma de curvas lorentzianas com posições e amplitudes representadas pelas linhas na Fig. 3.11. As intensidades e as posições desses picos dependem dos parâmetros do Hamiltoniano de spin. No processo de ajuste real, as posições das linhas de absorção (e as



.10 - Níveis de energia para uma fonte de Te^{129m} e para um absorvente de I^{129} . O desdobramento dos níveis nucleares, no absorvente, são devidos a eq. positivo.

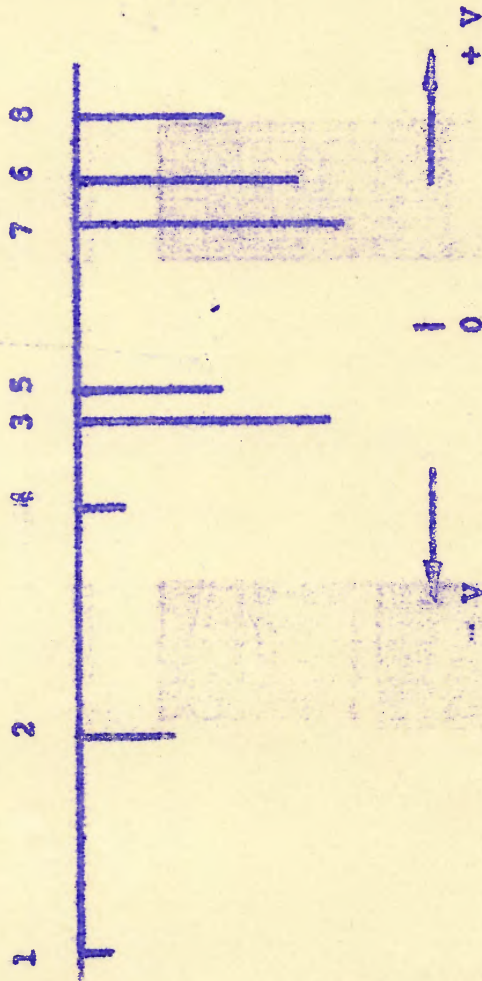


Fig. 3.11 - Posições das linhas do espectro de absorção do I^{129} em unidades de velocidade. A conversão para unidades de energia é dada pelo fator $C/E\gamma$ onde $C = 27.7 \text{ keV}$.

larguras) foram variadas de modo a produzir o melhor ajuste possível do espectro experimental. Após este ajuste, os valores dos parâmetros da interação quadripolar e deslocamento isomérico foram extraídos.

As figuras (3.12, 3.13 e 3.14) mostram as comparações entre os espectros teóricos e experimentais para os triiodetos de terras raras e a tabela 3.5 contém os parâmetros finais obtidos.

Tabela 3.5. Valores estimados de $e^2q_{mol}Q$, η e δ para o I^{129} nos triiodetos de terras raras, obtidos por ajuste de mínimos quadrados.

Composto	$e^2q_{mol}Q$ (I129) (MHz)	η	δ (mm/s)
L_aI_3	- 80 \pm 8	0.20	- 0.285 \pm 0.033
G_dI_3	- 115 \pm 8	0.50	- 0.273 \pm 0.033
E_rI_3	- 144 \pm 8	0.44	- 0.249 \pm 0.033

Esses valores representam os melhores ajustes globais dos dados experimentais (incluindo os ajustes originais de um único pico lorentziano) consistentes com a idéia dos desdobramentos quadripolares não-resolvidos.

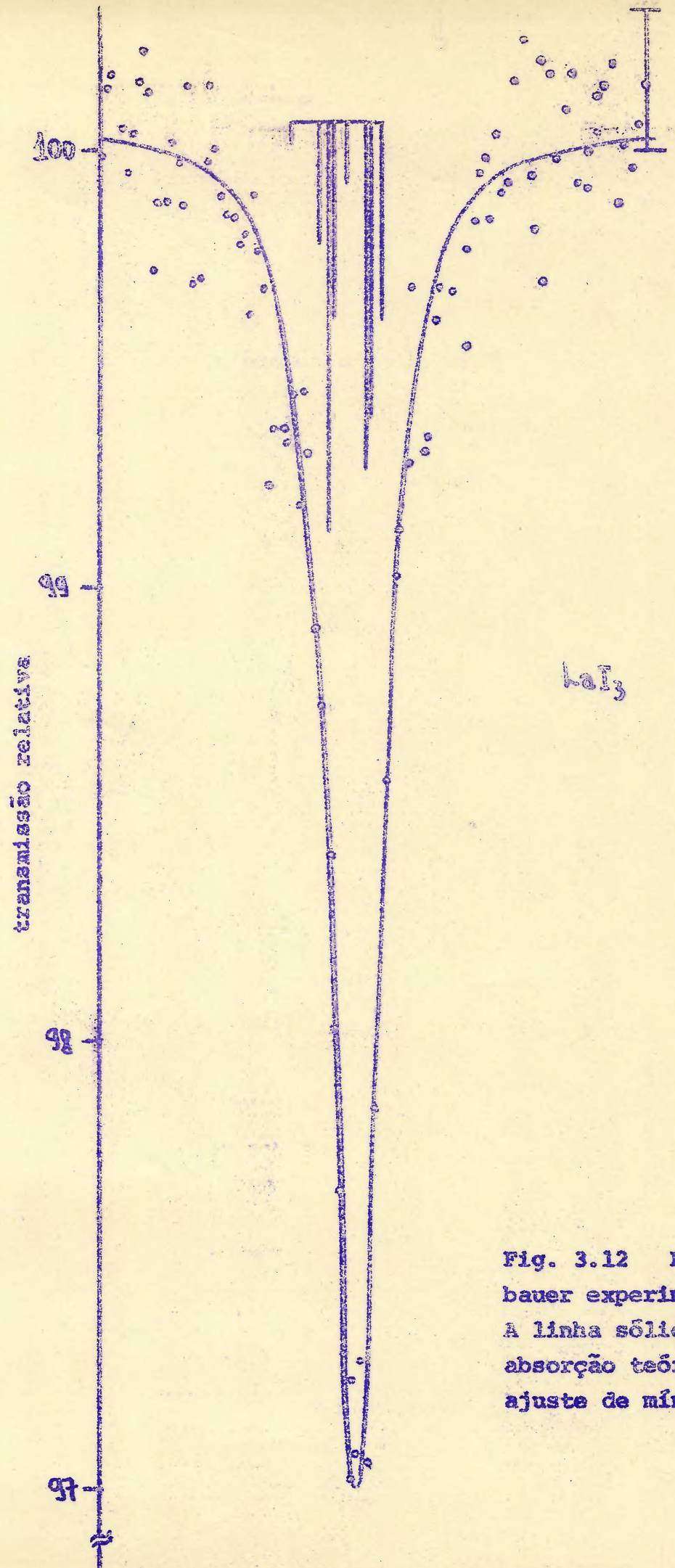


Fig. 3.12 Espectro Mössbauer experimental do LaI_3 . A linha sólida é a curva de absorção teórica obtida por ajuste de mínimos quadrados.

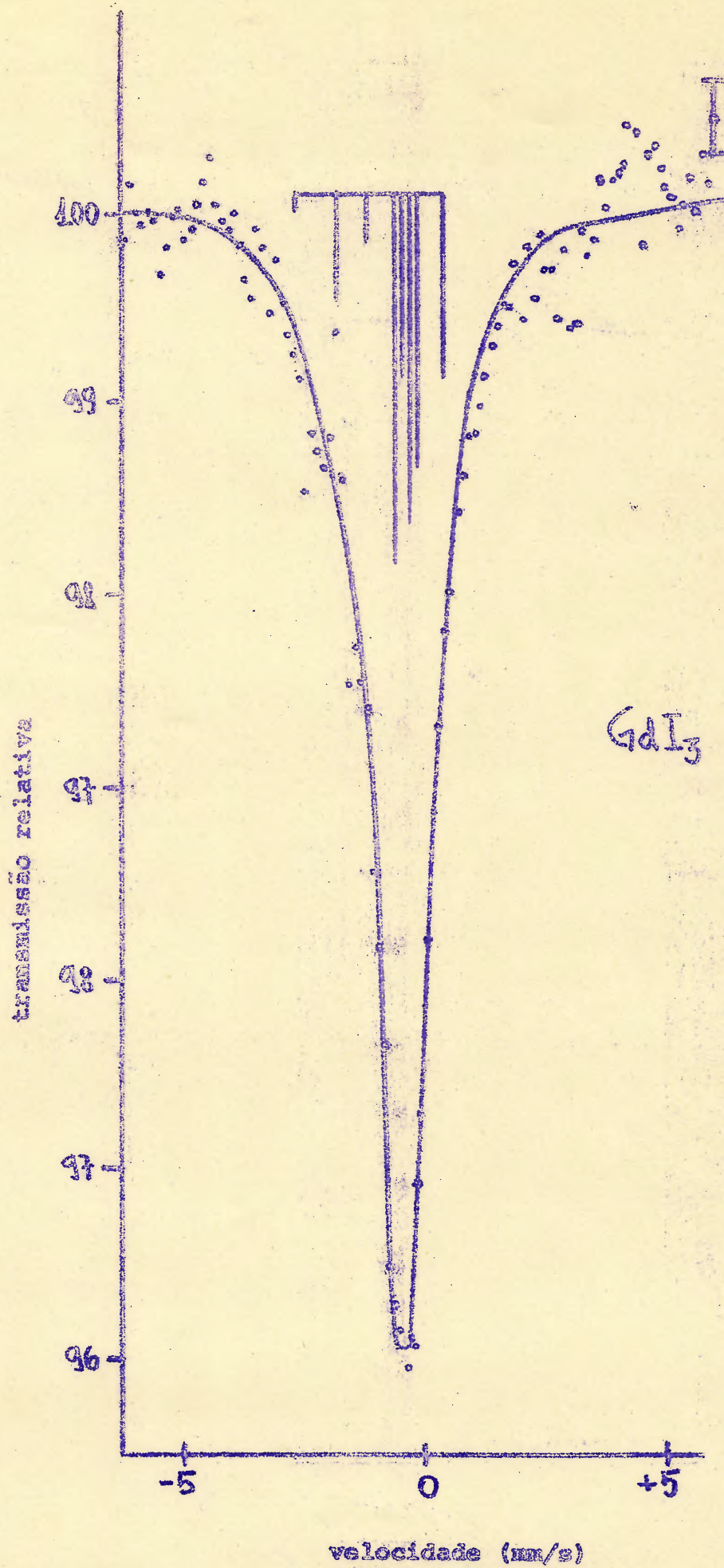
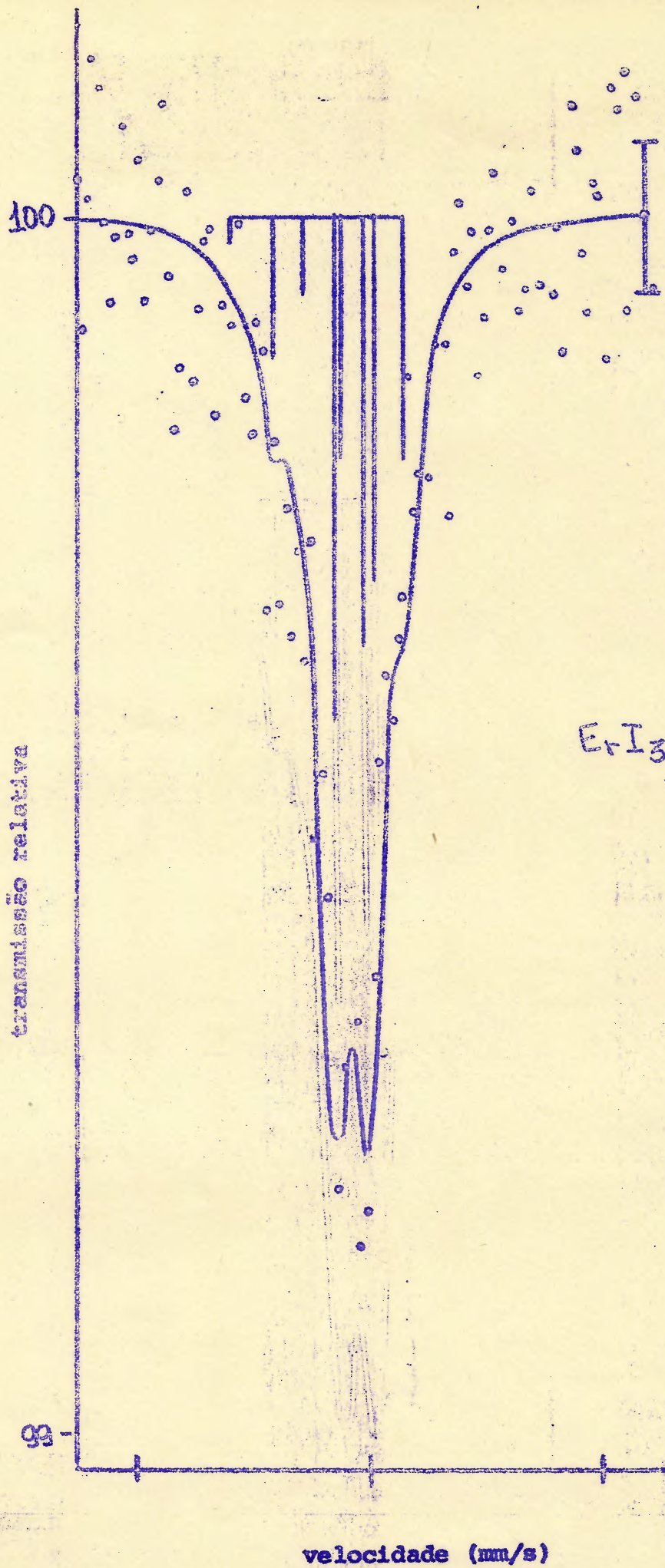


Fig. 3.13 Espectro Mössbauer experimental do GdI_3 . A linha sólida



Referências

1. R.L.Mössbauer, Z.Physik, 151 (1958) 124.
2. H.Frauenfelder, The Mössbauer Effect (W.A.Benjamin, Inc., New York, 1962), Cap. 2.
3. G.K.Wertheim, Mössbauer Effect: Principles and Applications (Academic Press, New York, 1964), Cap. 4.
4. S.Margulies and J.R.Ehrman, Nucl.Methods, 12 (1961) 131.
5. Ref.2, Cap. 3.
6. Ref. 3, Cap.5.
7. C.E.Bemis and K.Fransson, Phys.Letters 19 (1965) 567.
8. R.Sanders and H. de Waard, Phys.Rev. 146 (1966) 907.
9. D.W.Hafemeister, G.de Pasquali and H.de Waard, Phys.Rev. 135 (1964) B1089.
10. M.Pasternak, A.Simopoulos and Y.Hazony, Phys.Rev. 140 (1965) A1892.
11. M.I.da Costa Jr., E.F.R.Fraga and T.Sonnino, J.Chem.Phys. 52 (1970) 1611.
12. Ref. 2, Cap. 1.
13. Ref. 4.
14. Ref. 2, Cap. 3.
15. B.A.Goodman, N.N.Greenwood and G.E.Turner, Chem.Phys.Letters, 5 (1970) 181.
16. M.Pasternak, tese, Rehovot, Israel (1967), não publicada.
17. M.Pasternak and S.Bukshpan, Phys.Rev. 163 (1967) 297.
18. M.Wilson, Phys.Rev. 176 (1968) 58.
19. L.S.Asprey, T.K.Keenan and F.H.Kruse, Rare Earth Research, Roy Fyring Ed. (Gordon and Breach, New York, 1965) pag. 527.

IV - GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO E LIGAÇÃO COVALENTE

IV.1. Introdução

Estudos de NQR (em compostos de cloro¹) bem como de efeito Mössbauer (em compostos de iôdo²) mostram que existe um afastamento em relação à ionicidade pura em compostos supostamente iônicos. Além disso, dados experimentais³ referentes a vários compostos dos metais de transição têm levado a interpretar as ligações químicas como constituídas de ligações de caráter parcialmente iônico e parcialmente covalente. Devido a isto, consideraremos brevemente, nas seções subsequentes, os conceitos de hibridização orbital e de "overlap" de orbitais na função de onda molecular, que descreve a ligação, intimamente relacionados com a covalência. A determinação do EFG fornece elementos para o entendimento do grau de covalência envolvido nos diferentes tipos de ligação química.

Daremos, primeiramente, uma breve descrição do relacionamento entre o EFG e os efeitos de covalência, finalizando com algumas considerações sobre problema da não-ortogonalidade correlacionado com o fato de que as integrais de "overlap" entre os orbitais eletrônicos de íons vizinhos não se anulam.

IV.2. Gradiente de campo elétrico e ligação covalente

Partindo-se da teoria de Townes e Dailey⁴ para a interpretação do gradiente de campo elétrico molecular, tem-se a seguinte expressão:

$$eq = e \sum_{n, \ell, m} |a_{n\ell m}|^2 q_{n\ell m} + e \sum_{\substack{n, \ell, m \\ n', \ell', m'}} a_{n\ell m} a_{n'\ell'm'}^* q_{n\ell m, n'\ell'm'} \quad (4.1)$$

onde

$$q_{n\ell m, n'\ell'm'} = \int \psi_{n\ell m} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right) \psi_{n'\ell'm'}^* d\tau \quad (4.2)$$

A primeira soma na Eq. (4.1) fornece as contribuições de cada estado atômico $q_{n\ell m}$, sendo multiplicados por $|a_{n\ell m}|^2$ que dá a fração de importância dos estados atômicos respectivos na função de onda molecular. A segunda soma descreve a hibridização de estados atômicos na função de onda molecular. Embora a maior parte de seus termos seja zero, as integrais de "produto cruzado", ou termos cruzados (cross-terms), com $m=m'$ e $\ell=\ell' \neq 0$ ou $\ell=\ell' \pm 2$ devem ser considerados.

Se, por exemplo, a maior componente da função de onda molecular é uma função do tipo p , os produtos cruzados que envolverem sua amplitude de $a_{n\ell m}$ deverão ser os maiores.

Nesta aproximação, os efeitos de covalência na ligação química são correlacionados através da hibridização de orbitais atômicos de um único átomo (Pauling, 1931) não sendo levada em consideração as contribuições da superposição (overlap) entre as funções de onda eletrônicas desse átomo com aquelas dos átomos ligantes.

Entretanto, estudos posteriores tanto sob o ponto de vista teórico como experimental mostram que o "overlap" é de grande importância no mecanismo de ligação covalente. Vejamos brevemente a diferença entre a aproximação com hibridização de orbitais do mesmo átomo e a aproximação com hibridização de orbitais entre átomos.

Seguiremos a descrição de Owen e Thornley³ no trabalho de revisão sobre ligação covalente e propriedades magnéticas de íons metálicos de transição. Por exemplo, no estudo da função molecular para complexos do tipo MX_6 onde M é o íon central e X representa um ligante, a função de onda hibridizada é da forma

$$\psi_h = a(nd) + b(n's) + c(n'p) \quad (4.3)$$

tomando-se um orbital nd de M e misturando-o com quantidades apropriadas de orbitais de maior energia, $n' > n$, também de M . Esta função hibridizada está dirigida fortemente na direção de um ligante. Do mesmo modo, os orbitais do ligante podem ser hibridizados de maneira a formar uma função de onda dirigida para M .

Vamos tomar agora um orbital p de X (não hibridizado) e formar um orbital molecular ordinário obtido pela mistura de orbitais nd , $n's$ e $n'p$ de M . Este é da forma

$$\psi_1 = N_1 \{ p + \alpha'(nd) + \beta'(n's) + \gamma'(n'p) \} \quad (4.4)$$

onde N_1 é a constante de normalização e α' , β' , γ' são coeficientes de mistura. Se tivéssemos suposto hibridização dos orbitais de M , o orbital molecular correspondente seria exatamente da mesma forma

$$\Psi_2 = N_2 \left\{ p + \alpha'' [a(nd) + b(n's) + c(n'p)] \right\} \quad (4.5)$$

onde agora α'' é o coeficiente de mistura para o orbital de M hibridizado. Na sua forma original, a aproximação de orbital hibridizada usa o critério de máximo "overlap" no sentido de que $a : b : c$ são escolhidos de modo a darem propriedade direcional máxima. Na aproximação molecular, tomando-se orbitais de X e M, a covalência é descrita pelos coeficientes de mistura que são quantidades desconhecidas a serem determinadas.

Como ilustração, mostramos abaixo as funções de onda moleculares para os complexos de íons de transição do tipo MX_6 , onde M possui configuração do tipo d e X configuração do tipo p :

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l}
 \Psi_{3z^2-r^2} = N_{\sigma} \left\{ d_{3z^2-r^2} - \frac{\alpha_{\sigma}}{\sqrt{12}} [-2z_3 + 2z_6 + y_1 - x_4 + y_2 - y_5] - \right. \\
 \left. - \frac{\alpha_s}{\sqrt{12}} [2s_3 + 2s_6 - s_1 - s_2 - s_4 - s_5] \right\} \\
 \Psi_{x^2-y^2} = N_{\sigma} \left\{ d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} \alpha_{\sigma} [-x_1 + x_4 + y_2 - y_5] \right\}
 \end{array} \right\} \\
 \left. \begin{array}{l}
 \Psi_{xy} = N_{\pi} \left\{ d_{xy} - \frac{1}{2} \alpha_{\pi} [y_1 - y_4 + x_2 - x_5] \right\} \\
 \Psi_{yz} = N_{\pi} \left\{ d_{yz} - \frac{1}{2} \alpha_{\pi} [z_2 - z_5 + y_3 - y_6] \right\} \\
 \Psi_{zx} = N_{\pi} \left\{ d_{zx} - \frac{1}{2} \alpha_{\pi} [x_3 - x_6 + z_1 - z_4] \right\}
 \end{array} \right\}
 \end{array} \quad (4.6)$$

Aqui $d_{3z^2-r^2}$ e $d_{x^2-y^2}$ são os orbitais d pertencentes ao chamado (e_g) grupo de simetria e_g ; o símbolo σ indica o tipo de ligação em que os lóbulos dos orbitais de M apontam na direção dos ligantes (Fig. 4.1.); similarmente os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} pertencem ao grupo de simetria t_{2g} ; o símbolo π indica o tipo de ligação em que os lóbulos dos orbitais de M apontam na direção indicada na Fig. 4.2; X , Y e Z representam os orbitais p e S os orbitais s das camadas mais externas do ligante. Os números 1, 2, 3, 4, 5, 6 referem-se aos ligantes nas direções X , Y , Z , $-X$, $-Y$, $-Z$.

As constantes de normalização são dadas por

$$N_{\sigma}^{-2} = 1 - 4\alpha_{\sigma} S_{\sigma} - 4\alpha_s S_s + \alpha_{\sigma}^2 + \alpha_s^2$$

(4.7)

$$N_{\pi}^{-2} = 1 - 4\alpha_{\pi} S_{\pi} + \alpha_{\pi}^2$$

onde os termos

$$S_{\sigma} = -\langle d_{x^2-y^2} | X_1 \rangle; S_s = \langle d_{x^2-y^2} | S_2 \rangle; S_{\pi} = \langle d_{xy} | Y_2 \rangle \quad (4.8)$$

são integrais de "overlap". Na seção subsequente veremos alguns conceitos básicos correlacionados com estas integrais. Em alguns casos⁵, a função de onda de muitos elétrons para um complexo têm sido formada pela combinação linear de orbitais moleculares a partir unicamente de efeitos de "overlap" dos orbitais atômicos.

Os coeficientes α_{σ} , α_s e α_{π} representam as misturas entre os diversos orbitais considerados acima.

Assim, o mecanismo da covalência está associado às quan

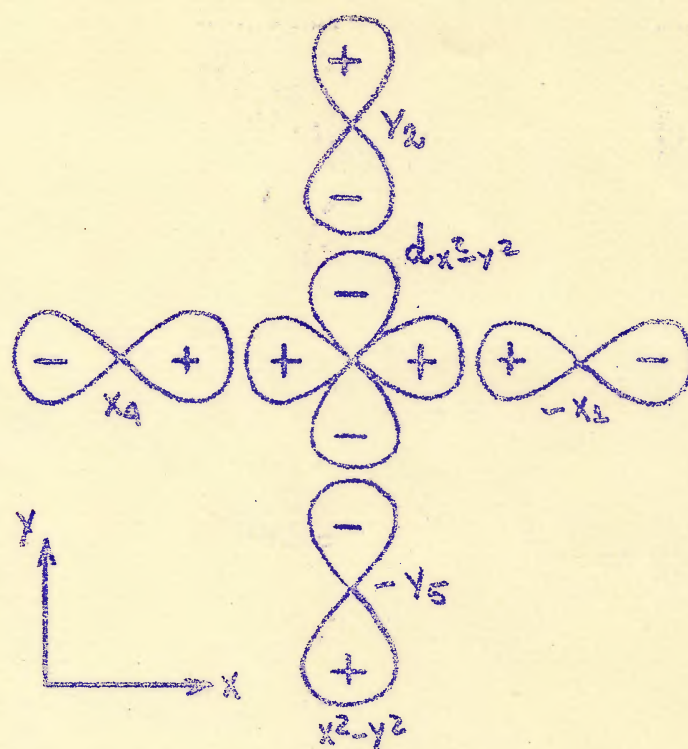


Fig. 4.1

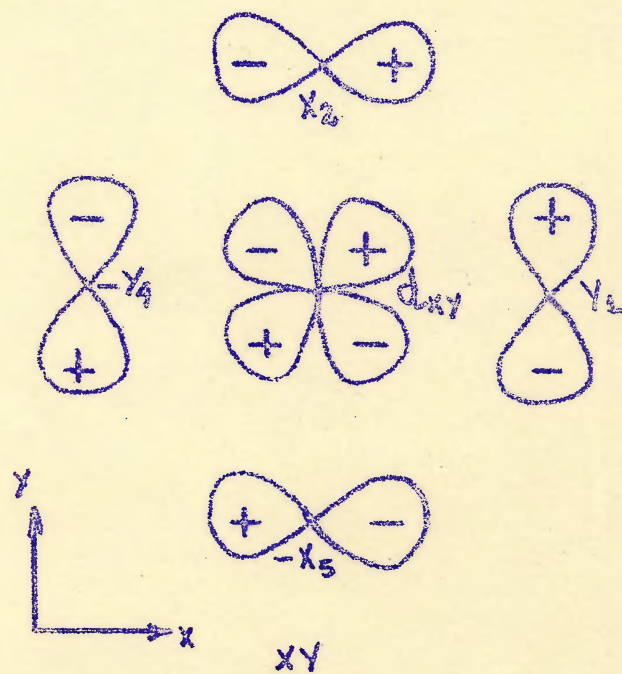


Fig. 4.2

tidades S e α . Em princípio, estudos sistemáticos em séries de complexos convenientes deverão fornecer valores para α possibilitando assim um melhor entendimento dos efeitos de covalência na ligação química bem como na interpretação do gradiente de campo elétrico.

Nesse sentido, a interpretação do EFG em termos de covalência, através do uso de coeficientes de mistura, α , e de integrais de "overlap", S , é mais vantajosa do que aquela (Cap. II, seção II.4) em que a covalência se manifesta através de um único parâmetro, $(1-x)$.

IV.3 Integrais de "overlap" e o problema da não-ortogonalidade.

As integrais de "overlap" apareceram pela primeira vez em 1927, no estudo quantomecânico das propriedades físicas da ligação química covalente na molécula de hidrogênio, empregadas por Heitler e London⁶. Em 1931, Pauling⁷ e Slater⁸, em teoria molecular, estudaram as propriedades da valência dirigida por meio da teoria de hibridização e nesta conexão desenvolveram também o princípio de "máximo overlap" dizendo que a força de uma ligação química cresce com o "overlap", entre os orbitais envolvidos, medido essencialmente por essas integrais.

Para moléculas pequenas, as integrais podem ser levadas em conta sem muitas dificuldades; estas surgem quando se vai além dos sistemas de dois elétrons.

O problema da não-ortogonalidade relaciona-se com o fato de que as integrais de "overlap" não se anulam. Por exemplo, no tratamento da estrutura eletrônica de sólidos, feitas por Block⁹, as numerosas integrais pareciam causar uma complicação matemática indesejável o que o levou a sugerir que se deveria desprezã-las, em primeira aproximação. Todavia, como foi apontado por Slater¹⁰, mesmo se as integrais fossem pequenas, o seu número é tão grande em um sólido que o numerador e o denominador no quociente

$$\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = \frac{\langle \psi | \psi_0 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (4.9)$$

se tornam divergentes. Atualmente, já se tornou claro que as integrais de "overlap", longe de serem desprezáveis eram quantidades de importância essencial para uma compreensão das propriedades físicas de sólidos.

No método de orbitais moleculares, a não-ortogonalidade entre os orbitais atômicos ocorre essencialmente no chamado esquema MO-LCAO (Molecular-Orbital-Linear-Combination of Atomic Orbitals)¹¹, onde deve ser comparativamente fácil tratar as integrais adequadamente. Este esquema é utilizado atualmente no cálculo de gradientes de campo elétrico em complexos metálicos. Neste cálculo surge um problema adicional uma vez que o operador do gradiente de campo elétrico vai atuar em funções de onda de dois centros distintos. Usualmente se aplica a técnica das funções χ de Löwdin¹² que descreve a relação entre funções de dois centros.

Referências:

1. Ref.12, Cap. II.
2. Ref. 9, Cap. III.
3. J. Owen and J.H.M. Thornley, Rep. Prog. Phys. XXIX (1966) II.
4. C.H. Townes and B.P. Bailey, J. Chem. Phys. 17 (1949) 782.
5. R.R. Sharma, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 1622.
6. W. Heitler and F. London, Zeits. f. Physik 44 (1927) 455.
7. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 1367.
8. J.C. Slater, Phys. Rev. 37 (1931) 481.
9. F. Bloch, Zeits. f. Physik 52 (1929) 555; 57 (1929) 545.
10. J.C. Slater, Phys. Rev. 35 (1930) 509.
11. J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 3 (1935) 803, 807.
12. P.O. Löwdin, Advan. Phys. 5 (1956) 1.

V - GRADIENTES DE CAMPO ELÉTRICO NOS TRIODETOS DE TERRAS RARAS:
INTERPRETAÇÃO E CONCLUSÃO

V.1. Introdução

Obtidos os parâmetros do acoplamento quadripolar (tabela 3.5, Cap. III) para os triodetos, através do ajuste dos espectros Mössbauer experimentais, podemos determinar os gradientes de campo elétrico utilizando as constantes de acoplamento quadripolar dessa tabela e o momento de quadripolo Q_{GS} do I^{129} , dado na tabela 2.3 do Cap. II.

Nêste capítulo, tentaremos explicar êsses gradientes de campo elétrico seguindo a mesma aproximação feita para o cloro no Cap. II e fazendo uso das considerações feitas no Cap. IV.

V.2. - Discussão dos resultados em termos das teorias dos capítulos anteriores

Os valores dos gradientes de campo elétrico deduzidos para os triodetos estudados são mostrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 Valores de $e q_{mol} \equiv V_{ZZ}$ para o $L_a I_3$, $G_d I_3$ e $E_r I_3$.

Composto	$e q_{mol} \equiv V_{ZZ} (x 10^{17} \text{ volts/cm}^2)$
$L_a I_3$	6.1 ± 0.6
$G_d I_3$	8.6 ± 0.6
$E_r I_3$	11 ± 0.6

Os triiodetos de terras raras são compostos altamente iônicos, similares aos triiodetos de terras raras. Assim sendo, tentamos aplicar o modelo das cargas puntiformes (seção II.4, Cap. II) para calcular valores para os gradientes no L_2I_3 , G_dI_3 e E_rI_3 .

Obtivemos valores teóricos cerca de vinte vezes menores do que aqueles da tabela 5.1.

Em vista desses resultados e tendo em conta a existência de um desvio da ionicidade pura nesses compostos (seção III.5, Cap. III), somos levados a considerar efeitos de covalência na ligação química entre o iodo e seus ligantes terras raras, correlacionando esses efeitos com os gradientes deduzidos.

O grau de covalência, na ligação química, pode ser determinado através da quantidade U_p , definida pela eq. 2.21. U_p está relacionada com a distribuição de elétrons-p nas direções x, y, z através da expressão¹:

$$U_p = -U_z + \frac{1}{2}(U_x + U_y) \quad (5.1)$$

As distribuições U_x, U_y, U_z são relacionadas com o parâmetro de assimetria, η , e o número de buracos, h_p , na configuração eletrônica $5s^25p^6$ do I^- :

$$\eta = \frac{3}{2} \frac{U_x - U_y}{U_p} \quad (5.2)$$

$$h_p = 6 - (U_x + U_y + U_z)$$

Utilizando as relações acima, as eqs. 2.21, 3.9, a tabela 3.5 e usando $e^2_{\text{rat}} Q = 1223 \text{ MHz}$ ($e_{\text{rat}} = \frac{4}{5} e \langle r^{-3} \rangle_5$), construímos a tabela 5.2.

Tabela 5.2

Composto	U_p	h_p	U_x	U_y	U_z
LaI_3	0.07	0.18	1.96	1.95	1.89
GdI_3	0.09	0.20	1.98	1.95	1.87
ErI_3	0.12	0.21	1.99	1.95	1.85

Temos assim um valor numérico médio de -0.10 para U_p , indicando uma importância fracional de $(1-x) \sim 10\%$ para a ligação covalente e $x \sim 90\%$ para a ligação iônica. Isto está consistente com a grande ionicidade (~ 0.80) e o caráter iônico (~ 0.75) desses compostos.

A configuração eletrônica do iôdo é aproximadamente $5s^2 5p^{5,8}$; nesses compostos. O EFG pode ser então associado a um buraco co-p, parcialmente preenchido na configuração $5s^2 5p^6$ do I^- .

Este preenchimento parcial é feito por elétrons 6s e 5d do La, Gd e Er, que hibridizam, na ligação química, com os elétrons 5p do iôdo.

Tendo em vista as considerações feitas no Cap. IV, a função de onda hibridizada poderia ser da forma

$$\psi_h = N \left\{ (5p)_I + \alpha \left[a (6s)_{TR} + b (5d)_{TR} \right] \right\} \quad (5.3)$$

sendo N , a constante de normalização e α , o coeficiente de mistura para o orbital hibridizado da terra rara (TR). Na normalização, teríamos integrais de "overlap" do tipo $\langle (5p)_I | (6s)_{TR} \rangle$ e

$$\langle (5p)_I | (5d)_{TR} \rangle.$$

É claro que uma determinação mais precisa da forma dessa função de onda vai depender de um estudo mais profundo das ligações químicas nos triôdetos bem como de um estudo sobre interações hiperfinas nos ligantes terras raras.

Os valores dos coeficientes de mistura, α , que contam pelos efeitos de covalência, mudam de ligação para ligação, não havendo ainda regras para a sua determinação. Se fizermos a hipótese de que a ligação nos triôdetos de terras raras é simplesmente covalente, o número de elétrons-p não-balanceados seria dado² por $U_p = l - s + d$, o que significa uma hibridização entre as funções de onda dos elétrons s e d dos ligantes terras raras. Devemos salientar que estamos usando uma hibridização devida ao "overlap" orbital das funções de onda dos ligantes com as funções de onda do iôdo em lugar de usar uma hibridização entre as funções de onda eletrônicas do mesmo átomo.

O valor numérico médio derivado para U_p (-0.10) pode ser entendido então como resultante de uma mistura de 60% de uma função de onda s e de 30% de uma função de onda d, dos ligantes, com a função de onda p do iôdo. Pequenos desvios podem ser explicados pela presença de elétrons-f, dos ligantes, na ligação.

O pequeno afastamento em relação à completa ionicidade e os valores estimados para o acoplamento quadripolar explicam de uma maneira bastante razoável os espectros Mössbauer não-resolvidos para os compostos de terras raras do I^{129} .

V.3. Conclusão

Dêsse estudo, podemos obter valores estimados para as frequências de NQR nos triiodetos utilizados. Estes valores estão indicados na tabela 5.3 e foram obtidos usando-se as relações 2.18 e a tabela 3.5 e a razão $Q(I129)/Q(I127) = 0.701$ (tabela 2.5). As frequências são dadas para o I^{127} , que é o isótopo utilizado normalmente em experiências de NQR com o iodo.

Tabela 5.3 Frequências de NQR do I^{127} estimadas para os compostos L_aI_3 , G_dI_3 e E_rI_3 .

Composto	ν_Q^1 (5/2 \rightarrow 3/2) (MHz)	ν_Q^2 (3/2 \rightarrow 1/2) (MHz)
L_aI_3	16,7	8
G_dI_3	23	12
E_rI_3	29	15.5

A determinação experimental destas frequências, através de medidas de NQR, seria complementar a este trabalho e poderia fornecer uma confirmação adicional à aproximação empregada por nós para explicar a interação quadripolar nesses compostos quase "iônicos".

Referências

1. Ref. 17, Cap. III

2. Ref. 16, Cap. II