

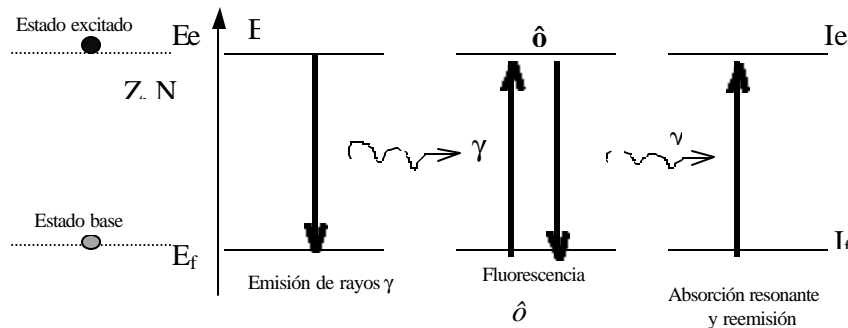
## CAPITULO II

### EL EFECTO MÖSSBAUER

#### **x2.1 GENERALIDADES**

El efecto Mössbauer, es decir, la absorción y emisión resonantes, por núcleos atómicos, de rayos gamma ( $\gamma$ ) libres de retroceso, fue descubierto por R. L. Mössbauer en 1957. La espectroscopia Mössbauer (EM) es una técnica de muy alta resolución ( $1/10^{12}$ ) en energía basada en el efecto Mössbauer. Se dará una explicación de esta técnica y de los aspectos de la misma que conciernen a esta tesis, y la descripción del arreglo experimental.

Consideremos un núcleo radioactivo de cierta especie isotópica en el estado excitado de energía  $E_e$ , que experimenta una transición resonante al estado fundamental de energía  $E_f$  emitiendo un fotón  $\gamma$  de energía  $E_\gamma$ . Bajo ciertas condiciones, este fotón  $\gamma$  de energía  $E_\gamma$  puede ser absorbido por otro núcleo de la misma especie isotópica en su estado fundamental, de manera que:  $E_o = E_e - E_f = E_\gamma$ . Este fenómeno se llama **absorción  $\gamma$  resonante nuclear**. Esto se muestra en la figura 2.1. El sentido inverso de este proceso determina la **emisión  $\gamma$  nuclear resonante**.



**Figura 2.1** Representación esquemática del proceso de absorción y emisión resonantes de rayos gamma.

Después de producirse la absorción resonante del rayo  $\gamma$  por el 2do núcleo, éste permanece en el estado excitado por el tiempo de vida media  $\tau$  y luego decae al estado fundamental por emisión  $\gamma$  ó conversión interna. Este proceso se denomina *fluorescencia nuclear*.

La emisión/absorción nuclear resonante de rayos  $\gamma$  ocurre con muy baja probabilidad en átomos aislados (como en el estado líquido y gaseoso), debido a la pérdida de energía por los efectos de retroceso, ya sea en el proceso de emisión o absorción. En el proceso de emisión/absorción nuclear de fotones  $\gamma$  por átomos aislados, se debe tener en cuenta este efecto de retroceso por la alta energía de esta radiación. La energía de retroceso ( $E_R$ ) viene dada<sup>i</sup> por:

$$E_R \approx E_\gamma^2 / 2mc^2 \quad (2.1)$$

Donde  $E_\gamma$  es la energía del fotón emitido o absorbido,  $m$  es la masa del átomo y  $c$  la velocidad de la luz.

Cuando se da el efecto Mössbauer tanto en el proceso de emisión como absorción, la absorción resonante se da por cuanto la distribución espectral para el proceso de emisión resonante se superpone con la del proceso de absorción. La línea espectral tiene la forma Lorentziana de Breit-Wigner [06] dada por:

$$I(E)dE = \frac{I_0 (\Gamma_n / 2p)}{(E - E_o)^2 + (\Gamma_n / 2)^2} dE \quad (2.2)$$

donde  $E_o$  es la energía central de la línea.

La fórmula (2.2) determina la energía emitida en el intervalo  $(E, dE)$ , donde  $\Gamma_n$  es el ancho de línea a media altura, denominada *ancho natural de línea*, que depende sólo de la vida media  $t$  del nivel (estado) excitado,  $\Gamma_n t = \hbar$  ( $\hbar = 2\pi\hbar$ , es la constante de Planck). En el caso de  $^{57}\text{Fe}$  la transición de  $E_0 = 14.4 \text{ keV}$  tiene una anchura de línea natural  $\Gamma_n = 4.67 \times 10^{-9}$

eV. La sección eficaz de absorción resonante para un núcleo está expresado por la relación de Breit-Wigner:

$$S(E) = \frac{S_0 (\Gamma_n / 2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma_n / 2)^2} \quad (2.3)$$

donde  $E_0$  es la energía central de la línea de absorción y  $E$  la energía disponible para la reacción y  $S_0$  es la sección eficaz para la máxima absorción, dada por:

$$S_0 = \frac{I^2}{2p} \cdot \frac{2I_e + 1}{2I_f + 1} \cdot \frac{1}{a + 1} \quad (2.4)$$

$I_e$  y  $I_f$  son los espines nucleares de los niveles excitado y fundamental del núcleo absorbente respectivamente;  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos  $\gamma$  y  $\alpha$  es el coeficiente de conversión interna, que para el  $^{57}\text{Fe}$  ( $\gamma 14.4 \text{ keV}$ ) es 8.21.

## 2.2 TEORIA

El efecto Mössbauer se explica bajo la consideración que los átomos absorbente o emisor no están libres sino que forman parte de una red cristalina. Así, la pérdida de energía por retroceso y el posible intercambio de energía con la red están gobernados por la dinámica del sólido cristalino. De manera que el momento de retroceso, en lugar de ser transferido a un

solo núcleo, como en el caso de átomos libres, es más bien transferido a todo el cristal y el intercambio de energía con la red se da en múltiplos de cuantos de energía asociado a los fonones.

El estado vibracional de un sólido cristalino es descrito por la mecánica cuántica. El efecto Mössbauer es favorecido por el hecho que la vida media asociada a la transición nuclear,  $\tau$ , es mucho mayor al periodo de vibración característico de los átomos del cristal.

En este contexto cabe la probabilidad que se de la emisión o absorción resonante sin intercambio de energía con el movimiento vibracional del cristal, lo cual da lugar al efecto

Mössbauer. La energía de retroceso impartida a todo el cristal resulta despreciable debido al gran número de átomos presentes en un cristalito. Un parámetro que mide esta posibilidad es el “factor  $f$ ”. Se denomina factor  $f$  a la probabilidad de emisión o absorción  $\gamma$  resonante sin la excitación fonónica del sólido; es decir,  $f$  es la medida de la probabilidad que ocurra el efecto Mössbauer en una transición dada. Esta probabilidad se expresa sobre la base del elemento de matriz del operador  $e^{i\vec{K}\cdot\vec{x}}$  esta dada por [07]:

$$f = \langle L_i | e^{i\vec{K}\cdot\vec{x}} | L_i \rangle^2$$

donde  $L_i$  representa el estado vibracional del sólido, el cual no cambia en un proceso Mössbauer; allí  $\vec{K}$  es el vector de onda del fotón y  $\vec{x}$  es la coordenada del centro de masa del átomo Mössbauer. Su expresión en el modelo del oscilador electromagnético clásico [10] es:

$$f = \exp\left(-\frac{\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) \quad (2.5)$$

donde  $\lambda = \lambda/2\pi$  siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación gamma, y  $\langle x^2 \rangle$  es el valor cuadrático medio de la amplitud del movimiento vibratorio del átomo Mössbauer en la dirección de la emisión  $\gamma$ . Asimismo,  $\langle x^2 \rangle$  puede calcularse en primera aproximación, por ejemplo, usando el modelo de Einstein o el modelo de Debye para el espectro fonónico del sólido.

En el modelo del sólido de Debye, que caracteriza el espectro fonónico como continuo, el factor  $f$  se expresa mediante la relación [06] siguiente:

$$f = \exp \left[ \frac{-6E_R}{k\Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x + 1} dx \right\} \right] \quad (2.6)$$

siendo  $k$  la constante de Boltzmann y  $\Theta_D$  es la temperatura de Debye, que es aquella temperatura asociada a la frecuencia de corte  $\nu_{m\acute{a}x}$ , tal que  $\hbar \omega_{max} = k\Theta_D$ .

Resulta útil considerar las siguientes expresiones aproximadas para los regímenes de alta y baja temperaturas respecto de la temperatura de Debye:

$$f = \exp \left[ -\frac{E_R}{k\Theta_D} \left( \frac{3}{2} + \frac{p^2 T^2}{\Theta_D^2} \right) \right], \quad \text{sí } T \ll \Theta_D \quad (2.7a)$$

$$f = \exp \left( -\frac{6E_R}{k\Theta_D} \frac{T}{\Theta_D} \right), \quad \text{sí } T \gg \Theta_D/2 \quad (2.7b)$$

De estas relaciones se desprende que:

- $f$  aumenta cuando la temperatura  $T$  disminuye
- $f$  es significativo si  $\Theta_D$  es significativo, es decir, si el átomo Mössbauer se encuentra en una red cristalina más rígida.

- $f$  disminuye rápidamente con el aumento de la energía de los fotones asociados a la transición  $E_0$ . Las transiciones  $\gamma$  aptas para el efecto Mössbauer deben estar asociadas a medias vidas relativamente largas ( $\tau \approx 10^7$  s) y no deben superar  $E_\gamma = 130$  keV, aún trabajando a temperaturas del cero absoluto. Esto limita el empleo de isótopos para EM.

Asimismo, se tiene que el área total del espectro Mössbauer es proporcional al  $f$  del átomo absorbente; de esta forma un cambio en el valor del factor  $f$  modificará el área de absorción del espectro Mössbauer, dando información sobre alteraciones o cambios en el sitio que ocupa el átomo Mössbauer.

Para observar el efecto Mössbauer no es suficiente que el factor  $f$  sea significativo, sino que también es preciso que la energía de excitación,  $(E_e - E_f)$ , en el núcleo emisor, sea igual a la del núcleo absorbente. La resonancia puede quedar destruida si los entornos químicos del núcleo emisor y del absorbente son distintos, ya que los niveles nucleares se ven perturbados por las interacciones eléctricas y/o magnéticas en que participan los núcleos. Para compensar las perturbaciones de los niveles nucleares, en la EM se suele aplicar a la fuente o al absorbente una velocidad adecuada, que por efecto Doppler aumente o disminuya la energía del fotón  $\gamma$  emitido, de modo que se pueda establecer o destruir la condición de resonancia.

### **2.3 INTERACCIONES HIPERFINAS**

Los núcleos se encuentran bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos, creados por los electrones del mismo átomo y por cationes vecinos. El núcleo Mössbauer, además de estar cargado positivamente y poseer un tamaño finito, tiene un momento magnético e interactúa con los campos eléctricos y magnéticos del entorno produciendo muy pequeñas alteraciones en los niveles de energía del sólido al que pertenecen. Estas interacciones en que participan

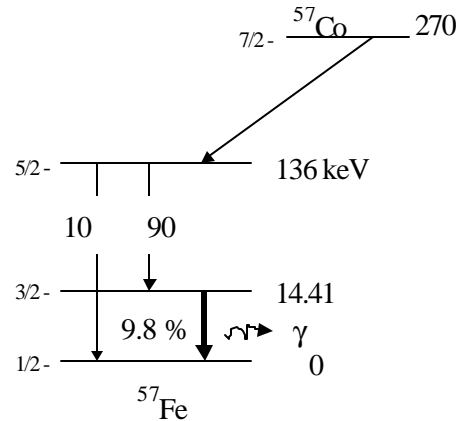
los núcleos se llaman “interacciones hiperfinas”. Estas interacciones pueden ser medidas por espectroscopia Mössbauer debido a que los anchos naturales o de Heisenberg de los rayos  $\gamma$  (entre  $10^{-6}$  y  $10^{-13}$  eV) permiten resolver diferencias en energías de la misma magnitud ( $10^{-6}$  -  $10^{-13}$  eV). Las interacciones consideradas en la espectroscopia Mössbauer son tres:

1. La interacción electrostática entre los orbitales electrónicos  $s$  en el átomo y la carga nuclear, descrito por el parámetro hiperfino llamado “**Corrimiento Isomérico**” (*ISO* o *d*).
2. La interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear, descrita por el llamado “**corrimiento cuadrupolar**” (*2e*) o por el “desdoblamiento cuadrupolar” (*QUA* o *DE<sub>Q</sub>*)
3. La interacción magnética entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo al núcleo llamada interacción Zeeman nuclear que depende del “**campo hiperfino**”(Hhf).

Como mencionamos anteriormente, el ancho natural de línea ( $\Gamma_n \approx 4.67 \cdot 10^{-9}$  eV para Fe-57) es pequeño comparado con la energía de interacción del núcleo con su entorno electrónico, de donde que una de las importantes aplicaciones de la EM es en el estudio de las interacciones hiperfinas, IHs. Un ejemplo de estas IHs, es aquella que se produce entre el acoplamiento del momento dipolar magnético del núcleo con el espín intrínseco de los electrones. Asimismo,

merece mencionar que el corrimiento isomérico (ISO) es un parámetro hiperfino que resulta ser medido sólo por la **EM**.

Para la espectroscopía Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$ , la fuente de emisión contiene el isótopo radiactivo  $^{57}\text{Co}$  (incorporado en una matriz metálica sólida como Rh, Pd, Cr, etc.), el cual decae en  $^{57}\text{Fe}$  con un tiempo de semidesintegración de  $\approx 270$  días al nivel excitado con



**Fig.2.2** Esquema de decaimiento nuclear para la resonancia Mössbauer en  $^{57}\text{Fe}$ .

$I = 7/2$ . Como podemos ver en el diagrama de decaimiento [10], sólo el 9.8% de la desintegración de Co-57 da lugar a la emisión de fotones  $\gamma$  con energía de 14.41 keV (Fig.2.2). De las transiciones que excitan el nivel de 14,4 keV, la fracción de  $(\approx \lambda / (\lambda + 1) = 8.2/9.2)$  da lugar a la conversión interna, donde  $\lambda$  es el coeficiente de conversión interna, y la fracción de  $(1/9.2)$  da lugar a la emisión  $\gamma$  14,4 keV que son los usados para la espectroscopía Mössbauer, debido a que el ancho natural de línea de la transición  $3/2 \rightarrow 1/2$  permite resolver bien las interacciones hiperfinas y da lugar a valores del factor  $f$  apreciables a temperatura ambiente (TA).

El acoplamiento eléctrico entre la carga nuclear y las cargas electrónicas (interacción eléctrica) viene descrita por el hamiltoniano  $H_{el}$ ;

$$H_{el} = \int \mathbf{r}_n(\vec{r})V(\vec{r})dv \quad (2.8)$$

donde  $\rho_n(\vec{r})$  es la densidad de carga nuclear,  $V(\vec{r})$  es el potencial electrostático Coulombiano que surge debido a las cargas externas al núcleo en el punto  $\mathbf{r}$ , y  $d\mathbf{v}$  representa el elemento diferencial de volumen nuclear. Las cargas externas se deben principalmente a los electrones de la coraza electrónica del mismo átomo y de las cargas en los átomos vecinos, en menor orden.

Teniendo como centro de simetría nuclear a  $\mathbf{r} = 0$ , la expansión de  $V(\vec{r})$  de la ecuación (2.8) en una serie de Taylor alrededor de  $\mathbf{r} = 0$  permite obtener un desarrollo multipolar, que al reemplazar en la expresión (2.8) se obtiene lo siguiente:

$$H_{el} = V_0 \int \rho_n(r) d\mathbf{v} + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\int V}{\int x_i} \right)_0 \int \rho_n(r) x_i d\mathbf{v} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{\int V^2}{\int x_i x_j} \right)_0 \int \rho_n(r) x_i x_j d\mathbf{v} + \dots \quad (2.9)$$

donde: el primer término de la Ec. (2.9) representa la interacción del núcleo, considerado como carga puntual igual  $eZ = \int \rho_n d\mathbf{v}$ , con las otras cargas del sólido donde está alojado. El segundo término expresa la interacción dipolar eléctrica. Este término es nulo debido a que el núcleo no posee momento dipolar eléctrico. Bajo el mismo argumento, podemos indicar que los términos de ordenen mayores impares también son nulos.

El tercer término, donde la cantidad  $\left( \frac{\int V^2}{\int x_i x_j} \right)_0 = V_{ij}$  es un tensor de 2º orden que representa al gradiente del campo eléctrico, expresa la energía de la interacción cuadrupolar eléctrica. Con la selección apropiada de un sistema de coordenadas (sistema de ejes principales) para diagonalizar el tensor y aplicando operaciones de suma y resta de la traza del tensor de  $V_{ij}$  [08], el 3er término de la ecuación (2.9) queda como:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \mathbf{r}_n(r) \left( x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \mathbf{r}_n(r) r^2 dv \quad (2.10)$$

donde  $r^2 = \sum_{i=1}^3 x_i^2$ . El término  $(V_{ii})$  es el gradiente de campo eléctrico evaluado en el núcleo.

La integral en el primer término de la Ec. (2.10), es conocida como *'la componente  $Q_i$  del momento cuadrupolar del núcleo'*, el cual toma en cuenta la asimetría de la distribución de la carga nuclear. Su expresión viene dada por:

$$Q_{ii} = \int \mathbf{r}_n(r) (3x_i^2 - r^2) dv \quad (2.11)$$

De las consideraciones iniciales, con la ayuda de la ecuación de Laplace para el gradiente de campo eléctrico en el núcleo  $\sum_i V_{ii} = -4\pi \rho_e(o)$  y tomando  $\rho_e = -e|\Psi(0)|^2$  la densidad de carga

electrónica alrededor del núcleo ( $r = 0$ ) se obtiene que la Ec. (2.10) puede ser escrita como:

$$H_E = \frac{2}{3} \pi e |\Psi(0)|^2 \int \mathbf{r}_n(r) r^2 dv + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \mathbf{r}_n(r) \left( x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv \quad (2.12)$$

donde el primer término de la Ec.(2.12) es positivo y representa la interacción monopolar eléctrica, que produce un corrimiento en los niveles de energía del átomo manifestándose en la forma de un corrimiento isomérico (ISO). El segundo término representa la interacción cuadrupolar eléctrica y produce un rompimiento parcial de la degeneración en los estados de energía del núcleo según como se oriente el momento cuadrupolar del núcleo respecto al gradiente del componente eléctrico. Da lugar al desdoblamiento cuadrupolar (QUA) en el espectro Mössbauer.

En la Ec. (2.9) los términos de orden mayor al tercero no se toman en consideración por ser muy pequeños y no pueden ser resueltos por técnicas experimentales como EM.

### 2.3.1 Corrimiento Isomérico (ISO o d)

El corrimiento isomérico es la manifestación de la interacción monopolar eléctrica, que resulta de la interacción electrostática entre la carga nuclear distribuida en un volumen finito y la distribución de cargas electrónicas dentro del núcleo (según la mecánica cuántica, se sabe que estas cargas son de electrones “s” principalmente), provocando un corrimiento positivo de los niveles de energía atómicos.

El corrimiento es diferente para los estados fundamental y excitado debido a diferencias en el volumen nuclear; y para el caso de la fuente o del absorbente, por tener en general diferentes densidades de electrones “s”. El resultado neto se observa como la diferencia entre los corrimientos de energía de los fotones emitidos ( $\delta_F$ ) y de los absorbidos ( $\delta_A$ ), como se ve en la figura (2.3), al cual se le denomina *corrimiento isomérico (ISO o d)* y su expresión para un núcleo es:

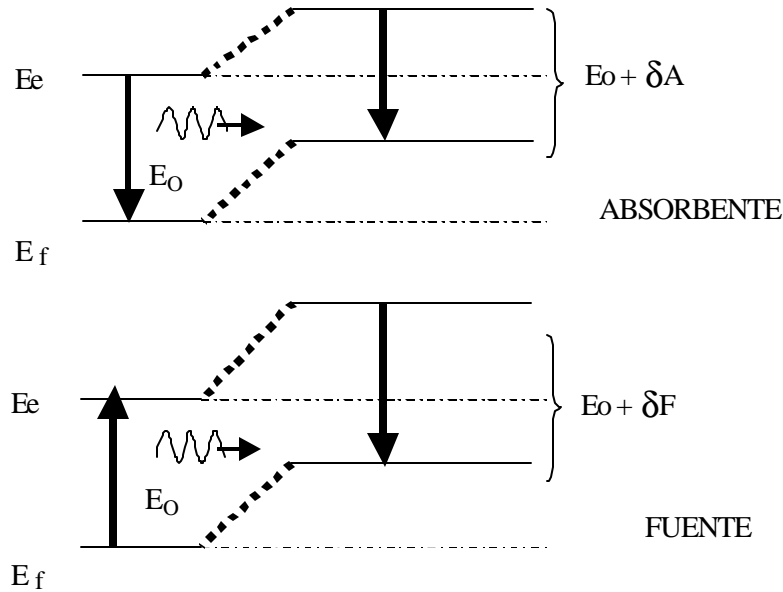
$$ISO = d_A - d_F = \frac{2}{3} p Z e^2 \left[ |Y(0)|_A^2 - |Y(0)|_S^2 \right] \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right] \quad (2.13)$$

donde  $|Y(0)|_A^2$  y  $|Y(0)|_S^2$  son las densidades electrónicas en los núcleos absorbente y emisor respectivamente, y  $\langle r^2 \rangle_e$  y  $\langle r^2 \rangle_f$  son los radios cuadráticos medios para los estados excitado y fundamental respectivamente. Para el caso del  $^{57}\text{Fe}$   $\left( \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right)$  es negativo, entonces un incremento de la densidad electrónica en el absorbente disminuye su energía de transición respecto al emisor, y da lugar a un corrimiento isomérico negativo (ISO).

Los valores de  $|\Psi(0)|^2$ , que están determinados por los electrones “s” en el núcleo, principalmente, también pueden verse afectados por las densidades de los electrones “p”, “d”, o “f” en su vecindad a través del llamado *efecto de apantallamiento*. En el caso del Fe metálico este efecto se explica basándose en la naturaleza de las funciones de onda de los electrones 3s, 4s y 3d. Los electrones 4s (cuando el átomo de Fe forma parte de un sólido) se deslocalizan y pertenecen a toda la red; se supone que los electrones 1s, 2s y 3s no son afectados por este efecto. Un aumento de electrones “d” producirá un aumento en la repulsión electrostática sobre los electrones 3s, de manera que se dilata el volumen de la coraza electrónica, disminuyendo la densidad de electrones “3s” en el núcleo y produciendo así un aumento del corrimiento isomérico. Por el contrario, una situación inversa a la anterior conducirá a una disminución del ISO.

Como ejemplo se puede ver el cambio en el estado de valencia del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , donde la aceptación de un electrón “d” al pasar de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , incrementa la repulsión entre los electrones 3d y 3s, reduciendo la densidad de electrones “s” en el núcleo. En tal sentido, la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  se manifiesta en la disminución del corrimiento isomérico.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores se deduce que el corrimiento isomérico origina el desplazamiento en los niveles energéticos y, por lo tanto, en la energía de la transición nuclear, y esto se manifiesta como el desplazamiento del centroide del espectro Mössbauer como un todo. Entonces el ISO proporciona la información acerca del **estado de oxidación** y de la **coordinación** del átomo estudiado. Para reportar las medidas de los ISO (en espectroscopia Mössbauer) se toma como referencia el ISO del Fe- metálico ( $\alpha$  - Fe); es decir, referido al centro de simetría del espectro de Fe metálico a temperatura de ambiente.



**Figura 2.3** Corrimiento isomérico de los niveles energéticos en los átomos emisor y absorbente y en las energías de las transiciones nucleares, indicando su dependencia en la densidad electrónica en el núcleo.

### 2.3.2 Desdoblamiento Cuadrupolar (QUA, $DE_Q$ )

La interacción cuadrupolar eléctrica resulta de la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear con el gradiente de campo eléctrico (GCE) en el núcleo, producida por una distribución asimétrica de carga alrededor del núcleo. El hamiltoniano que representa esta interacción, referido a un sistema de coordenadas principal, viene dado por [10]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \hbar \frac{(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)}{2} \right] \quad (2.14)$$

en el cual,  $-e$  es la carga del electrón,  $V_{ZZ}$  es el gradiente de campo eléctrico en la dirección  $z$ , y en donde los ejes  $x, y, z$  son elegidos de modo tal que:

$$|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|, \quad 0 \leq \eta \leq 1. \quad (2.15)$$

se acostumbra escribir  $V_{ZZ} = eq$ ,

En la ecuación (2.14), la cantidad  $q$  tiene como dimensión el inverso del volumen,  $Q$  es el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo,  $I$  (el máximo valor que puede tomar  $m_I$ ) es el número cuántico de espín nuclear,  $\hat{I}$  es el operador de espín nuclear,  $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$  son los operadores de corrimiento de espín nuclear,  $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$  son las componentes del operador de espín mecánico-cuántico, y  $\eta$  es el denominado parámetro de asimetría, definido como:

$$\mathbf{h} = \frac{(V_{yy} - V_{xx})}{V_{zz}}, \quad (2.16)$$

Si el tensor del gradiente del campo eléctrico tiene una simetría axial (es decir,  $\mathbf{h} = 0$ ), los autovalores del  $\hat{H}_q$  están dados por:

$$E_Q(m_I) = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ 3m_I^2 - I(I+1) \right] \quad (2.17)$$

donde  $m_I = I, I-1, \dots, -I$  es el número cuántico magnético.

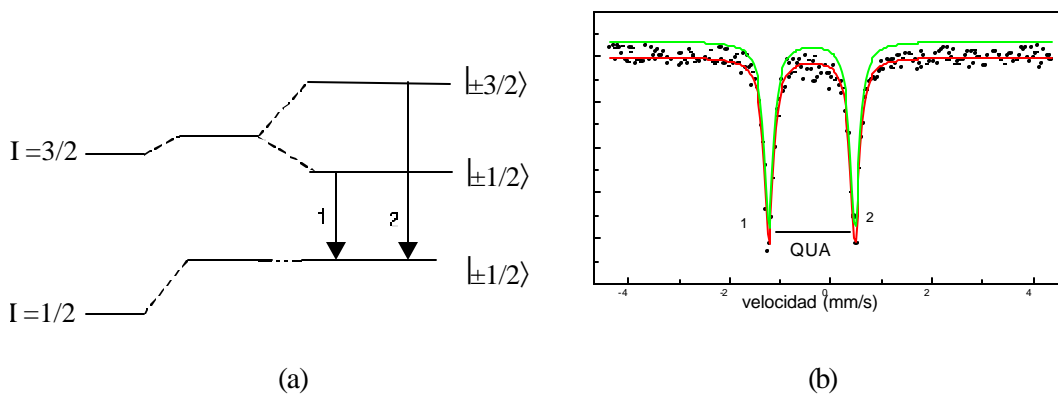
Para una simetría menor que el axial (cuando  $\mathbf{h} \neq 0$ ), es decir, resolviendo la matriz de primer orden, solamente para  $I=3/2$ , los autovalores del Hamiltoniano  $\hat{H}_q$  viene dado [11] por:

$$E_Q(m_I) = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[ 3m_I^2 - I(I+1) \right] \left( 1 + \frac{\mathbf{h}^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

La interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración del nivel nuclear en  $(2I+1)$  estados nucleares. Para el caso del  $^{57}\text{Fe}$  el estado excitado  $I_e = 3/2$  asociado a la transición  $E_\gamma = 14.4 \text{ keV}$ , presenta un  $Q$  diferente de cero, mientras que el nivel fundamental con  $I_f = 1/2$  posee un  $Q$  igual a cero (debido a la simetría de la carga nuclear que presenta este nivel). Así, el nivel excitado  $I_e$  se desdobra en dos subniveles y el estado fundamental no se desdobra. Luego, de la ecuación (2.18) puede verse que los corrimientos en energía debido a la perturbación cuadrupolar eléctrica son:

$$E_Q(\pm 3/2) = (e^2 q Q / 4) \left( 1 + \frac{h^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.19a)$$

$$E_Q(\pm 1/2) = -(e^2 q Q / 4) \left( 1 + \frac{h^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.19 b)$$



**Figura 2.4** (a) Desdoblamiento de los niveles nucleares del  $^{57}\text{Fe}$  debido a la interacción cuadrupolar. (b) El espectro Mössbauer del nitroprusiato de sodio a temperatura ambiente, que muestra el desdoblamiento cuadrupolar resultante en el absorbente.

Puesto que la absorción gamma por transiciones tipo dipolar magnética entre estados está de acuerdo a la regla de selección  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ , el espectro Mössbauer resultante de un absorbente policristalino con orientación aleatoria, consta de un doblete llamado *doblete cuadrupolar*, como se ve en la Fig.(2.4) con ambas líneas de igual intensidad. En el caso de una muestra que presente textura, o cuando el factor f es anisotrópico, la intensidad relativa de estas líneas puede ser diferente. La separación entre estas dos líneas se denomina *desdoblamiento cuadrupolar (QUA o DE)* y su expresión es:

$$QUA = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = (e^2 q Q / 2) \left( 1 + \frac{h^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

La contribución al  $V_{ZZ}$  (gradiente del campo eléctrico) total es debida principalmente a dos fuentes [11] (en principio, los electrones de la coraza, la cual posee una distribución esférica de carga, no contribuyen a  $V_{ZZ}$ ):

1. La asimetría de la distribución de carga electrónica en la capa de valencia del átomo Mössbauer, que se llama *contribución de los electrones de valencia*.
2. Cargas externas, es decir, las cargas en iones que rodean al átomo Mössbauer en una simetría baja, usualmente denominada *contribución de la red*.

Teniendo en cuenta las dos contribuciones al gradiente del campo eléctrico, arriba expuestas, se tiene:

$$q = (1 - g_\infty) q_{red} + (1 - R) q_{val} \quad (2.21)$$

donde  $\gamma_\infty$  y R son los factores de Sternheimer [06] conocidos como factores de antiapantallamiento y apantallamiento respectivamente. El primer término,  $q_{red}$ , es la

contribución debida a las cargas exteriores al átomo Mössbauer (en la que se considera la disposición geométrica de cargas, presencia de defectos, iones distantes, etc.). Y el segundo,  $q_{val}$ , depende de una distribución asimétrica de los electrones de valencia. Este último puede variar significativamente con la temperatura dado que para determinadas configuraciones electrónicas la población de los orbitales electrónicos depende fuertemente de la temperatura.

En el  $Fe^{3+}$ , con una configuración  $3d^5$  esféricamente simétrica, el término  $q_{val}$  es nulo y la contribución al EFG proviene del término  $q_{red}$ . En el  $Fe^{2+}$ , con una configuración  $3d^6$ , existe una contribución importante de  $q_{val}$ . En tanto, si la distribución de electrones de valencia como la de las cargas externas al núcleo tienen alta simetría (i.e cúbica), entonces  $q$ , o el gradiente de campo eléctrico, es nulo. En consecuencia, el desdoblamiento cuadrupolar (QUA) proporciona información acerca de *la deformación de la red cristalina*.

### 2.3.3 Desdoblamiento magnético. Interacción hiperfina magnética.

El desdoblamiento magnético es la manifestación de la interacción magnética entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético de origen intrínseco o extrínseco al átomo. Cuando el número cuántico de espín,  $I$ , es mayor que  $1/2$ , el núcleo puede tener un momento magnético  $\vec{m}$ . Entonces, la interacción de  $\vec{m}$  con el campo magnético hiperfino  $H_{hf}$  presente en el núcleo, viene descrita por el Hamiltoniano [10]:

$$H = -\vec{m}H_{hf} \cos \Theta$$

$$H = -g_N \mathbf{b}_N \vec{I} \cdot \vec{H}_{hf} = -g_N \mathbf{b}_N H_{hf} I_Z \quad (2.22)$$

donde  $I_Z$  es la componente z del espín nuclear  $I$  en la dirección de  $\vec{H}_{hf}$ ;  $\vec{H}_{hf}$  es la magnitud del campo magnético hiperfino cuya dirección define el eje z,  $\mathbf{b}_N$  es el magnetón de Bohr

nuclear ( $eh/4\pi m_p = 5.04929 \times 10^{27} \text{ A m}^2 \text{ o JT}^{-1}$ ) y  $g_N$  es el factor de Landé nuclear (factor g nuclear o factor giromagnético). Resolviendo la ecuación (2.22) se obtiene los niveles de energía del núcleo en el campo magnético, como:

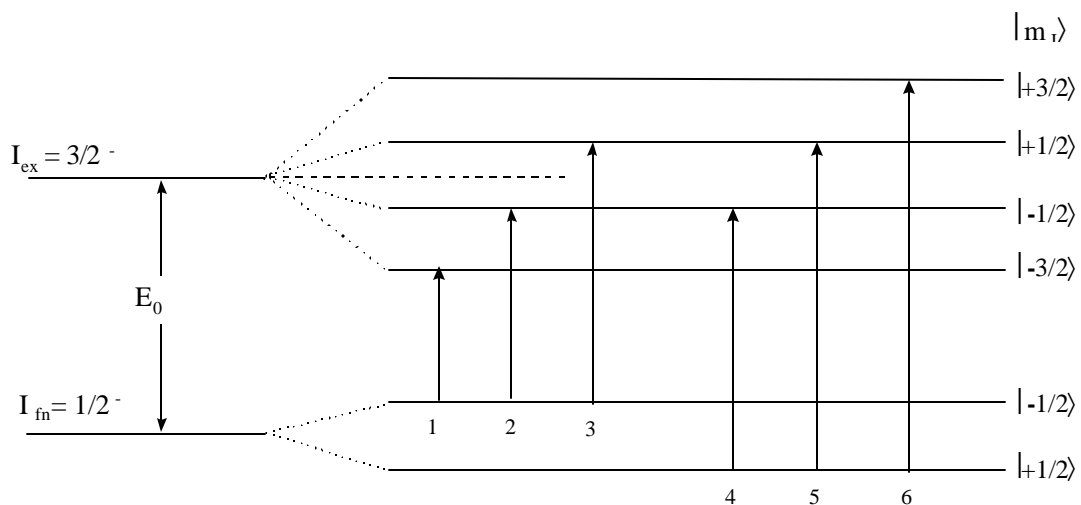
$$E(m_I) = -g_N \mathbf{b}_N H_{hf} m_I \quad (2.23)$$

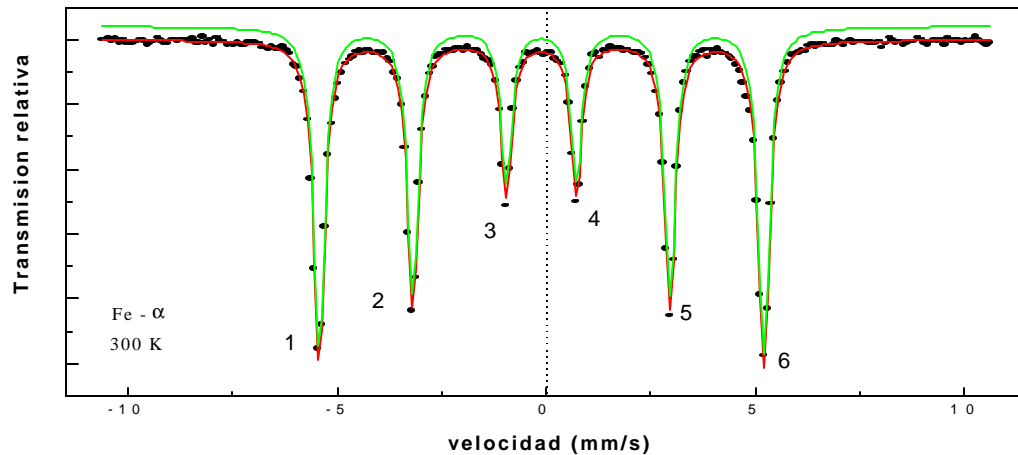
con  $m_I = I, I-1, \dots, -I$ , número cuántico magnético.

En la espectroscopia Mössbauer se observa transiciones nucleares entre un nivel fundamental con número cuántico de espín  $I_f$ , de momento magnético  $\mu_f$ , y un nivel excitado con espín  $I_e$  y momento magnético  $\mu_e$ . En la presencia de un campo magnético ambos niveles serán desdoblados de acuerdo a las ecuaciones (2.22) y (2.23). Por tanto, la interacción magnética remueve completamente la degeneración en el nivel nuclear con espín  $I$  en  $2I+1$  estados. Por ejemplo, en el caso del  $^{57}\text{Fe}$  para la emisión ó absorción de fotones  $\gamma$  de 14.41 keV, según la regla de selección  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ , son permitidas solo 6 transiciones dipolar magnéticas (Tabla 2.1) como se muestra en la figura 2.5. En esta figura se muestra las seis líneas de absorción de un sexteto enumeradas de izquierda a derecha en forma ascendente. Las intensidades relativas de las líneas son mostradas en la tabla 2.1, donde  $q$  es el ángulo formado por el campo hiperfino y la dirección de la radiación resonante emitida.

**TABLA 2.1** Características de las transiciones  $1/2 \rightarrow 3/2$  según el cambio del número cuántico magnético.

Transición $E_g(\text{mm/s})$	$Dm_l$	Probabilidad relativa Intensidad relativa	Patrón de radiación
$+1/2 \rightarrow -1/2$	-1	1	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$
$-1/2 \rightarrow +1/2$	+1	1	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$
$-1/2 \rightarrow -1/2$	0	2	$2 \sin^2 \theta$
$+1/2 \rightarrow +1/2$	0	2	$2 \sin^2 \theta$
$-3/2 \rightarrow -1/2$	+1	3	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$
$+3/2 \rightarrow +1/2$	-1	3	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta)$





(b)

**Figura 2.5** (a) Esquema de niveles de energía para la interacción magnética hiperfina. (b) Espectro Mössbauer de Fe- $\alpha$  a temperatura ambiente, mostrando el desdoblamiento magnético.

Una de las contribuciones más importantes de la espectroscopia Mössbauer se desprende de la información que proporciona sobre el campo magnético hiperfino en sólidos. Existen varias contribuciones al campo magnético hiperfino, siendo las más importantes tres:

**(i) La interacción de contacto de Fermi.**

La energía de interacción de contacto de Fermi,  $E_C$ , surge de la interacción directa de los núcleos atómicos con el campo magnético  $H_f$  generado por el espín intrínseco de los electrones, el cual viene dado por:

$$\vec{H}_f = -\frac{16\mu_0}{3} \mathbf{b} \langle \sum_i \{ |\uparrow \mathbf{y}_s(0)|^2 - |\downarrow \mathbf{y}_s(0)|^2 \} \rangle \vec{S} \quad (2.24)$$

$$E_C = -g\vec{I} \cdot \vec{H}_f$$

donde  $\beta$  es el magnetón de Bohr electrónico y  $|\uparrow y_s(0)|^2$  y  $|\downarrow y_s(0)|^2$  son las densidades de electrones en el núcleo con espín hacia arriba y hacia abajo respectivamente. Se puede decir que este campo resulta de la polarización de las capas internas  $ns$  llenas por las capas exteriores parcialmente llenas y polarizadas en espín, ya que ésto origina en el núcleo una densidad de electrones  $ns$  neto de espín hacia arriba o de espín hacia abajo.

La polarización de espín electrónico neto en el núcleo involucra a los electrones de diferentes regiones, pudiendo ser:

- Electrones de la coraza. En cuanto que muchos metales de transición 3d poseen átomos con capas magnéticas parcialmente llenas, originando una polarización de espín neto en el núcleo, vía interacción de intercambio entre los electrones “3d” y “ns”.
- Electrones de los iones vecinos (principalmente electrones localizados 3d) mezclados en las capas de valencia del átomo Mössbauer.
- Electrones de conducción, los cuales tienen comportamiento de electrones  $s$  cerca del núcleo.

### (ii) La contribución $H_L$

El término de la contribución  $H_L$  generado por el movimiento orbital de los electrones de valencia con momento angular orbital  $L$ .

$$\vec{H}_L = -2\mathbf{b} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle \vec{L} \rangle \quad (2.25)$$

donde  $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$  es el valor esperado del cubo de la inversa de la distancia radial.

**(iii) La contribución  $H_D$ .**

Debido a la interacción del momento magnético de los espines electrónicos del átomo en consideración con el núcleo atómico para orbitales con  $l \neq 0$ , donde la interacción está representada por:

$$H_D = -2\mathbf{b} \left\langle \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right\rangle \quad (2.26)$$

Donde  $\vec{S}$  es el vector del espín electrónico y  $\vec{r}$  es el vector de localización del electrón.

Estas contribuciones van a depender de detalles estructurales de los sistemas del sólido en si, donde variará para sistemas metálicos, iónicos u otros sistemas. Por ejemplo, en sistemas metálicos que contienen Fe, la contribución  $H_f$  se hace más importante.

**2.3.4 La Interacción Combinada.**

Tanto la interacción eléctrica como la interacción magnética expresan una interacción direccional del núcleo con su entorno. Cuando ambas interacciones están presentes juntas, el comportamiento resultante puede ser mucho más complejo que las contribuciones individuales. Entonces, el Hamiltoniano dado por la suma de las ecuaciones (2.14) y (2.22) no tiene una solución general analítica.

Una de las soluciones aproximadas útiles para la transición  $1/2 \rightarrow 3/2$  en  $^{57}\text{Fe}$  es en el caso en que la interacción cuadrupolar es mucho más débil que el término magnético, y puede ser tratada como una perturbación de la interacción magnética. Los desplazamientos de los estados de energía resultantes son:

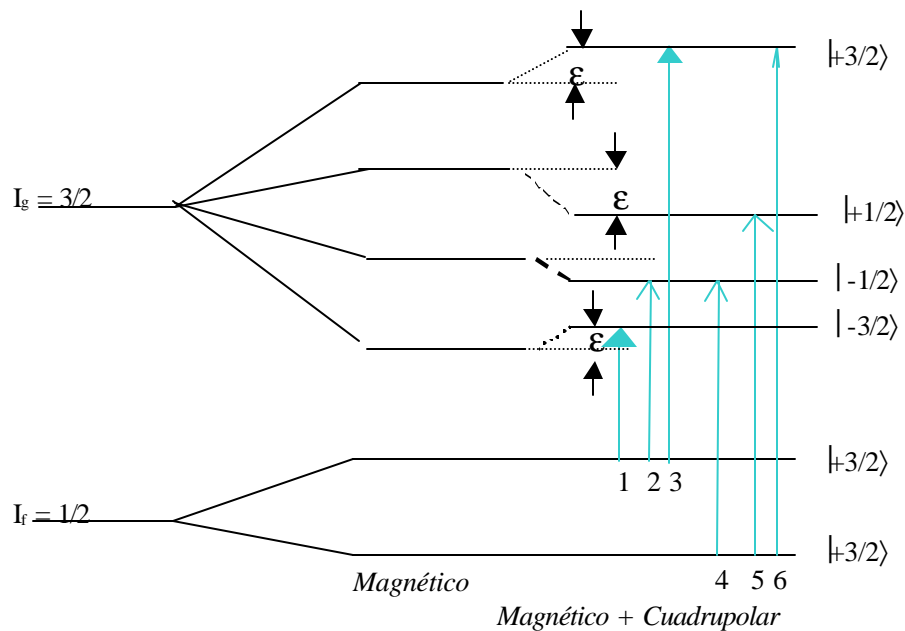
$$E_{QM} = -g\mathbf{m}_N H_{hf} m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad \text{para } \zeta = 0. \quad (2.27)$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre la dirección del campo magnético hiperfino ó eje magnético y el eje mayor del tensor del gradiente del campo eléctrico [10]. En consecuencia,, todas las líneas de la interacción magnética son desplazadas una cantidad  $|\epsilon|$ , denominada corrimiento cuadrupolar eléctrico, dada por:

$$|\epsilon| = \frac{e^2 q Q}{4} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (2.29)$$

Pero los valores del ángulo  $\theta$  y de  $e^2 q Q$  no pueden ser determinados separadamente de las posiciones de línea.

La figura 2.6 muestra los niveles de energía para la interacción combinada con el efecto de pequeña perturbación cuadrupolar sobre el desdoblamiento magnético hiperfino ( $1/2 \rightarrow 3/2$ ).



**Figura 2.6** Ilustración del efecto de una pequeña perturbación cuadrupolar sobre el desdoblamiento magnético hiperfino ( $1/2 \rightarrow 3/2$ ).