

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Germán A. Pérez A.
Profesor Departamento de Física

RESUMEN

En la presente revisión se introducen las principales ideas relacionadas con la espectroscopía Mössbauer tales como la resonancia fluorescente, ensanchamientos Doppler, Efecto Mössbauer y su importancia, interacciones hiperfinas y finalmente se hablará sobre el montaje experimental necesario.

ABSTRACT

In the present review the principal ideas related with Mössbauer spectroscopy are introduced, they are the fluorescent resonance, Doppler enlargement, Mössbauer effect and its importance, hyperfine interactions; finally the necessary experimental equipment will be discussed.

1. INTRODUCCION

El efecto Mössbauer es el fenómeno de la emisión y absorción de rayos γ sin pérdida de energía por retroceso del núcleo y sin ensanchamiento por efecto térmico. Este efecto fue descubierto en 1957 por R. Mössbauer¹ en el transcurso de su trabajo de doctorado. Hoy en día la espectroscopía Mössbauer presenta una grande aplicación en Física del Estado Sólido, Química, Biología, Metalurgia, Física, etc.

2. TEORIA DEL EFECTO MÖSSBAUER ^{2,3,4}

En esta sección presentamos los aspectos teóricos más importantes que llevan al entendimiento del Efecto Mössbauer.

2.1 RESONANCIA FLUORESCENTE

En los núcleos, como en los átomos, existen niveles de energía y cuando el núcleo pasa de un estado a otro de más baja energía ocurre la emisión de rayos γ . Un núcleo libre que inicialmente esté en el estado excitado E_e y que decaiga al estado fundamental E_f , emitirá un fotón γ de energía $h\nu = E_e - E_f = \Delta E$. Sin embargo, para que exista la conservación del momentum es necesario que el núcleo retroceda con un momentum p igual y en sentido contrario al del fotón emitido, $p = h\nu/c$. La energía de retroceso del núcleo será

$$R = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2 \nu^2}{2mc^2} \quad (1)$$

siendo m la masa del núcleo. Esta energía se obtiene de la energía de transición, luego el fotón tendrá energía

$$h\nu = (E_e - E_f) - R = \Delta E - R \quad (2)$$

Si sobre un núcleo idéntico incide el fotón, este suministrará al núcleo una energía de retroceso R . Para que el fotón pueda excitar al núcleo, debe tener una energía

$$h\nu = (E_e - E_f) + R = \Delta E + R \quad (3)$$

La figura 1a. muestra las líneas de emisión y absorción. Notamos que no existe resonancia. Pero la energía de los niveles no está bien definida, ellas presentan una incertidumbre $\Delta E'$ que se relaciona con la incertidumbre en el tiempo $\Delta t'$ por la relación:

$$\Delta E' \Delta t' \geq \hbar \quad (4)$$

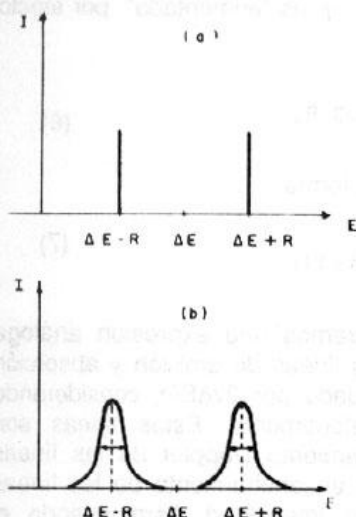


Fig. (1). (a). Líneas de absorción y emisión.
(b). Líneas de absorción y emisión considerando los anchos naturales.

El tiempo $\Delta t'$ es del orden de la vida media τ del estado excitado y $\Delta E'$ del orden del ancho natural Γ .

Entonces $\Gamma \tau \geq \hbar$.

Cuánticamente se muestra que las líneas de emisión y absorción son Lorentzianas descritas por

$$I(E) = \text{Cte.} \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E-E')^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (5)$$

siendo E' la energía del rayo γ y Γ el ancho natural de la línea.

Clásicamente se puede llegar a la expresión⁵ considerando los estados excitados como un tren de ondas decayendo exponencialmente con una constante de tiempo $t = \hbar/\Gamma$. Con esta consideración las líneas de emisión y absorción tendrán la forma mostrada en la Figura 1b. Para el caso en el cual $\Gamma > 2R$ las líneas de emisión y absorción se superponen parcialmente y se tendrá resonancia.

Es interesante anotar que no siempre el decaimiento nuclear se da con la emisión de Rayos γ , es posible la existencia de **conversión interna** en la cual la energía de excitación del núcleo es transferida directamente a los electrones, produciéndose su emisión.

2.2 ENSANCHAMIENTO DOPPLER

Para el caso de gases y sólidos, los núcleos, por efecto térmico, se encuentran en movimiento. Si consideramos un núcleo emisor moviéndose con velocidad v , formando un ángulo θ con la dirección

de emisión del fotón γ , la energía del rayo γ es "aumentada" por efecto Doppler de primer orden ⁴ en

$$E_D = \frac{v}{c} \Delta E \cos \theta, \quad (6)$$

con lo cual la energía del fotón queda de la forma

$$E' = h \nu = \Delta E - R + E_D \quad (7)$$

Para el proceso de absorción tendremos una expresión análoga con signos contrarios para R y E_D . Las líneas de emisión y absorción presentan un ensanchamiento Doppler dado por $2v\Delta E/c$, considerando que el núcleo se puede mover aleatoriamente. Estas líneas son mostradas en la Figura 2. El ensanchamiento Doppler de las líneas favorece la resonancia. Sin embargo el ensanchamiento de las líneas produce también una reducción en la intensidad disminuyendo el número de fotones fluorescentes.

Para ilustrar el orden de magnitud de los parámetros discutidos, consideramos el núcleo de Fe^{57} que es el átomo prueba más utilizado en espectroscopía Mössbauer. El proceso de emisión es ilustrado en la Figura 3.

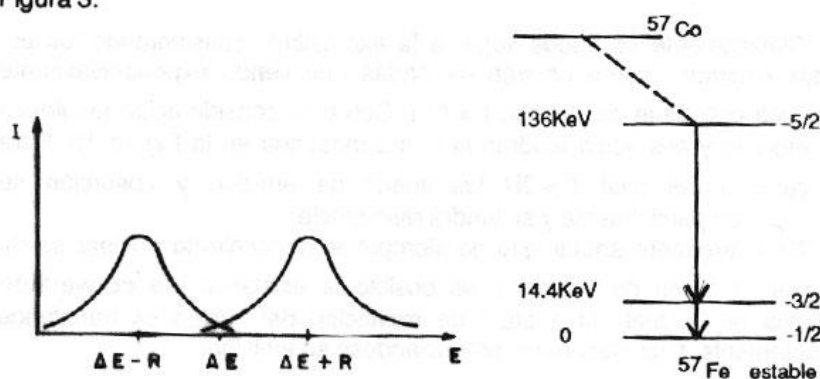


Fig. (2) Ensanchamiento Doppler de las líneas de absorción y emisión.

Fig. (3) Proceso de emisión de rayos γ como resultado del decaimiento del núcleo de Co^{57} .

Este se origina en la captura por el núcleo de Co^{57} de un electrón, quedando entonces como un núcleo de Fe^{57} en el segundo nivel excitado. Viene después el proceso de decaimiento y emisión de rayos γ . La energía del primer nivel excitado está a 14.4 KeV encima del estado

fundamental, la vida media es $\tau \approx 1 \times 10^{-7}$ s, ancho natural $\Gamma \approx 5 \times 10^{-9}$ eV, energía de retroceso $R = 0.002$ eV y ensanchamiento Doppler a temperatura ambiente $E_D \approx 0.1$ eV. Se ve entonces que $E_D > 2R$, favoreciendo así la resonancia fluorescente.

2.3 EL EFECTO MÖSSBAUER

Si los núcleos están dentro de un sólido, debemos considerar las energías de ligación y los fonones o modos vibracionales. Las energías de ligación son del orden de 1 a 10V, mucho mayores que las energías de retroceso R de los átomos libres. Debido a esto los átomos no pueden oscilar libremente y su masa efectiva se aumenta en 10^{15} veces produciendo así una gran disminución en las energías R y E_D . Las energías de vibración de los sólidos están cuantizadas con valores entre 10^{-4} y 10^{-2} eV. Para que la energía de retroceso por emisión o absorción de fotones aumente la energía de vibración de la red, es necesario que corresponda a uno de los modos de vibración; si esto no ocurre tendremos un proceso cero-fonón o sin excitación fonónica. Existe efecto Mössbauer cuando se tienen procesos cero-fonón en la red del núcleo emisor y también en la red del núcleo absorbente.

La fracción f de procesos cero-fonón, es llamada de fracción Lamb-Mössbauer. La probabilidad de que el efecto Mössbauer ocurra es proporcional a $f_f f_a$, donde f_f y f_a son las fracciones f para la fuente y el absorbente, respectivamente. Una deducción cuántica exacta⁽³⁾ de la expresión de f se obtiene considerando la función de onda total, como el producto de las funciones de onda asociadas al núcleo y al sólido. Se muestra que

$$f = \left| \int d^3x \rho(\vec{x}) e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{x}} \right|^2, \quad (8)$$

donde

$$\rho(\vec{x}) = u^*(\vec{x}) u(\vec{x}) \quad (9)$$

es la densidad de probabilidad del estado del sólido $u(\vec{x})$ y $\vec{P}_0 = \hbar \vec{k}_0$ es el momentum del fotón emitido. f es entonces el cuadrado de la transformada de Fourier de la densidad de probabilidad.

La expresión (8) es general. Las expresiones particulares se pueden interpretar mejor. Una de ellas es la aproximación armónica propuesta por Einstein:

$$f = e^{-R/\hbar\omega} \quad (10)$$

siendo $E_E = \hbar\omega$ la energía de Einstein y $\theta_E = E_E/k$ la temperatura de Einstein.

Para el Fe, $E_E = 0.04$ eV y $\theta_E = 500$ K.

Una aproximación más realista es el modelo de Debye, para el cual el sólido posee un continuo de frecuencias desde $\omega = 0$ hasta $\omega = \omega_D$ que es la frecuencia de corte. La distribución de estados varía de acuerdo a $N(\omega) = \text{cte} \cdot \omega^2$.

La temperatura de Debye es dada por $\theta_D = \hbar \omega_D/k$. En esta aproximación y para altas temperaturas ($T \gg \theta_D$) se muestra que la fracción es dada por

$$f = e^{\left(\frac{-6RT}{k\theta_D^2}\right)} \quad (11)$$

De esta expresión se concluye que las mejores condiciones para observar el Efecto Mössbauer son: (a) energía de retroceso pequeña, (b) temperatura de la red pequeña y, (c) temperatura de Debye grande.

2.4 IMPORTANCIA DEL EFECTO MOSSBAUER

Recordando los valores dados para el núcleo de Fe^{57} , se encuentra que la relación entre el ancho de la línea y la energía del rayo γ emitido es dada por $\Gamma/\Delta E \approx 10^{-13}$. El valor de esta relación muestra que la energía del γ se puede determinar con una aproximación de una parte en 10^{13} . Esta gran precisión permite encontrar información sobre las interacciones hiperfinas del núcleo prueba o núcleo Mössbauer. De estas interacciones se puede obtener información del núcleo, el campo interno y las ligaciones químicas.

3. INTERACCIONES HIPERFINAS

El Hamiltoniano total de interacción del núcleo con la red es de la forma⁶

$$H = H_0 + W + M, \quad (12)$$

siendo H_0 el hamiltoniano de las interacciones diferentes de las hiperfinas; w se refiere a las interacciones hiperfinas eléctricas y M se refiere a las interacciones hiperfinas magnéticas. Se tratarán en seguida las interacciones hiperfinas en detalle.

3.1 INTERACCIONES ELECTRICAS

La energía de interacción electrostática entre el núcleo, con distribución de carga $\rho_N(\vec{x})$ y carga total Ze , y un potencial eléctrico $\phi(\vec{x})$ debido a todas las cargas en torno del núcleo, está dada por

$$W = \int_N \rho_N(\vec{x}) \phi(\vec{x}) dU, \quad (13)$$

considerando dU el elemento de volumen, el origen en el centro del núcleo y la integración sobre el volumen nuclear.

Desarrollando el potencial en serie de Taylor en torno al origen, se tendrá:

$$\begin{aligned} W = Ze \phi(0) + \sum_{i=1}^3 \left\{ \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right\}_0 \int_N \rho_N(\vec{x}) x_i dU \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left\{ \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i^2} \right\}_0 \int_N \rho_N(\vec{x}) x_i^2 dU + \end{aligned} \quad (14)$$

En esta expresión los ejes se escogen de tal forma que los términos cruzados son nulos. El primer término es la interacción entre el núcleo de carga Ze considerado puntual y el potencial en ese punto. Esta interacción desplaza igualmente los niveles de energía nuclear sin afectar las energías de transición. El segundo término es la interacción dipolar eléctrica w_1 entre el momento de dipolo eléctrico, $\vec{p}$, de componentes $p_i = \int \rho(\vec{x}) x_i dU$ y el campo eléctrico en el centro del núcleo, E_0 , de componentes $E_{i0} = -(\partial \phi / \partial x_i)_0$. W_1 es cero porque el núcleo no tiene momento de dipolo eléctrico.

El tercer término se puede describir de la forma

$$\frac{1}{2} \sum_i \phi_{iio} \int_N \rho_N(\vec{x}) (x_i^2 - r^2/3) dU + \frac{1}{6} \sum_i \phi_{iio} \int_N \rho_N(\vec{x}) r^2 dU,$$

donde se reemplazó $\left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right]_0$ por la notación ϕ_{iio} .

De la ecuación de Poisson se puede escribir $\sum \phi_{iio} = -4\pi P_e(0) = 4\pi e |\psi(0)|^2$, donde $P_e(0) = -e |\psi(0)|^2$ es la densidad de electrones en el núcleo y $|\psi(0)|^2$ es la densidad de probabilidad de la presencia de un electrón en el núcleo.

Se escribe la expresión anterior de la forma

$$\frac{1}{2} \sum_i \phi_{iio} \int_N \rho_N(\vec{x}) (x_i^2 - r^2/3) dU + \frac{2\pi e}{3} |\psi(0)|^2 \int_N \rho_N(\vec{x}) r^2 dU \quad (15)$$

El segundo término es la contribución a la energía electrostática debida al tamaño finito del núcleo ó interacción monopolar, W_0 .

El primero es la contribución debida a la no esfericidad del núcleo ó interacción cuadrupolar, W_2 .

3.1.1 INTERACCION MONOPOLAR ELECTRICA

Se analizará en más detalle el término de interacción monopolar. Para esto se considera el radio cuadrático medio del núcleo como:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{Z_e} \int_N \rho_N(\vec{x}) R^2 d\vec{v},$$

con esta expresión la interacción monopolar quedará como:

$$W_0 = 2\pi Z_e \frac{2}{3} |\psi(0)|^2 \langle R^2 \rangle \quad (16)$$

Las energías de los estados fundamental E_f y excitado E_e se aumentarán en los valores

$$W_{0f} = 2\pi Z_e \frac{2}{3} |\psi(0)|^2 \langle R^2 \rangle_f$$

y

$$W_{0e} = 2\pi Z_e \frac{2}{3} |\psi(0)|^2 \langle R^2 \rangle_e$$

respectivamente. Así, el rayo γ emitido tendrá ahora una energía.

$$E_e - E_f + 2\pi Z_e \frac{2}{3} |\psi(0)|^2 (\langle R^2 \rangle_e - \langle R^2 \rangle_f) = \Delta E + \Delta W_0, \quad (17)$$

aumentada en un valor ΔW_0 , llamado desplazamiento isomérico.

Si los núcleos emisores y absorbentes se encuentran en redes diferentes, las densidades electrónicas en el núcleo serán diferentes.

Esto hace que el rayo γ emitido deba tener una energía adicional.

$$\delta = 2\pi Z_e \frac{2}{3} (\langle R^2 \rangle_e - \langle R^2 \rangle_f) |\psi(0)|_E^2 - |\psi(0)|_A^2 \quad (18)$$

para producir resonancia. Esta energía es llamada de desvío isomérico.

En el laboratorio esta energía es suministrada al emisor al moverlo con una velocidad $V = c\delta/\Delta E$. Por eso el desvío isomérico generalmente es

dado en términos de velocidad. Conociéndose entonces el desvío isomérico de una muestra en relación a un patrón, se puede obtener información de la densidad de electrones S en el núcleo y saber entonces el tipo de ligación química.

3.1.2 INTERACCION CUADROPOLAR ELECTRICA

El término $Q_{ij} = \int N^2 P_N(\vec{x}) (3x_i^2 - r^2) dU$, que aparece en la expresión de la interacción cuadrupolar, es el tensor de momento cuadrupolar eléctrico del núcleo. La energía debida a la interacción cuadrupolar se escribe entonces como:

$$W_2 = \frac{1}{6} \sum_{ij} \phi_{ij0} Q_{ij} \quad (19)$$

Cuánticamente se muestra⁷ que el hamiltoniano de la interacción cuadrupolar se escribe como:

$$\hat{W}_2 = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_i \phi_{ii0} (3\hat{I}_i^2 - \hat{I}^2), \quad (20)$$

siendo I el número cuántico de spin nuclear y eQ el momento cuadrupolar del núcleo. El hamiltoniano anterior se escribe mejor en términos de los parámetros

$$eQ = \phi_{zz} \\ \eta = \left| \frac{\phi_{xx} - \phi_{yy}}{\phi_{zz}} \right|, \quad 0 \leq \eta \leq 1.$$

Los ejes son escogidos de tal forma que $|\phi_{zz}| \geq |\phi_{xx}| \geq |\phi_{yy}|$.

Con estos parámetros el hamiltoniano W_2 queda como

$$\hat{W}_2 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta/2 (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right], \quad (21)$$

siendo I_+ e I_- los operadores de creación y destrucción, respectivamente.

Los autovalores del hamiltoniano (21) son:

$$W_2 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)(1 + \eta^2/3)]^{1/2},$$

siendo m_I las componentes de I .

Para el caso del Fe^{57} existe un estado fundamental con spin nuclear $1/2$ y el primer estado excitado con spin nuclear $3/2$. El estado fundamental tiene degeneración de orden dos: $m_I = \pm 1/2$ y para él la interacción cuadrupolar no levantará la degeneración. El primer estado excitado tiene degeneración de orden cuatro: $m_I = \pm 1/2, \pm 3/2$ y la interacción cuadrupolar levantará parcialmente la degeneración

$$W_2 (\pm 1/2) = -1/4 e^2 q Q (1 + \eta^2/3)^{1/2},$$

$$W_2 (\pm 3/2) = 1/4 e^2 q Q (1 + \eta^2/3)^{1/2},$$



Fig. 4. Efecto de las interacciones eléctricas en el núcleo del Fe^{57}

El estado excitado se presenta ahora en forma de doblete, simétrico en relación a la posición del nivel en la ausencia de interacción cuadrupolar. En la Fig. 4 se muestra el efecto de las interacciones eléctricas en el núcleo del Fe^{57} .

3.2 INTERACCIONES MAGNETICAS

De las interacciones magnéticas sobre el núcleo, la más importantes es la dipolar. Ella aparece de la interacción entre el momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ con el campo magnético, $\vec{H}$, aplicado al núcleo. Esta interacción está dada por:

$$M = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

El hamiltoniano cuántico de esta interacción está dado por

$$\hat{M} = -\hat{\mu} \cdot \hat{H} = -g_n \mu_n \hat{I} \cdot \hat{H}_n \quad (22)$$

siendo g_n el radio giromagnético, μ_n el momento magnético nuclear e I el spin nuclear. Los niveles que se obtienen de esta interacción son:

$$M = -g_n \mu_n m_I H_n$$

La interacción magnética levantará totalmente la degeneración de los niveles de energía y cada nivel con spin I se desdoblará en $2I + 1$ subniveles diferentes, equidistantes y separados por una energía $g_n \mu_n H_n$. g_n es diferente para los dos estados y esto hace que el desdoblamiento sea diferente para cada estado.

El número de líneas del espectro de emisión o absorción para transiciones dipolares magnéticas es determinado por el número de subniveles de los estados nucleares y por las reglas de selección para el número cuántico magnético, $\Delta m = \pm 1, 0$.

En la Fig. 5 se muestra el efecto de la interacción dipolar magnética en el núcleo del Fe^{57} y las transiciones permitidas de acuerdo con las reglas de selección. También se muestra el espectro Mössbauer correspondiente.

El campo H_n que actúa sobre el núcleo es el campo interno total.

Este campo magnético en el modelo de un electrón⁸ es dado por

$$\vec{H}_n = -2\mu_B \frac{8\pi}{3} \psi^2(0) \vec{S} + \frac{\vec{L} \cdot \vec{r}}{r^3} + \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r}) - r^2 \vec{S}}{r^5}, \quad (23)$$

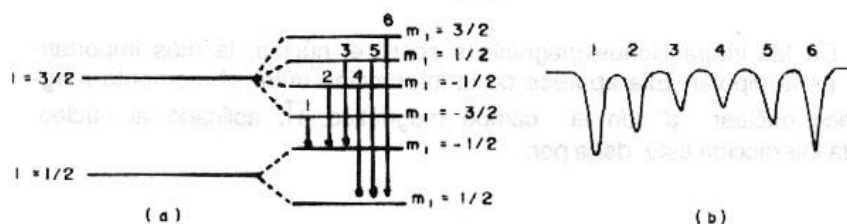


Fig. 5 (a) Transiciones permitidas en el núcleo de Fe57 debidas a la interacción magnética hiperfina.
(b) Espectro Mössbauer correspondiente.

siendo μ_B el magnetón de Bohr, y $\vec{S}$ y $\vec{L}$ el momento de espín y orbital electrónico, respectivamente. El primer término es debido a la interacción del núcleo con la densidad de espín de los electrones s en el núcleo, esta interacción es llamada interacción de contacto de Fermi. El segundo término es la contribución del momento magnético orbital electrónico y el tercero es debido a los dipolos electrónicos.

En la mayoría de los materiales con campo interno, el efecto más importante es el de la interacción de contacto. Esta interacción aparece como una consecuencia de la interacción de los electrones externos no apareados (3d en el Fe) y los electrones internos apareados antiparalelamente entre sí. Como consecuencia de esta interacción los electrones internos paralelos a aquellos externos son atraídos y los antiparalelos repelidos. Esto da origen a una densidad de espín diferente de cero en el núcleo. Luego el campo interno depende de la orientación y módulo del momento electrónico externo o sea de la configuración electrónica de las capas incompletas. A su vez esta configuración es sensible a la interacción química con los vecinos como también a los defectos de red y efectos térmicos los cuales producen las fluctuaciones del momento magnético en el espacio y el tiempo. Como resultado de la competición de estas interacciones la muestra puede aparecer como ferromagnética o paramagnética, y el espectro Mössbauer presentará 6 líneas ó 2 ó 1 líneas respectivamente.

4. MONTAJE EXPERIMENTAL

Un diagrama de bloques del espectómetro que se utiliza es representado en la Fig. 6. En ella se tienen tres sistemas básicos: (a) sistema de detección, formado por un detector, un preamplificador, una fuente de alta tensión y un amplificador; (b) sistema de registro y salida de datos, formado por un multicanal y un registrador X-Y o un teletipo o un microcomputador y (c) sistema de movimiento formado por un generador de pulsos y controlador de velocidades y un transductor en el cual es colocada la fuente.

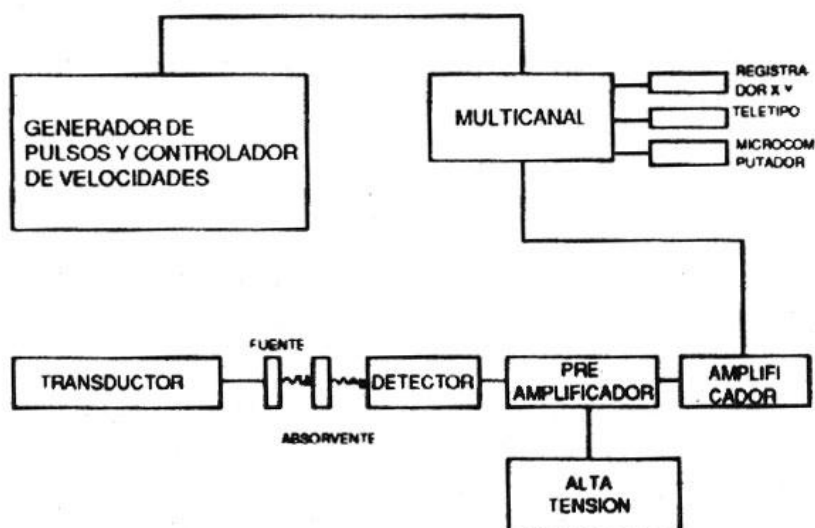


Fig. 6 Diagrama de Bloques de un Espectómetro Mössbauer

BIBLIOGRAFIA

1. R. L. Mössbauer, Z. Physik 151, 124 (1958).
2. V.G.Bhide, "Mössbauer Effect and its Applications". Tata, McGraw Hill Publishing Co. - Ltd. New Delhi.
3. L. May, "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", Plenum Press, New York, London 1971.
4. C. Janot, "L'Effect Mössbauer et ses Applications a la Physique du Solide et a la Metallurgie Physique", Collection de Monographies de Physique. Masson & Cie editeurs' - Paris, 1972.
5. V.Weisskoff and E. Wigner, Z. Physik 63, 54 (1930).
6. N.N. Greenwood and T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd. London.
7. A. S. Chaves, "Aplicacoes do Efeito Mössbauer em Fe^{57} ao estudo da Vermiculita Tesis de Magister - ICEX/UFMG, 1969.
8. R.E Watson and A. J. Freeman, Phys. Rev. 123, 2027 (1961).