

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DA JACOBSITA - $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$, TRATADA
TERMICAMENTE

TESE DE MESTRADO

Por

Maria Consuelo Alves Lima

FORTALEZA - CEARÁ

1 9 8 9

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L699e Lima, Maria Consuelo Alves.
Espectroscopia Mössbauer da Jacobsita : (Mn,Fe)304, tratada termicamente / Maria
Consuelo Alves Lima. – 1989.
61 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1990.

Orientação: Prof. Dr. Heliomar Abraão Maia .

1. Mossbauer, Espectroscopia de. 2. Manganês. I. Título.

CDD 530

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DA JACOBSITA - $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$, TRATADA
TERMICAMENTE

MARIA CONSUELO ALVES LIMA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

Comissão Julgadora:

HELIOMAR ABRAÃO MAIA

ROSA BERNSTEIN SCORZELLI (CBPF)

MIGUEL ANTÔNIO BORGES DE ARAÚJO (UFC)

Aprovada em 10 de Março de 1989.

À Tereza Campos Costa

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

. Ao Professor *Heliomar Abraão Maia* pelo incentivo e orientação segura e amiga.

. Ao Professor *Miguel Antonio Borges de Araújo* pelo extraordinário auxílio durante a realização deste trabalho, particularmente na etapa de medidas em baixas temperaturas.

Aos professores do Laboratório Mössbauer:

José Carlos Parente de Oliveira

Tereza Verônica Vieira Costa

Vicente Walmick Almeida Vieira

e em particular ao Professor *Francisco Flávio Torres de Araújo* enquanto Coordenador do Curso de Pós-Graduação.

. Ao Professor *Júlio Auto Neto* pelo grande incentivo proporcionado em várias ocasiões.

. Ao Professor *Lindberg Lima Gonçalves*, pela boa contribuição acadêmica em minha formação.

. Aos Professores *Josué Mendes Filho* e *Francisco Erivan de Abreu Melo* que gentilmente nos cederam parte das instalações do Laboratório de espectroscopia Raman, na realização de algumas medidas.

. *À Vera e a Mariluse*, pela amizade e cortesia nas atividades de biblioteca.

Aos Srs. *Adauto*, *Antonio Barros*, *Sales*, *Júlio*, *Barreto* (in memoriam) e a *Creusa* pelo apoio técnico.

A *Regina Fátima Alves* pelo trabalho de datilografia e ao "*Dedê*" pelos desenhos.

. Aos amigos *Carlos Alberto, Gorette, Marcus Vinícius, Sanclayton* e os demais estudantes do Curso de Física ' pela amizade e estímulo.

. A todos os professores e funcionários amigos do Departamento de Física.

. Aos órgãos CNPq e CAPES, cujo apoio financeiro possibilitou este curso e tese de mestrado.

R E S U M O

Amostras de uma ferrita natural de manganês, conhecida por jacobsita e com fórmula química $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$, foram queimadas durante 20 horas em temperaturas variadas, entre 400°C e 1160°C e posteriormente analisadas por uso da espectroscopia Mössbauer. Para a amostra queimada a 400°C , os resultados indicam a eliminação de vacâncias existentes na amostra natural, enquanto as tratadas em temperaturas entre 400°C e 900°C mostram a decomposição da substância original em hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e em outra substância posteriormente identificada pela difração de raios-x como sendo bixbyite, $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$. O espectro Mössbauer obtido em temperatura ambiente indica que esta substância se acha numa fase paramagnética mas, com a amostra submetida a uma temperatura de 15K, o espectro indica claramente que a substância se acha agora magneticamente ordenada. Os resultados obtidos com as amostras queimadas em temperaturas acima de 900°C mostram uma recomposição da estrutura $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$, identificada como sendo a ferrita sintética de manganês. Esse tipo de estudo sugere que a espectroscopia Mössbauer de ferritas pode fornecer importantes informações a respeito da história térmica do material.

A B S T R A C T

Mössbauer spectroscopy and x-ray powder diffraction have been used to study the natural manganese ferrite known as jacobsite $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$, after calcination at temperatures varying from 400°C up to 1160°C . It is shown that calcination at 400°C results in the destruction of defects such as vacancies. Calcination at temperatures between 400°C and 900°C results in the formation of hematite and bixbyite $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$. The room temperature Mössbauer spectra of samples calcined above 900°C indicate that the hematite and the bixbyite transform, as the calcination temperature is increased, gradually into synthetic manganese ferrite. The room temperature Mössbauer spectrum of bixbyite indicates that the sample is in the paramagnetic phase. At low temperature, 15K, the results show that the sample exhibits a magnetic order. The results suggest that Mössbauer spectroscopy of ferrites can supply information about the thermal history of the samples.

I N D I C E

	Pág.
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	01
* CAPÍTULO 2 - O EFEITO MÖSSBAUER.....	03
2.1. Introdução	03
2.2. Considerações Teóricas.....	03
2.3. Interações Hiperfinas.....	06
2.4. Observação do Efeito Mössbauer.....	18
CAPÍTULO 3 - UM MATERIAL MAGNÉTICO	21
3.1. Introdução	21
3.2. Diamagnetismo.....	21
3.3. Paramagnetismo.....	22
3.4. Ferromagnetismo.....	26
3.5. Antiferromagnetismo.....	30
3.6. Ferrimagnetismo.....	34
CAPÍTULO 4 - A JACOBSITA.....	40
4.1. Introdução.....	40
4.2. O Material Sintético.....	40
4.3. As Amostras.....	42
CAPÍTULO 5 - MEDIDAS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS OBTIDOS.....	47
5.1. As Medidas.....	47
5.2. Resultados Obtidos.....	47

	Pág.
CAPÍTULO 6 - DISCUSSÃO E COMENTÁRIOS.....	52
6.1. Discussão.....	52
6.2. Comentários.....	57
REFERÊNCIAS.....	60

CAPÍTULO 1

I N T R O D U Ç Ã O

Materiais com propriedades magnéticas tem sido ao longo do tempo, objeto de estudo por um número significativo de pesquisadores. Dentre esses materiais, as ferritas num tipo de material ferrimagnético tem merecido destaque especial. Essas ferritas possuem uma estrutura do tipo espinélica e são caracterizadas pela fórmula geral $(M,Fe)_3O_4$, onde M é em geral um cátion pertencente ao grupo dos elementos de transição. Tais ferritas podem ser encontradas na natureza, podendo entretanto, serem fabricadas com relativa facilidade, em laboratório. Dependendo da sua origem, num ou noutro caso, ela é dita natural ou sintética, respectivamente.

Uma ferrita particular, a de manganês ($M = Mn$) tem merecido atenção especial, principalmente devido as suas propriedades elétricas e magnéticas. Entretanto, a grande maioria dos trabalhos tem se limitado ao estudo da ferrita sintética, objetivando em geral determinar a distribuição catiônica, como consequência do método de fabricação.

Recentemente Maia⁽⁹⁾ realizou estudos em amostras da ferrita natural de manganês, conhecida por jacobsita, colhida na região de Pacatuba, Ceará.

Nesse trabalho, uma série de medidas de ressonância Mössbauer são feitas em temperatura ambiente e em baixas temperaturas, inclusive em 4,2K. Nesta temperatura foi também realizada uma medida com um campo magnético externo, aplicado na direção da radiação gama. A partir dos dados obtidos nessas medidas o autor mostra que a presença de dois campos magnéticos no espectro Mössbauer não pode ser interpretada como sendo devida a íons de ferro nos dois sítios da estrutura espinélica, como ocorre nas ferritas sintéticas. Admitindo que todos os íons de ferro se acham no sítio octaédrico, Maia atribui a presença dos dois campos magnéti

cos diferentes, a existência de vacâncias. Utilizando ainda dados de difração e fluorescência de raios-x e também resultados de uma medida de magnetização, o autor propõe finalmente um modelo de distribuição de cátions para a ferrita natural de manganês estudada.

No presente trabalho, o mesmo material utilizado por Maia, foi tratado termicamente em temperaturas variadas e posteriormente estudado através da espectroscopia Mössbauer. O propósito, foi basicamente investigar as transformações produzidas no material pela queima e, em consequência, analisar a existência ou não de vacâncias, na distribuição catiônica proposta por Maia.

Sendo a espectroscopia Mössbauer a técnica experimental primordialmente utilizada neste trabalho, as idéias básicas dessa espectroscopia são descritas no Capítulo 2. Tendo em vista as propriedades magnéticas do material em estudo, o Capítulo 3 é reservado a uma descrição dos vários modelos, correspondentes aos vários tipos de materiais magnéticos.

No Capítulo 4, comentários gerais são feitos sobre a estrutura das ferritas e em particular, sobre a ferrita sintética de manganês. Ainda nele, se fala também sobre a jaccobsita e sobre a preparação das amostras. Os espectros Mössbauer e demais resultados obtidos são apresentados no Capítulo 5 e, finalmente, no Capítulo 6, se faz uma discussão sobre os resultados, comentando-se a seguir, algumas conclusões que, em nosso julgamento são evidenciadas pelos resultados obtidos no presente trabalho.

CAPÍTULO 2

O EFEITO MÖSSBAUER

01. Introdução

Nas últimas décadas, tem se desenvolvido um grande número de novos métodos para se observar fenômenos físicos. Dentre eles, os de ressonância, tornaram-se de grande significância.

Um tipo especial de método ressonante foi descoberto em 1958 pelo físico experimental, Rudolf Mössbauer. Neste método, conhecido por "Espectroscopia Mössbauer", a radiação eletromagnética interage diretamente com o núcleo de um dado átomo (em geral numa rede cristalina) excitando-o, ressonantemente, sem contudo, haver recuo por parte do átomo absorvedor e do átomo que emite a radiação, o átomo emissor.

02. Considerações Teóricas

Em geral um átomo ao emitir uma radiação gama, recua perdendo uma certa energia, chamada energia de recuo, E_R . Essa energia pode ser calculada fazendo-se uso da lei de conservação do momentum. Encontra-se que

$$\frac{E^2}{2Mc^2} \quad (2.1)$$

onde E é a energia do raio gama, M é a massa do átomo e c a velocidade da luz. Por outro lado, a mesma quantidade de energia é perdida quando na absorção da radiação por um átomo. De tal modo que a energia total perdida pela radiação no processo emissão-absorção é $2E_R$. Para ocorrer a

ressonância, é necessário então, que essa energia seja suprida de algum modo.

O efeito Doppler pode ser pensado como uma maneira de suprir essa energia. Para tal, a fonte emissora ou o átomo absorvedor, deve ficar submetido a um movimento com velocidade v , enquanto a radiação gama é emitida na direção de v . Para que haja a compensação, a energia perdida devido ao recuo, deve ser igual, a energia suprida pelo efeito Doppler, que é $(\frac{v}{c})E$, onde E é a energia do raio gama (γ). Assim,

$$2E_R = \frac{v}{c} E \quad (2.2)$$

e neste caso, a velocidade v , seria tipicamente da ordem de 100m/s. Por exemplo para o ^{57}Fe , um átomo muito usado nessa espectroscopia, onde $E_R = 2 \times 10^{-23}$ eV, a velocidade necessária seria $v = 83,4\text{m/s}$.

Felizmente, o átomo absorvedor está inserido numa rede cristalina, e ao invés do átomo recuar ao absorver (ou emitir) um raio gama, é o cristal como um todo que recua. Neste caso, a massa M na equação (2.1) é substituída pela massa de toda a rede, fazendo a energia perdida no recuo E_R , quase desprezível, e facilmente compensada por pequenas velocidades Doppler, da ordem de milímetros por segundo.

Uma vez se dando a ressonância, a distribuição da energia dos gamas emitidos sem recuo, e que incidem sobre o detetor, tem a forma de Lorentzianas⁽¹⁾,

$$I(E,v) = \text{cte.} \frac{1}{(E-E_0 + \frac{E_0 v}{c})^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (2.3)$$

E_0 - energia de ressonância

v - velocidade relativa entre fonte e absorvedor

$\frac{E_0 v}{c}$ deslocamento da linha de emissão devido ao efeito Doppler

Γ - largura natural de linha.

A energia da radiação gama emitida (ou absorvida) mesmo sem perda por recuo, não é bem definida. Essa indefinição é devido ao "princípio da incerteza" de Heisenberg.

Representando-se os níveis de energia por linhas (Figura 2.1), o estado excitado, E_e , é neste caso, represen-

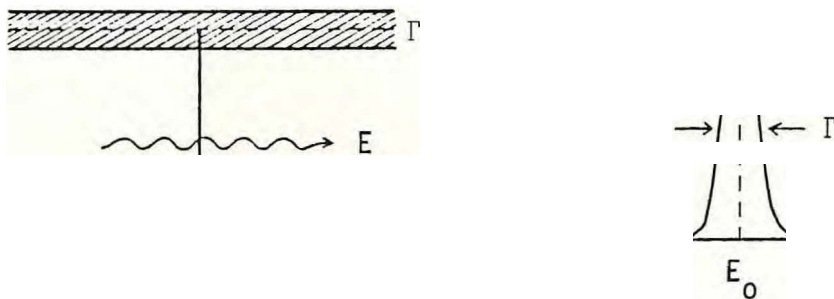


FIGURA 2.1. - (a) Níveis de energia de um núcleo fixo
(b) Largura natural de linha de um estado excitado de energia E_e .

tado por uma linha de "largura"

$$\Delta E = \Gamma \quad (2.4)$$

chamada "largura natural de linha", e definida como largura da Lorentziana (2.3), na metade da altura máxima. O estado fundamental, E_g , que é estável, tendo portanto energia bem definida, é representado por uma linha também bem definida.

Fazendo uso da relação de incerteza de Heisenberg,

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (2.5)$$

onde ΔE é a incerteza na energia e Δt o intervalo de tempo estimado para se medir a energia E , podemos calcular o valor aproximado de Γ . Para tanto, representaremos o intervalo de tempo, Δt , que é da ordem do tempo de vida do estado considerado, por τ . Assim, a equação (2.5) torna-se

$$\Gamma \cdot \tau \approx \hbar \quad (2.6)$$

e

$$\Gamma \sim \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.7)$$

Quanto a secção de choque de ressonância no núcleo absorvedor, ela é dada pela equação⁽²⁾

$$\sigma(E) = f \sigma'_0 \frac{1}{(E-E_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (2.8)$$

onde f é o fator de Debye-Waller no absorvedor e σ'_0 é igual a $2,34 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, calculado para o ^{57}Fe que é o átomo de nosso interesse. Para um átomo qualquer σ'_0 é calculado a partir da equação

$$\sigma'_0 = \frac{1}{1 + \alpha} \frac{2I^* + 1}{2I_0 + 1} \cdot 2\pi \cdot \lambda_0^2 \quad (2.9)$$

onde $\lambda_0 = hc/E_0$, α é o coeficiente de conversão interna do gama de comprimento de onda λ_0 , I^* o spin do átomo no estado excitado e I_0 o spin no estado fundamental.

03. Interações Hiperfinas

As linhas de absorção no espectro Mössbauer es -

tão relacionadas a energias muito baixas. A largura destas linhas, Γ , pode ter valores na faixa de 10^{-6} eV a 10^{-11} eV. Devido a este fato, a absorção ressonante é extremamente sensível as variações de energia da radiação gama. De modo que pequenas interações entre o núcleo e a estrutura que o envolve são observadas no espectro Mössbauer. Portanto, estudar o efeito Mössbauer é essencialmente estudar estas interações do núcleo atômico com sua vizinhança, chamadas interações hiperfinas. As principais interações que se manifestam no efeito Mössbauer são: Deslocamento Isomérico, Desdobramento Quadrupolar e Desdobramento Magnético.

a) - Deslocamento Isomérico

O Deslocamento Isomérico, δ , se manifesta no espectro de ressonância Mössbauer, por um deslocamento do centro do espectro (Figura 2.2), em relação ao ponto de velocidade zero.

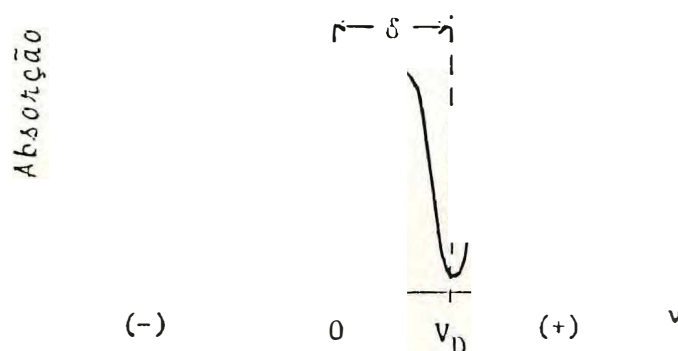


FIGURA 2.2. - Deslocamento Isomérico.

Este deslocamento da posição das linhas e o registro das alterações na energia, nos níveis nucleares, devido a interação eletrostática entre a distribuição de cargas dos núcleos e aqueles elétrons que tem uma probabilidade apreciável de ocupar as regiões nucleares, os elétrons-s. Para encontrarmos o valor de δ , basta calcularmos a diferença entre as energias de transição do núcleo absorvedor, E_a , e do núcleo emissor (fonte), E_f .

$$\delta = E_a - E_f \quad (2.10)$$

Supondo o núcleo esférico e a densidade de elétrons, ρ , constante em toda região nuclear, podemos calcular δ , tratando o núcleo, ora como uma carga puntiforme para considerar a interação de cada elétron com o núcleo, ora como uma esfera de raio R e carga Ze uniformemente distribuída, para considerar o efeito do tamanho do núcleo em cada estado nuclear.

A diferença de energia entre as interações eletrostáticas de um núcleo puntiforme e o núcleo com raio R é dado por

$$\Delta E = \int_V \rho V_p dV - \int_V \rho V_R dV, \quad (2.11)$$

onde $V_p = Ze/r$, ($0 \leq r \leq \infty$), é o potencial de um núcleo puntiforme, e,

$$V_R = \begin{cases} \frac{Ze}{2} \left(\frac{3}{2} - \frac{r}{2R} \right), & (r \leq R) \\ \frac{Ze}{r}, & (r \geq R) \end{cases} \quad (2.12)$$

$$\frac{Ze}{r} \quad (r \geq R) \quad (2.13)$$

é o potencial considerando o núcleo finito e de raio R .

Efetuada a integração sobre todo o volume nuclear, encontramos

$$\Delta E = \frac{2}{5} \pi Ze R^2 \rho \quad (2.14)$$

Podemos também expressar ρ , em termos da densidade de probabilidade $|\psi|^2$, onde ψ é a função de onda eletrônica calculada para $r = 0$. Assim,

$$\Delta E = \frac{2}{5} \pi Z e^2 R^2 |\psi|^2 \quad (2.15)$$

Como a distribuição de cargas do estado excitado é diferente da distribuição de cargas do estado fundamental, temos ΔE diferente para cada estado. Assim, de uma transição do estado excitado para o fundamental (Figura 2.3a), temos

$$\Delta E_e - \Delta E_g = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_e^2 - R_g^2) |\psi|^2. \quad (2.16)$$

Considerando R o raio médio nuclear e $\Delta R = R_e - R_g$, onde R_e é o raio do núcleo no estado excitado e R_g o raio no estado fundamental,

$$\Delta E_e - \Delta E_g = \frac{2\pi}{5} Z e^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) |\psi|^2. \quad (2.17)$$

Para núcleos na fonte (emissor) a energia de transição (Figura 2.3a), temos:

$$E_f = \Delta E_{ef} - \Delta E_{gf} = \frac{2\pi}{5} Z e^2 R_f^2 \left(\frac{\Delta R_f}{R_f} \right) |\psi_f|^2 \quad (2.18)$$

Para núcleos na amostra (absorvedor), (Figura 2.3b) temos,

$$E_a = \Delta E_{ea} - \Delta E_{ga} = \frac{2\pi}{5} Z e^2 R_a^2 \left(\frac{\Delta R_a}{R_a} \right) |\psi_a|^2 \quad (2.19)$$

onde, ΔE_{ef} , e ΔE no estado excitado em núcleos na fonte
 ΔE_{gf} , e ΔE no estado fundamental em núcleos na fonte
 ΔE_{ea} , e ΔE no estado excitado em núcleos na amostra
 ΔE_{ga} , e ΔE no estado fundamental em núcleos na amostra
 ψ_f , função de onda eletrônica em núcleos na fonte
 ψ , função de onda eletrônica em núcleos na amostra

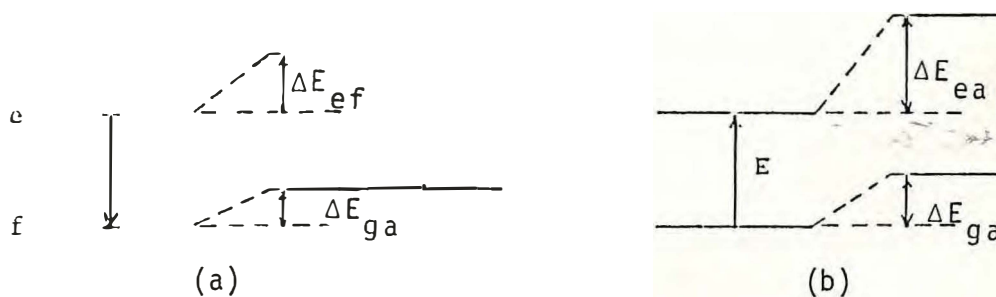


FIGURA 2.3. - Alteração nos níveis de energia nuclear devido a presença dos elétrons-s no núcleo. (a) Fonte (b) Amostra.

Substituindo E_a (2.19) e E_f (2.18) na expressão (2.10), e ainda considerando o núcleo absorvedor do mesmo tipo do núcleo emissor ($R_a = R_f = R$), temos

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) (|\psi_a|^2 - |\psi_f|^2) \quad (2.20)$$

Podemos dizer então que, conhecido o deslocamento isomérico de um material, temos informações sobre o estado excitado dos átomos em diferentes compostos. No caso dos materiais da fonte e da amostra serem os mesmos, o deslocamento isomérico será nulo.

b) - Desdobramento Quadrupolar

O Desdobramento Quadrupolar, ΔE_Q , é o resultado da interação do momento de quadrupolo eQ do núcleo, com o gradiente do campo elétrico $\vec{\nabla}E$, produzido pelas cargas vizinhas do núcleo.

Em geral, a maior contribuição do gradiente de campo elétrico no núcleo, é causada pelas cargas dos elétrons do próprio átomo nas camadas não preenchidas completamente. Outras contribuições são provenientes por exemplo, de cargas eletrônicas de camadas internas quando polarizadas ou ainda de cargas eletrônicas de átomos vizinhos.

Devemos notar que a existência do momento de quadrupolo no núcleo, implica numa distribuição de cargas não esférica e que, portanto, depende também da distância dessas cargas à origem de um sistema previamente escolhido.

Todos os núcleos com spin 0 ou 1/2, têm uma distribuição esfericamente simétrica de cargas, não permitindo, portanto, momento quadrupolar.

O momento de quadrupolo eQ , é dado pela expressão

$$eQ = \int \rho(\vec{x}) r^2 (3\cos^2\theta - 1) d^3\vec{x} \quad (2.21)$$

onde e é carga do próton, $\rho(\vec{x})$ é a densidade de carga em um elemento de volume $d^3\vec{x}$ a uma distância r da origem e θ é o ângulo entre o vetor posição e o eixo de quantização do spin nuclear. Pela equação (2.21) podemos verificar que para um núcleo de forma esférica a integral se anula. Quando a forma geométrica do núcleo é alongada na direção do eixo do spin I , Q será negativo. Quando a forma for achatada, Q será positivo.

A hamiltoniana que descreve essa interação pode ser expressa por (3)

$$\frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + V_{zz} \hat{I}_z^2) \quad (2.22)$$

num sistema cartesiano. Os operadores \hat{I}_x , \hat{I}_y e \hat{I}_z são os componentes do operador spin nuclear \hat{I} , I é o número quântico do spin nuclear e V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} as componentes do gradiente de campo elétrico $\vec{\nabla} \vec{E}$.

O gradiente de campo elétrico é um tensor simétrico, cujos elementos da diagonal são independentes.

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2.23)$$

Sem perder a generalização, os elementos da diagonal são escolhidos tais que

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|, \quad (2.24)$$

de modo que o Hamiltoniano quadrupolar pode ainda ser escrito como,

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \quad (2.25)$$

onde η é o parâmetro de assimetria definido por

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (2.26)$$

e

$$e q = V_{zz} \quad (2.27)$$

Os autovalores correspondentes são dados por

$$E_Q(I, m) = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.28)$$

onde $m = I, I-1, \dots, -I+1, -I$, \bar{e} é o número quântico magnético.

A equação (2.28) indica que a interação quadrupolar modifica a energia de um estado nuclear de spin $I > 1/2$ (cargas não esféricas) com uma dependência em m^2 . Assim, os estados cujos valores de m diferem apenas em sinal, não serão vistos separadamente no espectro. Para o caso particular em que o eixo-z é um eixo de simetria, $V_{xx} = V_{yy}$, o Hamiltoniano é dado por

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2] \quad (2.29)$$

Neste caso, o Hamiltoniano comuta com \hat{I}^2 e \hat{I}_z , e os autovalores correspondentes são

$$E_Q(I, m) = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \quad (2.30)$$

Tomando o caso do núcleo de ^{57}Fe como exemplo, vemos que o estado fundamental, $I = 1/2$, não sofre desdobramento, uma vez que

$$E_Q(I=1/2, m = 1/2) = E_Q(I=1/2, m = -1/2) = 0. \quad (2.31)$$

Já o estado excitado, $I = 3/2$, é desdobrado em dois níveis, pois

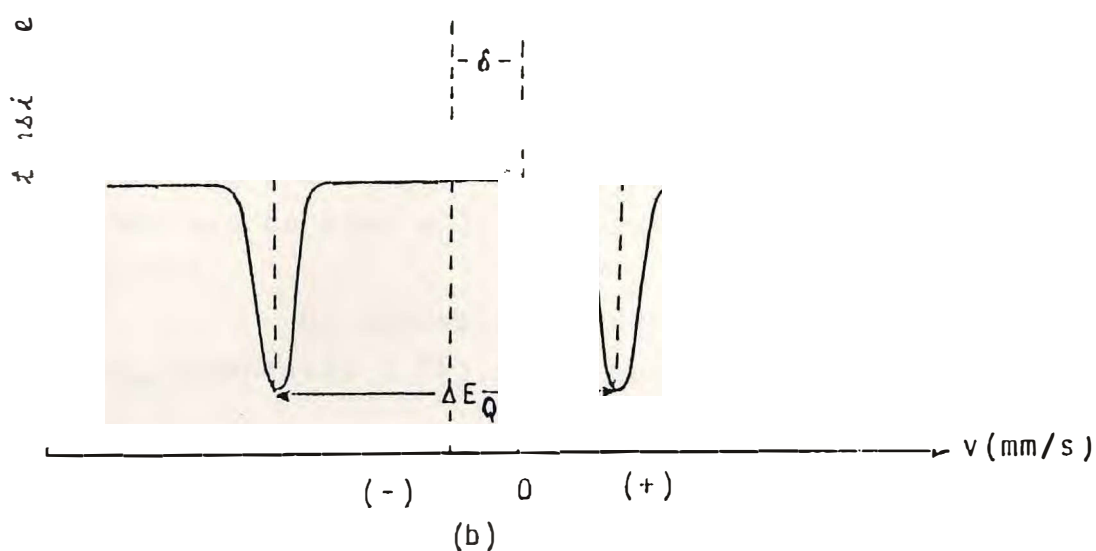
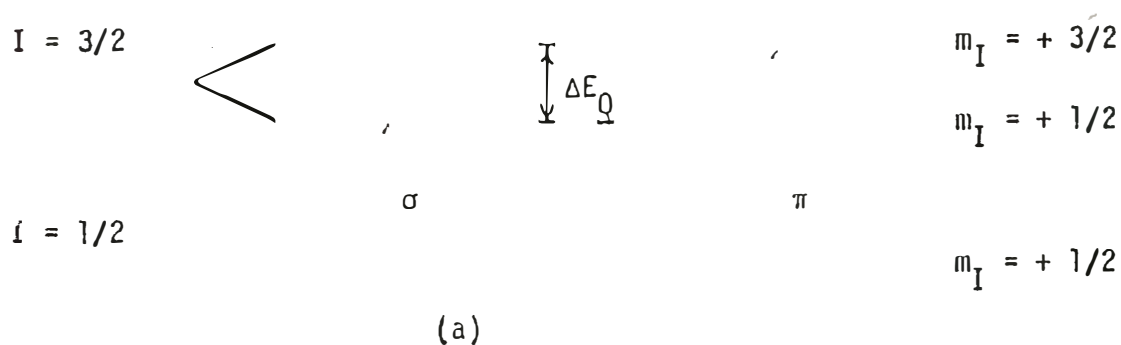
$$E_Q(I=3/2, m=3/2) = E_Q(I=3/2, m=-3/2) = \frac{1}{4} e^2 q Q \quad (2.32)$$

e,

$$E_Q(I=3/2, m=1/2) = E_Q(I=3/2, m=-1/2) = -\frac{1}{4} e^2 q Q. \quad (2.33)$$

A diferença entre os dois níveis, \bar{E} portanto,

$$|\Delta E_Q| = \frac{1}{2} e^2 q Q \quad (2.34)$$



GURA 2.4. - Desdobramento quadrupolar (a) Níveis de energia (b) linhas de absorção ressonantes no espectro Mössbauer.

A Figura 2.4a mostra este comportamento enquanto a Figura 2.4b representa sua manifestação no espectro Mössbauer.

O sinal de ΔE_Q está relacionado as linhas desdobradas, as denominadas linhas σ e π . Se π for a linha de mais alta energia, ΔE_Q será positivo. Quando σ estiver em um nível maior encontraremos ΔE_Q negativo.

Conhecido ΔE_Q , temos informações sobre a estrutura eletrônica das vizinhanças do núcleo em estudo Mössbauer.

c) - Desdobramento Magnético

Essa estrutura hiperfina, também conhecida por efeito Zeeman nuclear, surge da interação do momento de dipolo magnético, $\vec{\mu}$, com um campo magnético constante, \vec{H} , no núcleo. O campo presente pode ser devido as cargas externas ao átomo considerado, aos elétrons do próprio átomo, ou devido a um campo magnético externamente aplicado.

Considerando o fluxo magnético resultante, \vec{H} , na direção do eixo-z, podemos expressar o Hamiltoniano, que descreve a interação magnética, por

$$H_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_N \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} = -g_N \mu_N H \hat{I}_z, \quad (2.35)$$

onde g_N é o fator de Landé do estado nuclear, μ_N o magneton nuclear de Bohr e \hat{I}_z é a componente z do operador spin nuclear.

Os autovalores correspondentes ao Hamiltoniano H_M (expressão 2.35), podem ser dados por

$$E_m = -g_N \mu_N H m \quad (2.36)$$

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

A equação (2.36) permite-nos verificar que o spin I é desdobrado em $(2I+1)$ sub-estados espaçados igualmente.

mente de $-g_N \mu_N H$. Para exemplificar tomemos o núcleo do ^{57}Fe . As transições possíveis entre o estado ($I = 3/2, m = \pm 3/2, \pm 1/2$) e o estado ($I = 1/2, m = + 1/2$) são as mostradas na Figura 2.5.

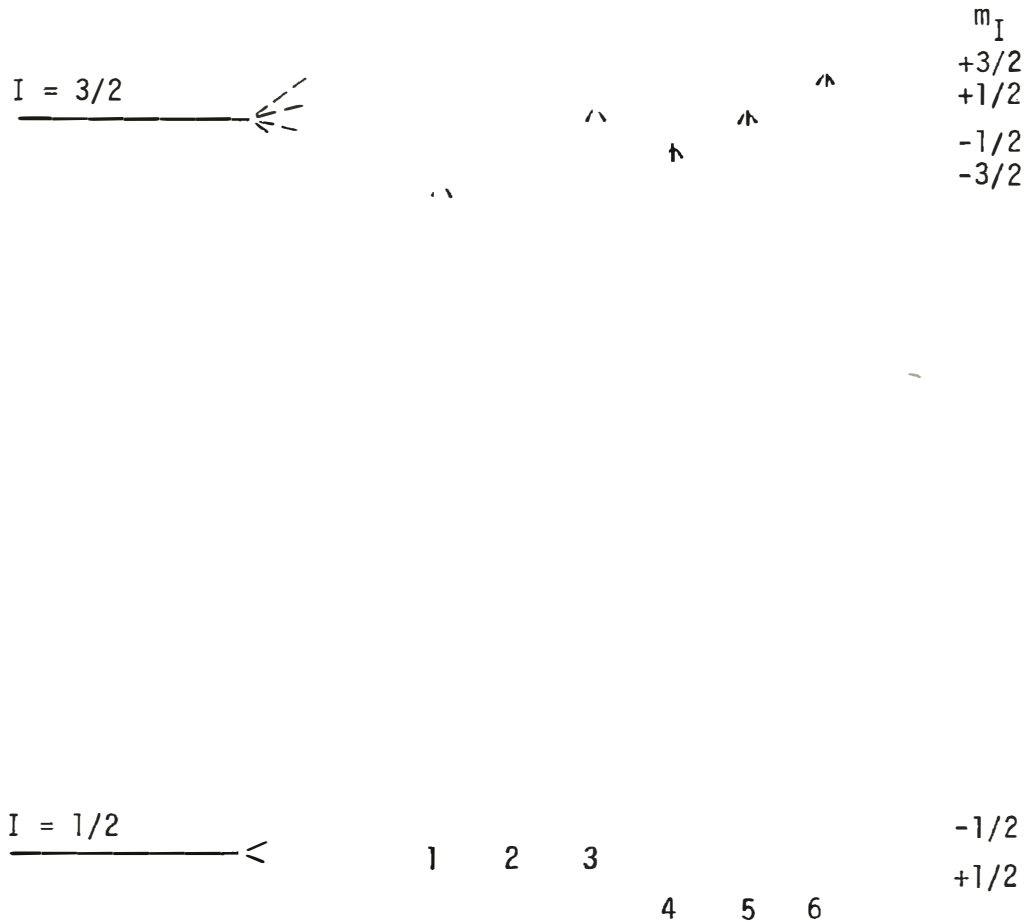


FIGURA 2.5. - Desdobramento magnético dos níveis de energia do núcleo de ^{57}Fe .

No espectro Mössbauer as transições do ^{57}Fe manifestam-se como mostradas na Figura 2.6.

Intensidade

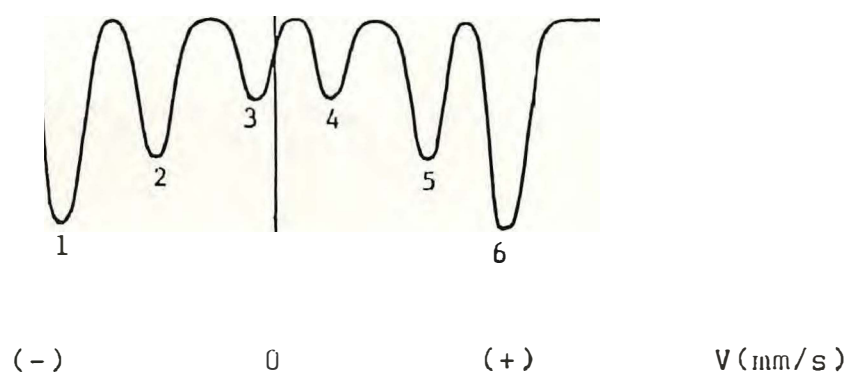


FIGURA 2.6. - Espectro Mössbauer de um desdobramento magnético

A intensidade de cada linha depende do ângulo entre a direção de H e a direção do raio gama e ainda dos coeficientes de Clebsch-Gordan correspondentes a cada transição⁽⁴⁾.

Com frequência, a interação magnética apresenta-se juntamente com a interação quadrupolar. Neste caso, o Hamiltoniano \bar{H} é o resultado da soma das equações (2.25) e (2.35), isto é,

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3\bar{I}_z^2 - \bar{I}^2 + \eta(\bar{I}_x^2 - \bar{I}_y^2)] \quad (2.37)$$

Para o caso particular em que o eixo-z é um eixo de simetria do gradiente de campo elétrico (eq. 2.29) e considerando o fluxo magnético resultante, \vec{H} , na direção do eixo-z, o Hamiltoniano \bar{H} é dado por

$$H = -g_N \mu_N H I_z + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2]$$

cujos autovalores correspondentes são agora

$$E = -g_N \mu_N H m + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)]$$

Tomando o caso de uma transição entre os estados $I = 1/2$ e $I = 3/2$, observa-se que a presença do desdobramento quadrupolar altera os subníveis do estado nuclear de spin $I = 3/2$, de modo que os espaços entre eles não são mais iguais, como no caso da interação dipolar magnética pura. As Figuras 2.7 e 2.8 representam os dois modos possíveis de alteração dos subníveis, correspondentes aos valores $q > 0$ e $q < 0$, respectivamente.

04. Observação do Efeito Mössbauer

A observação do efeito Mössbauer tem como base o registro da distribuição de energia de raios gama emitidos por um núcleo (fonte) radioativo que, passando através de um material (amostra) podem ser observados ressonantemente por este material. Esse registro é feito preliminarmente por um "detetor", complementado por uma série de outros equipamentos relevantes, cujos princípios básicos de funcionamento estão descritos na literatura pertinente^(3,5).

De um modo geral esses três componentes básicos, fonte, amostra e detetor são distribuídos espacialmente como mostra a Figura 2.9.

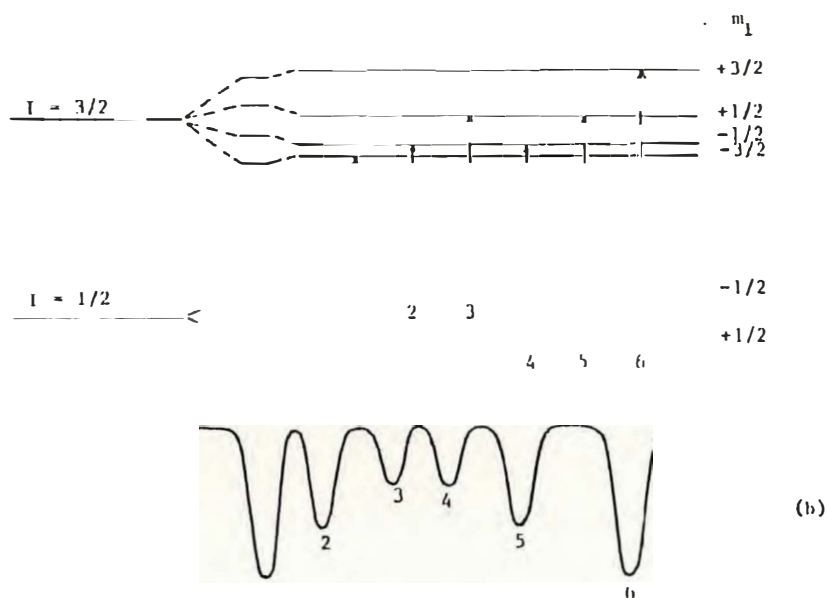


FIGURA 2.7. - Desdobramento magnético e desdobramento quadrupolar associados ($H \neq 0, q > 0$) (a) níveis de energia (b) espectro Mössbauer.

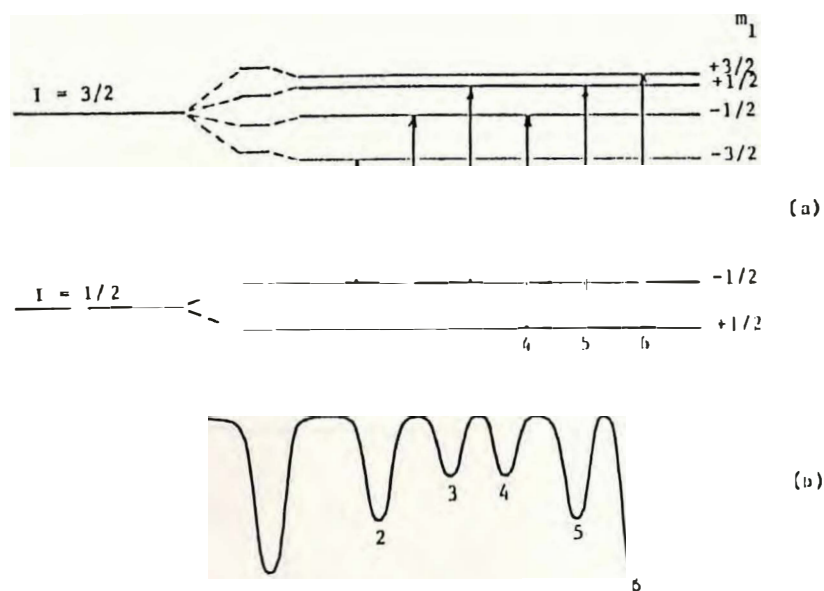


FIGURA 2.8. - Desdobramento magnético e desdobramento quadrupolar associados ($H \neq 0, q < 0$) (a) Níveis de energia (b) espectro Mössbauer.

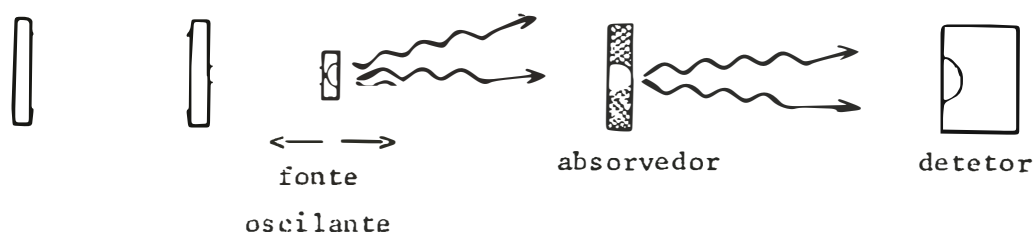


FIGURA 2.9. - Sistema esquematizado para obtenção da ressonância na espectroscopia Mössbauer.

Convém lembrar que a amostra deve conter, no estado fundamental, o mesmo tipo de núcleo contido na fonte, para que se possa ter a ressonância desejada. Uma fonte muito usada é a de ^{57}Fe que provem do ^{57}Co conforme mostra o esquema na Figura 2.10.

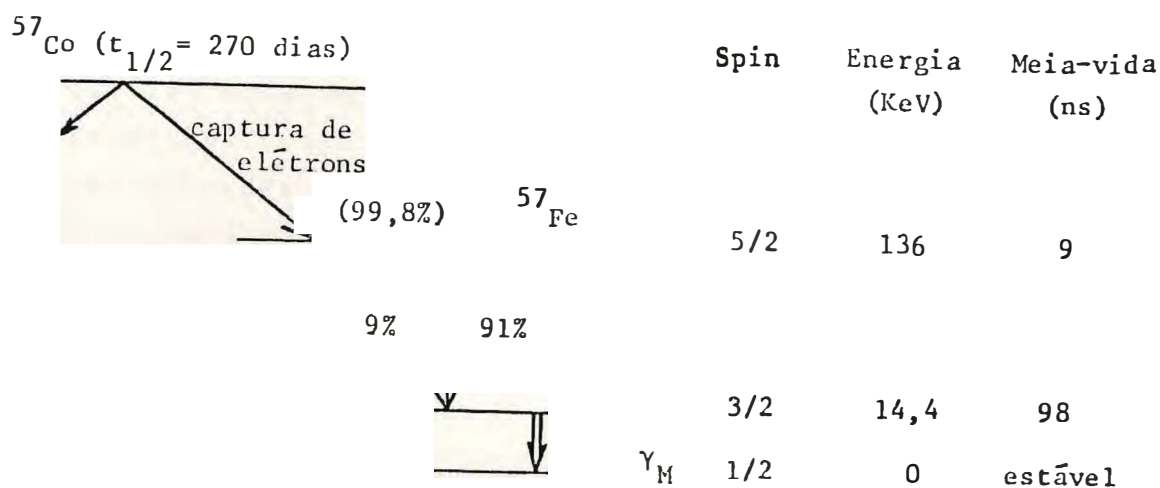


FIGURA 2.10. - Esquema de decaimento do ^{57}Co radioativo.

CAPÍTULO 3

UM MATERIAL MAGNETICO

01. Introdução

As propriedades magnéticas de um material são determinadas pelo comportamento coletivo de seus dipolos, que na presença de um campo magnético tendem a orientar-se na direção do campo, equação (3.1).

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (3.1)$$

onde \vec{M} é a magnetização (momento de dipolo magnético por unidade de volume), \vec{H} é o campo aplicado e χ é o coeficiente de proporcionalidade conhecido por suscetibilidade magnética

Com base no valor da suscetibilidade magnética, tem-se tornado convencional a classificação dos diferentes estados da matéria em: diamagnéticos ($\chi < 0$), paramagnéticos ($\chi > 0$) e ferromagnéticos ($\chi > 10^2$).

A classificação acima foi desenvolvida baseada em características puramente macroscópicas. Entretanto, com os conceitos modernos da teoria atômica, as interações de natureza microscópicas entre cargas atômicas, passaram a ser melhor caracterizadas, permitindo o reconhecimento de outros estados magnéticos importantes, tais como, o antiferromagnético, o ferrimagnético e o superparamagnético.

02. Diamagnetismo

Substâncias formadas por átomos, íons ou moléculas com momento magnético resultante nulo, são ditas diamagnéticas. Tais substâncias perdem a neutralidade na presença de um campo magnético externo. O campo aplicado induz às órbitas eletrônicas movimento de precessão produzindo em con-

sequência um momento magnético no sentido contrário ao campo aplicado. O resultado é a suscetibilidade negativa, característica de substâncias no estado diamagnético, cujo valor absoluto é da ordem de 10^{-6} . Exemplos típicos são os gases inertes.

03. Paramagnetismo

Substâncias formadas por átomos (íons ou moléculas) com número ímpar de elétrons, apresentam spins diferentes de zero. Se considerarmos os átomos bastante separados tal que, as forças mútuas, devido aos momentos magnéticos intrínsecos, possam ser desprezíveis, dizemos que a substância é paramagnética.

A presença de um campo magnético externo H , modifica a energia de cada átomo, de uma quantidade

$$U = \mu H \cos\theta, \quad (3.2)$$

onde μ é o momento magnético atômico e θ o ângulo entre o momento magnético μ e o campo H . A quantidade $\cos\theta$ assume somente uma série de valores discretos, que obedece as regras de quantização espacial.

Vamos considerar por simplicidade, que cada átomo tenha somente um elétron de valência. Existe portanto, somente dois níveis de energia possíveis, com spin $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, respectivamente. O valor $-g\mu_B/2$ representa o momento magnético de cada átomo na mesma direção do campo externo, onde g é o fator de Landé e μ_B o magneton de Bohr, unidade natural para momento magnético ($\mu_B = eh/4\pi mc = 9,27 \times 10^{-21}$ erg/Gauss, onde e e m são respectivamente a carga e a massa de um elétron, h é a constante de Planck e c a velocidade da luz). $+g\mu_B/2$ é o momento magnético em sentido contrário ao campo magnético externo.

A energia devido a orientação paralela do campo é,

$$U_+ = \frac{g\mu_B H}{2} \quad (3.3)$$

e a energia devido a orientação antiparalela \bar{e}

$$U_- = -\frac{g\mu_B H}{2} \quad (3.4)$$

Pelo princípio da mecânica estatística, a distribuição dos spins nos estados paralelos e antiparalelos \bar{e} é proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-U/kT}$

Para um sistema com N elétrons por unidade de volume, o número de elétrons com momentos magnéticos paralelos ao campo é

$$N_+ = \frac{e^{\frac{g\mu_B H}{2kT}}}{e^{\frac{g\mu_B H}{2kT}} + e^{-\frac{g\mu_B H}{2kT}}} \quad (3.5)$$

Analogamente, o número de momentos magnéticos antiparalelos ao campo é

$$N_- = \frac{e^{-\frac{g\mu_B H}{2kT}}}{e^{\frac{g\mu_B H}{2kT}} + e^{-\frac{g\mu_B H}{2kT}}} \quad (3.6)$$

A magnetização causada pelo campo \bar{e} ,

$$M = N\mu(N_+ - N_-) \quad (3.7)$$

onde N é o número total de átomos por unidade de volume. Assim,

$$M = \frac{Ng\mu_B}{2} \tanh \frac{g\mu_B}{2kT} \cdot H \quad (3.8)$$

Em temperatura ambiente, $\mu_B \ll kT$, e a equação (3.8) pode ser expandida em série. Neste caso pode-se escrever

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4kT} \cdot H, \quad (3.9)$$

e a susceptibilidade, $\chi = M/H$, será dada por

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4kT} \quad (3.10)$$

ou

$$\chi = C \quad (3.11)$$

onde $C = Ng^2\mu_B^2/4k$ é a constante de Curie, característica da substância.

De uma maneira geral, quando existe um momento orbital somado ao momento de spin, a energia U é dada por

$$U = gm_j\mu_B H \quad (3.12)$$

onde m_j é o número quântico resultante, e a magnetização M

e dada por⁽⁶⁾

$$M = N g \mu_B j \left(\frac{2j+1}{2j} \coth\left(\frac{2j+1}{2j} y\right) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{y}{2j}\right) \right) \quad (3.13)$$

ou

$$M = N g \mu_B j B_j(y) \quad (3.14)$$

onde $y = g \mu_B j H / kT$ e $B_j(y)$ é a conhecida função de Brillouin, cujos valores para $y \ll 1$ e dado por

$$B_j(y) \approx \frac{j+1}{3j} y - \frac{j+1}{3j} \frac{2j^2+2j+1}{30j^2} y^3 + \dots \quad (3.15)$$

Portanto, considerando $\mu_B H \ll kT$ na equação (3.14) encontramos,

$$\chi = \frac{N \mu_B^2 g^2 j(j+1)}{3kT} \quad (3.16)$$

Caso os átomos tenham elétrons com números quânticos $\ell = 0$ $j = S = 1/2$, as equações (3.14) e (3.16) são reduzidas as equações (3.8) e (3.10), respectivamente.

São paramagnéticas, a maioria dos metais de transição, moléculas com número ímpar de elétrons (NO , NO_2 , ClO_2) e algumas moléculas com número par de elétrons (O_2 , p.e.) que não obedecendo as regras normais nas ligações, possuem

elétrons isolados em orbitais.

04. Ferromagnetismo

Se considerarmos as interações entre os spins do átomo e átomos vizinhos, devemos adicionar ao campo externo \vec{H} , um "campo de troca", proporcional a magnetização \vec{M} . Assim o campo efetivo será dado por

$$\vec{H}' = \vec{H} + \omega \vec{M} \quad (3.17)$$

onde ω é uma constante positiva, conhecida por constante do campo molecular.

Por analogia a equação (3.8), podemos relacionar a magnetização ao campo magnético pela equação

$$M = Ng\mu_B J \tanh\left[\frac{g\mu_B J}{kT} (H + \omega M) \right] \quad (3.18)$$

onde J é o momento angular total. Essa equação, entretanto, não admite solução explícita. Devemos então, resolvê-la graficamente.

Considerando

$$\frac{g\mu_B J}{kT} (H + \omega M) = x \quad (3.19)$$

podemos escrever a equação (3.18) na forma

$$\frac{M}{Ng\mu_B J} = \tanh x \quad (3.20)$$

graficamente representada na Figura 3.1. pela curva a. Por

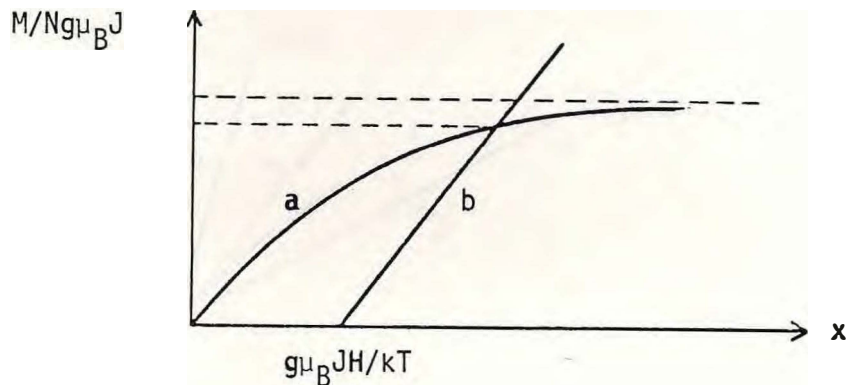


FIGURA 3.1. - Representação gráfica das equações (3.18) e (3.22).

outro lado, a partir de (3.19) podemos escrever a equação

$$x = \frac{g\mu_B J}{kT} H + \frac{g\mu_B J}{kT} \omega \frac{M}{Ng\mu_B J} \quad (3.21)$$

ou, na forma

$$\frac{M}{Ng\mu_B J} = \frac{kT}{Ng^2\mu_B^2 J^2 \omega} x - \frac{H}{N\omega g\mu_B J} \quad (3.22)$$

graficamente representada na Figura 3.1. pela reta b. A intersecção das linhas a e b é a solução da equação (3.18).

Considerando $H = 0$ nas equações (3.18) e (3.22), podemos observar a forte influência da temperatura sobre um material magnético.

A representação gráfica da equação (3.18), basi-

camente não μ_a (i.e. ra 3.2),

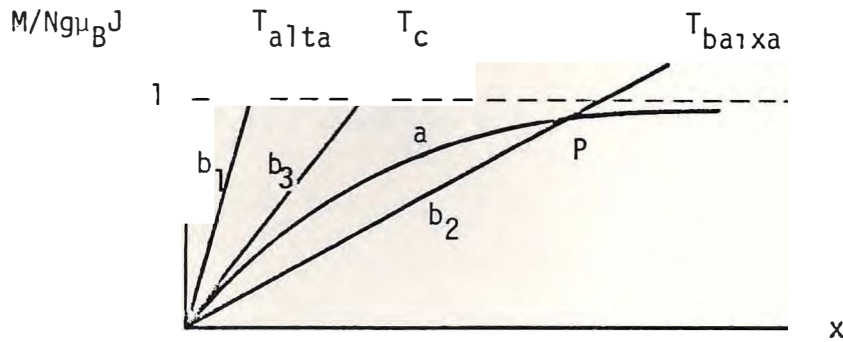


FIGURA 3.2. - Representação gráfica das equações (3.18) e (3.22) considerando $H = 0$.

entretanto, a equação (3.22), que passamos a expressar por

$$Ng\mu_B J = \frac{kT}{\omega} x, \quad (3.23)$$

assume diferentes representações gráficas para valores variados de temperatura. De modo que para temperatura elevada a reta é do tipo b_1 (Figura 3.2) e para baixa temperatura a reta é do tipo b_2 (Figura 3.2), o que mostra duas soluções para $M/Ng\mu_B J$. Uma solução é para $M/Ng\mu_B J = 0$, a outra é para o valor de $M/Ng\mu_B J$ próximo de um. Neste último caso, observamos que a magnetização é praticamente estável, isto é, varia muito pouco no entorno do ponto P (Figura 3.2.).

Para analisar a magnetização em temperatura elevada, vamos partir da equação (3.14) e substituir na variável y , H por H' .

$$= Ng\mu_B J B_J(y) \quad (3.24)$$

onde $y = gJ\mu_B / T (H + \mu M)$

Para temperaturas elevadas ($y \ll 1$), (3.15)

$$B_J(y) \approx \frac{J+1}{3J} \quad (3.25)$$

e

$$M = Ng\mu_B^J \frac{(J+1)}{3J} \frac{Jg\mu_B}{kT} (H + \omega M) \quad (3.26)$$

Logo,

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k(T - \frac{\omega Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k})} \quad (3.27)$$

ou

$$M = \frac{C}{T - \omega C} H \quad (3.28)$$

onde $C = Ng^2\mu_B^2 J(J+1)/3k$ é a nova constante de Curie.

Escrevendo a equação (3.27) na forma conhecida por lei de Curie-Weiss, temos,

$$M = \frac{C}{T - T_c} H \quad (3.29)$$

onde $T_c = \omega C$ é a temperatura de Curie, e a suscetibilidade magnética será

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (3.30)$$

Se $T < T_c$ a interação mútua entre spins predomina sobre a influencia da temperatura e o sistema torna-se espontaneamente magnetizado. A magnetização é permanente e os momentos paralelos uns aos outros. Acima da temperatura T_c , os átomos se desorientam por agitação térmica, neutralizando o momento dos átomos vizinhos, passando o sistema do estado ferromagnético para o estado paramagnético. A temperatura de Curie T_c é portanto, o ponto em que o sistema perde a magnetização espontânea.

05. Antiferromagnetismo

Algumas substâncias, a exemplo das substâncias ferromagnéticas, apresentam um arranjo ordenado dos spins, devido as interações de troca, contudo, como nas substâncias paramagnéticas, elas possuem um momento magnético resultante, nulo. Tais substâncias são chamadas antiferromagnéticas. Descritas através de um sistema de subredes, seus spins podem apresentar arranjos do tipo triangular, helicoidal, inclinado ou simplesmente antiparalelos.

Nos limitaremos, entretanto, a tratar do sistema' mais simples, do tipo originalmente estudado por L.Neél⁽⁷⁾, contendo somente duas subredes, cujos spins de uma é antiparalelo ao da outra.

Vamos arbitrariamente chamar os átomos de uma das subredes de A e os da outra subrede de B (Figura 3.3).

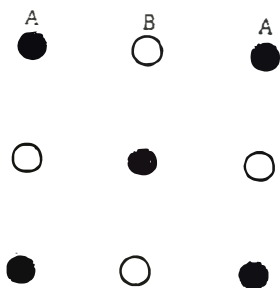


FIGURA 3.3. - Uma rede composta de duas subredes A e B.

Considerando que as principais interações atômicas ocorrem entre os vizinhos mais próximos (spins de diferentes subredes), o campo sobre um átomo A, em analogia com a equação 3.17, é proporcional a magnetização dos momentos dos átomos B, isto é,

$$H'_A = H + \omega' M_B \quad (3.31)$$

onde H é o campo aplicado, ω' é a constante do campo molecular (campo de troca) e M_B é a magnetização dos momentos dos átomos B.

Similarmente, o campo atuando sobre um átomo da subrede B é dado por

$$H'_B = H + \omega' M_A \quad (3.32)$$

onde M_A é a magnetização dos momentos de A.

Quando o campo externo H é aplicado na mesma direção de M_A ou de M_B , encontramos em analogia com a equação (3.14), as equações,

$$M_A = \alpha N g \mu_B J B_J(y_A) \quad (3.33)$$

onde α é a fração do número de átomos por unidade de volume na subrede A e

$$\frac{(H + \omega' M_B)}{kT} J g \mu_B \quad (3.34)$$

e também

$$M_B = \beta N g \mu_B J B_J(y_B) \quad (3.35)$$

onde β é a fração do número de átomos por unidade de volume na subrede B, e

$$\frac{(H + \omega' M_A)}{kT} J g \mu_B \quad (3.36)$$

As subredes A e B equivalentes, interagindo negativamente, ou seja, tendo os spins da subrede A acoplados antiparalelamente com os spins da subrede B, implica que a constante do campo molecular seja negativa. Assim, as equações (3.31) e (3.32) se expressam melhor por

$$H'_A = H - |\omega'| M_B \quad (3.37)$$

e

$$H'_B = H - |\omega'| M_A \quad (3.38)$$

Lembrando que em temperaturas elevadas, $\mu H \ll kT$, isto é, $y \ll 1$, a função de Brillouin (equação 3.15) é dada por

$$B_j(y) = \frac{j+1}{3j} y, \quad (3.39)$$

Assim, se temos duas subredes equivalentes, onde $\beta = \alpha = 1/2$, as equações (3.33) e (3.34) podem ser expressas por

$$\frac{N}{2} \frac{J(J+1)}{3kT} (H - |\omega'| M_B) \quad (3.40)$$

e

$$M_B = \frac{N}{2} g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3kT} (H - |\omega'| M_A) \quad (3.41)$$

Sabendo que a magnetização do sistema é dado por

$$M = M_A + M_B \quad (3.42)$$

ao substituirmos as equações (3.40) e (3.41) na equação (3.42) encontramos que

$$M = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k \left[T + \frac{|\omega'| Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{6k} \right]} H \quad (3.43)$$

ou

$$M = \frac{cH}{T + \frac{|\omega'|}{2} c} \quad (3.44)$$

onde $c = Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)/3k$, é a constante de Curie.

Escrevendo a equação da magnetização na forma mais conhecida, temos,

$$M = \frac{c \cdot H}{T + T_C} \quad (3.45)$$

onde $T_C = |\omega'| c/2$ é a temperatura de Curie, também conhecida por temperatura de Néel (T_N).

A susceptibilidade magnética é dada por

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad (3.46)$$

Para valores de T abaixo de T_N , cada subrede (equivalente no caso) \bar{e} espontaneamente magnetizada, mas, devido ao acoplamento negativo entre elas, não hã magnetização resultante, o que caracteriza o estado antiferromagnético.

06. Ferrimagnetismo

As denominadas substâncias ferrimagnéticas são aquelas substâncias com arranjo semelhante as consideradas antiferromagnéticas, mas que têm magnetização espontânea resultante, para temperaturas abaixo da temperatura de Néel ($T \leq T_N$), diferente de zero.

Seja H'_A e H'_B os campos atuando sobre um átomo da subrede A e sobre um átomo da subrede B, respectivamente. Podemos escrever,

$$H'_A = H - |\omega'| M_B \quad (3.47)$$

e

$$H'_B = H - |\omega'| M_A \quad (3.48)$$

A magnetização em cada subrede \bar{e} dada por

$$M_A = \alpha N g \mu_B J B_J(y_A) \quad (3.49)$$

onde

$$y_A = (H - |\omega'| M_B) g \mu_B J / kT$$

e

$$M_B = \beta N g \mu_B J B_J(y_B) \quad (3.50)$$

$$\text{onde } y_B = (H - |\omega'| M_A) g \mu_B J / kT.$$

Diferentemente das substâncias antiferromagnéticas, as subredes das ferrimagnéticas não são equivalentes ($\alpha \neq \beta$), isto é, as subredes são antiparalelas, mas, a fração do número de átomo de uma subrede é diferente da fração do número da outra. Assim, a magnetização de cada subrede é dada por

$$M_A = \alpha N g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3kT} (H - |\omega'| M_B) \quad (3.51)$$

e

$$\beta N g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3kT} (H - |\omega'| M_A) \quad (3.52)$$

e a magnetização total M é dada por:

$$M = \alpha N g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3kT} (H - |\omega'| M_B) + \beta N g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3kT} (H - |\omega'| M_A) \quad (3.53)$$

Substituindo as equações (3.51) e (3.52) na equação (3.53), encontramos que,

$$M = c \frac{(T + 2\alpha\beta|\omega'|c)}{T^2 - \alpha\beta\omega'^2 c^2} H \quad (3.54)$$

onde $T_N = \omega c \sqrt{\alpha\beta}$.

A suscetibilidade é dada por

$$\chi = c \frac{(T + 2\alpha\beta|\omega'|c)}{T^2 - \alpha\beta\omega'^2 c^2} \quad (3.55)$$

O modelo descrito acima, pode ser generalizado levando em consideração, além das interações entre átomos mais próximos de diferentes subredes (Figura 3.3), interações entre átomos A e B, as interações entre átomos mais próximo de uma mesma subrede, interações A-A e B-B. De modo que o campo atuando em átomos nas subredes A e B respectivamente, pode ser escrita por:

$$H'_A = H - |\omega'|M_B - |\omega''|M_A \quad (3.56)$$

e

$$H'_B = H - |\omega'|M_A - |\omega'''|M_B \quad (3.57)$$

onde ω'' e ω''' são as constantes do campo de troca entre os átomos A-A e B-B respectivamente.

A magnetização em cada subrede, em analogia as equações (3.51) e (3.52) são dados por:

$$M_A = \alpha N g^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3kT} (H - |\omega'|M_B - |\omega''|M_A) \quad (3.58)$$

e

$$M_B = \beta N g^2 \frac{2}{B} \frac{J(J+1)}{3kT} (H - |\omega'| M_A - |\omega'''| M_B) \quad (3.59)$$

A magnetização total ($M_A + M_B$), pode ser escrita pela equação (3.60)

$$M = c \frac{[T - \alpha\beta c(2|\omega'| - |\omega''| - |\omega'''|)] \cdot H}{T^2 + c(\alpha|\omega''| + \beta|\omega'''|)T + \alpha\beta c^2(|\omega''\omega'''| - \omega'^2)} \quad (3.60)$$

onde $c = N g^2 \mu_B^2 J(J+1)/3k$.

A suscetibilidade magnética (M/H), pode ser escrita neste caso, por,

$$\chi = c \frac{[T - \alpha\beta c(2|\omega'| - |\omega''| - |\omega'''|)]}{T^2 + c(\alpha|\omega''| + \beta|\omega'''|)T + \alpha\beta c^2(|\omega''\omega'''| - \omega'^2)} \quad (3.61)$$

A inclusão das interações entre átomos mais próximos de uma mesma subrede foi examinada em detalhes, inicialmente por Néel⁽⁷⁾. Dependendo da distribuição dos momentos magnéticos entre as subredes e a magnitude do campo molecular, foi encontrado diferentes curvas para descrever a relação entre magnetização espontânea e a temperatura. A Figura 3.4. mostra três curvas típicas. A chamada curva Q, do tipo normal, a curva tipo P cuja magnetização espontânea aumenta a partir do zero absoluto, atinge um valor máximo e cai em seguida para zero, e a curva que Néel denominou como tipo

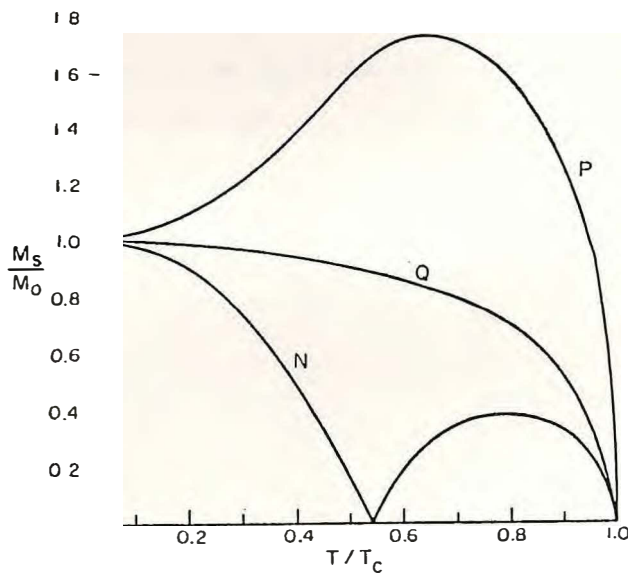


FIGURA 3.4. - Curvas típicas do estado ferrimagnético.

N. Esta curva possui na escala de temperatura, dois pontos em que a magnetização espontânea cai a zero. O primeiro ponto, é a chamada "temperatura de compensação", isto é, temperatura na qual a magnetização de uma subrede é igual e de sinal contrário a da outra subrede. O segundo ponto é simplesmente a temperatura de Curie, T_c . Este comportamento pode ser observado em subredes dos tipos, A e B, mostradas na Figura 3.5.

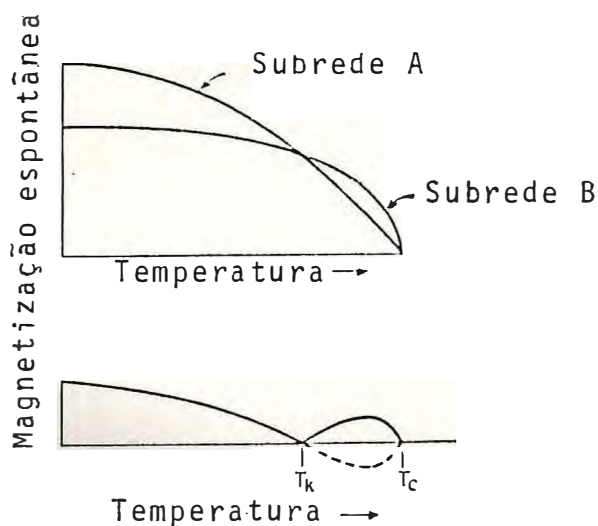


FIGURA 3.5. - Comportamento de duas subredes no entorno da "temperatura de compensação".

Estes fatos evidenciam que para se ter uma idéia mais real do tipo de magnetismo de um material se faz necessário um estudo mais aprofundado de suas propriedades microscópicas.

CAPÍTULO 4

A JACOBSITA

01. Introdução

O estudo do óxido de ferro e manganês, $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$, conhecido por jacobscita é o objeto do presente trabalho.

Os cátions de ferro e manganês, presentes na estrutura do óxido, assumem múltiplas valências. De modo que, o estudo da determinação do sítio e da valência de preferência dos cátions, é fundamental. Neste sentido, muitos trabalhos foram publicados, como podemos ver em Maia⁽⁹⁾, onde é feita uma análise das investigações de um grande número de pesquisadores. Nesse trabalho é feito um estudo, principalmente da jacobscita natural, talvez a primeira publicação sobre a jacobscita não sintética. Este trabalho é também, um referencial em nosso estudo.

02. O Material Sintético

A jacobscita ou espinélio de ferro e manganês, assim denominada por apresentar uma rede cristalina idêntica à do chamado espinélio, MgAl_2O_4 , possui célula unitária de face central com oito moléculas de $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$. Os íons O^{2-} se colocam nos vértices e nas faces do cubo. Nos intertícios situam-se os cátions, colocando-se alguns no centro dos cubos octantes, avizinados por 4 ânions O^{2-} , em estrutura tetraédrica (sítio A) e os outros no meio dos lados do cubo, avizinados por 6 ânions, em estrutura octaédrica (sítio B), como pode ser visto na Figura 4.1a. Numa célula unitária espinélica, entretanto, os cátions não ocupam todos os intertícios possíveis (64 tetraédricos e 32 octaédricos), mas apenas 8 tetraédricos (sítio A) e 16 octaédricos (sítio B), como podemos ver em dois octantes da célula unitária mostrada na Figura 4.1b.

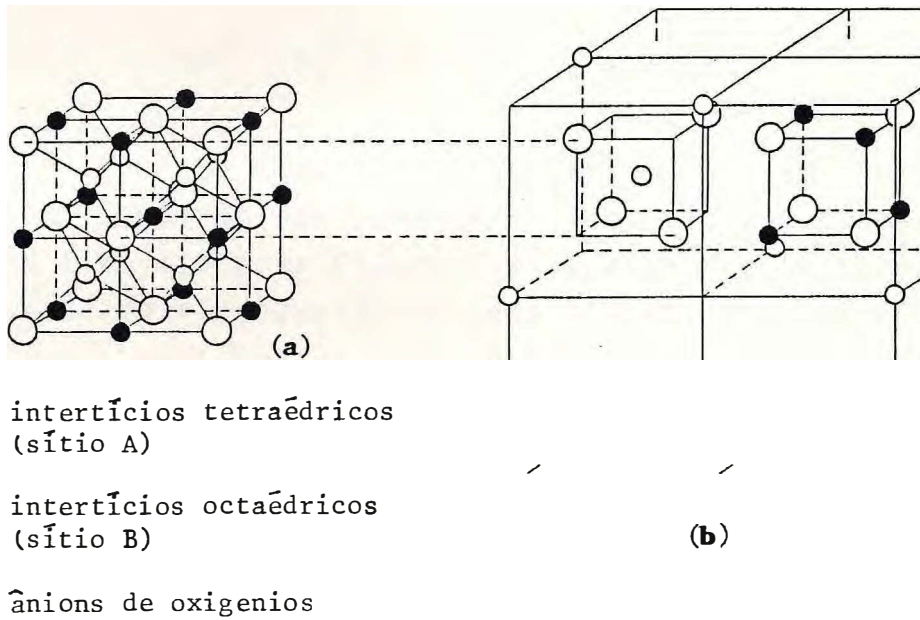
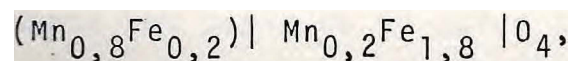
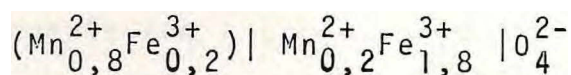


FIGURA 4.1. - (a) Célula de face centrada com os possíveis interstícios tetraédricos e octaédricos. (b) Dois octantes da célula unitária, de uma estrutura espinélica.

A jacobsita ou ferrita de ferro e manganês, assim denominada por apresentar propriedades ferrimagnéticas, pode ser representada pela fórmula química $(M) | M_2' | O_4$. O símbolo M, entre parenteses, indica a presença de cátions em estrutura tetraédrica (sítio A) e, M_2' entre barras indica a presença de cátions no sítio B (em estrutura octaédrica). A distribuição dos cátions em cada sítio, de acordo com resultados de difração de neutron, NMR e espectroscopia Mössbauer⁽¹⁰⁾ é dado por



com a provável distribuição de valências⁽¹¹⁾:



Um espectro Mössbauer de ^{57}Fe em MnFe_2O_4 sintético obtido por Sawatzky⁽¹²⁾ et al, à temperatura ambiente é mostrado na Figura 4.2. O espectro de absorção apresenta dois conjuntos de seis linhas, considerados ambos, devido a presença de Fe^{3+} . O primeiro conjunto refere-se a uma estrutura tetraédrica (sítio A) e o segundo a uma estrutura octaédrica (sítio B).

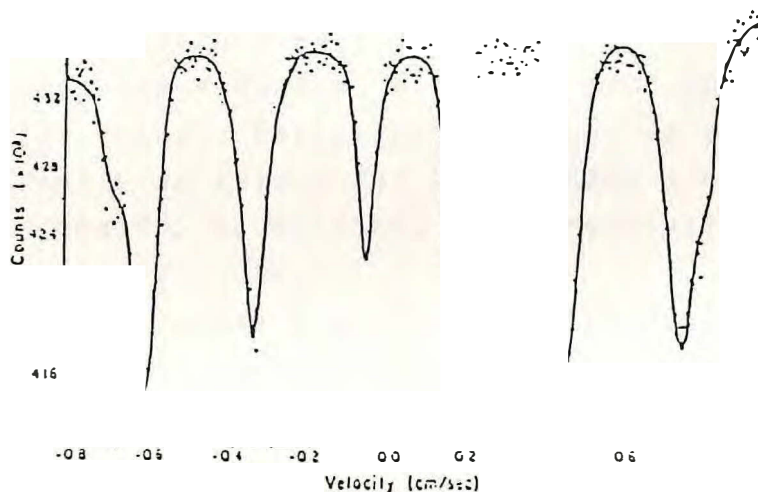


FIGURA 4.2. - Espectro Mössbauer da jacobsita sintética MnFe_2O_4 obtido em temperatura ambiente⁽¹²⁾

03. As Amostras

Nosso material de estudo, a jacobsita natural, foi extraída de rochas procedentes da região de Pacatuba-Ceará.

As rochas de coloração marrom-avermelhadas, apresentando uma forte atração ao ímã, foram inicialmente trituradas até atingir um pó bem fino, cuja granulometria estima-se da ordem de 0,08mm de diâmetro. Observa-se então, que somente uma parte do pó sofre atração ao ímã. Assim foi possível separar a parte magnética (33%) da não-magnética.

tica (67%). A porção menor, a magnética, foi então lavada com álcool e, a separação material-álcool foi facilmente obtida novamente com a presença do imã. O álcool utilizado na lavagem, apresentou uma coloração escura, indicando ainda a presença de material não-magnético. O processo de lavagem foi repetido várias vezes até que o álcool utilizado, tornava-se praticamente incolor. No final do processo obteve-se do material original cerca de 20% de material magnético, razoavelmente puro.

Em estudos anteriores, feitos por Maia⁽⁹⁾ na jacobsita natural colhida da mesma rocha que a nossa, e utilizando basicamente o mesmo processo para seleção do material, foi confirmado, através da difração de raio-x, a presença do silicato Mn_2SiO_4 e do óxido MnO_2 . Estes, em quantidades bem pequenas, não tendo sido possível a avaliação percentual. Entretanto, através da análise da fluorescência de raio-x foi determinado a quantidade de Mn e Fe contidos na amostra, num percentual de 34,4% e 27,6% respectivamente.

Utilizando a espectroscopia Mössbauer, Maia⁽⁹⁾ obteve à temperatura ambiente o espectro da jacobsita mostrado na Figura 4.3. O espectro de absorção apresenta dois

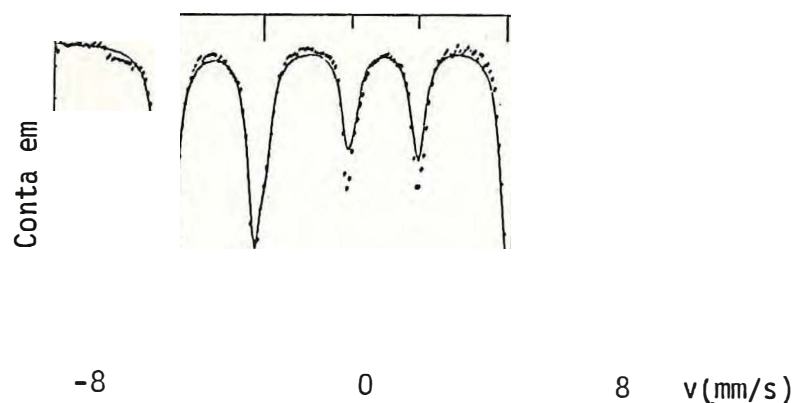
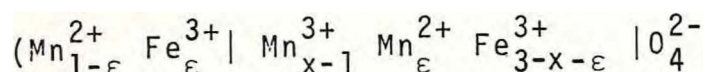


FIGURA 4.3. - Espectro Mössbauer, ajustado, da jacobsita natural. As linhas verticais indicam as posições dos picos e seus comprimentos são proporcionais as intensidades dos pi-

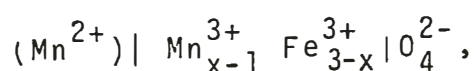
sextetos como o da jacobsita sintética obtida por Sawatzky (Figura 4.2). Entretanto, enquanto na ferrita sintética, o sexteto de menor intensidade está relacionada ao Fe com maior campo magnético interno no núcleo e o de maior intensidade está relacionado ao Fe de menor campo interno⁽¹³⁾ (de acordo, portanto, com a distribuição catiônica⁽¹¹⁾), no espectro da ferrita natural (Figura 4.3) ocorre o contrário, o primeiro sexteto, o de maior intensidade está relacionado ao maior campo magnético e o de menor intensidade ao menor campo magnético.

Medidas em baixas temperaturas também foram realizadas⁽⁹⁾. Foi observado que, a 4,2K e com um campo magnético externo de 60K0e, as linhas de menor energia de ambos os espectros se deslocam para a direita, relativo ao espectro sem campo externo e, as linhas de maior energia deslocam-se para a esquerda, como é mostrado na Figura 4.4b. Este espectro mostra também que a intensidade das linhas com $\Delta m = 0$ é nula, indicando que o arranjo de spin para os íons de Fe é colinear, do tipo Néel. A análise destes dados indica que os dois sextetos estão associados a cátions de Fe em um mesmo sítio cristalográfico, o sítio octaédrico, e com campos internos paralelos, de modo que o sítio tetraédrico fica ocupado somente por cátions de manganês.

Após investigação de várias propostas divergentes, Maia adotou para a ferrita natural a seguinte distribuição catiônica:



onde $x > 1$ e $\epsilon = 0$ (considerada a ausência de Fe no sítio A). Podendo ser escrita na forma



se do valor de x , determinado a partir de resultados experimentais.

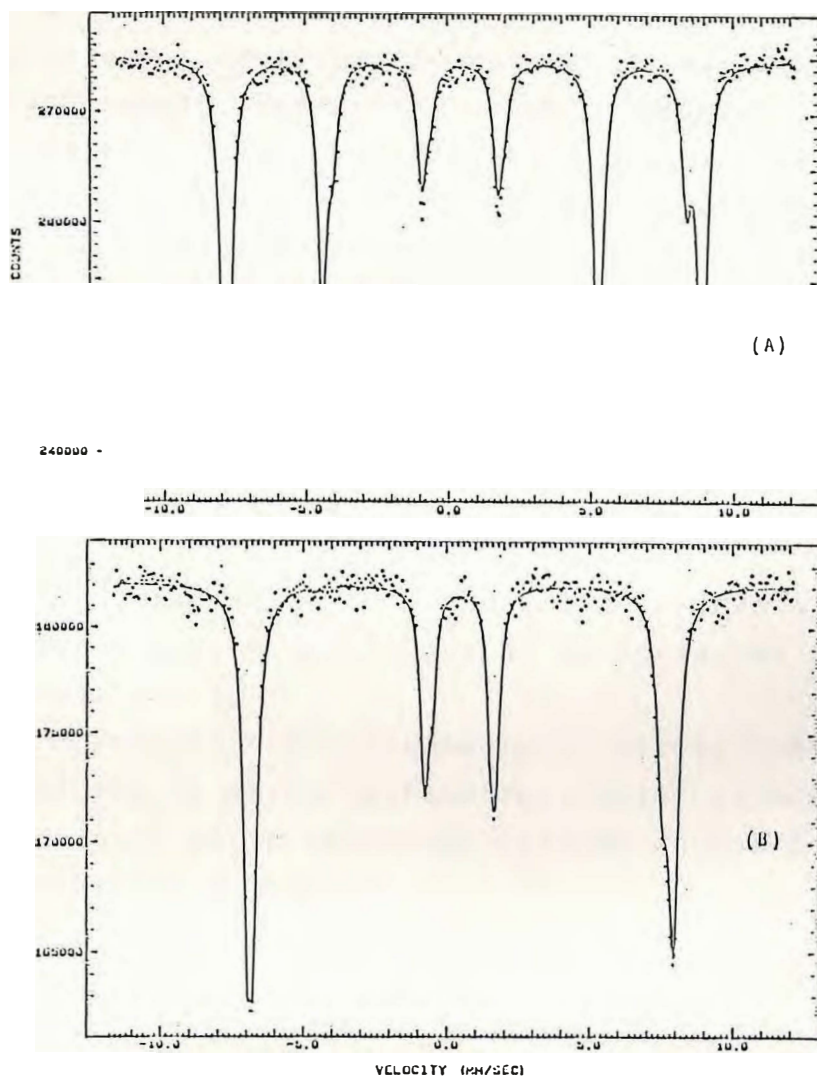


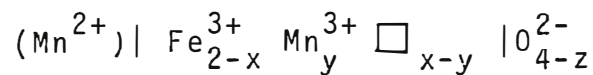
FIGURA 4.4. (A) Espectro Mössbauer da jacobita $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$ em temperatura ambiente sem campo aplicado. (B) O espectro Mössbauer da mesma jacobita natural em 4,2K com um campo T de 60kOe, aplicado na direção do γ incidente.

É importante ressaltar que a distribuição de cã - tions acima implica na total ausência de Fe^{2+} fazendo-se necessário uma explicação para a presença dos dois sextetos (em lugar de um), evidenciados.

Diante desta questão, Maia⁽⁹⁾ admitiu a existência de vacancias de O^{2-} no sítio octaédrico (sítio B) para justificar os sextetos. Em seu modelo, as pequenas distorções do sítio octaédrico, em que se localiza o Fe^{3+} , geradas pelas a - cias, justificam o valor maior do desdobramento --- \approx e um dos sextetos do sítio octaédrico, observa

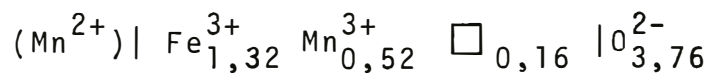
do em baixas temperaturas. De acordo com o modelo, em temperatura ambiente o gradiente de campo elétrico flutua rapidamente com o deslocamento das vacâncias, resultando em um desdobramento quadrupolar pequeno, enquanto que, em temperaturas mais baixas (evidenciadas a partir de 220K), o movimento das vacâncias torna-se lento (ou zero) aumentando o desdobramento quadrupolar.

O modelo proposto é apresentado na forma abaixo,



onde, z é a quantidade de vacâncias de oxigênio por fórmula química e $x-y$, a quantidade de vacâncias de cátions, representadas por \square .

Fazendo o balanceamento de cargas elétricas e utilizando-se de outros parâmetros, cujos valores são experimentais, a distribuição de cátions encontrada para a ferrita natural é dada por



e o momento magnético total encontrado é igual a $3,68\mu_B$.

O aparecimento das vacâncias foi atribuído às condições físicas existentes durante a formação da ferrita.

Tendo como base o trabalho de Maia, nos propomos a estudar a jacobsita natural, tratando-a termicamente, com o objetivo de verificar seu comportamento, o que será discutido nos capítulos seguintes.

CAPÍTULO 5

MEDIDAS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS OBTIDOS

01. As Medidas

Na análise de nossas amostras, usamos fundamentalmente a técnica de espectroscopia Mössbauer. As amostras, num total de nove, foram queimadas, respectivamente em temperaturas de 400, 600, 750, 850, 900, 950, 1000, 1050 e 1160°C, durante cerca de 20 horas, em forno de resistência elétrica, em atmosfera natural. Para medir a temperatura de queima de cada amostra, foi utilizado um termopar de níquel cromo-níquel (NiCr-Ni).

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando-se uma fonte de ^{57}Co em matriz de Pd, originalmente com atividade de 50mCi. A fonte, sincronizada a um multicanal de marca ORTEC, foi calibrada tendo como absorvedor o ferro metálico, fornecido pela New England Nuclear, cujo espectro apresentou uma largura de linha $\Gamma = 0,286\text{mm/s}$. Os outros equipamentos (convencionais) utilizados na espectroscopia gama, foram todos da marca ELCINT.

Foram feitas também medidas de ressonância Mössbauer em baixas temperaturas usando-se um criostato de fluxo contínuo de hélio com temperatura mínima de 15K, fabricado pela AIR PRODUCTS-Displex. Também foi efetuada uma medida na temperatura de 4,2K usando um criostato de hélio líquido. Como técnica auxiliar foi utilizada a difração de raios-X.

02. Resultados Obtidos

A Figura 5.1 mostra os vários espectros Mössbauer, todos obtidos à temperatura ambiente. O primeiro deles, apresentando dois sextetos não muito bem resolvidos, trata-se da ferrita natural $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$ não queimada⁽⁹⁾. Os espectros das amostras queimadas nas temperaturas de 400 e 600°C respectivamente, revelam-nos modificações substanciais, quando

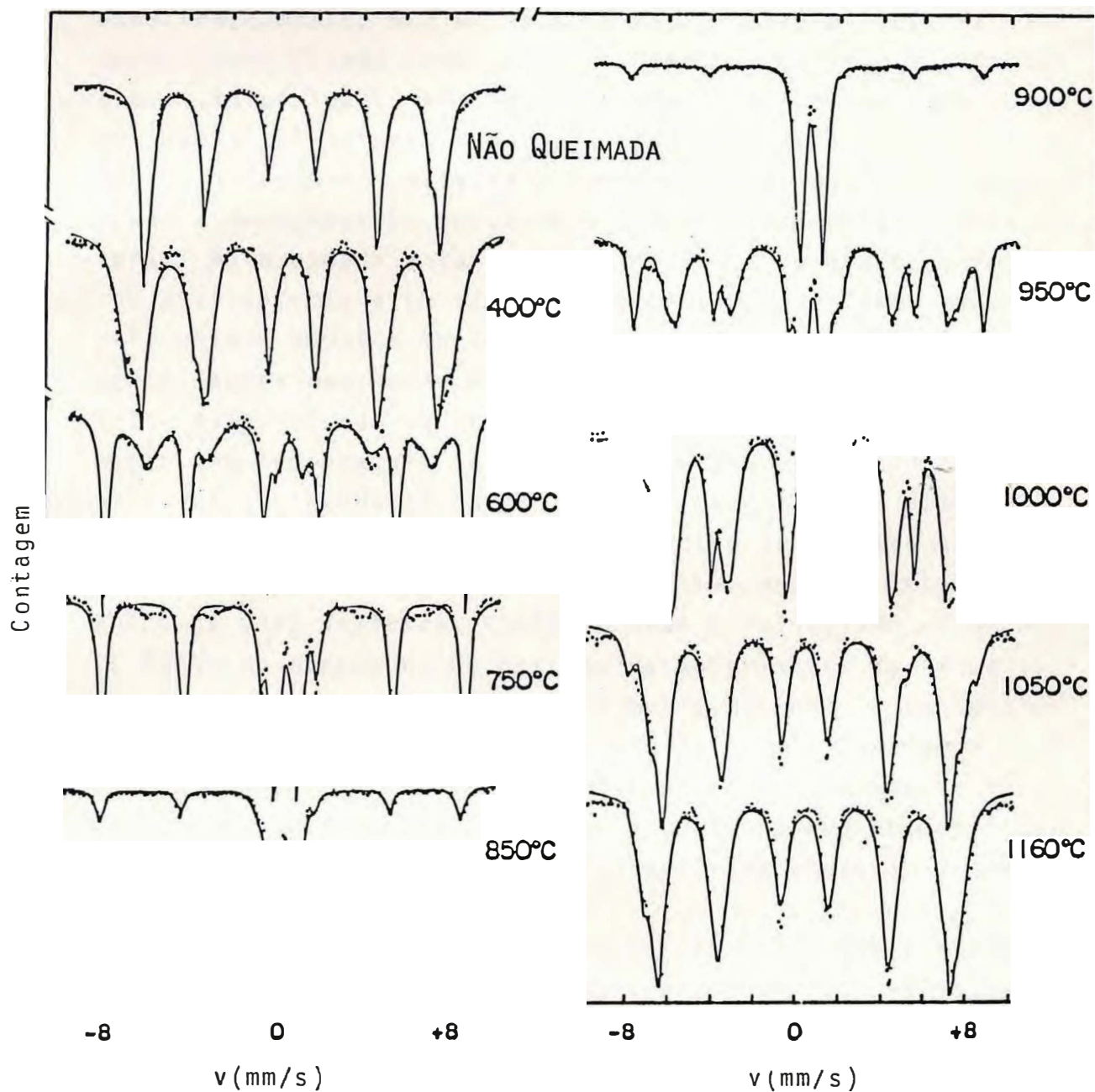


FIGURA 5.1. - Espectros Mössbauer, obtidos em temperatura ambiente, da ferrita natural queimada em diversas temperaturas.

comparadas com a amostra não tratada termicamente. Quando queimada a uma temperatura de 750°C , o material apresenta um espectro, composto por um sexteto bastante resolvido, facilmente identificado como sendo da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e um dubleto, inicialmente não identificado. Observe que este comportamento já se revela no espectro da amostra tratada a 600°C . Na amostra queimada a temperatura de 850°C o sexteto tende a desaparecer, enquanto o dubleto apresenta-se mais intenso. Na queimada a temperatura de 900°C , o espectro reduz-se praticamente a um simples dubleto. No espectro seguinte, referente a amostra queimada a 950°C , o dubleto continua presente, agora novamente com o sexteto característico da hematita, evidenciando-se entretanto, um segundo sexteto em formação. Na temperatura de 1000°C o dubleto praticamente não mais existe, enquanto os sextetos já observados a 950°C mostram-se agora mais intensos. No espectro da ferrita queimada a 1050°C , observa-se uma acentuada diferença de intensidade entre os dois sextetos, vista de modo privilegiado na primeira linha do espectro. No sexteto característico da hematita, a intensidade diminui substancialmente, enquanto a do segundo sexteto mostra-se claramente maior. Na amostra queimada a 1160°C , observa-se em seu espectro a completa ausência de hematita, ficando todo o ferro concentrado no que chamamos de "segundo sexteto" em formação, a partir da amostra queimada a temperatura de 950°C .

Como pode ser visto na Figura 5.2 o que chamamos de "segundo sexteto" trata-se na verdade de dois sextetos, e sera objeto de discussão no Capítulo seguinte.

Todos os espectros obtidos foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados e posteriormente graficadas usando-se um programa específico. É o que se mostra na Figura 5.1. e em outros que aparecem a seguir. Em alguns espectros (Figura 5.2. p.e.) é mostrado também a posição de cada pico e a proporção entre as intensidades de cada um através de linhas que aparecem acima do espectro.

Quanto a precisão dos ajustes, maior ou menor, todos apresentaram resultados satisfatórios.

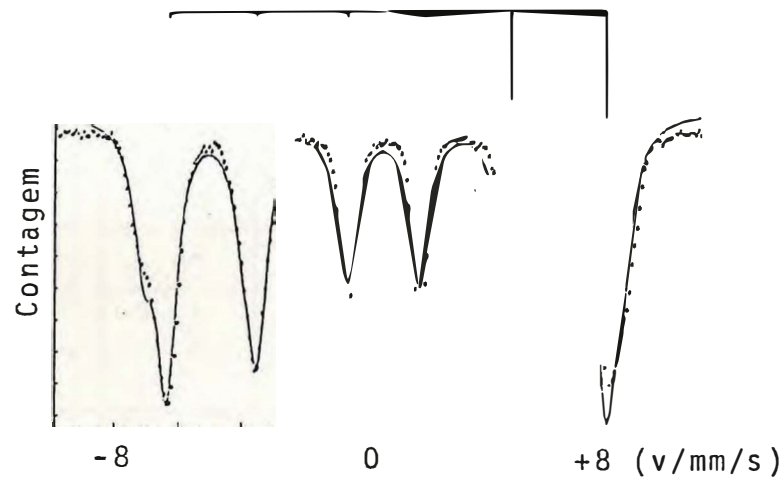


FIGURA 5.2. - Espectro Mössbauer da amostra queimada a 1160°C .

Os dados obtidos a partir dos espectros ajustados são apresentados na Tabela 5.2.. Nele estão contidos além do número de dubletos, sextetos, etc., de cada espectro, os valores dos demais parâmetros relevantes correspondentes a cada um deles.

Na Tabela 5.1. é relacionado dados obtidos na literatura que serão úteis durante a discussão que faremos no Capítulo que segue.

TABELA 5.1. - Dados retirados na literatura.

MATERIAL	H_{ef_A} (kG)	H_{ef_B} (kG)	REFERÊNCIA
Hematita	-	515	(14)
Ferrita Sintética	466	447	(12)

TABELA 5.2. - Parâmetros Mössbauer da ferrita natural $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$, em várias temperaturas de queima.

Temp. de queima ($^{\circ}\text{C}$)	Componentes.	ΔE_Q (mm/s)	Hef (kG)	DI (mm/s)	Γ (mm/s)	Área de absorção (%)
Não Queimadas	Sexteto 1	0,74	418	0,46	0,52	80
	Sexteto 2	-0,23	397	0,17	0,45	20
400	Sexteto 1	0,09	455	0,42	1,07	51
	Sexteto 2	-0,01	413	0,38	0,58	49
600	Sexteto 1	-0,22	512	0,16	0,33	44
	Sexteto 2	0,01	402	0,40	1,20	40
750	Dubleto	1,09	-	0,38	0,58	16
	Sexteto	-0,23	509	0,13	0,37	44
850	Dubleto	1,08	-	0,37	0,47	56
	Sexteto	-0,23	509	0,13	0,42	13
900	Dubleto	1,03	-	0,37	0,43	87
	Sexteto	-0,23	511	0,13	0,40	
950	Dubleto	1,03	-	0,36	0,42	93
	Sexteto 1	-0,19	505	0,21	0,42	4
1000	Sexteto 2	0,11	423	0,50	0,69	4
	Sexteto 3	0,01	392	0,40	0,69	6
1050	Dubleto	1,00	-	0,38	0,39	86
	Sexteto 1	-0,23	507	0,15	0,42	31
1160	Sexteto 2	0,09	422	0,47	0,68	35
	Sexteto 3	-0,04	391	0,35	0,61	34
1050	Sexteto 1	-0,23	503	0,16	0,52	10
	Sexteto 2	0,11	447	0,47	0,68	27
1160	Sexteto 3	0,04	409	0,43	0,65	63
	Sexteto 1	0,03	454	0,30	0,76	30
	Sexteto 2	-0,02	417	0,39	0,75	70

ΔE_Q - desdobramento quadrupolar
Hef - campo efetivo

Γ - largura de linha
DI - Deslocamento isomérico e a distância ao ferro metálico.

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO E COMENTÁRIOS

01. Discussão

Como vimos no Capítulo 4, Maia⁽⁹⁾ constatou que todo o ferro existente na jacobsita, da nossa amostra inicial (Figura 4.3), pertence ao sítio octaédrico (sítio B), enquanto o sítio tetraédrico (sítio A) é ocupado somente por íons de manganês.

Com o objetivo de analisar melhor o modelo de distribuição catiônica proposto por Maia (ver Capítulo 4), o material foi tratado termicamente em temperaturas que variam de 400 a 1160°C.

Os espectros de ressonância Mössbauer das amostras queimadas em temperaturas entre 400 e 750°C (Figura 5.1), mostram a decomposição da jacobsita, dando formação a dois novos materiais representados por um sexteto e um duplete. Em particular, o espectro da amostra queimada a 400°C mostra que ocorrem processos de transformação, que podem ser atribuídas a destruição das vacâncias consideradas por Maia, existentes na jacobsita original. O sexteto formado, com campo efetivo de valor 509 kG (Tabela 5.2) é característico da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), (ver Tabela 5.1). Quanto ao duplete, de início não identificado, foi melhor investigado na amostra queimada a temperatura de 900°C, onde ele aparece praticamente como único componente no espectro Mössbauer (Figura 5.1).

Diante da dificuldade inicial em identificar o novo material, foram feitas medidas de ressonância Mössbauer em baixas temperaturas na amostra queimada a 900°C. Os espectros obtidos em temperaturas de 50, 30, 20, 15 e 4,2K são mostrados na Figura 6.1. Os dados obtidos na temperatura de 4,2K foram realizados no CBPF-Rio.

Na Figura 6.1, observa-se que o duplete obtido na

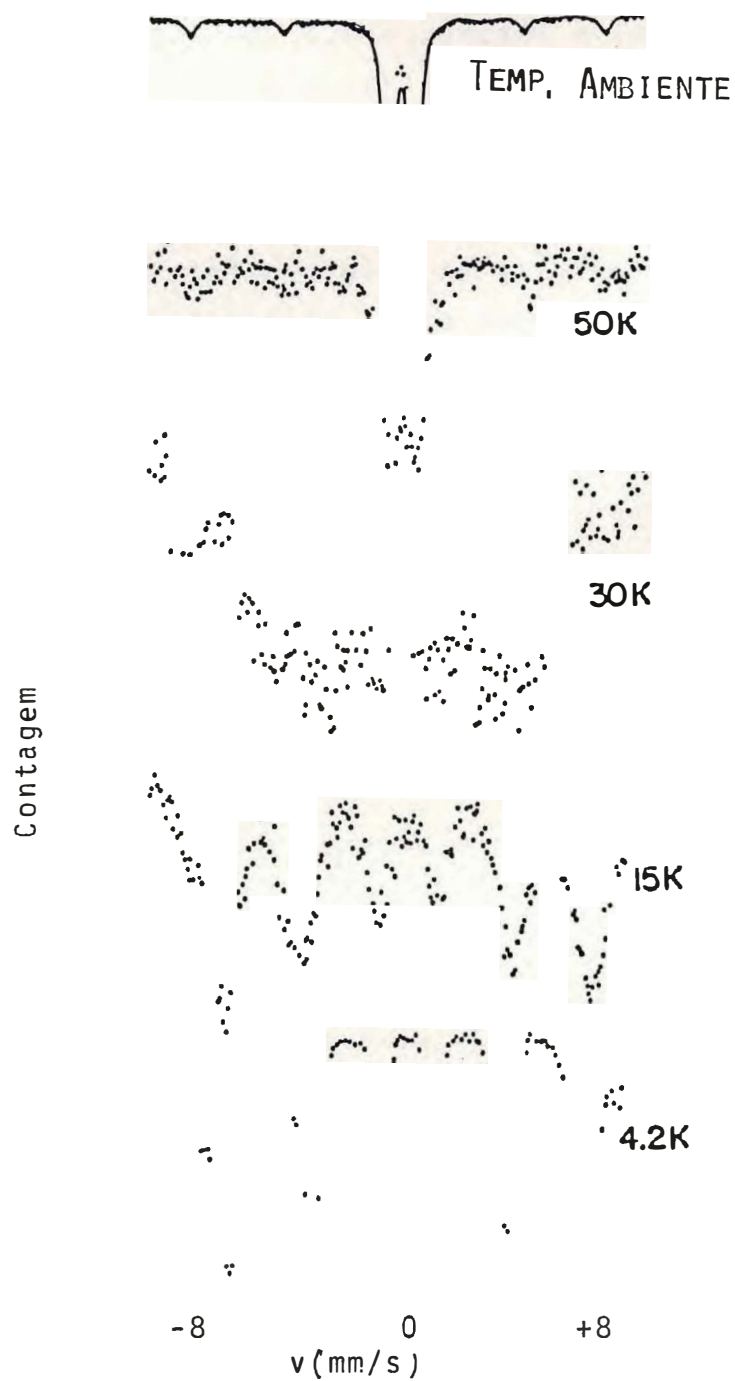


FIGURA 6.1. Espectros Mössbauer (não ajustados), da amostra queimada na temperatura de 900°C , obtidos em 50, 30, 15 e 4,2 K.

temperatura ambiente é transformado em um sexteto, quando as medidas de espectroscopia Mössbauer são obtidas em temperaturas baixas (Figura 6.1). Inicialmente, este comportamento foi pensado como sendo devido a formação de pequenas partículas de hematita e, como consequência, o fenômeno do superparamagnetismo. Entretanto, verificando-se na literatura^(14,15) os espectros de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com granulometria diferentes e em várias temperaturas, esta idéia foi descartada. Outra hipótese foi a de formação, pelo processo de sintetização, perfeitamente possível em temperaturas no entorno de 1000°C , de jacobsita superparamagnética. Para verificar esta hipótese, foi feita então, a difração de raios-x, na amostra. Os espectros revelaram a presença de um único composto de ferro identificado como sendo $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$, conhecido por bixbyita (Tabela 6.1 e Figura 6.2). Assim, o dubleto central do espectro pode ser atribuído a bixbyita em sua fase paramagnética⁽¹⁶⁾. Como mostram os espectros obtidos em baixas temperaturas, a bixbyita ordena-se magneticamente (provavelmente antiferromagneticamente) em temperaturas abaixo de 15K. Em 4,2K o campo hiperfino obtido tem valor de 450kG em concordância com o valor da referência⁽¹⁶⁾.

Nos espectros Mössbauer das amostras queimadas em 950°C e em 1000°C (Figura 5.1), observa-se que o dubleto central transforma-se de modo gradual, aparentemente em dois sextetos, um deles correspondendo a hematita. Notemos que a 1000°C , o dubleto não mais existe.

Nos dois últimos espectros que aparecem na Figura 5.1, correspondentes as amostras queimadas em temperaturas de 1050°C e 1160°C , observa-se claramente o desaparecimento do sexteto da hematita, em benefício do outro sexteto que se torna agora, bem mais definido. Um estudo mais aprofundado deste sexteto mostra, em primeiro lugar, que se trata, não de um único, mas na verdade de dois sextetos mais ou menos superpostos. Em segundo lugar, o estudo revela, tratar-se de jacobsita sintética ou seja, jacobsita formada por sintetização, a partir de Fe_2O_3 e MnO_2 , oriundos da decomposição da própria jacobsita natural.

Os parâmetros Mössbauer obtidos para a amostra tratada a 1160°C e, mostrados na Tabela 5.2, indicam, por exemplo, os valores de 454kG e 417kG, para os campos efetivos nos

TABELA 6.1. - Cartão da bixbyita publicado pela JCPDS.

8-10 MINOR CORRECTION

d		1/hk		BIXBYITE						
d	1/hk	2.72	1.66	d Å	1/hk	hk	h ² +k ²	l ²	M _{hkl}	M _h
4.68	10	200		4.68	10	200	400	0	60	622
4.21	10			4.21	10				40	631
3.83	60	112		3.83	60	112	144	0	30	444
3.35	10	220		3.35	10	220	400	0	10	542
2.99	30			2.99	30				20	640
2.72	100	222		2.72	100	222	444	0	30	{721, 039
2.51	20	321		2.51	20	321	105	0	20	{552
2.35	40	004		2.35	40	004	16	0	20	642
2.21	20	330		2.21	20	330	108	0	20	732, 651
2.11	10	420		2.11	10	420	160	0	40	800
2.01	40	332		2.01	40	332	105	0	40	{611, 761
1.924	10	422		1.924	10	422	160	0	40	{554
1.873	40			1.873	40				30	820, 644
1.719	25	125		1.719	25	125	156	0	30	853
1.657	90	440		1.657	90	440	196	0	30	822, 650
1.617	20	453		1.617	20	453	204	0	30	831, 743
1.567	20	442		1.567	20	442	196	0	70	622
1.530	30	611, 532		1.530	30	611, 532	361	0	60	
1.483	20	820		1.483	20	820	676	0	60	840

Red Fctn	1.9373	Fluor	
Cut-off	1/2 Visual		
Ref	FLEISCHER AND RICHMOND, ECON. GEOL. 38 269-286 (1943)		
	(X-RAY DATA BY G. FROEDEL)		
Sys	CUBIC	S.G.	1A3 (206)
a	9.384	b _c	A C
		Y	Z 16 Dx 5.058
Ref	PAULINE AND SHAPPELL, Z. KRIST. 75 128 (1930)		
	(CRYSTALS FROM UTAH)		
fw	202	{Y	Color
MV	14.945 mp		Sign
Ref	DAWK'S SYSTEM OF MINERALOGY 7TH ED.		

* LINES NOT PRESENT ON PATTERNS BY ZACHARIASEN, Z. KRIST. 67 457 (1923) AND L.G. BERRY (PRIVATE COMMUNICATION)
 L.G. BERRY OBTAINED $\rho_0 = 9.42$, ON CRYSTALS FROM SAME LOCALITY.
 SAMPLE FROM THOMAS RANGE, UTAH.

SAMPLE NAME JACOB- 900°C
 TARGET Cu
 VOL and CUR 40KV 20mA
 SLITS :DS 1 RS .15 SS 1
 SCAN SPEED: 2 DEG/MIN.
 STEP/SAMPL.: .02 DEG
 PRESET TIME: 0 SEC
 FILE NAME C029100
 OPERATOR WAY
 COMMENT

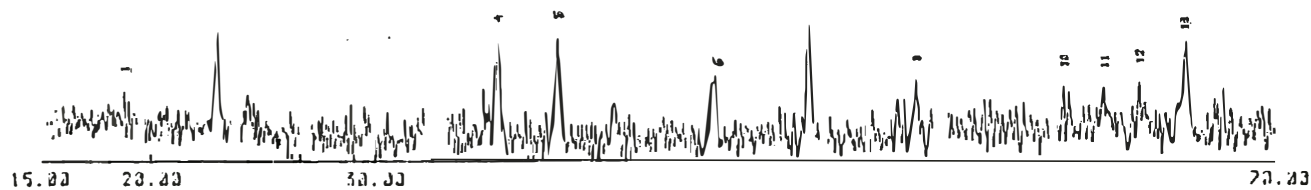
SMOOTHING NO.: 3
 THRESH. INTEN.: 191 CPS
 2nd DERIV.: 706 CPS/(DEG. DEG)
 WIDTH: .11 DEG
 B.G. (SAMP.): 52
 B.G. (CYCLE) 52
 OUTPUT FILE :RC02023

Sample Name : JACOB- 900°C

2.00K

2-Theta	INTEN.	WIDTH	I/I0
11.1	100	0.11	1.00
11.2	100	0.11	1.00
11.3	100	0.11	1.00
11.4	100	0.11	1.00
11.5	100	0.11	1.00
11.6	100	0.11	1.00
11.7	100	0.11	1.00
11.8	100	0.11	1.00
11.9	100	0.11	1.00
12.0	100	0.11	1.00
12.1	100	0.11	1.00
12.2	100	0.11	1.00
12.3	100	0.11	1.00
12.4	100	0.11	1.00
12.5	100	0.11	1.00
12.6	100	0.11	1.00
12.7	100	0.11	1.00
12.8	100	0.11	1.00
12.9	100	0.11	1.00
13.0	100	0.11	1.00
13.1	100	0.11	1.00
13.2	100	0.11	1.00
13.3	100	0.11	1.00
13.4	100	0.11	1.00
13.5	100	0.11	1.00
13.6	100	0.11	1.00
13.7	100	0.11	1.00
13.8	100	0.11	1.00
13.9	100	0.11	1.00
14.0	100	0.11	1.00
14.1	100	0.11	1.00
14.2	100	0.11	1.00
14.3	100	0.11	1.00
14.4	100	0.11	1.00
14.5	100	0.11	1.00
14.6	100	0.11	1.00
14.7	100	0.11	1.00
14.8	100	0.11	1.00
14.9	100	0.11	1.00
15.0	100	0.11	1.00
15.1	100	0.11	1.00
15.2	100	0.11	1.00
15.3	100	0.11	1.00
15.4	100	0.11	1.00
15.5	100	0.11	1.00
15.6	100	0.11	1.00
15.7	100	0.11	1.00
15.8	100	0.11	1.00
15.9	100	0.11	1.00
16.0	100	0.11	1.00
16.1	100	0.11	1.00
16.2	100	0.11	1.00
16.3	100	0.11	1.00
16.4	100	0.11	1.00
16.5	100	0.11	1.00
16.6	100	0.11	1.00
16.7	100	0.11	1.00
16.8	100	0.11	1.00
16.9	100	0.11	1.00
17.0	100	0.11	1.00
17.1	100	0.11	1.00
17.2	100	0.11	1.00
17.3	100	0.11	1.00
17.4	100	0.11	1.00
17.5	100	0.11	1.00
17.6	100	0.11	1.00
17.7	100	0.11	1.00
17.8	100	0.11	1.00
17.9	100	0.11	1.00
18.0	100	0.11	1.00
18.1	100	0.11	1.00
18.2	100	0.11	1.00
18.3	100	0.11	1.00
18.4	100	0.11	1.00
18.5	100	0.11	1.00
18.6	100	0.11	1.00
18.7	100	0.11	1.00
18.8	100	0.11	1.00
18.9	100	0.11	1.00
19.0	100	0.11	1.00
19.1	100	0.11	1.00
19.2	100	0.11	1.00
19.3	100	0.11	1.00
19.4	100	0.11	1.00
19.5	100	0.11	1.00
19.6	100	0.11	1.00
19.7	100	0.11	1.00
19.8	100	0.11	1.00
19.9	100	0.11	1.00
20.0	100	0.11	1.00
20.1	100	0.11	1.00
20.2	100	0.11	1.00
20.3	100	0.11	1.00
20.4	100	0.11	1.00
20.5	100	0.11	1.00
20.6	100	0.11	1.00
20.7	100	0.11	1.00
20.8	100	0.11	1.00
20.9	100	0.11	1.00
21.0	100	0.11	1.00
21.1	100	0.11	1.00
21.2	100	0.11	1.00
21.3	100	0.11	1.00
21.4	100	0.11	1.00
21.5	100	0.11	1.00
21.6	100	0.11	1.00
21.7	100	0.11	1.00
21.8	100	0.11	1.00
21.9	100	0.11	1.00
22.0	100	0.11	1.00
22.1	100	0.11	1.00
22.2	100	0.11	1.00
22.3	100	0.11	1.00
22.4	100	0.11	1.00
22.5	100	0.11	1.00
22.6	100	0.11	1.00
22.7	100	0.11	1.00
22.8	100	0.11	1.00
22.9	100	0.11	1.00
23.0	100	0.11	1.00
23.1	100	0.11	1.00
23.2	100	0.11	1.00
23.3	100	0.11	1.00
23.4	100	0.11	1.00
23.5	100	0.11	1.00
23.6	100	0.11	1.00
23.7	100	0.11	1.00
23.8	100	0.11	1.00
23.9	100	0.11	1.00
24.0	100	0.11	1.00
24.1	100	0.11	1.00
24.2	100	0.11	1.00
24.3	100	0.11	1.00
24.4	100	0.11	1.00
24.5	100	0.11	1.00
24.6	100	0.11	1.00
24.7	100	0.11	1.00
24.8	100	0.11	1.00
24.9	100	0.11	1.00
25.0	100	0.11	1.00
25.1	100	0.11	1.00
25.2	100	0.11	1.00
25.3	100	0.11	1.00
25.4	100	0.11	1.00
25.5	100	0.11	1.00
25.6	100	0.11	1.00
25.7	100	0.11	1.00
25.8	100	0.11	1.00
25.9	100	0.11	1.00
26.0	100	0.11	1.00
26.1	100	0.11	1.00
26.2	100	0.11	1.00
26.3	100	0.11	1.00
26.4	100	0.11	1.00
26.5	100	0.11	1.00
26.6	100	0.11	1.00
26.7	100	0.11	1.00
26.8	100	0.11	1.00
26.9	100	0.11	1.00
27.0	100	0.11	1.00
27.1	100	0.11	1.00
27.2	100	0.11	1.00
27.3	100	0.11	1.00
27.4	100	0.11	1.00
27.5	100	0.11	1.00
27.6	100	0.11	1.00
27.7	100	0.11	1.00
27.8	100	0.11	1.00
27.9	100	0.11	1.00
28.0	100	0.11	1.00
28.1	100	0.11	1.00
28.2	100	0.11	1.00
28.3	100	0.11	1.00
28.4	100	0.11	1.00
28.5	100	0.11	1.00
28.6	100	0.11	1.00
28.7	100	0.11	1.00
28.8	100	0.11	1.00
28.9	100	0.11	1.00
29.0	100	0.11	1.00
29.1	100	0.11	1.00
29.2	100	0.11	1.00
29.3	100	0.11	1.00
29.4	100	0.11	1.00
29.5	100	0.11	1.00
29.6	100	0.11	1.00
29.7	100	0.11	1.00
29.8	100	0.11	1.00
29.9	100	0.11	1.00
30.0	100	0.11	1.00
30.1	100	0.11	1.00
30.2	100	0.11	1.00
30.3	100	0.11	1.00
30.4	100	0.11	1.00
30.5	100	0.11	1.00
30.6	100	0.11	1.00
30.7	100	0.11	1.00
30.8	100	0.11	1.00
30.9	100	0.11	1.00
31.0	100	0.11	1.00
31.1	100	0.11	1.00
31.2	100	0.11	1.00
31.3	100	0.11	1.00
31.4	100	0.11	1.00
31.5	100	0.11	1.00
31.6	100	0.11	1.00
31.7	100	0.11	1.00
31.8	100	0.11	1.00
31.9	100	0.11	1.00
32.0	100	0.11	1.00
32.1	100	0.11	1.00
32.2	100	0.11	1.00
32.3	100	0.11	1.00
32.4	100	0.11	1.00
32.5	100	0.11	1.00
32.6	100	0.11	1.00
32.7	100	0.11	1.00
32.8	100	0.11	1.00
32.9	100	0.11	1.00
33.0	100	0.11	1.00
33.1	100	0.11	1.00
33.2	100	0.11	1.00
33.3	100	0.11	1.00
33.4	100	0.11	1.00
33.5	100	0.11	1.00
33.6	100	0.11	1.00
33.7	100	0.11	1.00
33.8	100	0.11	1.00
33.9	100	0.11	1.00
34.0	100	0.11	1.00
34.1	100	0.11	1.00
34.2	100	0.11	1.00
34.3	100	0.11	1.00
34.4	100	0.11	1.00
34.5	100	0.11	1.00
34.6	100	0.11	1.00
34.7	100	0.11	1.00
34.8	100	0.11	1.00
34.9	100	0.11	1.00
35.0	100	0.11	1.00
35.1	100	0.11	1.00
35.2	100	0.11	1.00
35.3	100	0.11	1.00
35.4	100	0.11	1.00
35.5	100	0.11	1.00
35.6	100	0.11	1.00
35.7	100	0.11	1.00
35.8	100	0.11	1.00
35.9	100	0.11	1.00
36.0	100	0.11	1.00
36.1	100	0.11	1.00
36.2	100	0.11	1.00
36.3	100	0.11	1.00
36.4	100	0.11	1.00
36.5	100	0.11	1.00
36.6	100	0.11	1.00
36.7	100	0.11	1.00
36.8	100	0.11	1.00
36.9	100	0.11	1.00
37.0	100	0.11	1.00
37.1	100	0.11	1.00
37.2	100	0.11	1.00
37.3	100	0.11	1.00
37.4	100	0.11	1.00
37.5	100	0.11	1.00
37.6	100	0.11	1.00
37.7	100	0.11	1.00
37.8	100	0.11	1.00
37.9	100	0.11	1.00
38.0	100	0.11	1.00
38.1	100	0.11	1.00
38.2	100	0.11	1.00
38.3	100	0.11	1.00
38.4	100	0.11	1.00
38.5	100	0.11	1.00
38.6	100	0.11	1.00
38.7	100	0.11	1.00
38.8	100	0.11	1.00
38.9	100	0.11	1.00
39.0	100	0.11	1.00
39.1	100	0.11	1.00
39.2	100	0.11	1.00
39.3	100	0.11	1.00
39.4	100	0.11	1.00
39.5	100	0.11	1.00
39.6	100	0.11	1.00
39.7	100	0.11	1.00
39.8	100	0.11	1.00
39.9	100	0.11	1.00
40.0	100	0.11	1.00

CPS 1.00



núcleos nos sítios A e B, respectivamente. Estes valores, com parados com os valores da Tabela 5.1, obtidos da jacobsita sintética por outros autores (ref. na Tab.), mostram um certo desacordo. Entretanto, alguns fatores deverão ser levados em conta na explicação desse fato. Primeiro, os dados da Tabela 5.1 se referem a uma jacobsita estequiométrica $MnFe_2O_4$, enquanto no nosso caso o que se tem é uma jacobsita com excesso de manganês e como consequência a presença de Mn^{3+} no sítio octaédrico em substituição ao Fe^{3+} . Isto implica numa diminuição do campo magnético no núcleo do Fe^{3+} restante, uma vez que o valor médio da magnetização no sítio B, decai com acrêscimo de Mn^{3+} neste sítio^(7,17).

Além disso, esses dados provêm de uma jacobsita fabricada a partir de componentes (MnO_2 e Fe_2O_3) com alto grau de pureza e sintetizada a uma temperatura, considerada ideal, de cerca de $1400^{\circ}C$ ⁽¹²⁾. Em nosso caso, tratando-se de um material natural, é óbvio a existência de impurezas, o que é, 'por si só, suficiente para produzir eventuais modificações no valor do campo magnético. Demais, a temperatura máxima disponível, para queima das nossas amostras, foi de $1160^{\circ}C$ o que, certamente, não torna completo o processo de sintetização do nosso material.

Entretanto, para eliminar qualquer dúvida, a amostra queimada a $1160^{\circ}C$ foi submetida à difração de raios-x, tendo o espectro resultante indicado trata-se efetivamente' do material $(Mn,Fe)_3O_4$.

02. Comentários

O tratamento térmico dado a jacobsita natural, $(Mn,Fe)_3O_4$, provoca uma série de transformações que dependem da temperatura. Na experiência aqui realizada, destacaremos etapas que julgamos mais importantes:

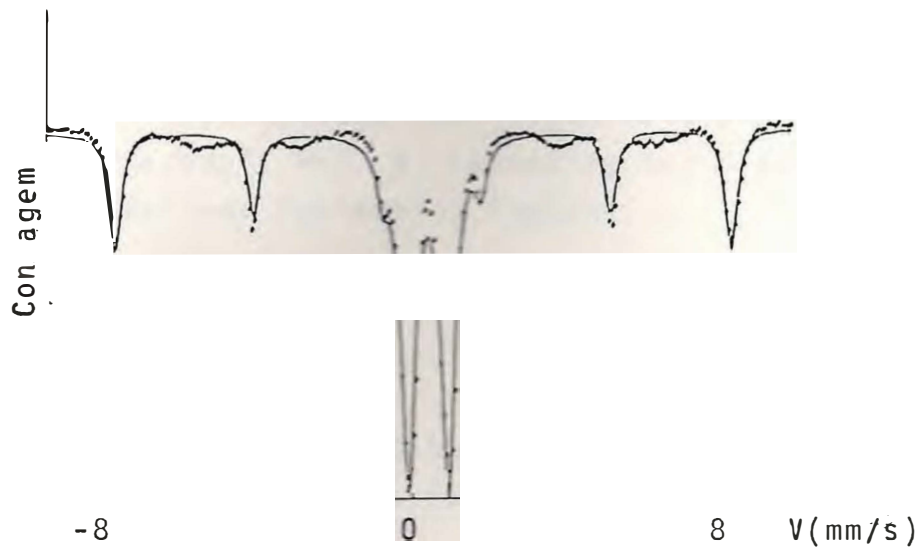


FIGURA 6.3.- Espectro Mössbauer de uma amostra queimada inicialmente e requeimada a 1.050°C e requeimada a 750°C .

Certamente, que as transformações que podem ocorrer com um material, dependem das condições do tratamento térmico a ele imposto.

É bom lembrar que no presente trabalho, as amostras foram queimadas em atmosfera natural, por um tempo de 20 horas e, o que é muito importante, tiveram um rápido processo de esfriamento.

O conjunto dos resultados aqui obtidos, sugere que o estudo das ferritas por espectroscopia Mössbauer, pode fornecer informações importantes a respeito da história térmica do material.

R E F E R Ê N C I A S

- (1). Mössbauer, R.L. "Recoilles Nuclear Resonance Absorption and its Applications" in "Alpha-Beta-and Gamm-Ray Spectroscopy". Vol. 2, Edited by Kai Siegbahn. - North-Holland Publishing Company.
- (2). Frauenfelder, H., "The Mössbauer Effect". - W.A. Benjamin, Inc., Publishers.
- (3). N.N. Greenwood and T.C. Gibb; - "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd. Londres (1971).
- (4). R.L. Mössbauer e M.J. Clauser; - "Hyperfine Interactions"; Ed. por A.J. Freeman e R.B. Frankel, Academic Press, N.York, 1967.
- (5). Jon J. Spijkerman; "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", Ed. por L. May, Plenum Press., N.York, 1971
- (6). S.V. Vonsovskii; "Magnetismo", Ketter Publishing House Jerusalem Ltd (1974), Vol. I.
- (7). L. Néel; - Ann. Phys., 17, 5 (1932); Ann. Phys. 5, 232 (1936); Compt. Rend., 203, 304 (1936); Ann. Phys., 3, 137 (1948).
- (8). S.V. Vonsovskii, "Magnetismo", Ketter Publishing House Jerusalem Ltd. (1974), Vol. II.
- (9). H.A. Maia; - "Tese de Doutorado", CBPF (1985).
- (10). G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude and A.H. Morrish; Phys. Rev., 187, 747 (1969).

- (11). J.M.Hastings and L.M.Corliss; Phys.Rev. 104, 328 (1956).
- (12). G.A.Sawatzky, F.Van Der Woude and A.H.Morrish; Phys. Letters., 147, 25A (1967).
- (13). E.Wieser, V.A.Povitskii, E.F.Markorov e K.Kleinstuck; Phys. Stat. Sol. 25, 607 (1968).
- (14). T.Nakamura, T.Shinjo, Y.Endoh, N.Yamamoto, M.Shinga and Y.Nakamura, Phys. Letters 12, 178 (1964).
- (15). Walter Kündig, Hans Bömmel, G. Constabaris and R.H. Lindquist, Phys. Rev., 142, 327 (1966).
- (16). B.Kolk,A.Albers, G.R.Hearne and H. Le Roux; Hyperfine Interactions 42, 1051 (1988).
- (17). G.Dehe, B.Seidel, K.Melzer e C.Michalk; Phys. Stat. Sol. (a) 31, 439 (1975).