

ESTUDO DOS COMPLEXOS DE PENTACIANO FERRATO (II)
POR ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

C34

TESE DE MESTRADO

por

José Humberto de Araújo



FORTALEZA - CEARÁ

1 9 8 7

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

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

A689e Araújo, José Humberto.
Estudo dos complexos de pentacianoferrat(II) por espectroscopia Mossbauer / José
Humberto Araújo. – 1987.
80 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1987.

Orientação: Prof. Dr. Miguel Antônio Borges de Araújo.

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

CDD 530

ESTUDO DOS COMPLEXOS DE PENTACIANOFERRATO (II) POR
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

JOSE HUMBERTO DE ARAÚJO

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:


MIGUEL ANTONIO BORGES DE ARAÚJO (UFC)

JACQUES A. DANON (Diretor do
Observatório Nacional)

HEL IOMAR ABRAÃO MAIA (UFC)

Aprovada em 19 de outubro de 1987.

Aos meus pais.

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

. Ao Prof. **Miguel Antonio Borges de Araújo** pela valiosa orientação, estímulo e dedicação.

. Aos professores do Laboratório Mössbauer pelas valiosas discussões e sugestões:

Vicente Walmick Almeida Viêira

Francisco Flávio Torres de Araújo

Heliomar Abraão Maia

Tereza Verônica Vieira Costa

Aos Professores: **José Evangelista, Josué Mendes Francisco Erivan, Francisco Germano, Lindberg Gonçalves, Júlio Auto, Newton Theophilo, Gil de Aquino Farias.**

Ao Prof. **Ícaro de Souza Moreira** que nos forneceu as amostras e pelas discussões durante todo o decorrer deste trabalho

. Ao pessoal Técnico: **Antonio, Barreto, Sales e Jū-**

ã Vera e Mariluse pelos trabalhos de biblioteca.

ã Fátima pelo trabalho de datilografia.

A todos os colegas estudantes de Física pela amizade e estímulo.

R E S U M O

A série de ligantes (L = Adenina, Guanina, Purina, Cafeína, Etileno Sulfito, Tioxano, Dimetil Sulfóxido e Amônia) nos complexos de pentacianoferrato (II), $[Fe^{II}(CN)_5L^x]^{(3+x)-}$, é estudada. Para efeito de comparação entre as várias moléculas usadas como ligantes, apresenta-se uma distribuição quanto ao poder de ligação com o átomo de ferro.

Mostra-se que o efeito textura é o responsável pela assimetria na intensidade relativa das linhas observadas no espectro Mössbauer do complexo com ligante amônia. O modelo teórico usado permite, uma vez conhecido o sinal do gradiente de campo elétrico (GCE), determinar o ângulo θ entre o GCE e a normal ao plano do absorvedor.

As interações entre os orbitais 3d do metal e os orbitais σ doadores e π receptores do ligante L são as responsáveis pela distorção tetragonal que provoca o desdobramento dos orbitais t_{2g} e e_g . Uma correlação linear entre o deslocamento isomérico (DI) e a distorção tetragonal (Dt) é proposta. Esta correlação permite a determinação do parâmetro Dt apenas com os valores de DI.

A B S T R A C T

Complexes of pentacyanoferrate (II), $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^x]^{(3+x)-}$, with several ligands L (L = Adenine, Guanine, Purine, Caffeine, Ethylene Sulphide, Dimethyl Sulphoxide and Ammonia) are studied. In order to compare the various ligands, a distribution of the bonding strength of the ligands with the iron atom is presented.

The asymmetry of the relative line intensities of the Mössbauer spectra of the complex with L = NH_3 , is shown to be due to the so called texture effect. Using the theoretical model adopted to explain the texture effect, the angle between the electric field gradient and the normal to the absorber plane is determined.

Since the interactions between the 3d metal orbitals and σ -donors and π -receptors ligand orbitals are responsible for the tetragonal distortion (Dt), a linear correlation between the isomer shift and Dt is proposed. Through this correlation the parameters Dt for various ligands is determined.

I N T R O D U Ç A O

O importante papel desempenhado pelos átomos de ferro na química dos processos biológicos faz com que seja de interesse um bom entendimento da sua estrutura eletrônica. Este entendimento pode, de certa forma, ser experimentalmente obtido pela investigação das propriedades de ligação dos complexos de ferro. Os vários tipos de ligação e o rearranjo de cargas nestes complexos, possibilitam um sistemático estudo, não somente do átomo de ferro, mas também de toda a sua vizinhança. A interação com os ligantes é manifestada pelas mudanças na estrutura eletrônica, que por sua vez, através das interações hiperfinas, provocam alterações nos níveis de energia nuclear do ferro.

O deslocamento e desdobramento dos níveis de energia nuclear, mais comumente chamados parâmetros hiperfinos, podem ser precisamente medidos com o uso da Espectroscopia Mössbauer. Com o conhecimento destes parâmetros (deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar) e alguns princípios da teoria do orbital molecular, pode-se inferir com razoável segurança, a respeito das ligações covalentes envolvidas, distorções estruturais e ainda gradientes de campo elétrico presentes nos complexos.

A facilidade de substituição dos ligantes torna os complexos de pentacianoferrato (II) sistemas simples e muito úteis para se investigar as propriedades de ligação entre as moléculas usadas como ligante e o átomo de ferro. Estes comple

xos, tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores em todo o mundo, e estão entre os primeiros a terem sido estuda-dos por espectroscopia Mössbauer. Recentemente tem sido dada importãncia ao estudo da interação do ferro com ligantes de importãncia biologica. Coelho [37] realizou estudos por espectroscopia eletronica com bases purinicas e piridinicas. Batastista, Toma e Gray [38] estudaram esta interação com ligantes aminoácidos.

Os pentacianoferratos (II) podem ser classificados, quanto as suas caracteristicas fisicoquimicas, em quatro grupus distintos:

- a. Complexos com ligantes isoeletronicos, NO^+ , CO e CN
- b. Complexos com ligantes contendo, fosforo, arsenio ou enxofre como átomo doador.
- c. Complexos com ligantes aromáticos nitrogenados.
- d. Complexos com ligantes saturados, H_2O , NH_3 , SO_4^{-2} , etc..

O aminpentacianoferrato (II) destaca-se dentre os demais compostos, por apresentar caracteristicas favoráveis à sua utilização como reagente de partida na sintese dos derivados substituidos. Os complexos com ligantes isoeletronicos caracterizam-se por suas altas estabilidades relativas aos outros compostos da serie.

No presente trabalho, estudamos uma diversificada serie de moléculas usadas como ligante. Embora a espectroscopia Mössbauer tenha sido amplamente usada no estudo da serie'

de pentacianoferrato (II), acreditamos que aqui são relatadas pela primeira vez medidas Mössbauer em complexos com ligantes purínicos tais como adenina, guanina e purina. Para efeito de comparação entre os vários grupos distintos, apresentamos uma distribuição, quanto ao poder de ligação com o ferro. É interessante notar que, dentre as várias moléculas estudadas, a guanina, uma das bases do DNA, é a que tem menor poder de ligação. Mostramos que o efeito textura é o responsável pela assimetria das linhas observadas no espectro do complexo com ligante amônia. O modelo teórico usado para interpretar a intensidade das linhas no espectro permite, uma vez conhecido o sinal do gradiente de campo elétrico (GCE), determinar o ângulo entre o GCE e a normal ao plano do absorvedor. Uma correlação linear entre a distorção tetragonal e o deslocamento isomérico é proposta. Esta correlação permite a determinação da distorção tetragonal usando-se apenas os valores do deslocamento isomérico.

Í N D I C E

Página

CAPÍTULO I - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	01
I.1. - Fluorescência de Ressonância Nuclear.....	01
I.2. - O efeito Mössbauer.....	05
I.3. - O fator de Debye-Waller.....	07
I.4. - Deslocamento Isomérico.....	11
I.5. - Desdobramento Quadrupolar.....	15
I.6. - Desdobramento Magnético.....	26
I.7. - Efeito Karyagin - Goldanskii.....	29
CAPÍTULO II - A TÉCNICA EXPERIMENTAL.....	33
II.1. - Instrumentação.....	33
II.2. - Ajuste dos ' Espectros.....	36
II.3. - Amostras.....	37
CAPÍTULO III - EFEITO TEXTURA.....	39
III.1. Orientação Preferencial.....	39
III.2. - Efeito Textura no Espectro do Na ₃ [Fe ^{II} (CN) ₅ NH ₃]3H ₂ O.....	45
CAPÍTULO IV - ESTRUTURA ELETRÔNICA E PROPRIEDADES DE LIGAÇÃO EM PENTACIANETOS DE FER- RO (II).....	52
IV.1. - A Conexão com a Espectroscopia Mössbauer....	52

IV.2. - Correlação entre o Deslocamento Iso- mérico e propriedades de ligação.....	60
IV.3. - Correlação entre o Deslocamento Qua- drupolar e Estrutura eletrônica.....	62
IV.4. - Discussão e Conclusões.....	63
APÊNDICE.....	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

CAPÍTULO I

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

I.1 - Fluorescência de Ressonância Nuclear

A excitação de um núcleo, inicialmente fixo, do seu estado fundamental para um estado excitado pela absorção de um fóton de radiação gama, é um evento altamente provável se a energia do gama incidente coincide com a diferença de energia entre estes estados, isto é, se

$$E_{\gamma} = E_e - E_f \quad (1)$$

onde, E_e e E_f são as energias dos estados excitados e fundamental, respectivamente. Sabe-se que o estado fundamental é estacionário, isto quer dizer que sua energia é muito bem definida. O estado excitado, por sua vez, tem um tempo de vida finito, τ , e pelo princípio da incerteza de Heisenberg isto implica numa indefinição na energia do estado, da ordem de $\Gamma = \hbar/\tau$ (Figura 1.a). Considerando um grande número de eventos, o que se obtém é uma distribuição em torno da energia média E_0 . Essa distribuição em ambos os processos de emissão e absorção é dada pela fórmula de Breit-Wigner [1]

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2)$$

cuja curva tem a forma de uma Lorentziana. Γ é a largura natural de linha, ou melhor, a largura da linha na metade de sua intensidade máxima (Figura 1.b).

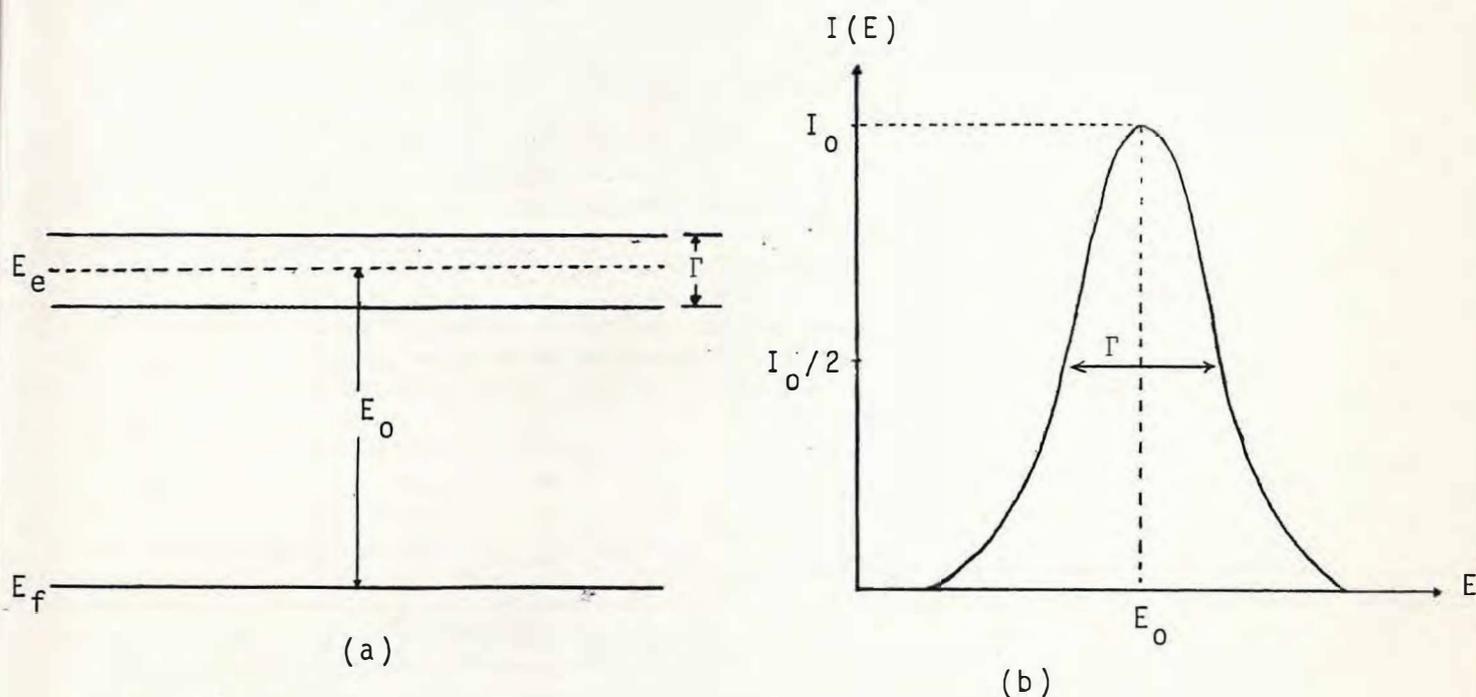


FIGURA 1 - (a) Níveis de energia de um núcleo fixo. (b) largura natural de linha de um estado excitado de energia E_e .

Em geral, os fótons absorvidos pelos núcleos originam-se de outros núcleos idênticos aqueles que foram excitados. Se o núcleo excitado volta para o estado original pela emissão do fóton que absorveu, o processo de desexcitação é chamado fluorescência de ressonância nuclear. (Figura 2).

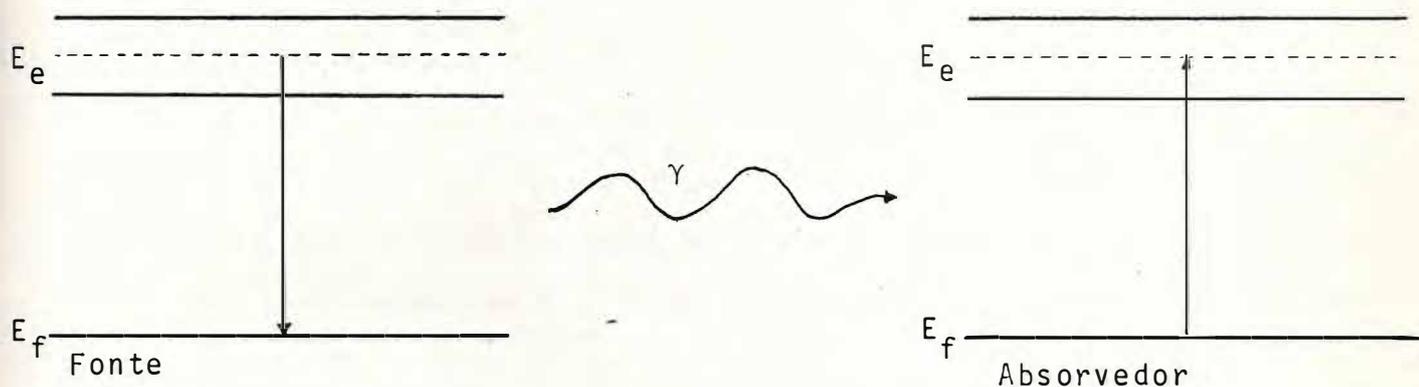


FIGURA 2 - Representação esquemática dos processos de emissão e absorção.

Consideremos agora que o núcleo emissor de massa M está livre e em repouso. Assim ao emitir um raio gama ele sofre um recuo, e pela conservação do momento linear

$$\vec{p}_n = -\vec{p}_\gamma \quad (3)$$

Onde \vec{p}_n e \vec{p}_γ são os momentos lineares do núcleo e do raio gama, respectivamente, $p_\gamma = E_\gamma/c$ e c é a velocidade da luz. Como $E_\gamma \ll Mc^2$, o problema pode ser tratado classicamente. Então,

$$E_r = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{p_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (4)$$

Por conservação de energia,

$$E_{\gamma} = E_0 - E_r \quad (5)$$

Para o caso de ^{57}Fe , onde $E_0 = 14,4 \text{ keV}$, encontra-se que $E_r \approx 2 \times 10^{-3} \text{ eV}$. O tempo de vida do estado excitado, neste caso, é da ordem de $9,7 \times 10^{-8} \text{ s}$ e o valor de Γ é $5 \times 10^{-9} \text{ eV}$. Portanto, $E_r \gg \Gamma$.

Consideremos que o núcleo absorvedor também está livre e em repouso. Para ser excitado o núcleo precisará absorver radiação gama com uma energia maior do que E_0 , já que parte dela será usada no recuo. Mais precisamente, o gama deverá ter energia $E_{\gamma} = E_0 + E_r$. Então, entre a energia cedida pelo núcleo emissor e a requerida pelo absorvedor para haver absorção ressonante, há uma diferença de $2E_r$ (Figura 3).

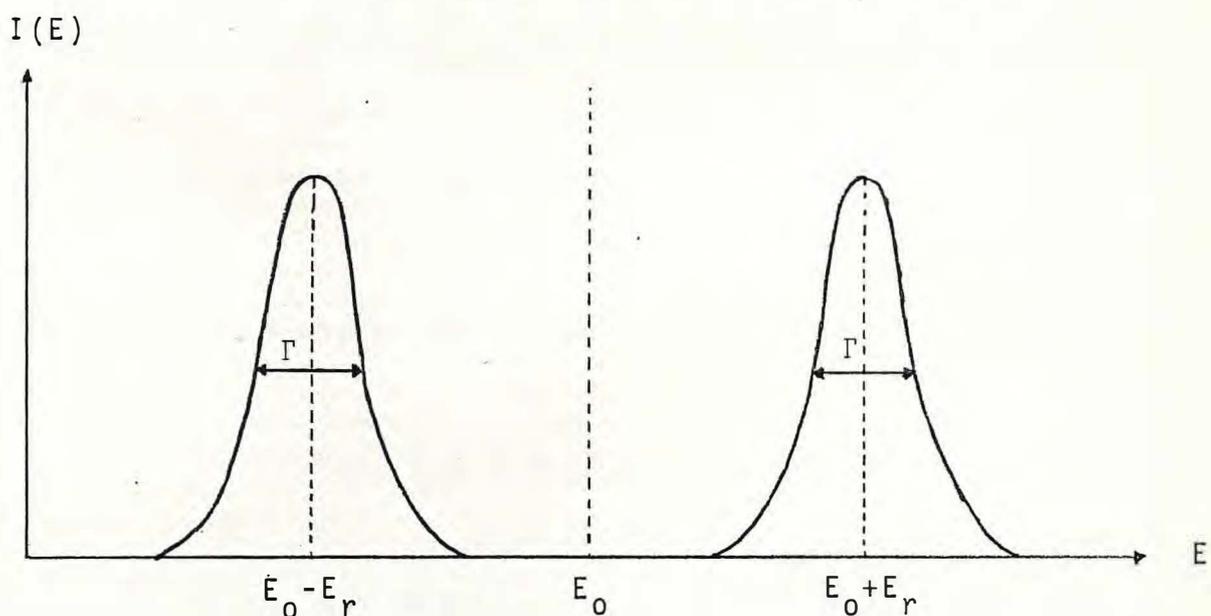


FIGURA 3 - Curvas de emissão e absorção para núcleos livres.

Vimos que no caso nuclear, em particular o caso do ^{57}Fe , que $2E_\gamma \gg \Gamma$ e conseqüentemente nenhuma possibilidade de ressonância existe.

Em princípio, a perda de energia por recuo pode ser compensada através do efeito Doppler linear de primeira ordem. Quando um raio gama é emitido por um núcleo movendo-se com uma velocidade v ao longo da direção de propagação do gama, sua energia é deslocada por

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma \quad (6)$$

para restaurar as condições de ressonância devemos compensar a diferença de energia entre a emissão e absorção devida ao recuo.

A absorção ressonante também pode ser obtida fazendo-se uso do movimento térmico dos átomos. O método envolve a variação na temperatura do emissor e do absorvedor para produzir um alargamento Doppler nas linhas de emissão e absorção, de modo que se obtenha a superposição.

I.2 - O Efeito Mössbauer

No período entre 1956 e 1957, R.L. Mössbauer estudou o espalhamento de raios gama do núcleo de ^{191}Ir ($E_0 = 129 \text{ keV}$ e $\tau = 1,4 \times 10^{-10} \text{ s}$) através de um cristal natural de irídio. Ele encontrou um resultado que foi contrário às previsões clássicas. A surpresa foi devida ao fato de que, apesar da largu-

ra de linha calculada, $\Gamma \approx 7 \times 10^{-6}$ eV, ser muito menor que a energia de recuo do núcleo, $E_r \approx 0,05$ eV, Mössbauer obteve uma significativa quantidade de absorção ressonante sem compensar a energia de recuo, e notou também que a absorção ressonante aumenta com o decréscimo da temperatura do emissor e absorvedor, ao contrário do que era esperado.

Mössbauer interpretou estes resultados através de uma nova análise de emissão e absorção de raios gama pelos átomos presos em cristais [2]. Para entender esta nova interpretação, teremos que distinguir três casos:

1. Se a energia de recuo é grande comparada com a energia de ligação do átomo no cristal, o átomo se deslocará de sua posição. A energia mínima necessária para deslocar um átomo é conhecida e, geralmente é, de 15 a 30 eV. Sob estas circunstâncias, a análise do átomo livre dada na seção anterior é aplicável.
2. Se a energia de recuo é menor que a energia de ligação mas coincide com uma das energias de vibração da rede (fonons), o átomo permanecerá em seu sítio dissipando sua energia de recuo sob a forma de fonons.
3. Se a energia de recuo é menor que a energia de ligação e não coincide com uma das energias de vibração da rede, um novo efeito aparecerá porque a rede é um sistema quantizado que não pode ser excitado de modo arbitrário. A rede cristalina pode ser considerada como um conjunto de osciladores

harmônicos e se a energia de recuo dos átomos não é suficiente para elevar um oscilador de um certo estado para outro de energia mais alta, nenhuma energia será transferida aos graus de liberdade internos da rede e sim para a rede como um todo, e falamos de emissão sem recuo. Esse efeito é responsável pelo aumento não esperado no espalhamento de raios gama a baixa temperatura observado por Mössbauer.

O momento que é transferido à rede como um todo é praticamente nulo, já que a massa que recebe esse momento é para fins práticos, infinita e, portanto, nenhuma energia é cedida à rede.

I.3 - O Fator de Debye-Waller

A probabilidade de haver emissão ou absorção de radiação sem recuo em um sólido, ou fração de recuo livre f , pode ser rapidamente calculada quando consideramos o sólido como um conjunto de osciladores harmônicos acoplados. Esta aproximação é sempre possível quando o sólido é um cristal. A expressão geral para o fator f , também conhecido como fator de Debye-Waller, é dada por

$$f = \exp\left[- \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \langle x^2 \rangle \right] = \exp\left[-K^2 \langle x^2 \rangle \right] \quad (7)$$

onde λ é o comprimento de onda do gama, e $\langle x^2 \rangle$ é o componente do deslocamento médio quadrático do núcleo emissor ou absorvedor na direção do raio gama. Para um cristal de simetria não cúbica a quantidade $\langle x^2 \rangle$ depende da maneira pela qual os eixos do cristal estão orientados em relação a direção do gama.

Para expressar f em termos de variáveis usuais, do ponto de vista experimental, devemos calcular a expressão do deslocamento médio quadrático $\langle r^2 \rangle$ usando o modelo de Debye para um sólido. O cristal, neste caso, é representado por $3N$ osciladores de frequência ω_i . A energia associada com cada oscilador é

$$E_i = \left(\bar{n}_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (8)$$

onde \bar{n}_i , o número de ocupação do i -ésimo estado, é dado pela distribuição de Planck.

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1} \quad (9)$$

onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. A energia atribuída ao i -ésimo oscilador é

$$NM \omega_i^2 \langle r_i^2 \rangle = \left(\bar{n}_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (10)$$

Assim

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\hbar}{NM} \sum_i \frac{(\bar{n}_i + \frac{1}{2})}{W_i} \quad (11)$$

ou transformando o somatório numa integral

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\hbar}{NM} \int_0^{W_{\max}} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar W/kT) - 1} \right\} \frac{\rho(W)}{W} dW \quad (12)$$

Para um sólido de Debye a densidade de estados $\bar{\rho}$ é dada por

$$\rho(W) = \frac{9NW^2}{W_{\max}^3} \quad (13)$$

Então

$$\langle r^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{4Mk\theta_D^3} \left\{ 1 + 4 \left(\frac{T^2}{\theta_D^2} \right) \int_0^{\theta_D/T} \frac{u du}{e^u - 1} \right\} \quad (14)$$

onde θ_D é a temperatura de Debye do sólido. Como

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle x^2 \rangle \quad \text{e} \quad k^2 = \frac{E^2}{\hbar^2 c^2}$$

obtemos

$$f = \exp \left[- \frac{3}{2} \frac{E_r}{k\theta_D} \left\{ 1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{udu}{e^u - 1} \right\} \right] \quad (15)$$

Para baixas temperaturas $T \ll \theta_D$, podemos estender o limite superior da integral ao infinito e obtemos

$$\int_0^{\infty} \frac{udu}{e^u - 1} = \frac{\pi^2}{6} \quad (16)$$

Então

$$f = \exp \left[- \frac{E_r}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\} \right]; \quad T \ll \theta_D \quad (17)$$

e em zero absoluto

$$f = \exp \left[- \frac{3}{2} \frac{E_r}{k\theta_D} \right] \quad (18)$$

Para altas temperaturas, $T > \theta_D$, obtemos

$$\int_0^{\theta_D/T} \frac{udu}{e^u - 1} = \frac{\theta_D}{T} - \frac{\theta_D^2}{4T^2} \quad (19)$$

Portanto

$$f = \exp \left[- \frac{6 E_r T}{k\theta_D} \right]; \quad T > \theta_D \quad (20)$$

Podemos ver das eqs. (17), (18) e (20) que a probabilidade do efeito Mössbauer, na aproximação de Debye, em baixas temperaturas essencialmente não depende da temperatura, e em altas temperaturas ela decresce exponencialmente.

I.4. - Deslocamento Isomérico

As propriedades específicas do núcleo (massa finita, dimensões, spin, etc..) que o distinguem do centro pontual Coulombiano, exercem uma certa influência sobre os níveis de energia do átomo.

Um destes efeitos é o chamado deslocamento isomérico, que aparece devido ao fato de um núcleo atômico ocupar um volume finito no espaço. Os elétrons têm a capacidade de penetrar no núcleo e interagir eletrostaticamente com a carga nuclear. Como um resultado, o nível de energia nuclear será deslocado por uma quantidade muito pequena, δE (Fig. 4.a), tanto no estado fundamental como no excitado. Em geral, essa alteração é diferente para os dois estados, uma vez que a distribuição de cargas é diferente nestes dois casos. Numa experiência do efeito Mössbauer, em geral, o núcleo absorvedor está numa vizinhança diferente do núcleo emissor (Fonte), de modo que, suas estruturas eletrônicas devem ser diferentes. Assim, as

energias de transição do núcleo emissor e absorvedor serão diferentes ($E_{\text{fonte}} \neq E_{\text{abs}}$). A diferença de energia $\delta = E_{\text{abs}} - E_{\text{fonte}}$ é chamada deslocamento isomérico (DI) ou deslocamento químico.

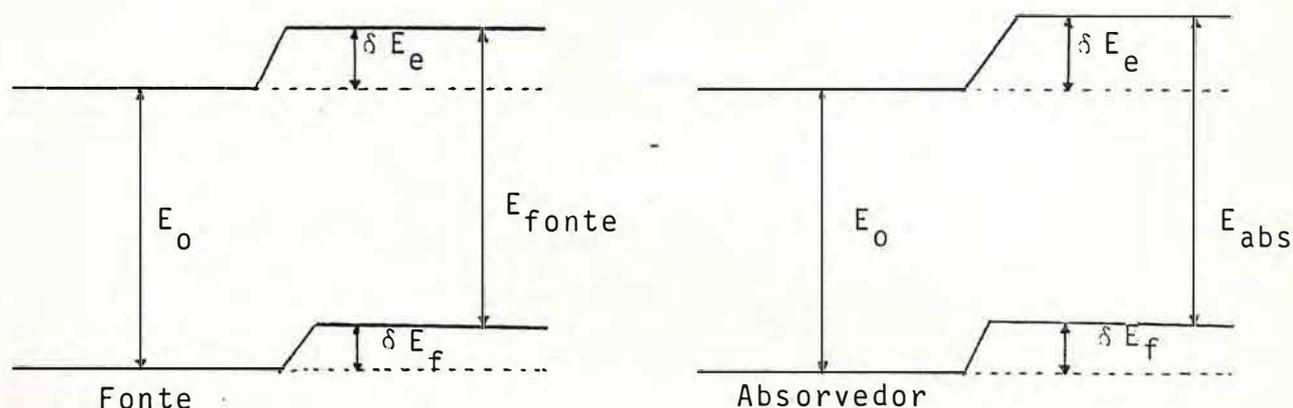


FIGURA 4.a. Deslocamento dos níveis de energia nucleares devido a vizinhança eletrônica.

Experimentalmente, o DI pode ser observado pelo deslocamento do centro do espectro em relação ao canal de velocidade zero (Fig. 4.b).

O deslocamento de energia, δE , pode ser calculado classicamente. Porém duas condições restritivas devem ser tomadas: (a) o núcleo é considerado uma esfera uniformemente carregada de raio R ; (b) A densidade de elétrons s (ρ_e) é constante em toda região nuclear. Deste modo, δE representa a diferença de energia entre as interações coulombianas da densidade eletrônica com o núcleo finito de raio R e com o núcleo pontual, ambos com carga Ze .

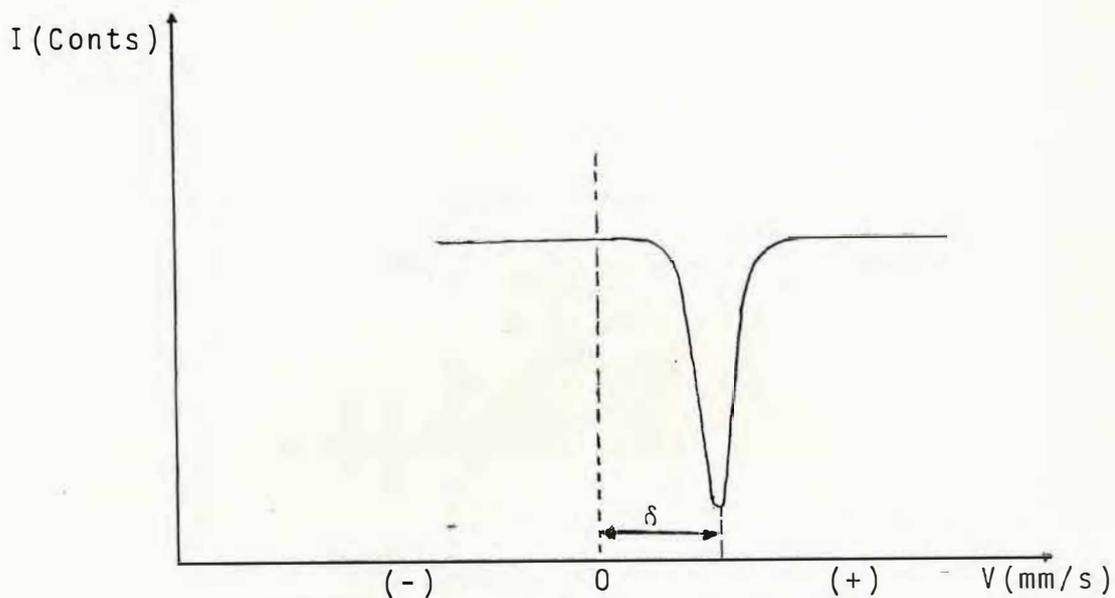


FIGURA 4(b) - Deslocamento isomérico.

$$\delta E = \int_0^{\infty} \rho e (V_R - V_P) dV \quad (21)$$

onde

$$V_P = Ze/r, \quad 0 \leq r \leq \infty \quad (22)$$

\bar{e} é o potencial eletrostático para uma carga pontual a uma distância r , e

$$V_R = \begin{cases} \frac{Ze}{R} \left[\frac{3}{2} - \left(\frac{r^2}{2R^2} \right) \right] & r \leq R \\ Ze/r & r \geq R \end{cases} \quad (23)$$

\bar{e} é o potencial eletrostático para um núcleo de dimensão finita. A densidade eletrônica no núcleo \bar{e} é obtida através da densidade de probabilidade $|\psi(0)|^2$, onde ψ é a função de onda dos elétrons s. Assim substituindo (22) e (23) em (21), obtemos

$$\delta E = \frac{2}{5} \pi Z e^2 R^2 |\psi(0)|^2 \quad (24)$$

O volume nuclear \bar{e} , em geral, diferente em cada estado de excitação, de modo que, δE será diferente em cada estado nuclear. A variação de energia, devido a este fato, quando um raio gama \bar{e} é emitido, será dada por

$$\Delta E = (\delta E)_e - (\delta E)_f = \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 (R_e^2 - R_f^2) \quad (25)$$

o deslocamento isomérico, δ , é dado pela diferença

$$\delta = \Delta E_{\text{abs}} - \Delta E_{\text{fonte}} = E_{\text{abs}} - E_{\text{fonte}}$$

Portanto

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_e^2 - R_f^2) \{ |\psi_{\text{abs}}(0)|^2 - |\psi_{\text{fonte}}(0)|^2 \} \quad (26)$$

Esta expressão é frequentemente escrita na forma

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) \left\{ |\psi_{\text{abs}}(0)|^2 - |\psi_{\text{fonte}}(0)|^2 \right\} \quad (27)$$

onde $\delta R = R_e - R_f$ é a diferença entre os raios nucleares no estado excitado e fundamental.

Para se obter absorção ressonante é necessário compensar o deslocamento isomérico por efeito Doppler com uma velocidade dada por

$$V_D = (c/E_\gamma) \delta \quad (28)$$

O espectro Mössbauer para um composto particular apresenta diferentes DI quando as medidas são realizadas com fontes em diferentes matrizes (Ex.: ^{57}Co em matrizes de Pd, Pt, Cu, Rh, Cr e aço inox). Essa diferença deve-se ao fato de $|\psi_{\text{fonte}}(0)|^2$ variar para uma fonte em diferentes matrizes. Portanto, os dados de D.I devem ser apresentados com as especificações da fonte e em relação a um dado material padrão. Em espectroscopia de ^{57}Fe , o ferro metálico é o material mais usado como padrão de referência.

I.5. - Desdobramento Quadrupolar

O momento de quadrupolo elétrico de um núcleo é uma medida de como a distribuição média de carga nuclear desvia-se da simetria esférica. Este será positivo para uma distribuição alongada, negativo para uma distribuição achatada, e zero para

uma esfericamente simétrica. Quantitativamente, o momento de quadrupolo é dado por um tensor com elementos

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r) x_i x_j dv \quad (29)$$

onde $\rho_n(r)$ é a densidade de carga nuclear. Somente núcleos com spin $I > 1/2$ possuem momento de quadrupolo elétrico observável. Estes, por sua vez, podem interagir com gradientes de campo presentes na região nuclear. Esta interação pode, de um modo geral, ser descrita pela Hamiltoniana na forma

$$H = \bar{Q} \cdot (\bar{\nabla} E) \quad (30)$$

onde \bar{Q} é o operador do momento de quadrupolo elétrico nuclear e $(\bar{\nabla} E)$ é o operador tensorial gradiente de campo elétrico (GCE). Para um dado núcleo Mössbauer, Q é constante, e assim, a variação observada na energia de interação em diferentes compostos, somente pode vir da variação do GCE. Para entender estas diferenças observadas em diferentes compostos de mesmo núcleo Mössbauer, será necessário conhecer detalhadamente as propriedades físicas do GCE.

Consideremos o núcleo no centro de coordenadas cartesianas. Uma carga pontual q a uma distância $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ do núcleo dá origem a um potencial $V(r) = \frac{q}{r}$ no núcleo. O campo elétrico \vec{E} no núcleo é dado pelo negativo do gradiente do potencial $-\nabla V$, e o gradiente do campo elétrico é dado por

$$\vec{\nabla} \vec{E} = -\nabla \nabla V = - \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix} \quad (31)$$

onde

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial_i \partial_j} \quad (i, j = x, y, z) \quad (32)$$

O tensor GCE \vec{E} é simétrico, de modo que $V_{ij} = V_{ji}$ se $i \neq j$, e ainda um dos elementos diagonais é dependente porque ele pode ser expresso pelos outros dois através da equação de Laplace, que estabelece que o tensor GCE tem traço nulo,

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0. \quad (33)$$

Em geral, podemos definir um sistema de eixos, chamado "eixos principais" do tensor GCE, de modo que os elementos não diagonais se anulam e os diagonais são ordenados na forma

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (34)$$

Assim, o tensor GCE será descrito por somente dois parâmetros independentes, mais precisamente, V_{zz} que usualmente é definido em termos de q e da carga e do próton por

$$V_{zz} = eq \quad (35)$$

e η , um parâmetro de assimetria, definido por

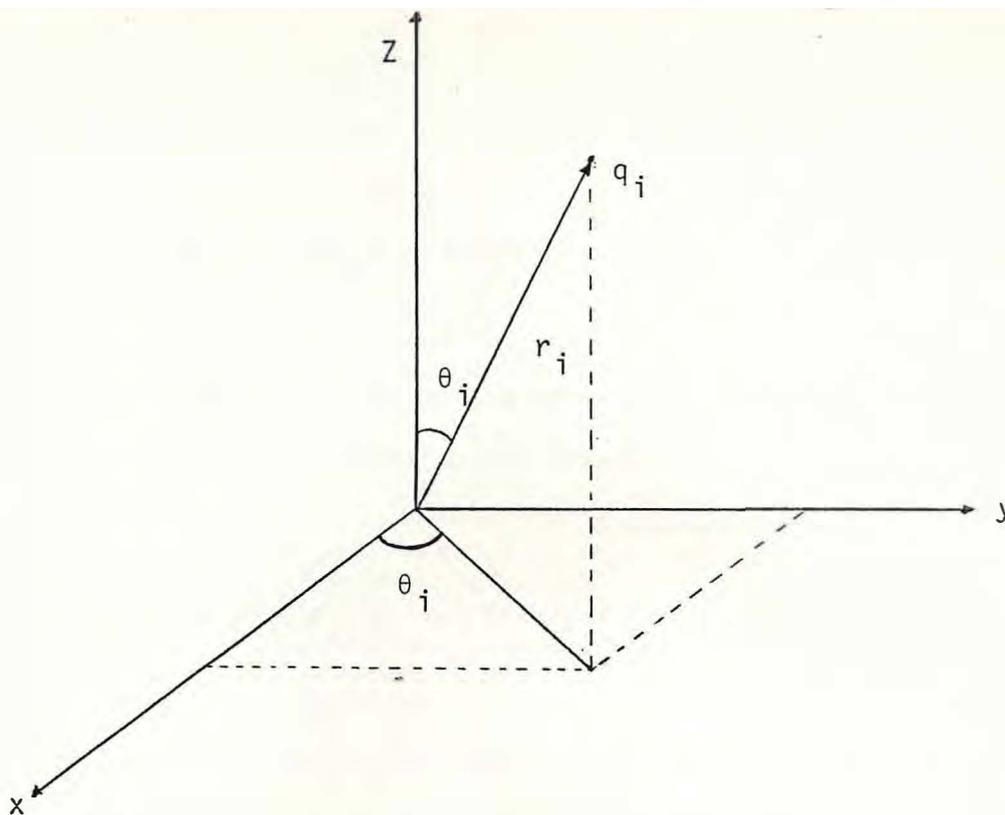
$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (36)$$

com o arranjo acima, para os elementos diagonais, o parâmetro de assimetria fica restrito a $0 \leq \eta \leq 1$.

As contribuições para o GCE total vem fundamentalmente de duas fontes:

- a) - Arranjo com simetria não cúbica de cargas ou íons na vizinhança do átomo Mössbauer, usualmente chamada contribuição ligante/rede.
- b) - Distribuição eletrônica com simetria não cúbica em orbitais de valência parcialmente cheios do átomo Mössbauer, usualmente conhecida como contribuição dos elétrons de valência.

Suponhamos que as posições dos n íons em torno do átomo Mössbauer, são conhecidas (Fig. 5).



O potencial, na origem, devido a todos os n íons i é dado por

$$V = \sum_{i=1}^n q_i / r_i \quad (37)$$

Deste modo, a contribuição ligante/rede pode ser facilmente encontrada

$$(V_{zz})_L = \sum_{i=1}^n q_i r_i^{-3} (3 \cos^2 \theta_i - 1) \quad (38)$$

A contribuição dos elétrons de valência ao V_{zz} é encontrada fazendo-se o valor esperado da quantidade $-e(3 \cos^2 \theta - 1)r^{-3}$ para cada elétron no orbital de valência $|\ell_i, m_i\rangle$ e somando-se sobre todos os elétrons de valência,

$$(V_{ZZ})_V = -e \sum_{i=1}^n \langle \ell_i m_i | 3\cos^2\theta - 1 | \ell_i m_i \rangle \langle r^{-3} \rangle \quad (39)$$

A expressão geral para o componente Z do GCE efetivo total no núcleo pode ser escrita na forma

$$V_{ZZ} = (1 - \gamma_\infty)(V_{ZZ})_L + (1 - R)(V_{ZZ})_V \quad (40)$$

Onde, as grandezas γ_∞ e R são chamadas de "fator de antiblindagem" e "fator de blindagem" de Sternheimer [3] respectivamente. O fator γ_∞ refere-se à amplificação da interação quadrupolar devida à distorção das camadas eletrônicas do átomo Mössbauer causada pela presença de uma distribuição de cargas não cúbica na vizinhança da rede cristalina. Por outro lado, o fator R, é responsável pela diminuição da interação quadrupolar, devida à blindagem dos elétrons de valência pelos elétrons de camadas mais internas. Para compostos de ferro, $(1 - \gamma_\infty) \sim 10$, enquanto $(1 - R) \sim 0,7$.

A Hamiltoniana que expressa a interação do momento de quadrupolo elétrico nuclear com o GCE é mais conhecida e útil quando escrita no sistema de eixos principais [4]

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2} \eta (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (41)$$

Onde, I é o número quântico de spin, \hat{I} é o operador de spin nuclear, \hat{I}_+ e \hat{I}_- são os operadores de levantamento e abaixamento, respectivamente. Usando teoria de perturbação de primeira ordem,

os autovalores de H_Q podem ser encontrados:

$$E_Q = \frac{c^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (42)$$

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

Para $I = 3/2$, os autovalores são:

$$E_Q(\pm 3/2) = \frac{e^2 q Q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2}, \quad m_I = \pm 3/2 \quad (43)$$

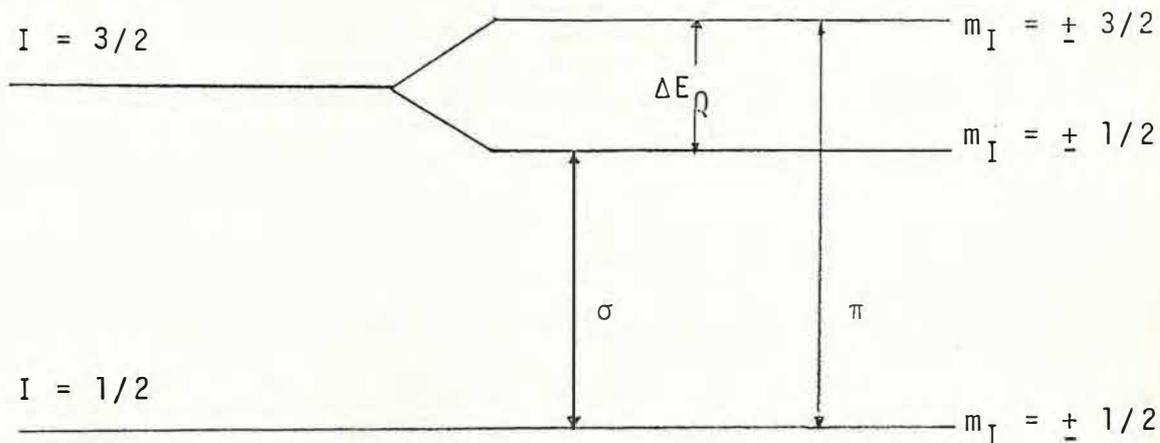
$$E_Q(\pm 1/2) = - \frac{e^2 q Q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2}, \quad m_I = \pm 1/2$$

A diferença em energia ΔE_Q entre os dois subníveis é dada por

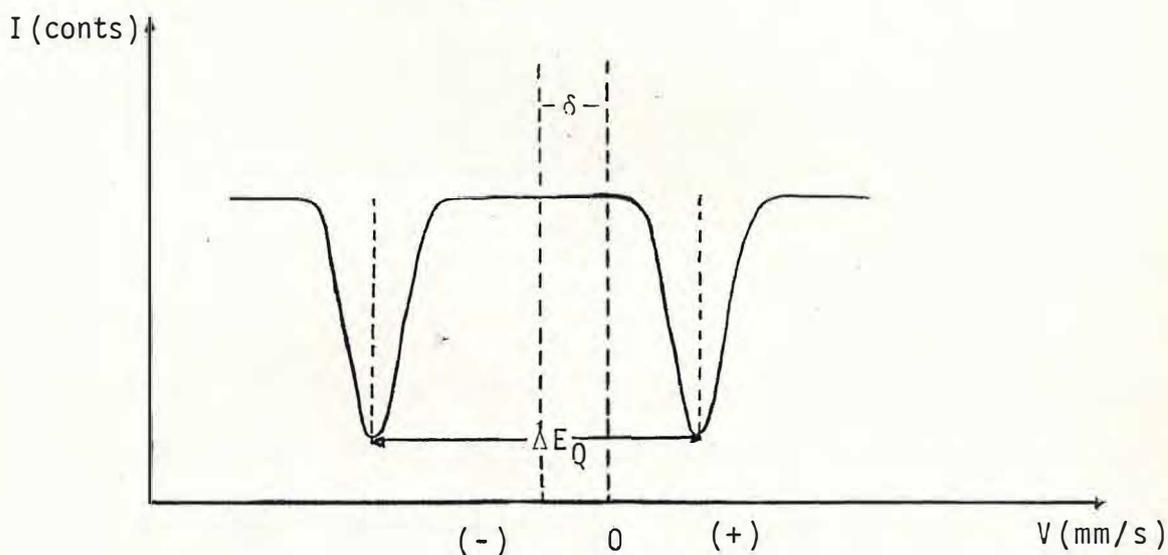
$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = \frac{e^2 q Q}{2} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (44)$$

Para o ^{57}Fe , o estado fundamental tem spin $1/2$ e portanto, este nível de energia não se separa, uma vez que, $Q = 0$. O primeiro estado excitado tem spin $3/2$ e se desdobra em dois subníveis com separação ΔE_Q . Esta quantidade pode ser determinada pela espectroscopia Mössbauer (Fig. 6).

Em espectroscopia Mössbauer, as posições das linhas são de fundamental importância. Entretanto, a dependência angular da interação hiperfina pode ser bastante significativa na



(a)



(b)

FIGURA 6 - Desdobramento quadrupolar (a) níveis de energia (b) linhas de absorção ressonantes no espectro Mössbauer.

interpretação da intensidade relativa das linhas. Usualmente, chamamos de π e σ as linhas correspondentes às transições $\Delta m = \pm 1$ e $\Delta m = 0$, respectivamente. Para um monocristal, sem anisotropia vibracional da rede, a razão das intensidades das linhas π e σ é dada por [5]

$$\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} = \frac{4 \left[(3+\eta^2/3) \right]^{1/2} + (3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi)}{4 \left[(3+\eta^2/3) \right]^{1/2} - (3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi)} \quad (45)$$

onde θ e ϕ são os usuais ângulos azimutal e polar da direção do raio gama em relação ao sistema de eixos principais do GCE. Um caso mais simples é quando o cristal apresenta simetria axial, $V_{xx} = V_{yy}$ e $\eta = 0$, assim

$$\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} = \frac{1 + \cos^2\theta}{\frac{5}{3} - \cos^2\theta} \quad (46)$$

Aqui, θ é o ângulo entre a direção de propagação do raio gama e o eixo principal do GCE. Um gráfico da razão I_{π}/I_{σ} em função de θ é mostrado na Fig. (7). I_{π}/I_{σ} varia desde 3(3:1) para $\theta = 0^{\circ}$ até 0,6 (3:5) para $\theta = 90^{\circ}$. O valor $I_{\pi}/I_{\sigma} = 1$ é obtido quando $\theta = 54,7^{\circ}$. Mostraremos posteriormente, no capítulo 3, que este resultado também é válido quando a amostra é um pó que exibe direção preferencial.

O caso mais comum na espectroscopia Mössbauer é aquele em que a amostra é constituída de um sólido policristalino isotrópico. Neste caso, considerando-se que as partículas constituintes estão aleatoriamente distribuídas no espaço, a razão das intensidades é obtida integrando-se a eq. (45) em todos os ângulos:

$$\frac{\langle I_{\pi} \rangle}{\langle I_{\sigma} \rangle} = \frac{\int \{ 4 [3 + \eta^2 / 3]^{1/2} + (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \} d\Omega}{\int \{ 4 [3 + \eta^2 / 3]^{1/2} - (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \} d\Omega} = 1 \quad (47)$$

Portanto, com este tipo de amostra, o espectro observado é um dubleto com linhas de mesma intensidade.

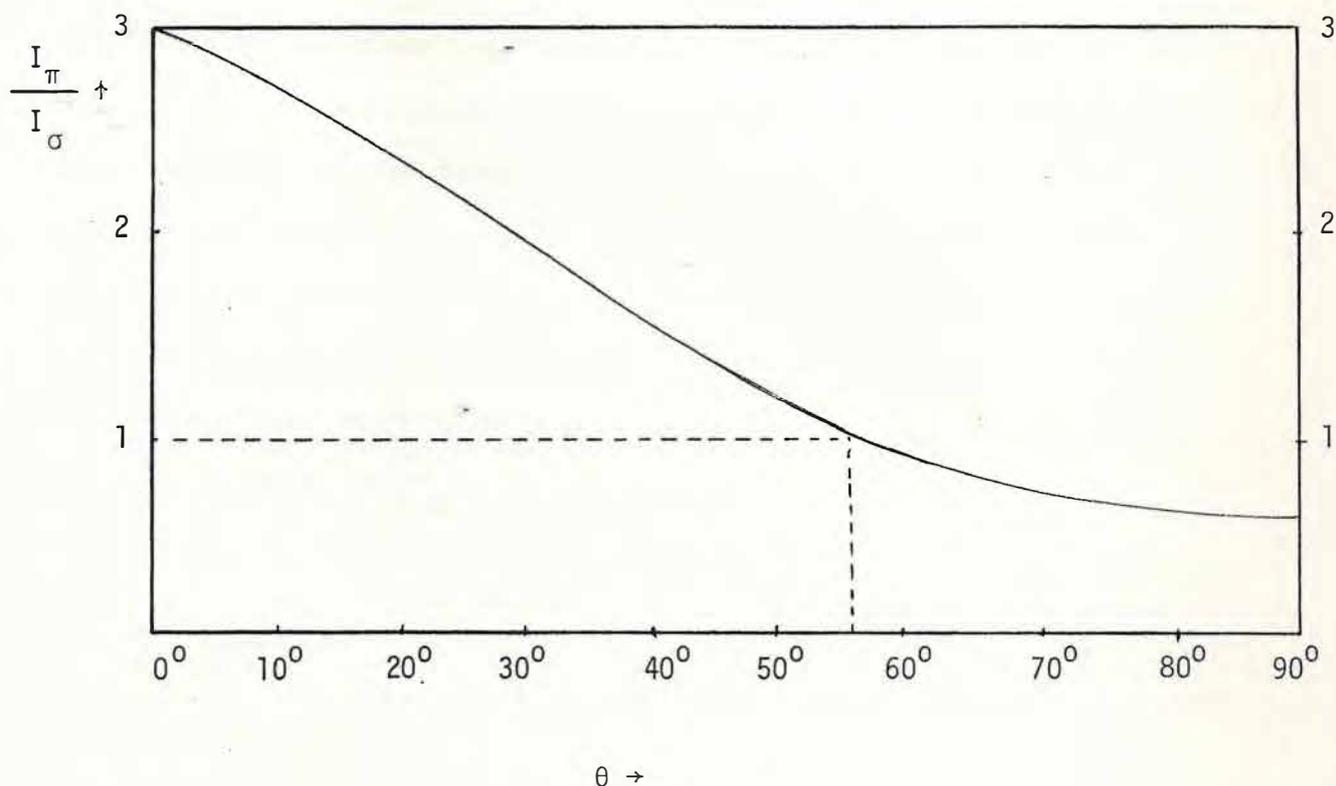


FIGURA 7 - Variação da razão I_{π}/I_{σ} em função do ângulo θ .

Algumas vezes é importante conhecer se o desdobramento quadrupolar tem um sinal positivo ou negativo. Sabemos que para o ^{57}Fe , Q é positivo, assim o desdobramento quadrupolar tem o mesmo sinal do GCE. Para um tensor GCE axialmente simétrico ($n=0$), a distribuição de cargas é completamente determinada'

pelo parâmetro V_{ZZ} , cujo sinal \bar{e} é determinado pela vizinhança do núcleo, sendo negativo para um elipsoide alongado e positivo para um elipsoide achatado. Portanto, a medida do sinal pode ser importante na identificação de estruturas. Para um monocristal, a razão das intensidades das linhas varia com a orientação do cristal em relação a direção do raio gama. A dependência angular, para $\eta = 0$, é dada pela eq. (46). θ , o ângulo entre o eixo z do GCE e o raio gama, pode ser determinado conhecendo-se a orientação do eixo molecular em relação ao eixo cristalino. Sabendo-se, a priori, o valor de θ , as linhas π e σ podem, em princípio, ser identificadas. Por exemplo, se $\theta = 0^\circ$, a linha π será mais intensa que a σ , uma vez que, $I_\pi = 3I_\sigma$. Assim, se no espectro a linha mais intensa aparecer na região de velocidades positivas, então $V_{ZZ} > 0$. No caso contrário $V_{ZZ} < 0$; Fig. (8).

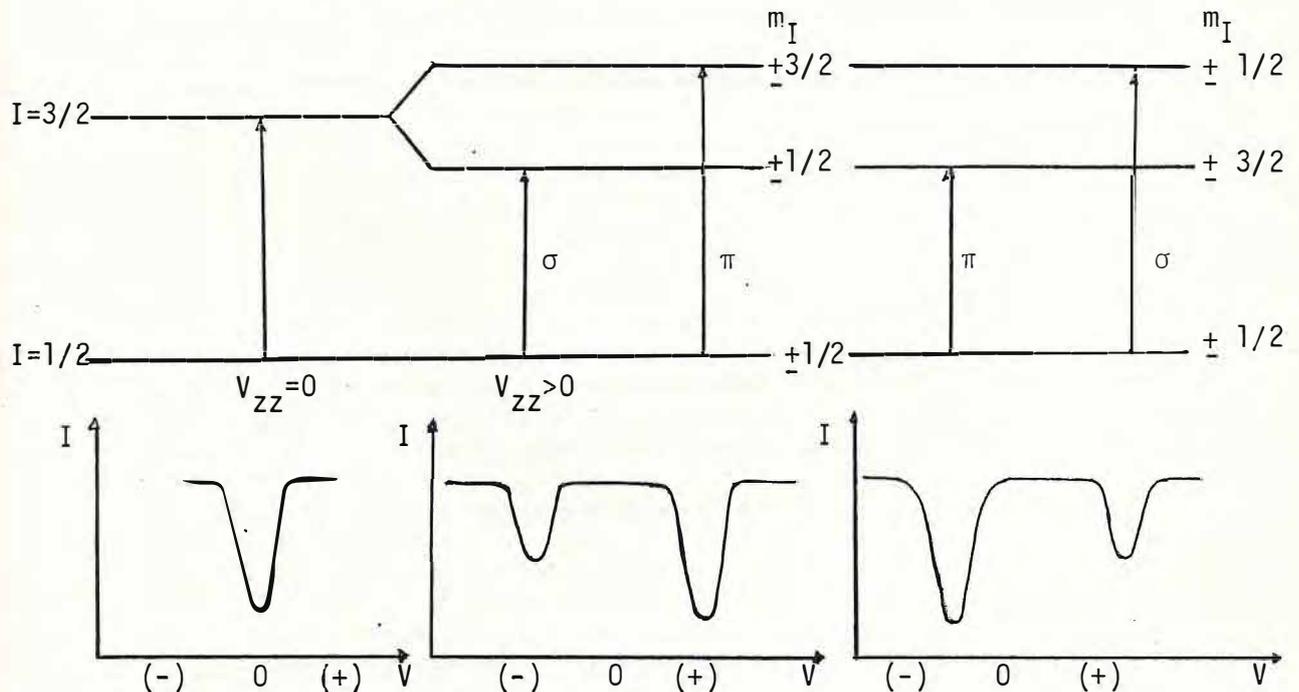


FIGURA 8 - Identificação das linhas π e σ do desdobramento quadrupolar no espectro Mössbauer para o caso do ^{57}Fe ($Q > 0$).

Por outro lado, se $\theta = 90^\circ$, $I_\pi = \frac{3}{5} I_\sigma$ e o resultado é o oposto do anterior.

Uma outra situação é o caso de uma amostra policristalina. Sabemos que, na ausência de anisotropia vibracional ou direção preferencial, as intensidades das linhas π e σ são iguais (eq.47) e a distinção entre elas seria impossível por uma simples observação do espectro. Entretanto, este problema pode ser resolvido com a aplicação de um forte campo magnético sobre a amostra. Feito isto, as linhas π e σ desdobram-se diferentemente, permitindo assim a identificação do sinal do GCE [6,7].

I.6. - Desdobramento Magnético

Um núcleo atômico com spin $I > 0$ possui um momento magnético $\vec{\mu}$, que pode interagir com um campo magnético \vec{H} . A interação é descrita pela Hamiltoniana.

$$H_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (48)$$

onde g_N é o fator de Landé para o desdobramento nuclear e $\beta_N = \frac{e\hbar}{2MC}$ é o magneton de Bohr nuclear. Considerando o campo magnético \vec{H} constante e usando-se a teoria de perturbação de primeira ordem encontram-se os autovalores de energia

$$E_m = -g_N \beta_N H m_I \quad (49)$$

onde m_I , o número quântico magnético, assume os valores

$$m_I = I, I-1, \dots, -I$$

Assim a interação de dipolo magnético desdobra um estado nuclear $|I\rangle$ em $2I+1$ sub-estados igualmente espaçados, cada um caracterizado por um número quântico magnético nuclear de spin. Para o ^{57}Fe , $I_f = 1/2$ e $I_e = 3/2$, o estado fundamental desdobra-se em dois sub-estados e o estado excitado em quatro (Fig. 9-a).

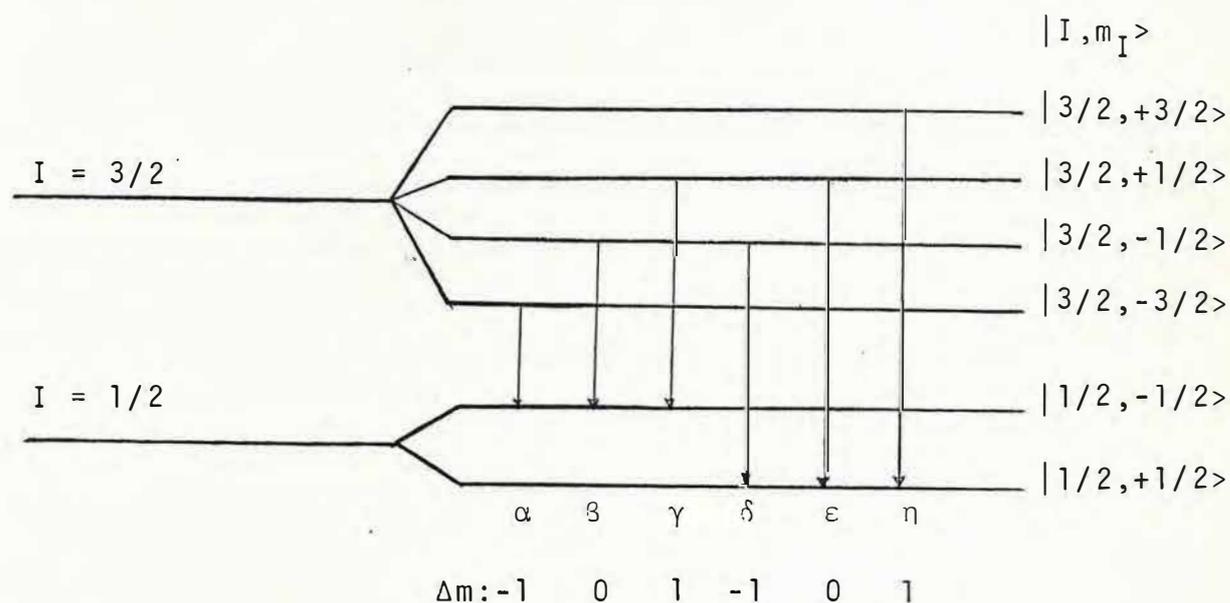


FIGURA 9(a) - Níveis de energia do desdobramento magnético.

As transições gama entre os subníveis do estado fundamental e excitado estão sujeitas a regras de seleção. Para radiação de dipolo magnético (como no caso do ^{57}Fe) somente transições com $\Delta I = 1$ e $\Delta m_I = 0, \pm 1$ são permitidos no caso do ^{57}Fe , são seis linhas ao todo.

Consideremos que o campo magnético \vec{H} seja um campo cristalino interno e sua direção seja dada pela orientação ' do monocristal. Neste caso, a razão para as intensidades relativas das linhas no espectro é dada por [1]

$$\alpha:\beta:\gamma:\sigma:\epsilon:\eta = 3:z:1:1:z:3 \quad (51)$$

onde $z = 4/(1+2\cot^2\theta)$ e θ é o ângulo entre a direção do raio gama e o eixo do campo magnético. O valor z é característico da intensidade relativa das linhas que correspondem as transições $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$. Um gráfico de z em função do ângulo θ é mostrado na Fig. 10.

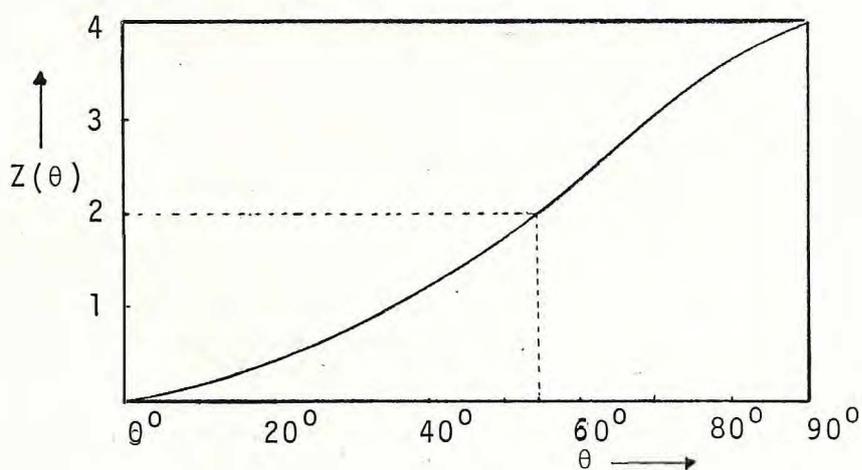


FIGURA 10 - Gráfico de z em função de θ .

Para uma amostra policristalina, aleatoriamente distribuída, o valor de z é encontrado fazendo-se uma média sobre todos os ângulos θ possíveis. Para uma amostra isotrópica $z=2$, e

as intensidades relativas das linhas tem a seguinte razão:

$$\alpha:\beta:\gamma:\delta:\epsilon:\eta = 3:2:1:1:2:3 \quad (52)$$

o espectro Mössbauer correspondente, no caso de ^{57}Fe , é mostrado na Fig. 9-b.

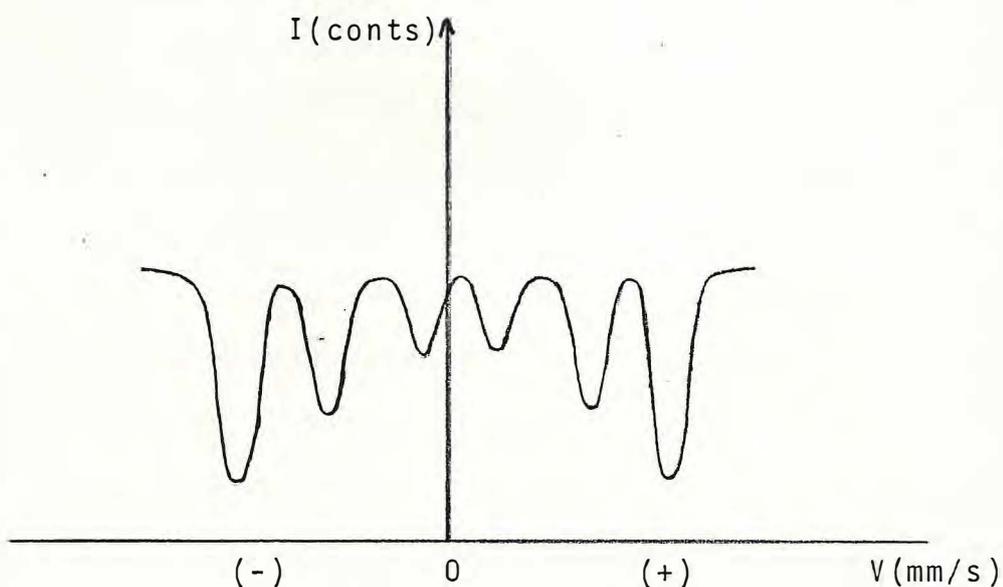


FIGURA 9 - (b) Espectro Mössbauer correspondente a um desdobramento magnético.

1.7. - Efeito Karyagin-Goldanskii

Existem alguns casos em que o espectro Mössbauer apresenta diferença na intensidade das linhas, mesmo quando a amostra é policristalina. De modo geral, a intensidade relativa das linhas é influenciada por:

1. Efeitos intrínsecos (característicos do material)

- a) Dependência angular da interação hiperfina
- b) Anisotropia vibracional da rede (Efeito Karyagin-Goldanskii)

2. Efeitos extrínsecos

- a) Orientação preferencial (Efeito textura)
- b) Efeitos de saturação.

Nesta seção trataremos apenas do efeito causado pela anisotropia vibracional da rede. O efeito textura será estudado em detalhes no capítulo 3.

Se a fração de recuo livre f depende da direção cristalográfica, a intensidade relativa das linhas π e σ refletirá esta anisotropia. Fisicamente isto é devido ao fato de que a probabilidade para excitação de fonons depende da direção do momento de recuo do núcleo em relação ao eixo do cristal. Em termos do deslocamento médio quadrático (DMQ), a anisotropia vibracional pode ser expressa por [8,9]

$$\epsilon = K^2 [\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle] \quad (53)$$

onde $\langle z^2 \rangle$ e $\langle x^2 \rangle$ são os componentes do DMQ paralelo e perpendicular ao eixo principal do GCE, respectivamente, e K é o valor absoluto do vetor de onda para radiação gama. Considerando $\eta = 0$, a razão I_π/I_σ para uma amostra policristalina com orientação aleatória pode ser calculada fazendo-se a integral da

eq. (46) levando-se em conta, para tanto, o fator f como um peso

$$\frac{\langle I_{\pi} \rangle}{\langle I_{\sigma} \rangle} = \frac{\int_0^{\pi/2} f(\theta)(1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} f(\theta)(5/3 - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta} \quad (54)$$

onde $f(\theta)$ é escrito na forma [10,11]

$$f(\theta) = \exp[-k^2 \langle x^2 \rangle - \epsilon \cos^2 \theta] \quad (55)$$

fazendo $\cos \theta = u$, obtemos

$$\frac{\langle I_{\pi} \rangle}{\langle I_{\sigma} \rangle} = \frac{\int_0^1 (1 + u^2) \exp(-\epsilon u^2) du}{\int_0^1 (5/3 - u^2) \exp(-\epsilon u^2) du} \quad (56)$$

As integrais na eq.(56) podem ser calculadas numericamente, e um gráfico da razão I_{π}/I_{σ} em função da anisotropia vibracional ϵ é mostrado na Fig. 11.

O sinal da anisotropia vibracional pode ser usado a fim de identificar o sinal do GCE [9,12]. Uma anisotropia ϵ positiva, $\langle z^2 \rangle > \langle x^2 \rangle$, significa um alongamento na direção do eixo de maior simetria, e a linha σ é mais intensa que a π . Uma anisotropia negativa indica uma compressão, e a linha π é mais intensa que a σ . Assim, o sinal do GCE pode ser en-

contrado, uma vez que, as linhas π e σ são identificadas.

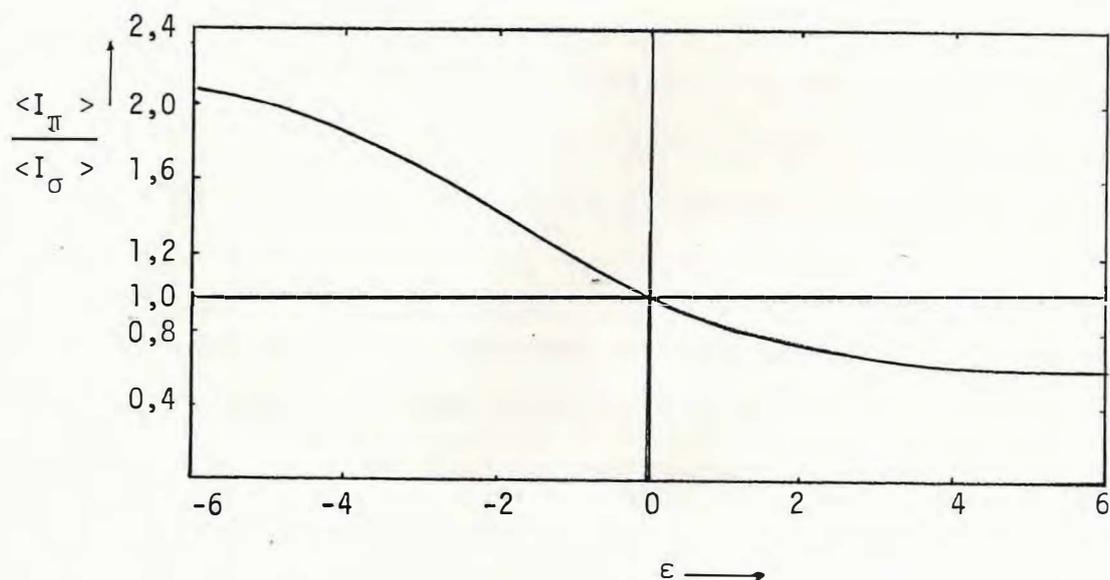


FIGURA 11 - Razão das intensidades em função da anisotropia vibracional (reproduzido da ref. [8]).

Para o caso de anisotropia vibracional, foi observado que a intensidade relativa das linhas é praticamente independente da temperatura [10] e as linhas apresentam a mesma meia largura, o que significa dizer que tem áreas diferentes. Um caso distinto é o mecanismo de relaxação paramagnética de doubletos quadrupolares, onde tanto as intensidades quanto as meias larguras são diferentes, de tal modo que as áreas são iguais ($I_{\pi}\Gamma_{\pi} = I_{\sigma}\Gamma_{\sigma}$).

CAPÍTULO II

A TÉCNICA EXPERIMENTAL

II.1. - Instrumentação

Os espectros Mössbauer foram obtidos a partir dos dados coletados por um equipamento Mössbauer convencional de aceleração constante, cujo diagrama de blocos é mostrado na Fig. (12), composto dos seguintes elementos:

1. Uma fonte de ^{57}Co , numa matriz de Ródio.
2. Um transdutor-MWE, modelo MR250
3. Um gerador de funções-MWE, modelo FG2
4. Um multicanal - TRACOR NORTHERN, modelo TN1705
5. Um analisador - ELSCINT, modelo SCA-N-3
6. Um amplificador - ELSCINT, modelo CAV-N-1
7. Um pré-amplificador - ELSCINT, modelo CAN-1
8. Uma fonte de alta tensão-ELSCINT, modelo HV-N-1A
9. Um contador proporcional com uma mistura gasosa de Kriptônio e dióxido de carbono-REUTER-STOKES.
10. Um microcomputador CP500 acoplado com uma interface de comunicação paralela.

Como já foi discutido no Capítulo I, para se obter um espectro Mössbauer, a fonte de raios gama precisa mover-se, de modo que, a energia E_0 do raio gama desloque-se de uma quantidade VE_0/C , onde C é a velocidade da luz. O movimento, vibratório e com aceleração constante, é feito por um transdutor eletromecânico acoplado à fonte e comandado por um gerador de funções operando no modo triangular. O multicanal opera com

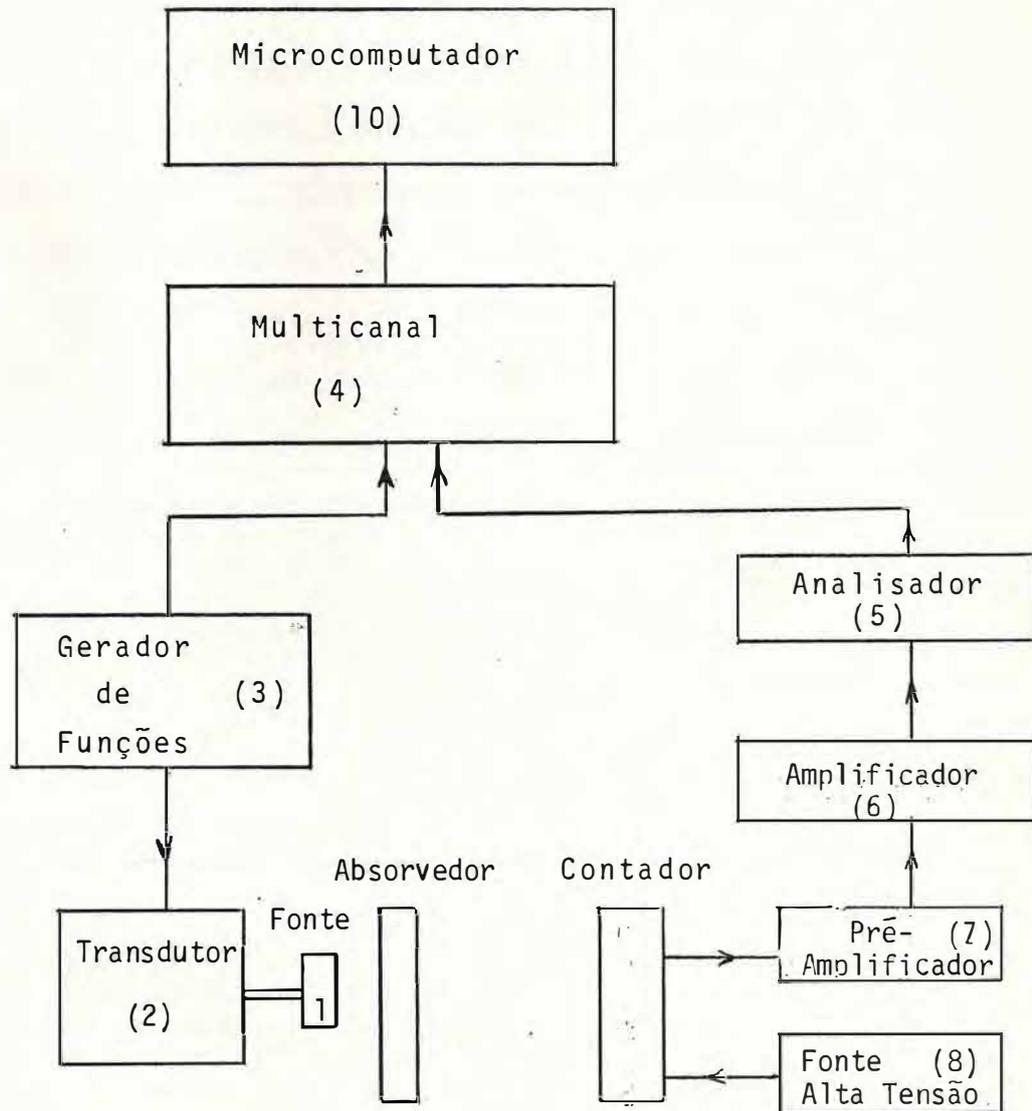


FIGURA 12 - Diagrama de blocos do equipamento MBssbauer.

512 canais no modo "multi-channel-scaling" com o avanço de canais sincronizado com o movimento da fonte (Fig. 13). Na geometria de transmissão, os raios gama não absorvidos, pela amostra atingem o contador, cujo gás é ionizado, gerando pulsos que são duplamente amplificados e enviados ao analisador monocanal. O analisador é munido de um discriminador cuja janela e linha de base são ajustadas, de modo que, somente deixa passar os gamas de energia 14,4 keV. Estes são endereçados ao multicanal que está devidamente sincronizado com a fonte. Através de uma interface de comunicação paralela, os dados são levados do multicanal ao microcomputador, que por sua vez, está interfaciado com um sistema DEC-10, onde os espectros são ajustados.

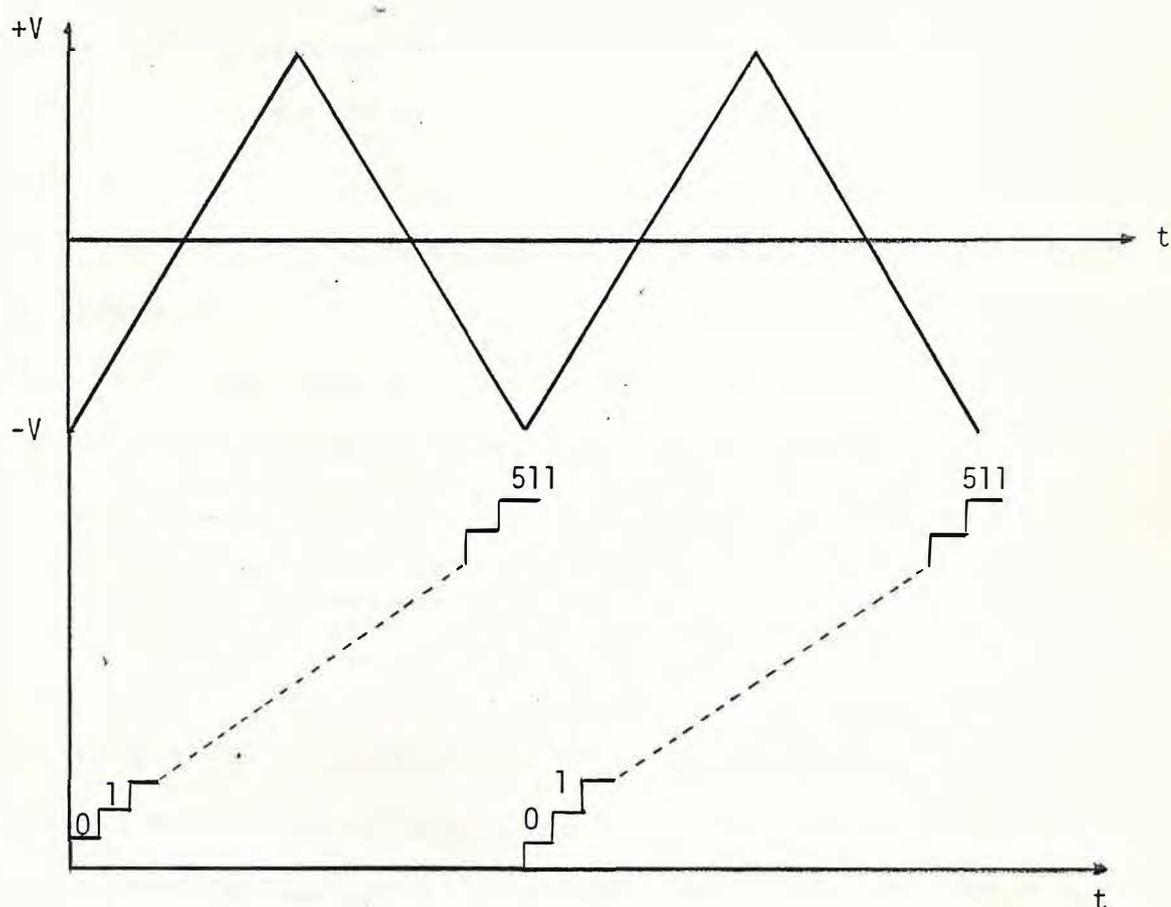


FIGURA 13 - Sincronização entre o movimento da fonte e o avanço de endereços no multicanal.

Nas medidas realizadas em função do ângulo δ entre a normal ao plano da amostra e o raio gama, usamos um vernier com precisão de $0,1^{\circ}$.

II.2. - Ajuste dos Espectros

Os espectros Mössbauer foram ajustados utilizando-se uma versão do programa MOSPEC de A.J. Stone, H.J. Aagaard e J. Finger adaptado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e um computador DEC-10 System da DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION.

Os dados experimentais são processados fazendo-se um "folding", isto é, a superposição das partes espectro e imagem correspondente às velocidades positivas e negativas da fonte. A curva teórica é obtida através de uma soma de Lorentzianas, onde os parâmetros iniciais, intensidades, larguras e posições das linhas, são fornecidos. O ajuste é feito utilizando-se o método iterativo dos mínimos quadráticos entre a curva experimental e teórica. O critério de ajuste é a função χ^2 definida por

$$\chi^2 = \frac{\sum (Y_i - Y_i^0)^2}{\sum Y_i^0} \quad (57)$$

onde Y_i e Y_i^0 são os pontos teóricos e experimentais respectivamente. Processado o programa, todos os parâmetros de entrada devidamente ajustados e com seus respectivos erros, são

impressos, bem como os espectros teórico e experimental.

Todos os nossos espectros apresentaram duas linhas de absorção, aqueles com intensidade das linhas visualmente iguais, foram ajustados com dubletos simétricos, e os que apresentaram as suas duas linhas com intensidades desiguais, foram ajustados com duas linhas independentes. Os valores de χ^2 encontrados são próximos de 1 em todos os ajustes.

O espectrômetro foi calibrado usando-se como absorvedor padrão, uma folha de ferro metálico de 25 μ m de espessura, fornecida pela New England Nuclear.

II.3. - Amostras

Todas as nossas amostras foram preparadas pelo Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, a partir do sal aminopentaciano ferrato (II) de sódio, $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Este por sua vez, foi obtido a partir do nitropussiato de sódio dihidratado, $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de procedência Carlo Erba, segundo o procedimento de Hoffman [21] com pequenas modificações [22].

Os complexos foram caracterizados pelo processo microanalítico no Laboratório de Microanálises do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Eles constituem uma série de pentacianoferratos (II) $\text{Na}_{3-x}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}^x] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ onde os ligantes L são: Amônia (NH_3), Adenina-ADN ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$), Guanina-GUA ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$), Cafeína-CAF ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$), Purina-PUR ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$), Etileno sulfito-ETS ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{S}$), Dimetil sulfóxido-

do-DMSO (C_2H_6OS) e Tioxano-TIOX (C_4H_8OS). As fórmulas estruturais destas moléculas são representados no apêndice. A guanina e a adenina são bases heterocíclicas presentes nas moléculas dos ácidos nucleicos. Uma análise dos espectros de ressonância nuclear (1H) dos complexos com ligantes adenina e guanina sugere que os possíveis sítios de coordenação são N7 ou N9 [13]. Nos complexos com ligantes cafeína e purina, o sítio N7 está comprometido, de modo que, a coordenação nestes complexos se dá através do sítio N9. Os complexos com ligantes TIOX, DMSO e ETS, são todos coordenados pelo enxofre [35,36].

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas com amostras de 50mg de matéria, acondicionadas, na forma de pastilhas, em uma caixa de lucite de $2cm^2$ de área, o que resulta, aproximadamente, em $4,2mg$ de Fe/cm^2 . Todos os espectros foram obtidos com a fonte e o absorvedor a uma temperatura de 300K. Algumas precauções, foram tomadas, quanto à vedação da caixa, já que as amostras são higroscópicas.

CAPÍTULO III

EFEITO TEXTURA

III.1. - Orientação Preferencial

Em um sólido, a orientação espacial de um conjunto de parâmetros físicos tais como, spins e GCE's, pode ser classificada em três estados orientacionais distintos: (a) orientação aleatória, (b) orientação preferencial e (c) orientação única (monocristal), Fig. 14. O estudo da distribuição espacial, ou textura, destes parâmetros é importante, tanto em aplicações técnicas e metalúrgicas, quanto em pesquisa básica.

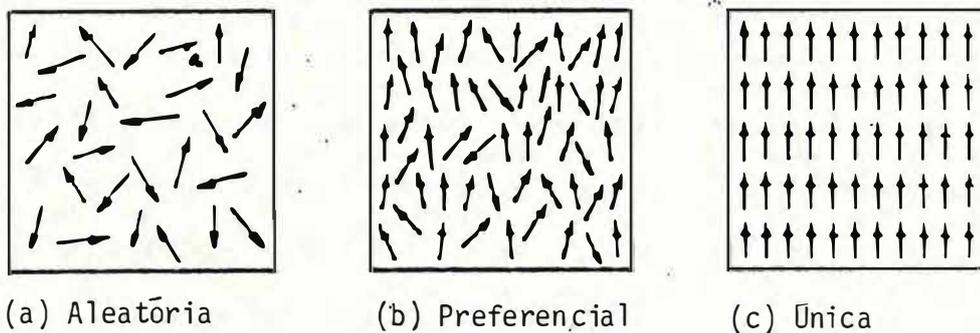


FIGURA 13 - Estados de orientação espacial.

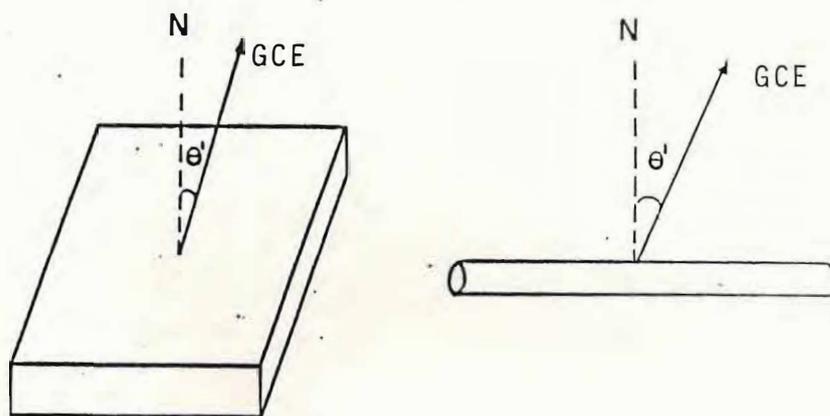
No que diz respeito à espectroscopia Mössbauer, estamos interessados em saber como a textura destes parâmetros

influencia a intensidade relativa das linhas no espectro [14]. Os estados de orientação aleatória e única já foram estudados nas seções I.5 e I.6 nos casos de desdobramentos quadrupolar e magnético, respectivamente. Nesta seção, estudamos o estado de orientação preferencial e desenvolvemos uma expressão para a razão das intensidades das linhas, no caso de puro desdobramento quadrupolar, em que a orientação do GCE apresenta simetria cônica.

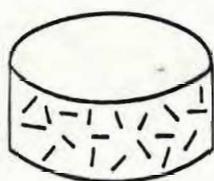
A ocorrência de orientação preferencial é um fenômeno muito comum na natureza. Frequentemente apresenta-se em processos de crescimento tais como: sedimentação, precipitação, cristalização, deformação plástica, etc..

Na espectroscopia Mössbauer, o caso mais comum de orientação preferencial ocorre em amostras policristalinas, cuja forma das partículas que compõem o pó não apresenta simetria cúbica. Estas partículas, em geral, tem as formas achatadas (plaquetas) ou alongados (agulhas), orientando-se, quando o pó é compactado na preparação do absorvedor, com suas maiores dimensões paralelas ao plano do absorvedor, tal como acontece com palitos em uma caixa.

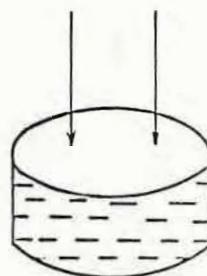
Nestas amostras, com tal orientação preferencial, as partículas estão aleatoriamente distribuídas em planos paralelos (Fig. 14-c), de tal modo que, o GCE exhibe uma simetria cônica em torno da normal ao plano do absorvedor N , e o ângulo do cone gerado é θ' . Esta orientação preferencial será refletida no espectro Mössbauer através de uma assimetria nas linhas π e σ . Este fenômeno é conhecido como **Efeito Textura**.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 14. (a) Plaquetas ou agulhas (b) - absorvedor com amostra não compactada - orientação aleatória (c) absorvedor com amostra compactada - orientação preferencial.

Fazendo o eixo de pressão coincidir com a normal ao plano do absorvedor, obtemos um arranjo geométrico do tipo mostrado na Fig. 15.

Onde $\hat{\gamma}$ e \hat{r} são os vetores unitários nas direções da radiação e do GCE, respectivamente. Através de considerações geométricas poderemos relacionar os ângulos, δ, θ' e ϕ com θ , o ângulo entre a radiação γ e o GCE. Os vetores unitários $\hat{\gamma}$ e \hat{r} são dados por

$$\hat{\gamma} = (0, \text{sen}\delta, \text{cos}\delta) \quad (58)$$

$$\hat{r} = (\text{sen}\theta' \text{sen}\phi, \text{sen}\theta' \text{cos}\phi, \text{cos}\theta') \quad (59)$$

Fazendo o produto escalar entre $\hat{\gamma}$ e \hat{r} , encontramos a relação

$$\text{cos}\theta = \text{cos}\delta \text{cos}\theta' + \text{sen}\theta' \text{sen}\delta \text{cos}\phi \quad (60)$$

Para encontrar a razão das intensidades, neste caso, devemos integrar a eq. (45) em torno do cone.

$$\frac{\langle I_{\pi} \rangle}{\langle I_{\sigma} \rangle} = \frac{\int \{4 [(3+\eta^2)/3]^{1/2} + (3\text{cos}^2\theta - 1 + \eta \text{sen}^2\theta \text{cos}2\phi)\} |d\vec{r}|}{\int \{4 [(3+\eta^2)/3]^{1/2} - (3\text{cos}^2\theta - 1 + \eta \text{sen}^2\theta \text{cos}2\phi)\} |d\vec{r}|} \quad (61)$$

onde

$$d\vec{r} = (\text{sen}\theta' \text{cos}\phi \frac{d\phi}{d\theta}, -\text{sen}\theta' \text{sen}\phi \frac{d\phi}{d\theta}, 0) \quad (62)$$

logo

$$|d\vec{r}| = \left[\text{sen}^2\theta' \cos^2\phi \left(\frac{d\phi}{d\theta} \right)^2 + \text{sen}^2\theta' \cos^2\phi \left(\frac{d\phi}{d\theta} \right)^2 \right]^{1/2} d\theta \quad (63)$$

$$|d\vec{r}| = \left[\text{sen}^2\theta' \left(\frac{d\phi}{d\theta} \right) \right]^{1/2} d\theta = \text{sen}\theta' d\theta$$

Assim

$$\frac{\langle I_{\pi} \rangle}{\langle I_{\sigma} \rangle} = \frac{\int_0^{2\pi} \{ 4 \left[\frac{(3+\eta^2)}{3} \right]^{1/2} + (3\cos^2\theta - 1 + \eta \text{sen}^2\theta \cos 2\phi) \} \text{sen}\theta' d\phi}{\int_0^{2\pi} \{ 4 \left[\frac{(3+\eta^2)}{3} \right]^{1/2} - (3\cos^2\theta - 1 + \eta \text{sen}^2\theta \cos 2\phi) \} \text{sen}\theta' d\phi}$$

Usando a eq. (60) e fazendo as integrais, obtemos

$$\frac{\langle I_{\pi} \rangle}{\langle I_{\sigma} \rangle} = \frac{4 \left[\frac{(3+\eta^2)}{3} \right]^{1/2} + 3\cos^2\delta \cos^2\theta' + \left(\frac{6-\eta}{4} \right) \text{sen}^2\delta \text{sen}^2\theta - 1}{4 \left[\frac{(3+\eta^2)}{3} \right]^{1/2} - 3\cos^2\delta \cos^2\theta' - \left(\frac{6-\eta}{4} \right) \text{sen}^2\delta \text{sen}^2\theta + 1} \quad (64)$$

Para o caso de simetria axial, $V_{xx} = V_{yy}$ e $\eta = 0$, encontramos a equação

$$\frac{\langle I_{\pi} \rangle}{\langle I_{\sigma} \rangle} = \frac{3(2 + 2\cos^2\delta \cos^2\theta' + \text{sen}^2\delta \text{sen}^2\theta')}{10 - 3(2\cos^2\delta \cos^2\theta' + \text{sen}^2\delta \text{sen}^2\theta')} \quad (65)$$

A qual descreve a razão entre as intensidades das linhas π e σ do espectro Mössbauer, para uma interação quadrupolar, em função do ângulo δ entre a normal ao plano do absorvedor e o raio gama.

Fazendo $\frac{\langle I_{\pi} \rangle}{\langle I_{\sigma} \rangle} = 1$, poderemos encontrar o ângulo para o qual as linhas π e σ têm a mesma intensidade, isto é, $\delta = 54,7^{\circ}$, o conhecido "ângulo mágico" [15].

III.2. - Efeito Textura no Espectro Mössbauer do $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

O complexo pentamin, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, foi estudado através da espectroscopia Mössbauer por vários autores, em diferentes épocas [16-19]. Em nenhum destes trabalhos foi mencionada a diferença na intensidade das linhas π e σ presente no espectro aqui mostrado (Fig.16.a). O absorvedor foi preparado fazendo-se uma pequena pressão sobre o pó, afim de homogeneizar a amostra, e o espectro foi tirado numa geometria onde a direção dos raios gama estava perpendicular ao plano do absorvedor ($\delta = 0$).

A Fig. 16-(b) mostra o espectro do mesmo complexo obtido na geometria do "ângulo mágico" (sec.III.1). Como podemos ver; nesta situação as linhas têm a mesma intensidade, isto significa que a diferença na intensidade das linhas do espectro obtido na geometria convencional não é causada por efeitos de relaxação ou Karyagin-Goldanskii (se. I.7), mas, somente devido a orientação preferencial (efeito textura) adqui

rida pelos cristalitos em decorrência da forma não cúbica dos mesmos e da pressão exercida.

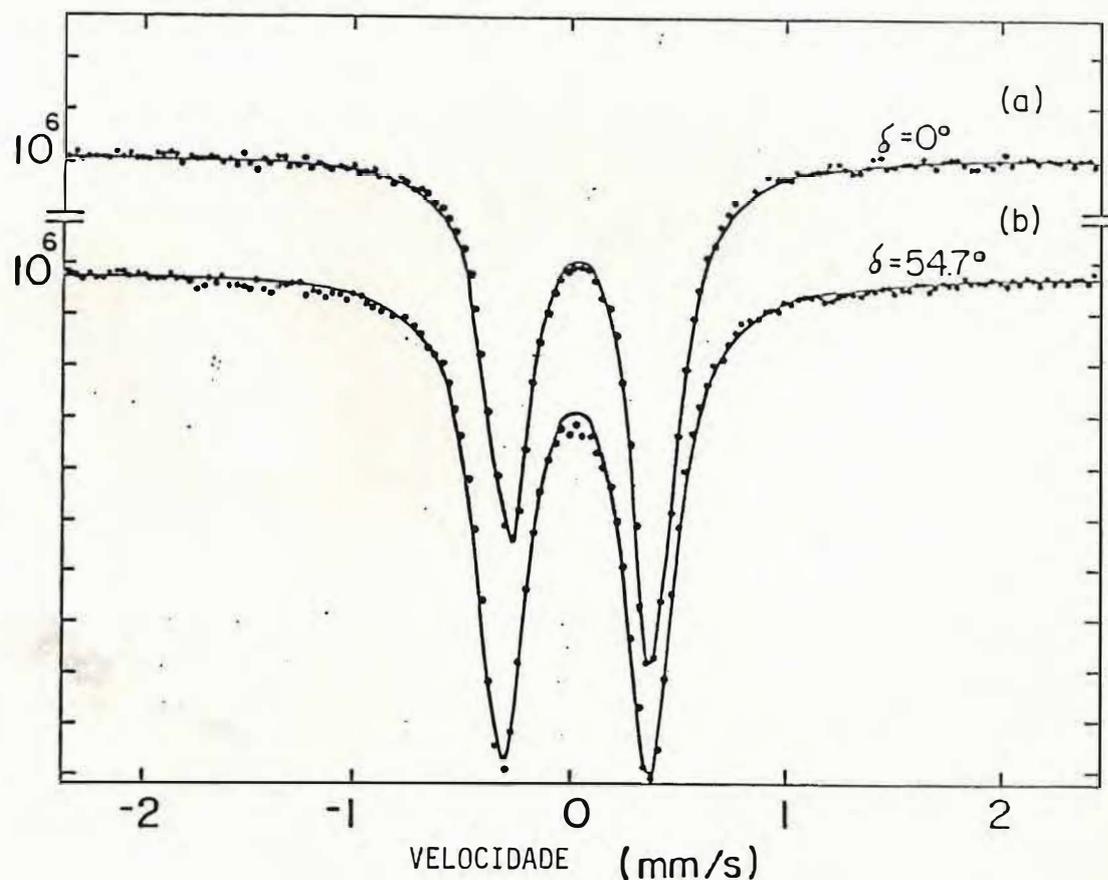


FIGURA 16. (a) - O plano do absorvedor está perpendicular a direção dos raios gama ($\delta = 0$) (b) geometria do "ângulo mágico" ($\delta = 54,7^{\circ}$).

Observamos experimentalmente que a razão das intensidades I_2/I_1 , varia com a pressão exercida na compactação da amostra (Fig. 17).

Afim de se obter uma amostra com orientação preferencial exibindo uma distribuição cônica do GCE, a amostra foi compactada de modo a garantir a saturação (Fig. 18) da dependência da assimetria das linhas com a compactação.

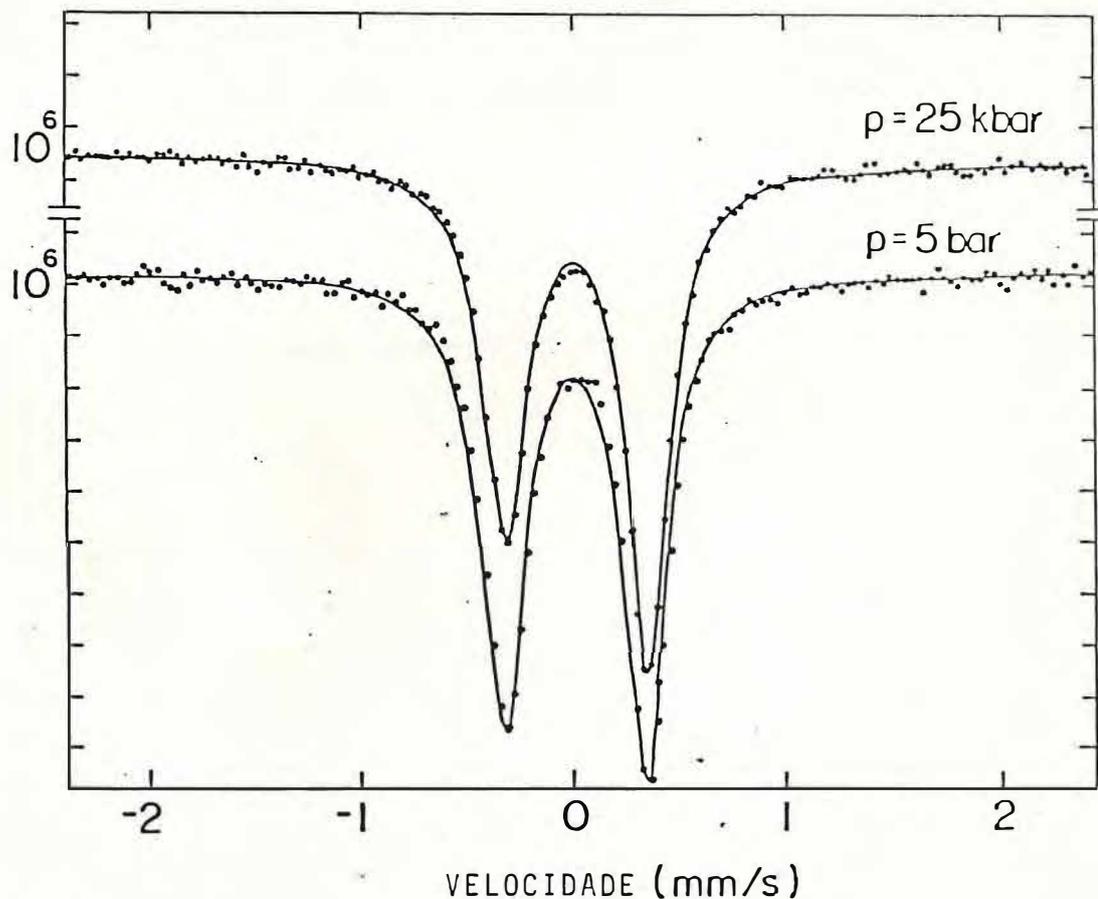


FIGURA 17 - Espectros Mössbauer para $\delta \approx 0$ exibindo diferentes assimetrias nas linhas para diferentes valores de compressão.

Desde que, para fins de estudos do efeito textura, todos os espectros foram obtidos com amostras compactadas a 25 Kbar e ainda, sabendo-se que neste complexo o GCE exibe simetria axial ($\eta = 0$) [20], a razão entre as intensidades das linhas $\frac{\langle I_{\pi} \rangle}{\langle I_{\sigma} \rangle}$ em função do ângulo δ , é dada pela equação (65). Quando $\delta = 0$, a eq. (65) reduz-se para

$$\frac{\langle I_{\pi} \rangle}{\langle I_{\sigma} \rangle} = \frac{1 + \cos^2 \theta'}{\frac{5}{3} - \cos^2 \theta'} \quad (66)$$

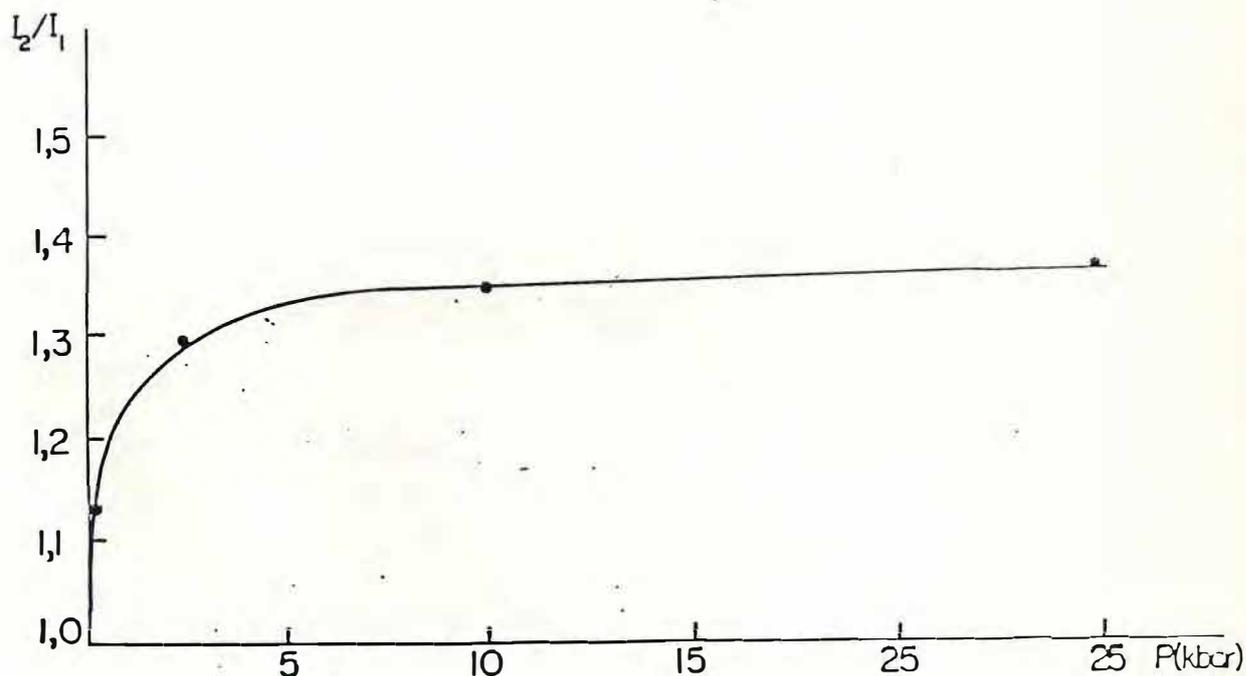


FIGURA 18 - Dependência da intensidade das linhas com a compressão.

onde θ' , nesta situação, é o ângulo entre o V_{ZZ} e o raio gama. Para identificar as linhas π e σ no espectro, é necessário conhecermos o sinal do V_{ZZ} . Identificadas as linhas, poderemos, através de uma medida em $\delta = 0$, encontrar o valor de θ' . Por outro lado, conhecendo-se o valor de θ' , poderemos determinar o sinal do V_{ZZ} . Em particular para o pentamin, o sinal positivo do V_{ZZ} foi identificado com a aplicação de um campo magnético externo [20], e o valor de θ' encontrado, neste caso, é aproximadamente 42° .

A intensidade das linhas $\frac{I_\pi}{I_\sigma}$, em função de δ , pode ser obtida experimentalmente girando-se o absorvedor. Os espec

tros correspondentes às medidas realizadas em $\delta = 10^\circ$, 60° e 70° , são mostrados na Fig. 19.

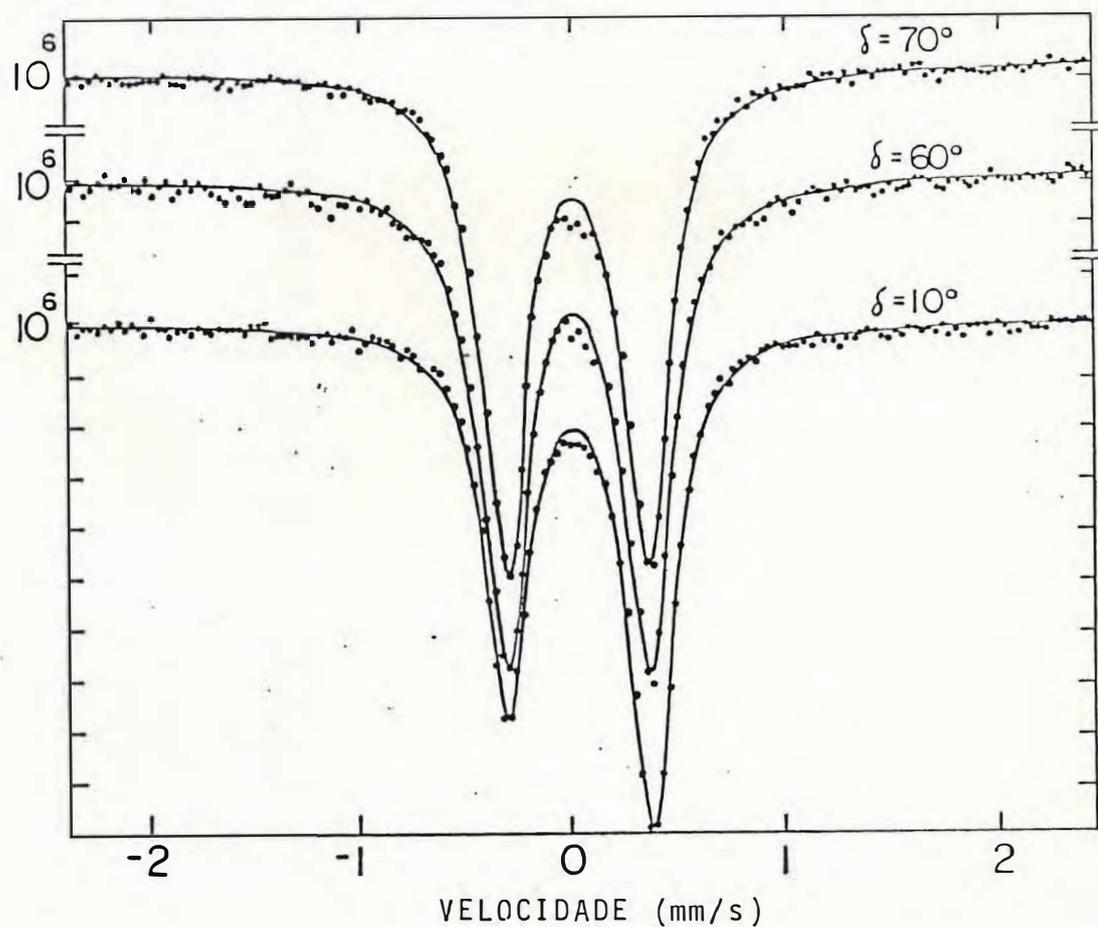


FIGURA 19 - Espectro obtido para 10° , 60° e 70° .

Usando-se o valor de θ' acima encontrado, poderemos calcular os valores de $\frac{I_\pi}{I_\sigma}$ em função de δ . Mostramos na Tabela I os valores calculados e experimentais de $\frac{I_\pi}{I_\sigma}$ em função de δ .

TABELA I

GRAUS	EXPERIMENTAL	CALCULADOS
0	1,37	1,37
10	1,36	1,35
20	1,31	1,30
30	1,23	1,22
40	1,16	1,13
54,7	1,04	1,00
60	1,01	0,96
70	0,98	0,90

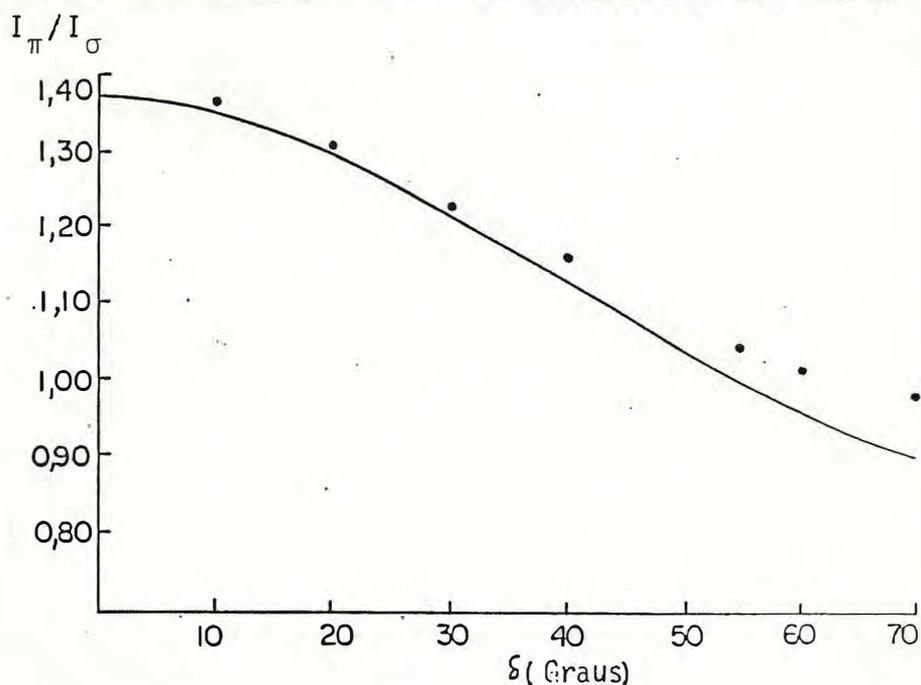


FIGURA 20 - Diagrama dos dados experimentais (círculos cheios) e teóricos (linha cheia) obtidos para a razão das intensidades das linhas em função de δ .

O gráfico mostrado na Fig. 20 representa a razão das intensidades, para pontos experimentais e calculados, versus o ângulo δ . A concordância razoável entre os resultados experimentais e teóricos é indicativa de que o modelo adotado para distribuição do GCE, representa dentro de uma boa aproximação a distribuição real. Portanto, é de importância funda-

mental que conclusões referentes à orientação de parâmetros físicos tais como, GCE's, ou spins, possam ser obtidas fazendo-se o uso do efeito textura na espectroscopia Mössbauer.

CAPÍTULO IV

ESTRUTURA ELETRÔNICA E PROPRIEDADES DE LIGAÇÃO EM PENTACIANE- TOS DE FERRO (II).

IV.1. - A Conexão com a Espectroscopia Mössbauer

Os complexos de pentacianoferratos (II) formam uma série propícia ao estudo das interações hiperfinas por espectroscopia Mössbauer (EM), em virtude da simplicidade dos espectros e da possibilidade de variação sistemática nos ligantes. A utilidade da EM como fonte de informação acerca da estrutura eletrônica e propriedades de ligação de complexos é limitada pelo modelo teórico usado. As duas principais teorias nesta área são: A teoria do campo ligante e a teoria do orbital molecular (MO-LCAO). Discutiremos a seguir o intervalo de aplicações para cada caso particular.

A teoria do campo ligante por exemplo foi usada com sucesso para interpretar o desdobramento quadrupolar em complexos ferrosos de spin alto [23]. Os parâmetros envolvidos nesta descrição são os desdobramentos de energia devido ao campo cristalino e uma escolha adequada do estado fundamental da função de onda para o íon de ferro no complexo. A ligação entre esta descrição e o GCE baseia-se na suposição de que a principal contribuição ao gradiente de campo intra-atômico vem dos orbitais eletrônicos 3d do metal. Na presença de um campo octaédrico (simetria O_h) os níveis 3d do metal são desdobrados'

em t_{2g} e e_g , os quais, desdobram-se por sua vez em e , b_2, b_1 e a_1 num campo de simetria C_{4v} (Fig. 21). O posicionamento desses níveis depende do sentido da distorção tetragonal ao longo do eixo z do complexo (o eixo z é escolhido como sendo o eixo Fe-L). Para os complexos do tipo $[Fe^{II}(CN)_5L^x]^{(3+x)}$ com ligante NO^+ e CO , que são de campo mais forte que o cianeto, a distorção resulta numa compressão axial com elevação do nível de energia do orbital dz^2 de simetria a_1 .

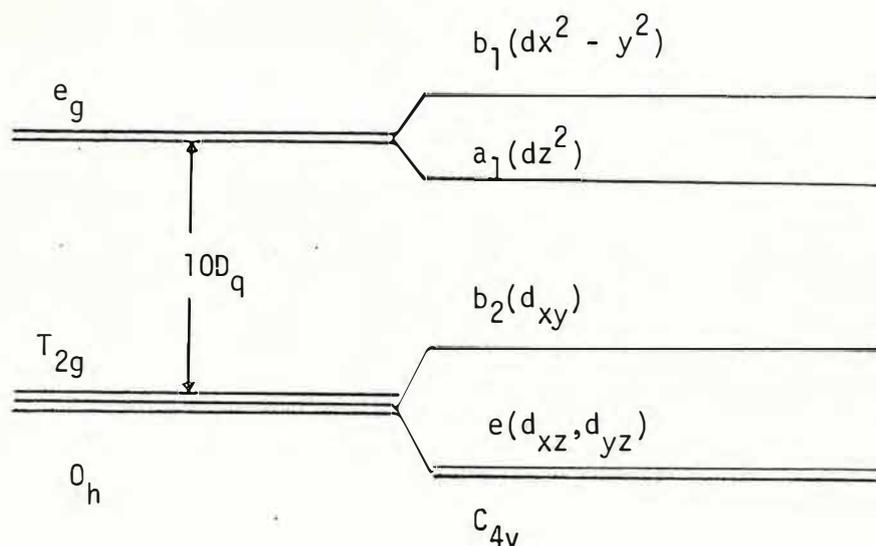


FIGURA 21 - Desdobramento dos orbitais d num campo de simetria O_h e C_{4v} (alongamento axial).

As contribuições para o GCE de cada orbital $3d$ do ferro estão listados na Tabela II. O gradiente de campo total pode ser obtido adicionando-se as contribuições individuais de cada orbital.

TABELA II - Contribuições dos orbitais-d ao Gradiente de campo.

Orbitais	Representantes Irredutíveis		eq_{zz}
	Simetria O_h	Simetria C_{4v}	
d_{xy}	t_{2g}	b_2	$+\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$
d_{yz}	t_{2g}	e	$-\frac{2}{7}\langle r^{-3} \rangle$
d_{xz}	t_{2g}	e	$-\frac{2}{7}\langle r^{-3} \rangle$
dz^2	eg	a_1	$-\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$
dx^2-y^2	eg	b_1	$+\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$

Para uma configuração de Fe^{II} spin baixo, o gradiente de campo total deveria ser nulo. Entretanto, a presença de gradientes de campo nestes complexos mostra que a teoria do campo ligante é inadequada nesta situação e sugere que deslocamentos de carga devem ser considerados, de modo a levar em conta as ligações assimétricas provocados pelo ligante L. A descrição desta situação pode ser adequadamente feita através da teoria do

orbital molecular. Para dar uma idéia, enumeramos a seguir o perfil dos passos essenciais seguidos nos cálculos de orbitais moleculares:

1. Os orbitais de valência atômica para os átomos em considerações formam um conjunto de funções de base.
2. As funções são classificadas quanto à simetria fazendo-se uso da teoria de grupo e operadores de projeção.
3. No método MO-LCAO, a função de onda molecular pode ser escrita na forma geral

$$\psi_{OM} = C_M \phi_M + C_L \phi_L \quad (67)$$

onde ϕ_M são os orbitais de valência do metal e ϕ_L são as combinações apropriadas dos orbitais dos ligantes. Os coeficientes C_M e C_L estão sujeitos às condições de ortogonalidade e normalização.

4. A energia associada a cada função de onda do orbital molecular é calculada e junto com elas os valores dos coeficientes C_M e C_L .

Para a primeira série dos metais de transição os orbitais de valência ϕ_M são 3d, 4s e 4p e os orbitais dos ligantes são as combinações que possuem a simetria apropriada para

combinar com os orbitais do metal.

Um sistema de coordenadas para as ligações σ e π num complexo de simetria octaédrica distorcida MX_5L é mostrado na Fig. 22. Considerando o grupo pontual de simetria da molécula (C_{4v}), pode-se obter as representações que caracterizam as ligações σ e π nesta molécula. Estas representações são decompostas em suas componentes irredutíveis cujas funções de base são os orbitais de valência do metal. As combinações apropriadas dos orbitais dos ligantes são encontradas fazendo-se uso de operadores de projeção. A Tabela III apresenta os orbitais do metal e as combinações apropriadas dos orbitais do ligante para este tipo de complexo.

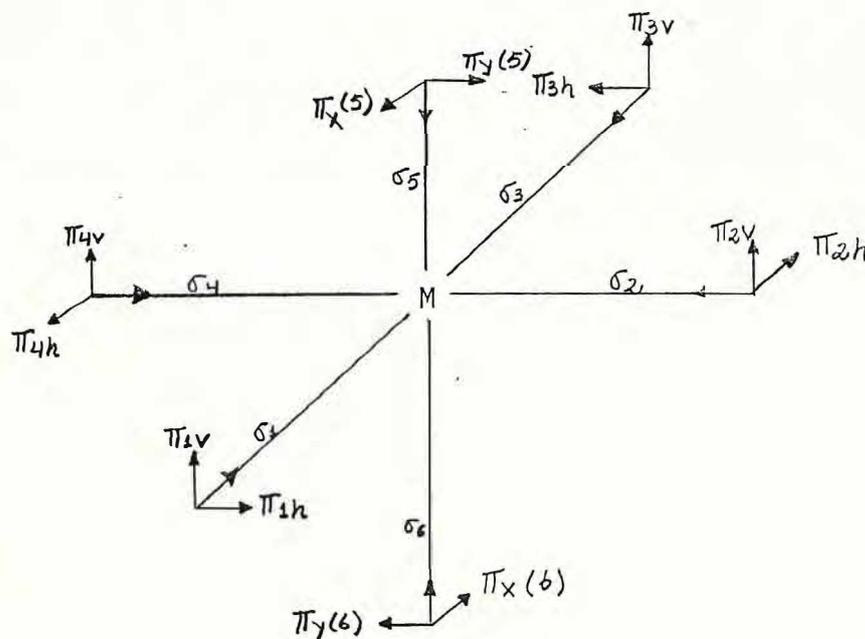


FIGURA 22 - Sistema de coordenadas para as ligações σ e π num complexo do tipo MX_5L .

TABELA III

Representação Irredutível	Orbitais do metal	Orbitais dos Ligantes
A_1	$3d_{z^2}, 4s, 4p_z$	σ_b σ_a $1/2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$ $1/2(\pi_{1v} + \pi_{2v} + \pi_{3v} + \pi_{4v})$ $1/2(\pi^*_{1v} + \pi^*_{2v} + \pi^*_{3v} + \pi^*_{4v})$
A_2	...	$1/2(\pi_{1h} + \pi_{2h} + \pi_{3h} + \pi_{4h})$ $1/2(\pi^*_{1h} + \pi^*_{2h} + \pi^*_{3h} + \pi^*_{4h})$
B_1	$3d_{x^2-y^2}$	$1/2(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$ $1/2(\pi_{1v} - \pi_{2v} + \pi_{3v} - \pi_{4v})$ $1/2(\pi^*_{1v} - \pi^*_{2v} + \pi^*_{3v} - \pi^*_{4v})$
B_2	$3d_{xy}$	$1/2(\pi_{1h} - \pi_{2h} + \pi_{3h} - \pi_{4h})$ $1/2(\pi^*_{1h} - \pi^*_{2h} + \pi^*_{3h} - \pi^*_{4h})$
E	$3d_{xz}, 4p_x$	$\pi_x(5), \pi_x(6)$ $1/\sqrt{2}(\pi_{1v} - \pi_{3v})$ $1/\sqrt{2}(\pi_{2h} - \pi_{4h})$ $\pi^*_x(5), \pi^*_x(6)$ $1/\sqrt{2}(\pi^*_{1v} - \pi^*_{3v})$ $1/\sqrt{2}(\pi^*_{2h} - \pi^*_{4h})$
	$3d_{yz}, 4p_y$	$1/2(\sigma_1 - \sigma_2)$ $\pi_y(5), \pi_y(6)$ $1/\sqrt{2}(\pi_{2v} - \pi_{4v})$ $1/\sqrt{2}(\pi_{1h} - \pi_{3h})$ $\pi^*_y(5), \pi^*_y(6)$ $1/\sqrt{2}(\pi^*_{2v} - \pi^*_{4v})$ $1/\sqrt{2}(\pi^*_{1h} - \pi^*_{3h})$ $1/\sqrt{2}(\sigma_2 - \sigma_4)$

A Fig. 23 reproduz o esquema de níveis de energia dos OMs proposto por Gray, Bernal e Billing [24] para complexos do tipo MX_5L com ligantes NO^+ e CO . Segundo Balhalsen e Gray [25], o principal problema para os OMs destes complexos é descrever como os orbitais d de simetria π estão distribuídos entre os ligantes.

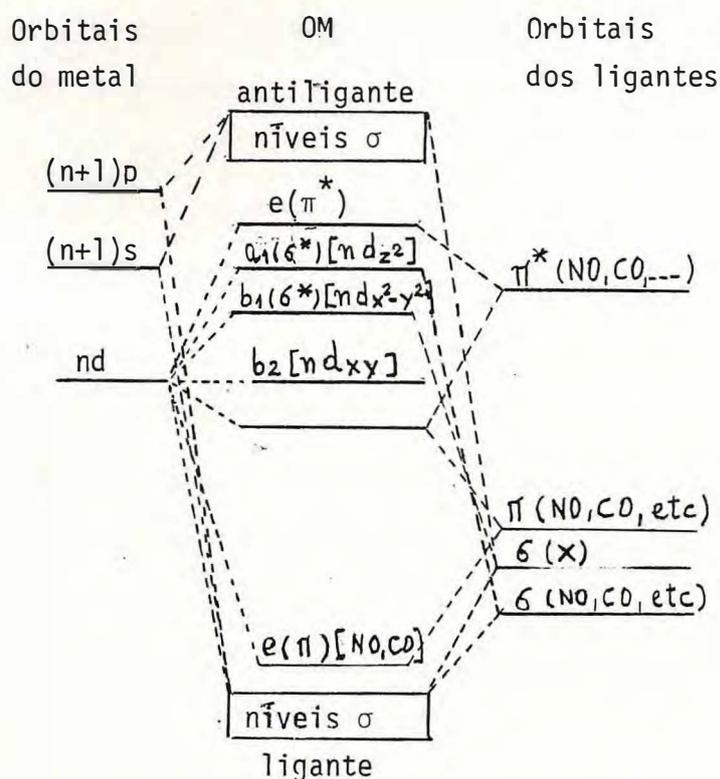


FIGURA 23 - Esquema de níveis de energia dos orbitais moleculares para os complexos $MX_5(CO)$ e $MX_5(NO^+)$.

Consideremos os orbitais moleculares formados pela mistura de orbitais vazios dos ligantes com orbitais cheios do metal. O ligante NO^+ por exemplo tem o orbital π^* antiligante vazio e pode sobrepor-se a um dos orbitais $e(\pi)$ cheio do metal. Esta participação de orbitais vazios dos ligantes com orbitais cheios do metal é chamada retrodoação, conceito que vem sendo

muito usado na interpretação dos parâmetros Mössbauer observados em complexos de metais de transição com spin baixo [26,27]. A principal contribuição para o GCE vem do desbalanceamento de cargas provocado pelas duas fortes ligações π envolvendo os orbitais degenerados do metal, d_{xz} e d_{yz} e os orbitais π^* ($2p_x, 2p_y$) do ligante NO^+ (ou CO). Outra contribuição vem de uma forte ligação σ entre o orbital $2s$ do N (ou C) do ligante NO^+ (ou CO) e o orbital d_{z^2} do metal. A ligação σ entre o orbital $d_{x^2-y^2}$ do metal e a combinação ($\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$) dos orbitais σ dos ligantes não contribuem para o GCE, já que os ligantes equatoriais são equivalentes. O orbital d_{xy} é essencialmente não ligante, de modo que, o desvio da simetria cúbica na configuração eletrônica do íon central nestes complexos, tem sua origem nas ligações assimétricas σ e π envolvendo os ligantes axiais.

Nas duas seções seguintes este tipo de análise será usado para interpretar deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares em complexos do tipo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}^x]^{(3+x)}$. Quando o ligante L possuir um campo mais fraco do que o CN^- , a distorção ao longo do eixo z da molécula resultará num alongamento axial e, neste caso, o orbital $d_{x^2-y^2}$ será mais energético do que o orbital d_{z^2} e o diagrama dos OMs para tal complexo deverá ser consistente com este fato. A análise das ligações assimétricas nestes complexos é feita de maneira análoga àquela da compressão axial descrita acima, uma vez que, o grupo de simetria, tanto na compressão quanto no alongamento, permanece o mesmo.

IV.2. - Correlação entre o Deslocamento Isomérico e Propriedades de ligação.

O deslocamento isomérico δ está relacionado com a interação eletrostática entre a distribuição de carga nuclear e os elétrons s (eq. 27), de tal modo que, refletirá as mudanças ocorridas na densidade eletrônica no núcleo devido às variações nas populações dos orbitais de valência do átomo Mössbauer.

A teoria do OM prevê que esta mudança na configuração eletrônica é causada principalmente por dois mecanismos σ doação ligante para metal ($\sigma_{L \rightarrow M}$) e π retrodoação metal para ligante ($\pi_{M \rightarrow L}$). O mecanismo $\sigma_{L \rightarrow M}$ resulta num aumento de $|\psi(0)|^2$, visto que, esta ligação aumenta a população dos elétrons s que, por sua vez, são os responsáveis pela densidade eletrônica no núcleo. O mecanismo $\pi_{M \rightarrow L}$ também aumenta $|\psi(0)|$ por causa do decréscimo no efeito de blindagem dos elétrons s devido à doação dos elétrons dos orbitais d_{xz} e d_{yz} do metal aos orbitais π do ligante. Assim os efeitos combinados ($\sigma_{L \rightarrow M} + \pi_{M \rightarrow L}$), que aumentam a densidade eletrônica no núcleo, contribuem para diminuir o valor de δ . Da Tabela IV, podemos ver que para a série $\text{Na}_{3-x}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}^x]n\text{H}_2\text{O}$, os valores experimentais de δ indicam que os efeitos combinados ($\sigma_{L \rightarrow M} + \pi_{M \rightarrow L}$) crescem na ordem $\text{GUA} < \text{ADN} < \text{NH}_3 < \text{PURINA} < \text{PIRIDINA} < \text{TIOX} < \text{DMGO} < \text{ETS} < \text{CN}^- < \text{CO} < \text{NO}^+$. H_2O , por exemplo, é um σ doador muito fraco com capacidade π receptora muito pequena. NO^+ , entretanto, é conhecido como um forte π receptor.

Da discussão acima, é óbvio que os valores de δ são muito valiosos na classificação de novos ligantes com respeito às suas capacidades ($\sigma_{L \rightarrow M} + \pi_{M \rightarrow L}$). É desejável, naturalmente, a obtenção de informações confiáveis sobre os efeitos independentes de $\sigma_{L \rightarrow M}$ e $\pi_{M \rightarrow L}$. Isto é possível com o uso dos valores do desdobramento quadrupolar.

TABELA IV - Parâmetros Mössbauer para complexos $Na_{3-x}[Fe^{II}(CN)_5L^x]nH_2O$

Ligante L	* δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
NO^+	0,000	1,707
^+CO	0,118	0,366
$^+CN^-$	0,192	0,000
ETS	0,204	1,245
DMSO	0,234	0,947
TIOX	0,255	1,000
^+P IRIDINA	0,262	0,802
PURINA	0,263	0,928
CAFEINA	0,271	0,710
NH_3	0,275	0,689
^+H_2O	0,297	0,795
ADN	0,301	0,766
GUA	0,304	0,749

* δ com relação ao nitroprussiato de sódio

$^+$ Dados tirados de [28].

IV.3. - Correlação entre o Desdobramento Quadrupolar e Estrutura Eletrônica.

As interações metal-ligante em compostos de Fe^{II} , fortemente covalentes são influenciadas pelas ligações σ e π . Para os complexos da série $\text{Na}_{3-x}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}^x]^{(3+x)-}$, estas ligações envolvendo os ligantes axiais, são as responsáveis pelo aparecimento do GCE no núcleo do ferro. Em primeira aproximação vamos supor que: (a) qualquer desdobramento quadrupolar, isto é, o surgimento de um GCE é basicamente devido a um desbalanceamento na população dos orbitais 3d do ferro. (b) Qualquer alteração no GCE é exclusivamente provocada pela mudança no ligante L e (c) as contribuições da rede para o GCE, são desprezadas. No $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, por exemplo, onde $\text{L} = \text{CN}^-$ todas as três contribuições são zero e não se observa desdobramento quadrupolar [28]. Entretanto, se L é diferente de CN^- , os dois mecanismos σ -doação ligante para metal ($\sigma_{\text{L} \rightarrow \text{M}}$) e π -retrodoação metal para ligante ($\pi_{\text{M} \rightarrow \text{L}}$), contribuem para criar $(V_{zz})_{\text{OM}} \neq 0$. Se L é um σ -doador efetivamente mais forte do que CN^- , o número de ocupação do orbital d_{z^2} é maior do que o número de ocupação do orbital $d_{x^2-y^2}$, isto é, $N(d_{z^2}) > N(d_{x^2-y^2})$ e uma contribuição negativa ao $(V_{zz})_{\text{OM}}$ é esperada. Se L é um π -receptor mais forte do que CN^- , então $N(d_{xy}) > \frac{1}{2} [N(d_{xz}) + N(d_{yz})]$ por causa de um deslocamento de cargas mais pronunciado do metal ao ligante L, e uma contribuição positiva para $(V_{zz})_{\text{OM}}$ é esperada. Estes dois efeitos combinados tornam $(V_{zz})_{\text{OM}}$ cada vez menor com o aumento de

$(\sigma_{L \rightarrow M} - \pi_{M \rightarrow L})$.

Podemos ver que todos os ligantes L dos pentacianetos de $\text{Fe}^{(\text{II})}$ listados na tabela são ligantes $(\sigma_{L \rightarrow M} - \pi_{M \rightarrow L})$ menos efetivos do que o CN^- , uma vez que, a maioria destes complexos possui desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) positivo.

[29]. Os valores de ΔE_Q medidos indicam que os efeitos combinados $(\sigma_{L \rightarrow M} - \pi_{M \rightarrow L})$ crescem na ordem $\text{NO}^+ < \text{ETS} < \text{TIOX} < \text{DMSO} < \text{PURINA} < \text{PIRIDINA} < \text{H}_2\text{O} < \text{ADN} \leq \text{GUA} < \text{NH}_3 < \text{CO} < \text{CN}^-$. O NO^+ , por exemplo, é um ligante π -receptor extremamente bom e dar o maior valor de ΔE_Q .

IV.4. - Discussão e Conclusões

Nesta seção discutiremos a importância do deslocamento isomérico (DI) na determinação do sentido e intensidade da distorção tetragonal (Dt) provocada pelo ligante L, e utilizaremos os valores de DI (δ) e desdobramento quadrupolar DQ (ΔE_Q) da tabela IV para obter uma separação qualitativa das interações π das σ , bem como, apresentaremos a proposta de uma experiência que, em se realizando, reforçaria nossas conclusões.

Num complexo de pentacianoferrato (II) as interações entre os orbitais 3d do metal e os orbitais σ -doadores e π -receptores de todos os ligantes, são as responsáveis pelo desdobramento do campo cristalino (10 Dq). A interação envolvendo somente o ligante L é a responsável pela distorção tetragonal (Dt) que provoca o desdobramento dos orbitais t_{2g}

e e_g em e , b_2 e a_1 , b_1 , respectivamente (Fig. 21). Como já foi visto na seção 4.2., o DI é função da capacidade ($\sigma + \pi$) de todos os ligantes, de modo que, é razoável supor a existência de uma correlação entre o DI e o desdobramento do campo cristalino. De fato, Bancroft et. al. [30] mostraram que o DI para complexos de Fe(II) de spin baixo varia linearmente com o desdobramento do campo cristalino, isto é, eles mostraram que o DI aumenta quando o campo cristalino diminui.

Para se medir as transições entre os orbitais 3d do metal, faz-se uso da espectroscopia eletrônica na região do visível e ultra-violeta. Para os complexos de pentacianoferrato (II), tomando-se como base uma simetria C_{4v} , o desdobramento dos termos espectroscópicos associados às diferentes configurações está ilustrado na Fig. 24.

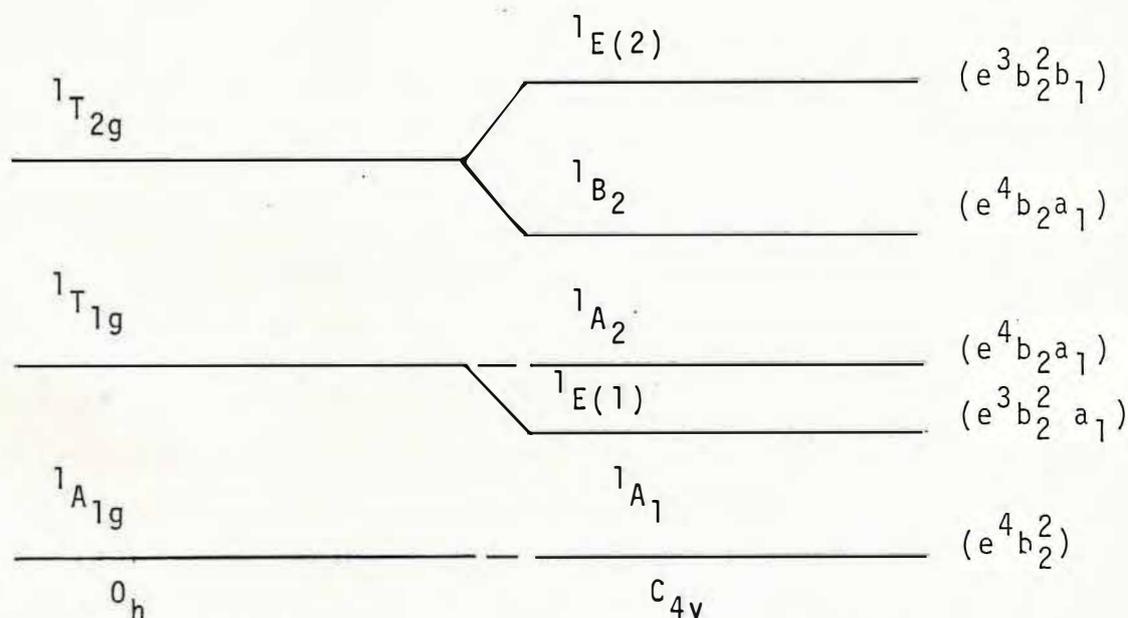


FIGURA 24 - Diagrama dos desdobramentos dos orbitais e dos termos espectroscópicos numa simetria C_{4v} (com alongamento axial).

As duas transições de mais baixa energia podem ser representados por:

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1E(1)) = 10Dq - \frac{35}{4} Dt - c \quad (68)$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1A_2) = 10Dq - c \quad (69)$$

onde a constante c está associada a repulsão eletrônica mútua. Assim, o parâmetro Dt será dado por

$$Dt = \frac{4}{35} [E(^1A_1 \rightarrow ^1A_2) - E(^1A_1 \rightarrow ^1E(1))] \quad (70)$$

A transição de energia mais baixa $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$ pode ser observada para maioria dos complexos e ocorre geralmente na região 22,6kk - 37,8kk ($1\text{kk} = 10^3 \text{cm}^{-1}$). A outra transição, $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$, somente foi observada para o caso em que o ligante L é o NO^+ , em 30,3 kk [31]. Para os demais ligantes, esta transição não tem sido observada por ser pouco intensa ou por localizar-se na região do ultra-violeta, onde as transições de transferência de carga e as internas nos ligantes são muito frequentes [32]. Assim, o parâmetro Dt , somente foi determinado para o complexo com ligante NO^+ ($Dt = -0,857\text{kk}$).

Toma et al [31] correlacionaram o DI com a energia da transição $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$ para complexos de pentacianofer-

rato (II) com vários ligantes L diferentes. Se os valores de $10Dq$, nestes complexos permanecessem inalterados, a simples comparação destas energias com a energia de transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ do ferrocianeto (eq. 1) possibilitaria uma avaliação imediata do parâmetro Dt . Infelizmente, fazendo-se tal aproximação, valores pouco realísticos são obtidos para Dt , apesar de sua variação relativa apresentar-se consistente ao longo da série de complexos. Na realidade, o parâmetro $10Dq$ deve ser afetado pela assimetria na distribuição de cargas provocada pelo ligante L.

Considerando-se que as interações envolvendo os orbitais σ doadores e π receptores do ligante L são as únicas responsáveis pela distorção tetragonal, e portanto sensata a proposta de uma correlação linear entre o DI e o parâmetro Dt , para toda a série de complexos. Usando-se o valor de Dt medido para o NO^+ e sabendo-se que para o ferrocianeto Dt é nulo, obtém-se a equação da reta

$$Dt \cong 4,465 DI - 0,857 \quad (71)$$

Os valores de Dt para o restante dos ligantes L podem ser calculados, conhecendo-se apenas o valor do $DI(\delta)$. A tabela V apresenta os valores de Dt calculados para complexos com vários ligantes diferentes. Note que o maior valor positivo de Dt é obtido para o ligante guanina. Isto quer dizer que dentre todas as moléculas usadas como ligante, a guanina é a que possui menor poder de ligação.

TABELA V - Deslocamento isomérico e distorção tetragonal para complexos $Na_{3-x}[Fe^{II}(CN)_5L^x]nH_2O$.

Ligante L	* δ (mm/s)	Dt(kk)
NO ⁺	0,000	-0,857
⁺ CO	0,118	-0,330
⁺ CN ⁻	0,192	0,000
ETS	0,204	0,053
DMSO	0,234	0,187
TIOX	0,255	0,281
⁺ PIRIDINA	0,262	0,312
PURINA	0,263	0,317
CAFEINA	0,271	0,352
NH ₃	0,275	0,370
⁺ H ₂ O	0,297	0,468
ADN	0,301	0,486
GUA	0,304	0,500

* δ com relação ao nitrato de sódio.

+ Dados tirados de [28].

À medida que a força do campo do ligante L cresce, aproximando-se da dos cianetos, Dt tende a zero e as energias das transições ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ aproximam-se da energia, da transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ no ferrocianeto. Quando a força do campo de L supera a dos cianetos, Dt torna-se negativo, e a energia da transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ ultrapassa a da transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$.

Uma maneira aproximada de se obter o valor de Dt

foi considerada, por Wentworth e Piper [33], mais consistente quando a energia da transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ é aproximada pela média aritmética da energia da banda d-d observada ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ nos espectros e a energia da transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ do ferrocianeto. Isto é:

$$Dt = \frac{4}{35} \left(31,0 - \frac{31,0 + \nu_{obs}}{2} \right) \quad (72)$$

Obviamente este método não se aplica em todos os casos, uma vez que a transição d-d não se observa em toda a série de complexos. A tabela VI mostra os valores de Dt calculados usando-se a equação (72) para alguns casos onde a transição d-d pode ser observada.

TABELA VI - Frequências das transições d-d observadas e distorção tetragonal (método aproximativo).

Ligante L	* ν_{obs} (kk)	Dt(kk)
NO ⁺	37,80	-0,39
CO	32,50	-0,09
CN ⁻	31,00	0,00
ETS	29,85	0,07
DMSO	28,50	0,14
NH ₃	25,10	0,34
H ₂ O	22,60	0,48

*Dados tirados das refs. [31,34].

A Fig. 25 mostra o gráfico da distorção tetragonal Dt em função do deslocamento isomérico δ . Os valores de Dt , no gráfico, foram calculados para toda a série usando-se a eq. (68) e nos casos possíveis, também a eq. (72). Deste modo, os valores de Dt encontrados pela correlação linear podem ser comparados com os obtidos pelo método aproximativo. Podemos ver que, nos casos de compressão axial ($Dt < 0$), o método aproximativo diverge bastante da correlação linear, enquanto para alongamento axial ($Dt > 0$), os resultados são praticamente os mesmos. Quando o ligante é o NO^+ , o valor de Dt calculado pelo método aproximativo está muito distante do observado experimentalmente. Acreditamos que este desacordo deve-se à estabilização no nível 1A_2 [35] causada pela compressão axial. Este é o motivo pelo qual a transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ é observada e encontra-se próxima da transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ no ferrocianeto, porém distante, da transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$ no nitroprussiato.

Nas duas seções anteriores vimos que o DI diminui com o aumento da capacidade de ligação ($\sigma + \pi$) dos ligantes, enquanto o DQ diminui com o aumento da capacidade ($\sigma - \pi$). Deste modo, de posse dos valores de DI e DQ, pode-se inferir a respeito das intensidades relativas das ligações π , independentes das σ . Embora a existência de uma correlação linear entre o DI e o DQ tenha sido proposta para um pequeno número de ligantes [19], o quadro mais geral mostrado na Fig. 26 não permite a generalização deste fato.

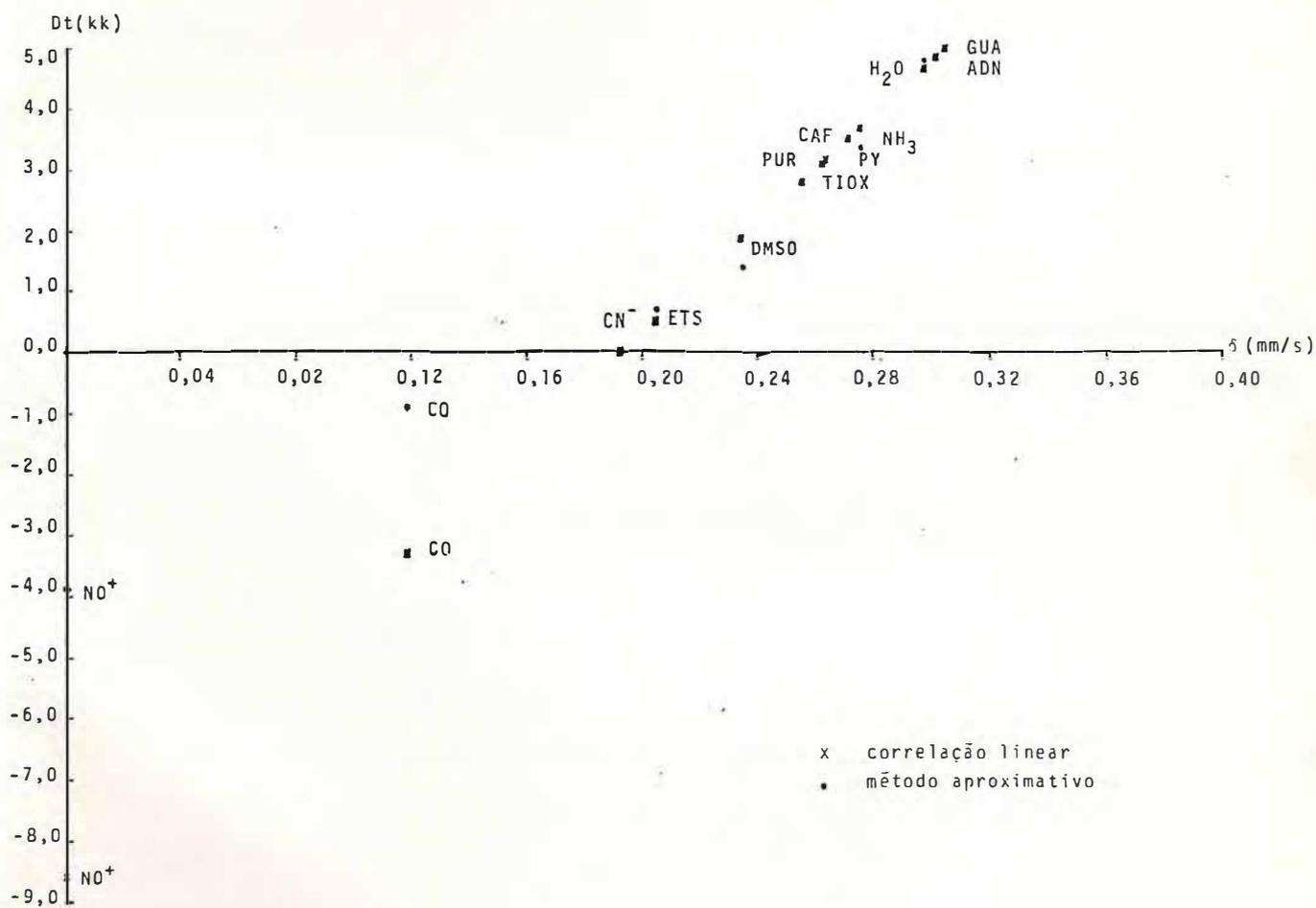


FIGURA 25 - Gráficos da distorção tetragonal (Dt) em função do deslocamento isomérico (δ).

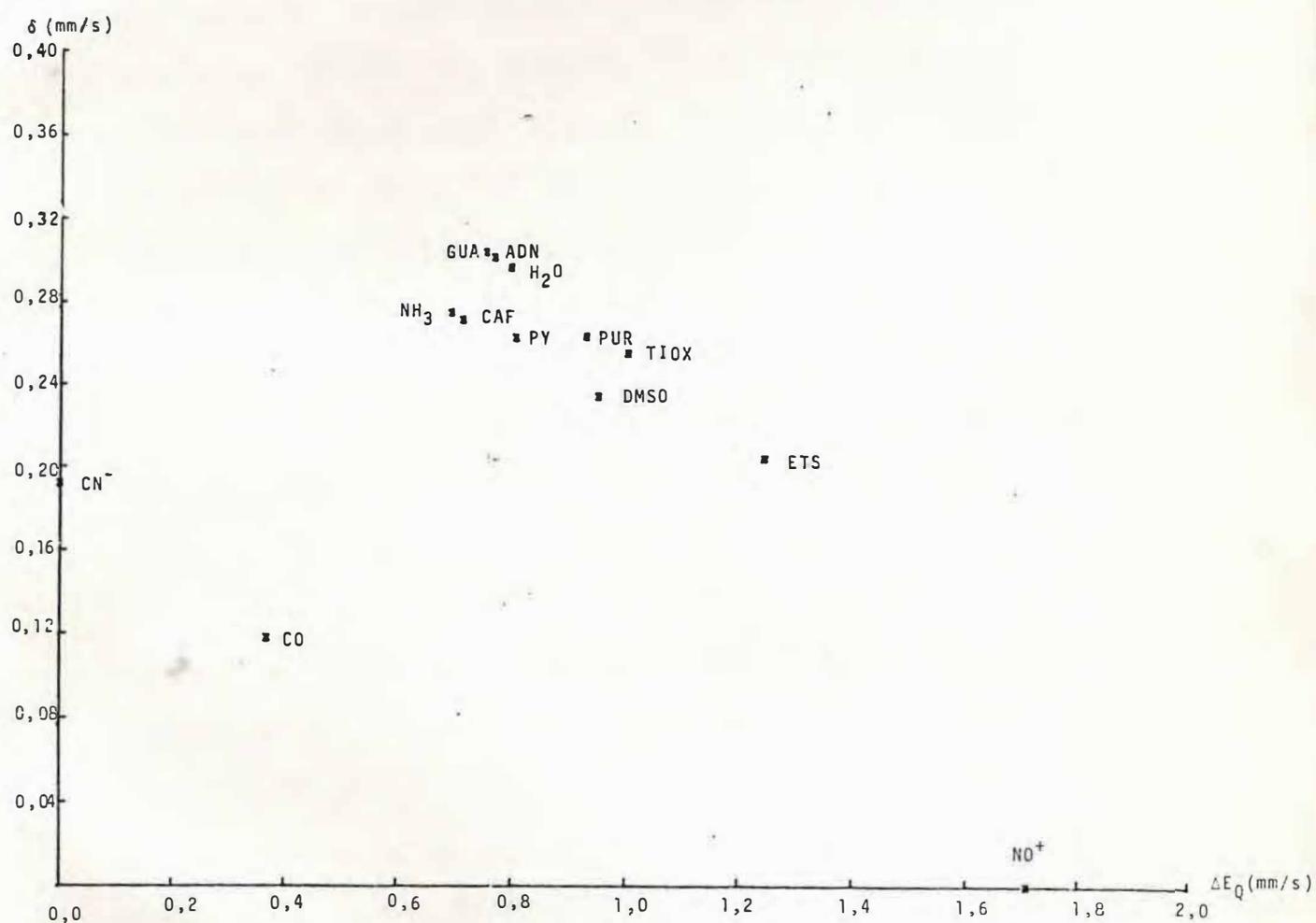


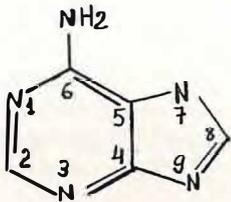
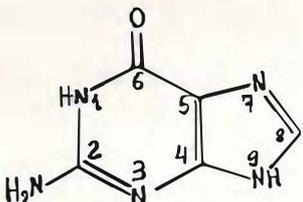
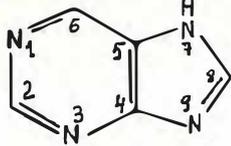
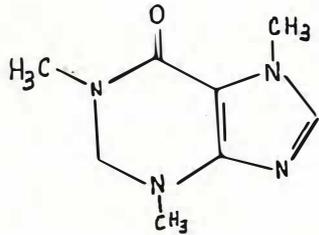
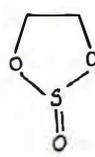
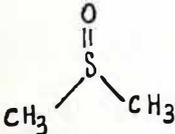
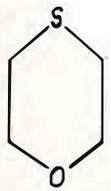
FIGURA 26 - Distribuição dos valores de DQ em função do DI nos complexos de pentacianoferrato (II).

Nos complexos cujos ligantes possuem capacidades ($\sigma + \pi$) mais fracas do que o CN^- ($Dt > 0$), a presença de GCE positivo não pode ser explicada apenas com a π -retrodoação, mas também, as contribuições σ devem ser positivas, isto é, estes ligantes devem ser σ -doadores menos efetivos do que o CN^- . As contribuições π aumentam com o crescimento do DQ, enquanto as σ diminuem. O ETS, por exemplo, é um fraco σ -doador. Entretanto, nos complexos cujos ligantes possuem capacidades ($\sigma + \pi$) mais fortes do que o CN^- ($Dt < 0$), estes ligantes podem ser σ -doadores mais efetivos do que o CN^- , e as contribuições σ ao GCE são negativas. Assim a presença de GCE positivo nestes complexos, somente pode ser explicada pelas contribuições π . Neste caso, as contribuições π também aumentam com o crescimento do DQ, enquanto as σ diminuem. O NO^+ , por exemplo, é um excelente π -receptor.

Através de RMN do ^{13}C , Monagan e Fanning [28] mostraram a existência de uma correlação linear entre o deslocamento químico do átomo de carbono dos ligantes CN e o DQ no íon $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^x]^{3-x}$ ($\text{L} = \text{NO}^+$, DMSO, piridina, pirazina), demonstrando assim, a influência na densidade eletrônica dos átomos de carbono. De posse destes resultados, Brar e Mazumdar [19] propuseram uma correlação linear entre o DI e a frequência de estiramento das ligações $\text{C} \equiv \text{N}$. Eles mostraram, para um pequeno número de ligantes, que o DI decresce linearmente com o aumento da frequência de estiramento das ligações $\text{C} \equiv \text{N}$. Se o ligante é um bom π -receptor, a retrodoação do metal aos cianetos é bastante reduzida resultando no enfraqueci-

mento da ligação Fe - C. Devido a efeitos sinérgicos, a ligação C \equiv N se fortalece, aumentando em consequência, a frequência de estiramento C \equiv N. Seria interessante, observar se esta correlação existe para uma quantidade significativa de ligantes e correlacionar estas frequências com os parâmetros Mössbauer e as capacidades σ doadoras e π receptoras dos ligantes.

A P Ê N D I C E

NOME	FÓRMULA	ABREVIACÃO
Adenina		ADN
Guanina		GUA
Purina		PUR
Cafeina		CAF
Piridina		PY
Etileno Sulfito		ETS
Dimetil Sulfóxido		DMSO
Tioxano		TIOX

R E F E R E N C I A S

1. V.I.Goldanskii, R.H.Herber (eds): "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy" (Academic Press, New York, 1968).
2. G.K.Wertheim: "Mössbauer Effect: Principles and Applications" (Academic Press, New York, 1964).
3. R.M.Sternheimer: Phys. Rev. 80, 102 (1950); 130, 1423 (1963).
4. N.N.Greenwood and T.C. Gibb in "Mössbauer Spectroscopy" Chapman and Hall Ltd. London (1971).
5. P.Zory: Phys. Rev. 140A, 1401 (1965).
6. R.L.Collins: J. Chem. Phys. 42, 1072 (1965).
7. I.J.Gruverman (ed): "Mössbauer Effect Methodology", Vol. 3 (Plenum Press. New York, 1966).
8. U.Gonser,H.D. Pfannes: J. de Physique, C6-113 (1974).
9. P.A.Flinn, S.L.Ruby, W.L. Kehl: Science 143, 1434 (1964).
10. V.I.Goldanskii, E.F.Marakov,I.P.Suzdalev, I.A.Vinogradov: Phys. Rev. Lett. 30, 137 (1968).
11. Yu.Kagan: Soviet Physics-Doklady, 6, 881 (1962).
12. A.R.Costa,P.H.Domingues: Solid State Com., Vol. 57, nº 7, pp. 549-552, 1986.

13. M.P.Monteiro, Tese de Mestrado, DQOI-UFC, Fortaleza-CE (1987).
14. H.D.Pfannes and H.Fischer, Appl. Phys. 13, 37 (1977).
15. T.Ericson and R. Wapling: J. de Physique, 37, C6-719 (1976).
16. N.L.Costa, J.Danon and R.M.Xavier, J.Phys.Chem. Solids 23, 1783-1785 (1962).
17. E.Fluck, W.Kerler and W.Neuwirth, Angew. Chem. 2, 227 (1963).
18. C.P.Monaghan and J.C.Fanning, Am. Chem. Soc., 82, 1045 (1978).
19. A.S.Brar and S.K.Mazumdar, Solid State Comm., 45, 981-983 (1983).
20. G.M.Bancroft, Mossbauer Spectroscopy-A Introduction for Inorganic chemists and geochemists. McGraw-Hill-UK (1973).
21. K.A.Hofmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 10, 262 (1895), 11,31 (1896), 11,2791 (1896), 12, 146 (1896).
22. G.Braner, Handbook of Preparative Inorganic Chemistry - Academic Press, New York (1970).
23. R.Ingalls, Phys. Rev. 133 (1964) A787.

24. H.B.Gray, I.Bernal, E.Billing, J.Amer. Chem. Soc. 84
(1962) 3404.
25. C.J. Ballhausen, H.B. Gray, Inorg. Chem. 2 (1963) 426.
26. J. Danon, "Applications of the Mössbauer effect in
Chemistry and Solid State Physics", IAEA, Viena
(1966).
27. J. Danon, "Mössbauer Spectroscopy and its applications",
IAEA, Viena (1972).
28. C.P. Monaghan, J.C. Fanning, J. Phys. Chem. 82 (1978)
1045.
29. U. Gonser (ed): "Mössbauer Spectroscopy".
30. G.M. Bancroft, J.M. Mays and B.E. Prater, J. Chem. Soc. (A)
(1970) 956.
31. H.E. Toma, E. Giusbrecht, J. Malin and E. Fluck. Inorg. Chim.
Acta, 14 (1975) 11-15.
32. H.E. Toma, Tese de Doutorado - IQUSP - São Paulo-SP
(1974).
33. Wentworth, R.A. e Creutz C., Inorg. Chem., 4, 709 (1965).
34. I.S. Moreira, Tese de mestrado - UFC - Fortaleza-CE (1983).
35. H.E. Toma, Tese de Livre Docência - IQUSP - São Paulo, SP
(1979).

36. I.S.Moreira e S.N. Sã, 39ª Reunião da SBPC - Brasília-DF (1987), *Ciência e Cultura* 39, 373 (1987).
37. A.L.Coelho, Tese de Doutorado - IQUSP (1979).
38. A.A.Batista, H.E.Toma e H.B.Gray, *J.Am. Chem. Soc.*, 26, 104 (1982).

RESUMO DE DISSERTAÇÃO / TESE

520A01	A S E R I E D E L I G A N T E , A D E N I N A , G U A N I N
A02	A , P U R I N A , C A F E I N A , E T I L E N O , S U L F I T O
A03	, T I O X A N O , D I M E T I L S U L F Ô X I D O , E A M Ô N
A04	I A N S , C O M P L E X O S D E P E N T A C I A N O F E R R
A05	A T O (I I) , E E S T U D A D A P O R E S P E C T R O S C
A06	O P I A M Ö S S B A U E R . A P R E S E N T A - S E U M A D I
A07	S T R I B U I C Ã O R E L A T I V A O U A N T O A O P O D E R
A08	D E L I G A Ç Ã O C O M O Á T O M O D E F E R R O , M O
A09	S T R A - S E Q U E O E F E I T O T E X T U R A E O R E
A10	S P O N S Á V E L P E L A A S S I M E T R I A N A I N T N S
A11	I D A D E D A S L I N H A S O B S E R V A D A N O E S P E C
A12	T P O D O C O M P L E X O C O M L I G A N T E A M O N I A
A13	O M O D E L O T E Ô R I C O U S A D O P E R M I T E U M A
A14	V F 7 C O N H E C T I D O O S T I N A I D O G C F D E T E R
A15	M T N A R O A N G U I O F N T R F O G C F F A N O R M
A16	A L A O P L A N O D O A B S O R V E D O R U M A C O R R
A17	E L A C Ã O I I N F A R E N T R E O D E S L O C E A N M I O
A18	I S O M E R I C O E A D I S T O R Ç Ã O T E T R A G O N
A19	(D T) E P R O P O S T A E S T A C O R R E L A Ç Ã O F E
A20	R M I T E A D E T E R M I N A Ç Ã O D E D T A P E N A S C
A21	O M O S V A L O R E S D E D I
A22	
A23	
A24	
A25	
A26	
A27	
A28	
A29	
A30	
A31	
A32	
A33	
A34	
A35	
A36	
A37	
A38	
A39	
A40	

PALAVRAS CHAVE

664 A01	M Ö S S B A U E R , P E N T A C I A N O F E R R A T O (I I) ,
A02	A N I S O T R O P I A , T E X T U R A
A03	

AUTENTICAÇÃO	
DATA	NOME
2,4/02/88	MIGUEL ANTÔNIO BORGES DE ARAJÓ
	ASSINATURA
	

3 IDENTIFICAÇÃO		
OPERAÇÃO	CÓDIGO DO TRABALHO	CÓDIGO DO CURSO
2 1 - EXCLUSÃO 2 - INCLUSÃO 3 - ALTERAÇÃO		2.1.0.0.0.0.2.6

2 DADOS FIXOS							
ÁREA BÁSICA	PAÍS / UF	INÍCIO DO CURSO	DATA DE DEFESA	IDIOMA	CESSÃO DE TESE	NÍVEL DA TESE	
008 1.0.5.0.7.0.0.0	B, C, E	0, 3 8, 5	1, 0 8, 7	P, O, P	R	M, E	

3 DADOS VARIÁVEIS							
NOME DO CURSO							
010 A01	F, I, S, I, C, A						
A02							
NOME DA INSTITUIÇÃO							
011 A01	U, N, I, V, E, R, S, I, D, A, D, E, F, E, D, E, R, A, L, D, O, C, E, A, R, A, - U, F, C						
SOBRENOME, NOME E SOBRENOMES INTERMEDIÁRIOS DO AUTOR							
100 A01	A, R, A, U, J, O, J, O, S, E, H, U, M, B, E, R, T, O, D, E						
INSTITUIÇÃO DE ORIGEM							
B01	U, N, I, V, F, E, D, R, I, O, G, R, A, N, D, E, D, O, N, O, R, T, E, U, F, R, N, B, P, N						
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO / TESE							
245 A01	E, S, T, U, D, O, D, O, S, C, O, M, P, L, E, X, O, S, D, E, P, E, N, T, A, C, I, A, N, O, F						
A02	E, R, P, A, T, O, (, I, I), P, O, R, E, S, P, E, C, T, R, O, S, C, O, P, I, A, M, Ö, S, S						
A03	B, A, U, E, R						
A04							
A05							
A06							
VOLUME Nº DE PÁGINAS LOCAL DE APRESENTAÇÃO (CIDADE) PAÍS / UF							
300 A01	0, 0, 1	0, 0, 7, 8	F, O, R, T, A, L, E, Z, A				B, C, E
LINHA OU PROJETO ISOLADO DE PESQUISA A QUE A DISSERTAÇÃO / TESE ESTA VINCULADA							
500 A01	E, S, P, E, C, T, R, O, S, C, O, P, I, A, M, Ö, S, S, B, A, U, E, R						0, 4, 1, 1, 8, 6
AGÊNCIA FINANCIADORA (1) CÓDIGO AGÊNCIA FINANCIADORA (2) CÓDIGO							
B01	CNPq				FINEP		
NOME DO ORIENTADOR CPF DO ORIENTADOR							
502 A01	A, R, A, U, J, O, M, I, G, U, E, L, A, N, T, O, N, I, O, B, O, R, G, E, S, D, E					0, 5, 8, 0, 1, 0, 3, 6, 3, 3, 4	
BANCA EXAMINADORA NOME(S) DO(S) EXAMINADOR (ES) CÓDIGO IES							
B01	D, A, N, O, N, J, A, C, Q, U, E, S, A						C, N
B02	M, A, I, A, H, E, L, I, O, M, A, R, A, B, R, A, A, O						U, F, C
B03							
B04							
ÁREAS DO CONHECIMENTO							
665 A01	1.0.5.0.7.0.9.4 1.0.5.0.7.1.4.0						