

Efecto Mössbauer

¿Qué es el efecto Mössbauer?

Fenómeno de emisión, y absorción de rayos γ sin pérdida de energía por el retroceso del núcleo y sin ensanchamiento térmico (*absorción resonante de rayos gamma*).

- Descubierta por *Rudolph Mössbauer* en 1957, Premio Nobel 1961.
- Producción de radiación electromagnética monocromática con un espectro (angosto) de energía definida.
- Permite resolver diferencias de energías ínfimas.
- Información sobre la interacción entre el núcleo y los electrones extra-nucleares.
- Ha sido detectado en 88 transiciones de rayos γ en 72 isótopos de 42 elementos diferentes.
- Sólo resultan de utilidad práctica una docena: Fe, Sn, Sb, Te, I, Eu, Xe, Au y Np. También, Ni, Ru, W, Ir.



Efecto Mössbauer

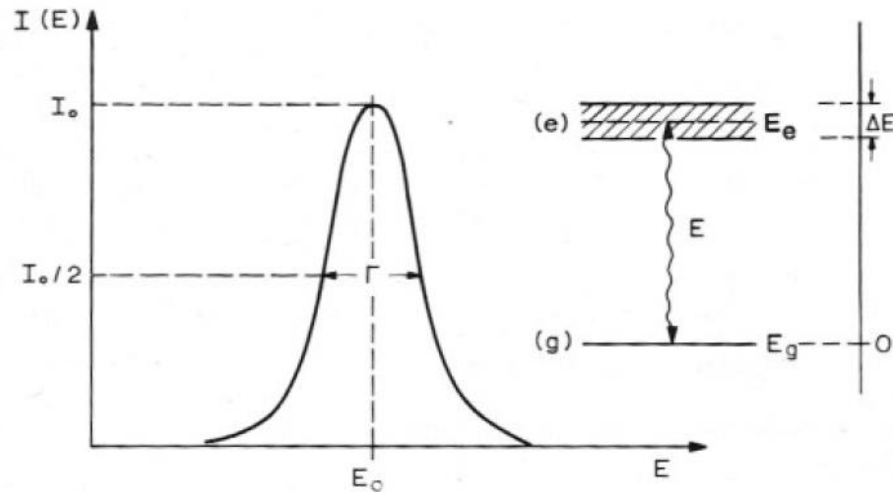
Para la emisión de rayos γ libre de retroceso, intervienen varios factores:

- Consideraciones energéticas del retroceso del átomo libre y ensanchamiento térmico.
- Ancho de línea natural, Heisenberg.
- Transferencia de energía y momento lineal a la red.
- Factor libre de retroceso y factor Debye-Waller
- Sección transversal para absorción resonante.



Ancho natural de línea Heisenberg

- Un rasgo importante en la distribución de energías de rayos γ es la vida media del estado excitado.



- Principio de incerteza:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar$$

- El intervalo disponible para medir ΔE es del orden de la vida media.

- El nivel fundamental tiene una vida media infinita, y por tanto, cero incerteza en su energía.

$$\Gamma \tau = \hbar \quad (\tau = t_{1/2} \times \ln 2)$$

- Para el ^{57}Fe , $t_{1/2}$ es 97.7 ns y Γ resulta 4.67×10^{-9} eV

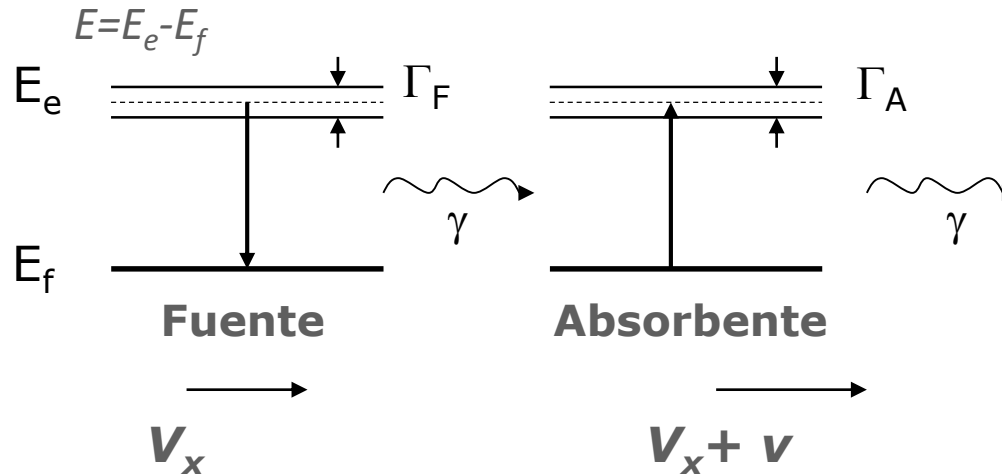
- La línea espectral tiene forma lorentziana o de Breit-Wigner:

$$I(E) \sim \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$



Consideraciones energéticas

Consideremos un átomo aislado, definimos la diferencia de energía entre el estado fundamental del núcleo y su estado excitado:



Por conservación de la energía:

$$E + 1/2 M V_x^2 = E_\gamma + 1/2 M (V_x + v)^2$$

La diferencia entre la energía de la transición nuclear y el fotón γ :

$$\begin{aligned} \delta E &= E - E_\gamma = 1/2 M v^2 + M v V_x \\ \delta E &= E_R + E_D \end{aligned}$$

Es decir, que la diferencia de energía depende en primer lugar de la energía de retroceso y de un término de efecto Doppler.



Consideraciones energéticas

La energía cinética media por grado de libertad translacional de un átomo libre en un gas

Luego,

$$\langle E_k \rangle = 1/2 M \langle V_x^2 \rangle \approx 1/2 kT$$

$$\langle V_x^2 \rangle^{1/2} = (2\langle E_k \rangle / M)^{1/2}$$

El ensanchamiento medio, resulta:

$$\langle E_D \rangle = Mv \langle (V_x^2)^{1/2} \rangle = (2\langle E_k \rangle Mv^2)^{1/2} = 2(\langle E_k \rangle E_R)^{1/2}$$

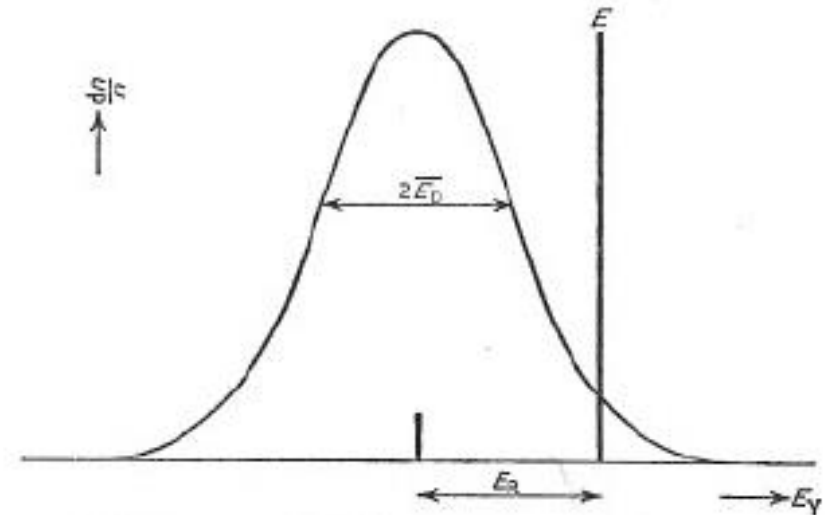
Para E y E_γ del orden de 10^4 eV, E_R y $\langle E_D \rangle$ resultan del orden de 10^{-2} eV. Para la transición de 14.4 keV del ^{57}Fe a 300K resultan $E_R = 1.95 \times 10^{-3}$ eV, $\langle E_D \rangle \sim 1 \times 10^{-2}$ eV.

Podemos expresar estas energías en términos de la energía del fotón gamma:

$$E_R = 1/2 Mv^2 = (Mv)^2 / 2M = p^2 / 2M$$

$$E_R = E_\gamma^2 / 2Mc^2$$

Distribución gaussiana de energía



Consideraciones energéticas

Similarmente,

$$\langle E_D \rangle = 2 (\langle E_K \rangle E_R)^{1/2} = E_\gamma [2 \langle E_K \rangle / (Mc^2)]^{1/2}$$

Cuál es la relevancia de E_R y $\langle E_D \rangle$ en el proceso de emisión y absorción?

➤ Compensación para la pérdida de $2E_R$ por efecto Doppler con una velocidad de:

$$2v = 2p/M = 2p_\gamma/M = 2E_\gamma/Mc$$

➤ Moon (1950), mediante ultracentrífuga

Varios intentos para compensar esta energía de retroceso:

- aumentar el solapamiento Doppler de las líneas de absorción y emisión.
- mejorar el solapamiento resonante.
- en el Efecto Mössbauer la energía de retroceso es *eliminada*.

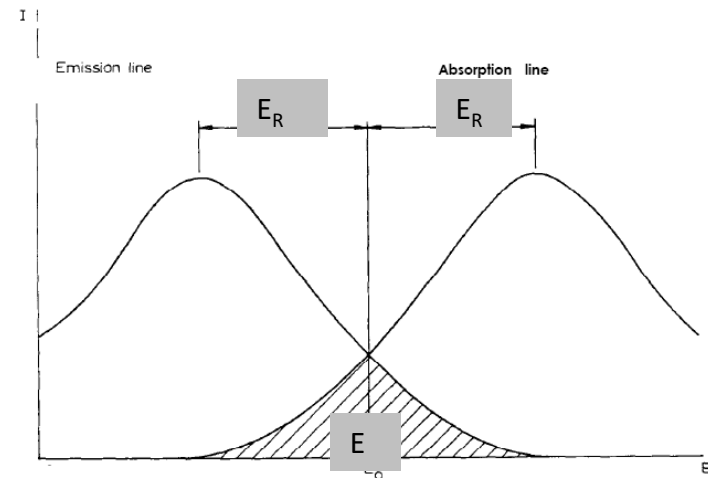



Fig. 2. Position and shape of the emission and absorption lines of a free nucleus (shown in the case of the 129-keV transition in ^{191}Ir for $T = 300^\circ\text{K}$).

Forma y posición de las líneas de emisión y absorción de un núcleo libre de la transición de 29 keV para ^{191}Ir a 300K.



Transferencia de energía y momento a la red

- Las energías de red y ligadura química en sólidos son del orden de 1-10 eV mucho mayores que las energías de retroceso del átomo libre.
- Se debería considerar la masa del cristal, unos 10^{15} átomos
 E_R despreciable,



¡Problema super-simplificado!

- Núcleos no ligados rígidamente, vibraciones de red.
- Los niveles de energía vibracionales están cuantizados.
- Si $E_R < \hbar\omega$, cero o $\hbar\omega$ unidades pueden ser transferidas a la red.
- Sea f la fracción de fotones gamma emitidos sin transferencia de energía a la red (transiciones de cero fonones):

$$E_R = (1-f) \hbar\omega; \quad f = 1 - E_R / \hbar\omega$$

(Lipkin)



Transferencia de energía y momento a la red

Potencialidad de la técnica!

- Poder de resolución en energías gamma de 10^{-10} - 10^{-14} .
- Otras espectroscopias:
 - UV, visible: 10^{-1}
 - infrarojo (gas): 10^{-3}
 - espectros atómicos: 10^{-8}
- En presencia de efectos de retroceso de átomo libre o ensanchamientos térmicos: 10^{-6} - 10^{-9}

Energías típicas	eV (23.06kcal/mol) (96.48 kJ/mol)
Rayos gamma (E_γ)	10^4 - 10^5
Ligadura química y energía de red	1-10
Retroceso átomo libre (E_R)	10^{-4} - 10^{-1}
Vibración de fonones en red	10^{-3} - 10^{-1}
Ancho natural (Γ_s)	10^{-9} - 10^{-6}



Fracción libre de retroceso y Factor de Debye-Waller

La fracción libre f de retroceso o probabilidad de eventos con cero fonones depende:

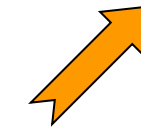
- Energía de retroceso del átomo libre, $\sim E_\gamma^2$
- Propiedades de la red del sólido
- Temperatura ambiente

La probabilidad W de emisión γ con cero fonones puede calcularse mediante teoría de dispersión:

$$W = \text{const} |\langle f | \mathcal{H} | i \rangle|^2$$

- Modelo de modos vibracionales de la red

Einstein: $k\theta_E = \hbar\omega_E$



Debye: $k\theta_D = \hbar\omega_D$



- Resulta, el factor de Debye–Waller o Lamb-Mössbauer:

$$f = \exp(-2W)$$



Sección transversal para absorción resonante

- Si f_s es la probabilidad de emisión libre de retroceso, cuya radiación tiene un ancho de línea Heisenberg Γ_s , la distribución de energías entorno a E_γ viene dada por la fórmula de Breit-Wigner.
- Esto lleva a una distribución lorentziana de energías:

$$N(E)dE = \frac{f_s \Gamma_s}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma_s / 2)^2}$$

- La sección transversal de absorción resonante puede calcularse en forma similar:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma_a / 2)^2}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma_a / 2)^2}$$

Siendo σ_0 la sección transversal efectiva que depende de los números de spin nuclear de los niveles fundamental y excitado y del coeficiente de conversión interna α .

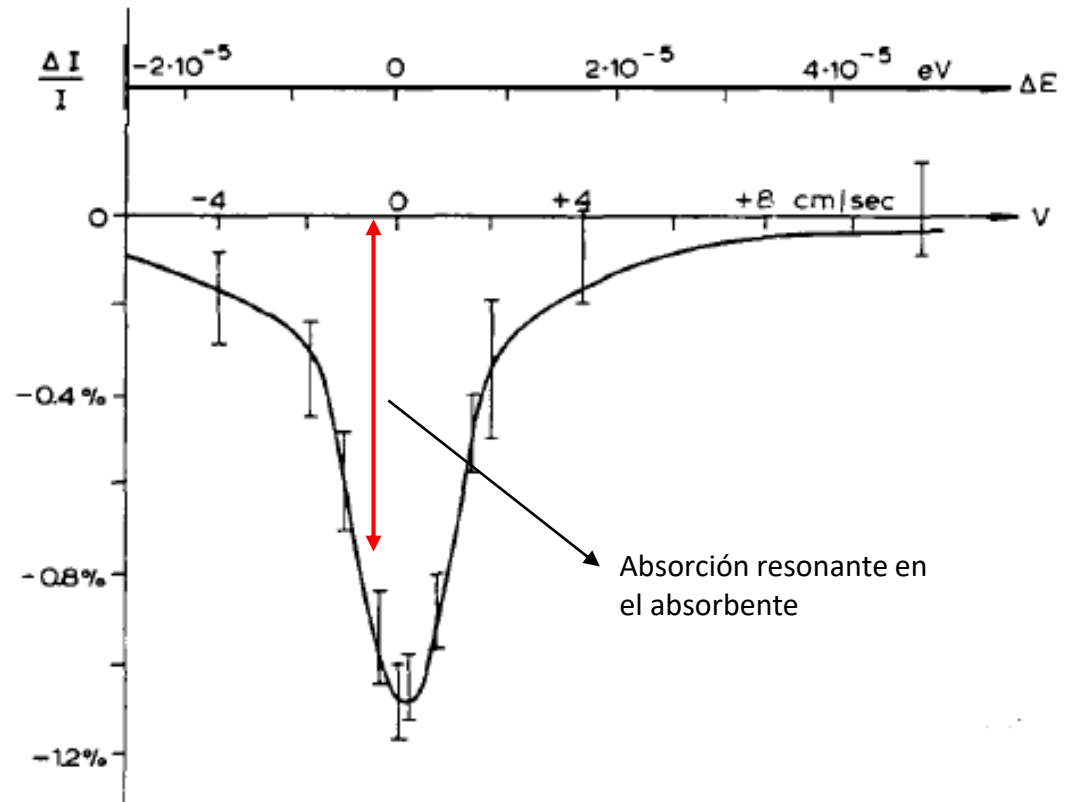


El espectro Mössbauer

Por movimiento relativo entre la fuente y el absorbente con velocidad v , se produce un efecto Doppler externo:

$$e = (v/c) E_\gamma$$

Si valores de E_γ coinciden con una cierta velocidad v , la resonancia será máxima y habrá un mínimo en la transmisión.



Espectro Mössbauer de transmisión obtenido por barrido Doppler.

Consiste en un histograma que representa cuentas en función de la velocidad de la fuente.



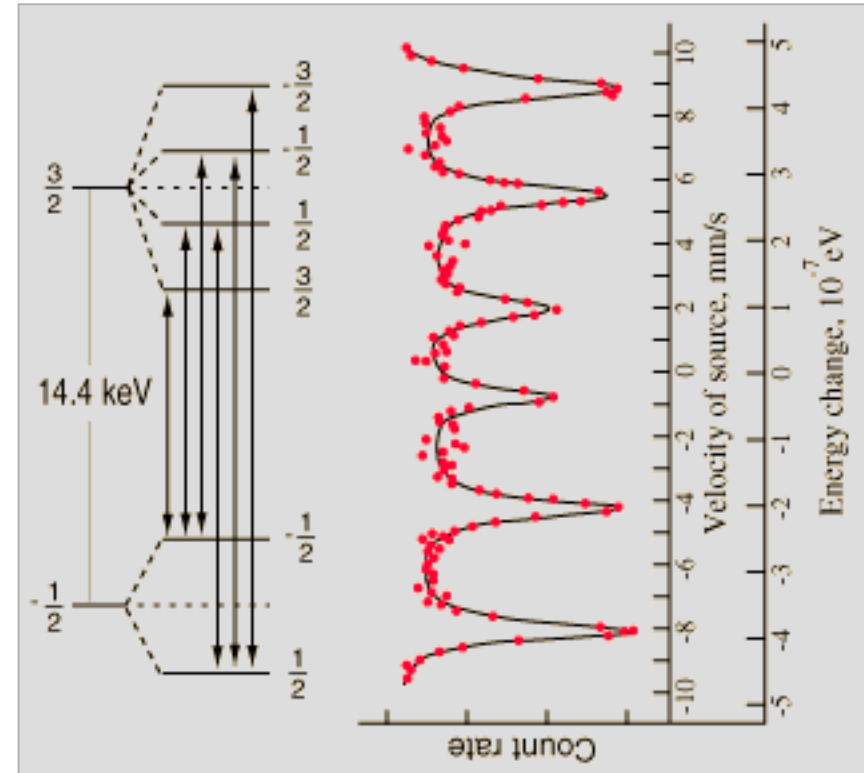
Efecto Zeeman Nuclear en ^{57}Fe .

La alta resolución del **Efecto Mossbauer** en ^{57}Fe hace posible la medida del efecto Zeeman nuclear en este nucleido.

Los niveles de energía del núcleo de Fe, dentro de una muestra ordinaria de hierro, son desdoblados por el efecto Zeeman nuclear.

El espectro muestra las transiciones para hierro-57 en una red de óxido de hierro (Fe_2O_3).

Los desdoblamientos son unos 11 órdenes de magnitud menores que la energía de la transición nuclear!



O. C. Kistner and A. W. Sunyar,
Physical Review Letters, 4 (1960)
412.

Interacciones Hiperfinas: El corrimiento Isomérico

- Interacción entre la carga nuclear distribuida en un volumen finito y los electrones s que tienen probabilidad no nula de permanecer en la región nuclear.
- Corrimiento (*corrimiento isomérico*) de los niveles de energías sin levantar su degeneración.
- Depende de la densidad de electrones s en el núcleo ($|\Psi_0(0)|^2$) y de la diferencia entre el radio nuclear del estado excitado y el fundamental:

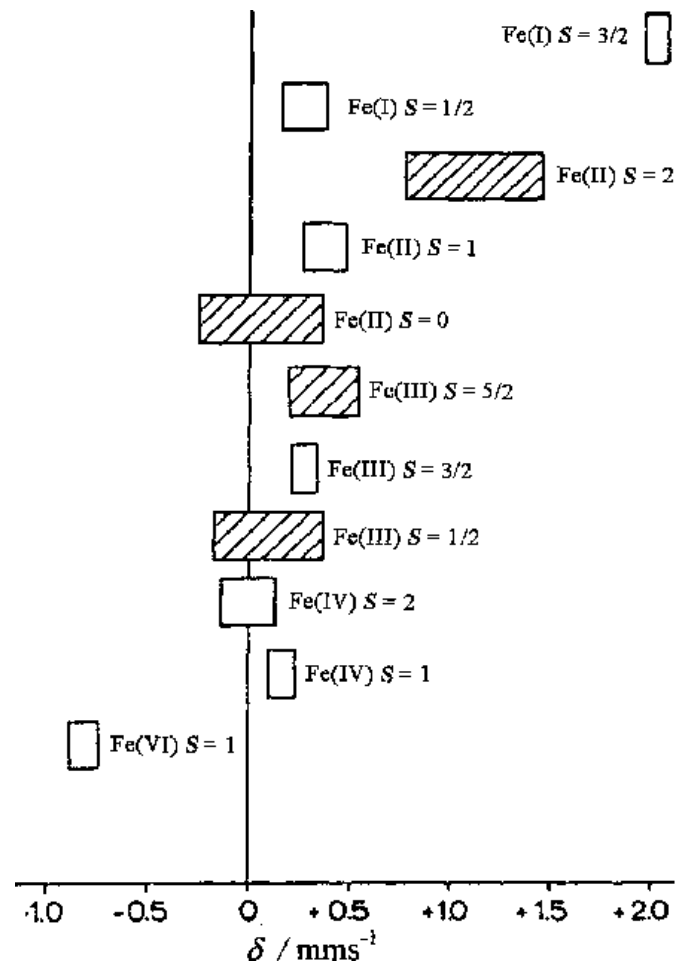
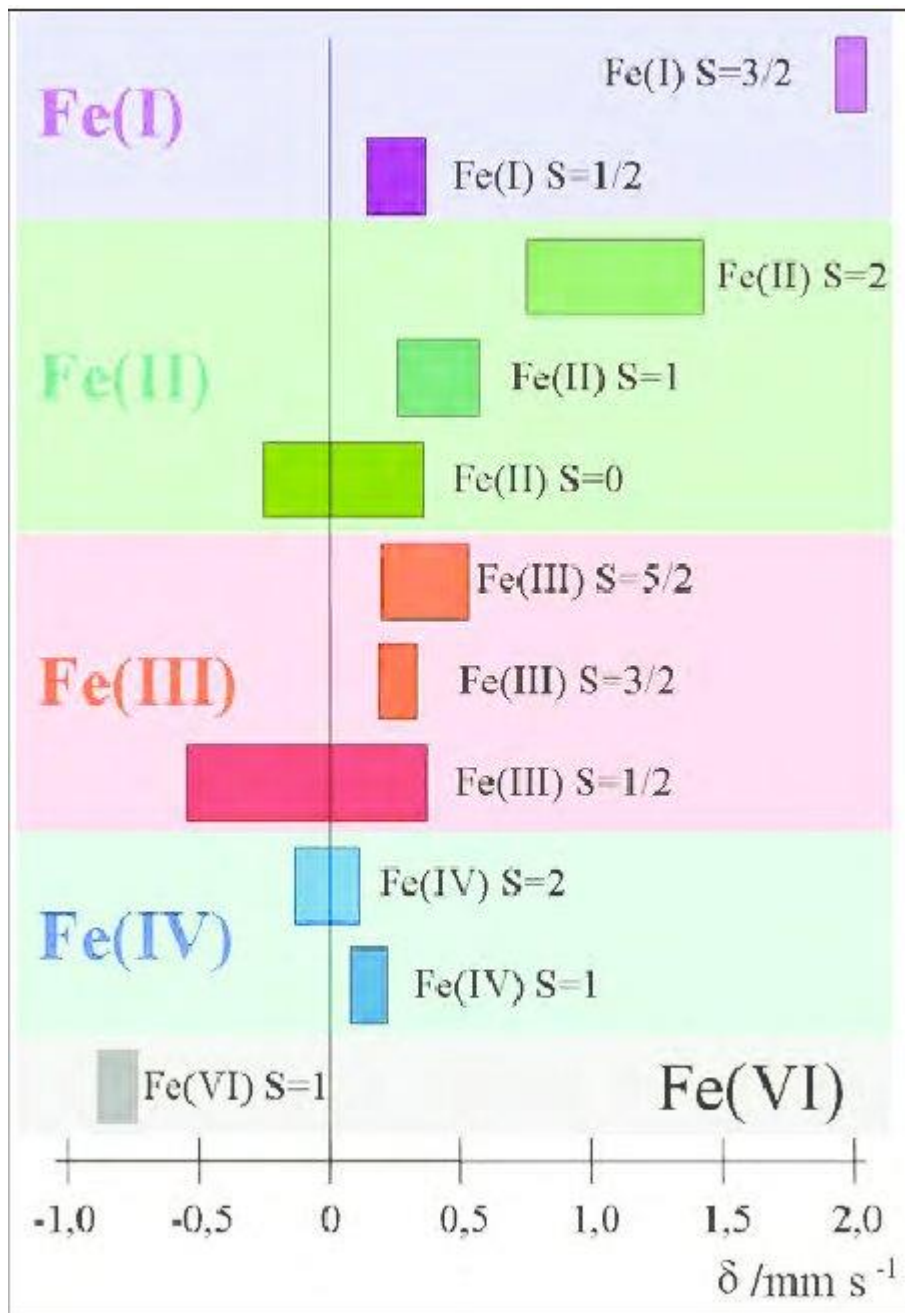
$$\delta E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi_0(0)|^2 \left[\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right]$$

- Existe tanto en la fuente como en el absorbente, de modo que el corrimiento, δ , observado como un corrimiento del centro respecto al cero de velocidad es relativo a la fuente:

$$\delta E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \left(|\Psi_0(0)|_A^2 - |\Psi_0(0)|_F^2 \right) \left[\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right]$$

- Para ^{57}Fe $r_e < r_f$, por lo que un δ mayor indica una menor densidad de electrones s .

- Está relacionado con el estado de oxidación.



El desdoblamiento cuadrupolar eléctrico

➤ Interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear con número cuántico de *spin* $I > 1/2$ y el gradiente de campo eléctrico (GCE) creado por distribuciones no esféricas de carga en la posición del núcleo.

$$eQ = \int \rho_n(r) (3 \cos^2 \theta - 1) r^2 d^3r$$

donde θ es el ángulo entre el eje de cuantificación y el vector \mathbf{r} y ρ_n la densidad de carga nuclear.

➤ El GCE es un tensor simétrico de segundo orden de traza nula (verifica la ecuación de Laplace) definido como:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{q(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij})}{r^5}$$

donde V es el potencial electrostático.

El desdoblamiento cuadrupolar eléctrico

- Sólo dos componentes resultan independientes.
- Si $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ se puede especificar el GCE mediante la componente principal $V_{zz}=eq$ y el parámetro de asimetría η definido por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{siendo } \mathbf{0 \leq \eta \leq 1}$$

- Corrimiento en energías de los **(2I+1)** niveles degenerados de un estado nuclear con $I > 1/2$ sin correr el centroide del nivel.

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$$

- Dos líneas de resonancia (doblete), en general de igual intensidad y cuya separación es una medida de la diferencia de energías entre los subniveles desdoblados llamada desdoblamiento cuadrupolar Δ :

$$\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$$

La interacción dipolar magnética

➤ Interacción del núcleo con momento dipolar magnético μ con un campo magnético que no fluctúa durante el tiempo de vida media del nivel excitado.

➤ Esta interacción, **efecto Zeeman**, desdobra a un estado nuclear con $I > 0$ en $(2I+1)$ sub-niveles equiespaciados, no degenerados:

$$E_m = \frac{-\mu H m_I}{I} = g_N \beta_N H m_I$$

con g_N el factor de Landé y β_N es el magnetón nuclear.

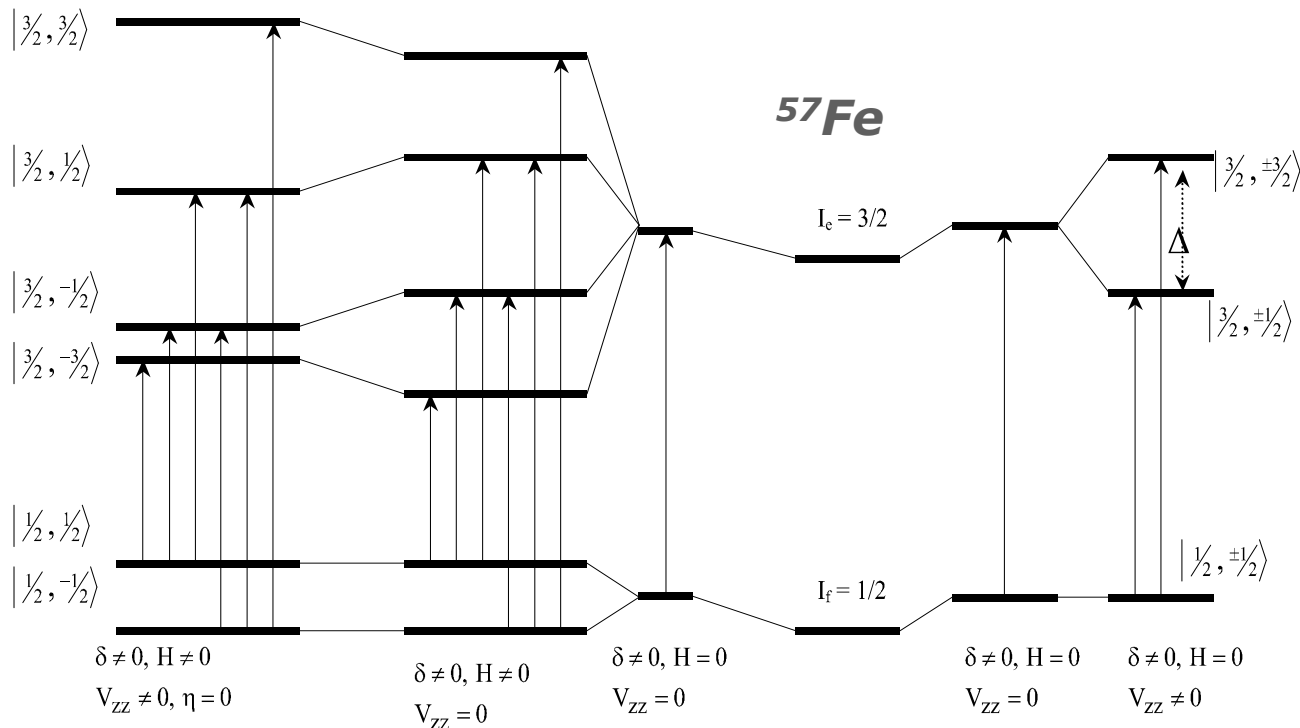
➤ Reglas de selección ($\Delta I = 1$ y $\Delta m = \pm 1$) para las transiciones dipolares magnéticas entre los subniveles: solo ocurren seis.

➤ Se observa un sextete cuyo centroide puede estar desplazado del cero de velocidades por el corrimiento isomérico. La distancia entre las líneas de resonancia es proporcional al campo de inducción magnética, llamado campo magnético hiperfino, B_{hf} , en el sitio del núcleo.

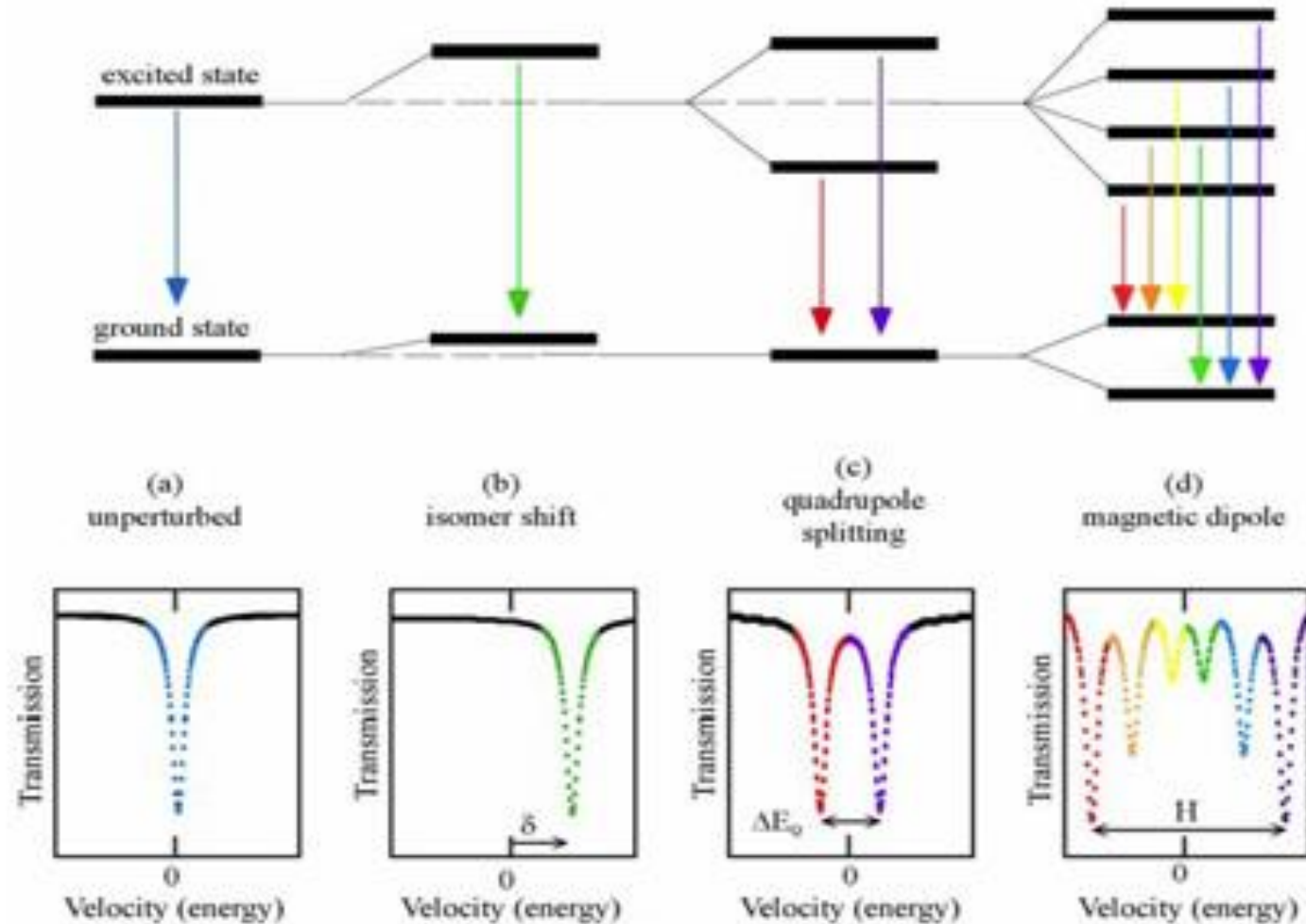
La interacción dipolar magnética

- En presencia simultánea de IDM y una CE la interpretación es compleja.
- Si el GCE es axialmente simétrico, su eje principal forma un ángulo θ con el campo magnético y la ICE puede ser considerada como una perturbación a primer orden sobre el hamiltoniano magnético:

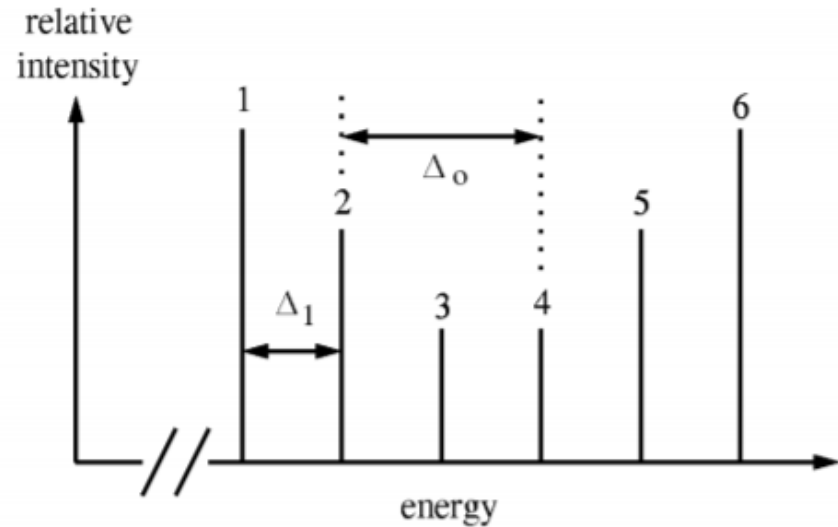
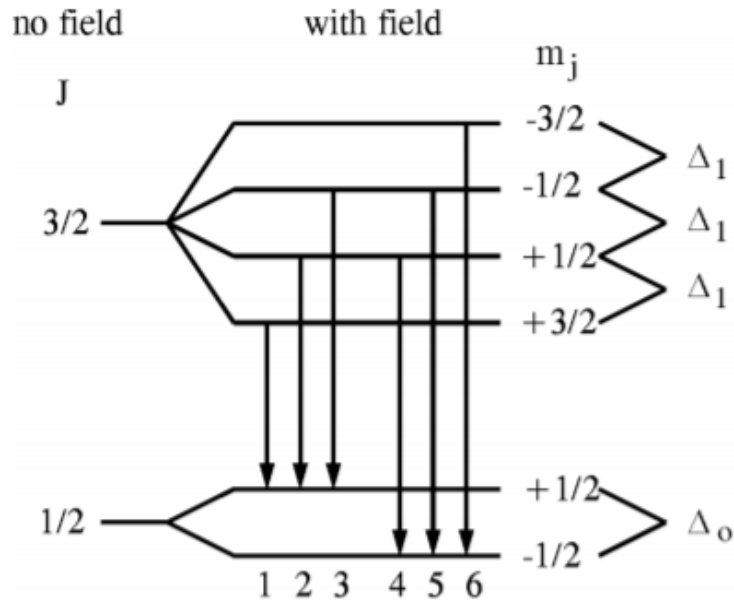
$$E = -g_N \mu H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{eQV_{ZZ}}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) = -g_N \mu H m_I (-1)^{|m_I|+1/2} \varepsilon$$



Técnicas experimentales



Técnicas experimentales



allowed transitions between Zeeman split $J=3/2$ and $J=1/2$ levels

$$L1 = ISO + Do/2 - c1*H$$

$$L2 = ISO - Do/2 - c2*H$$

$$L3 = ISO - Do/2 - c3*H$$

$$L4 = ISO - Do/2 + c3*H$$

$$L5 = ISO - Do/2 + c2*H$$

$$L6 = ISO + Do/2 + c1*H$$

$$\text{con } c=[1; 0,579; 0,1581];$$

$$\Delta E_1 = \frac{3}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_0 + \epsilon - \delta$$

$$\Delta E_2 = \frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_0 + \epsilon + \delta$$

$$\Delta E_3 = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_0 + \epsilon + \delta$$

$$\Delta E_4 = \frac{1}{2}\Delta_1 + \frac{1}{2}\Delta_0 + \epsilon + \delta$$

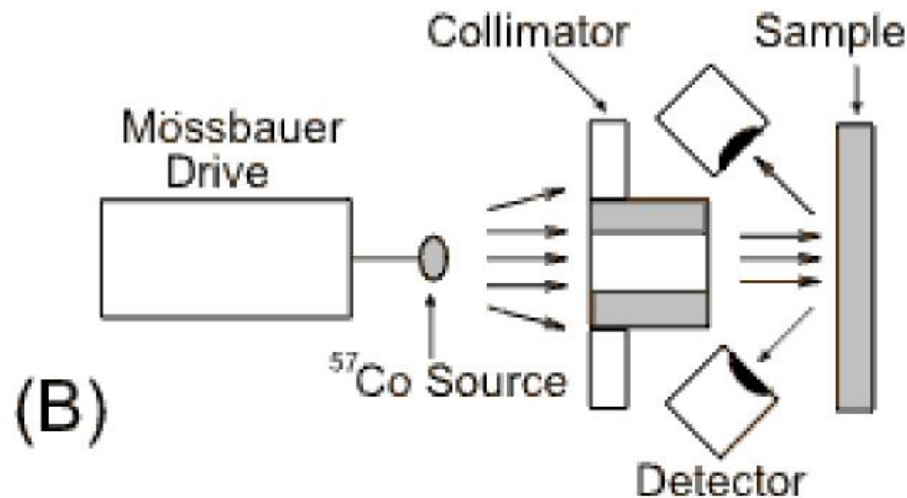
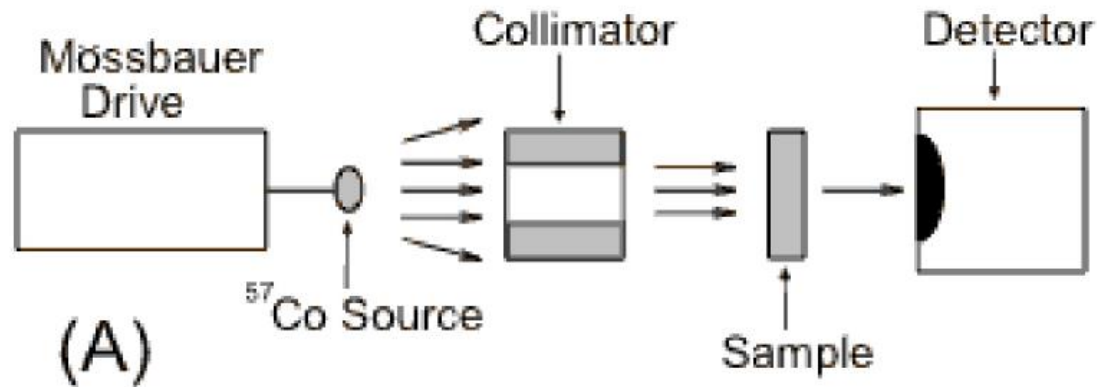
$$\Delta E_5 = -\frac{1}{2}\Delta_1 + \frac{1}{2}\Delta_0 + \epsilon + \delta$$

$$\Delta E_6 = -\frac{3}{2}\Delta_1 + \frac{1}{2}\Delta_0 + \epsilon - \delta$$

Técnicas experimentales

Espectrómetro Mössbauer:

- Diferentes geometrías: transmisión (A) y retrodispersión (B).

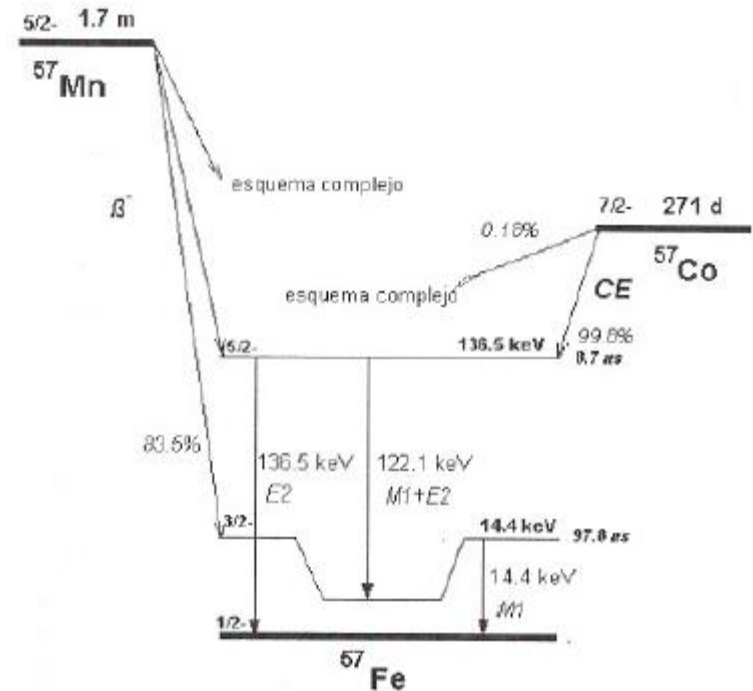


Técnicas experimentales

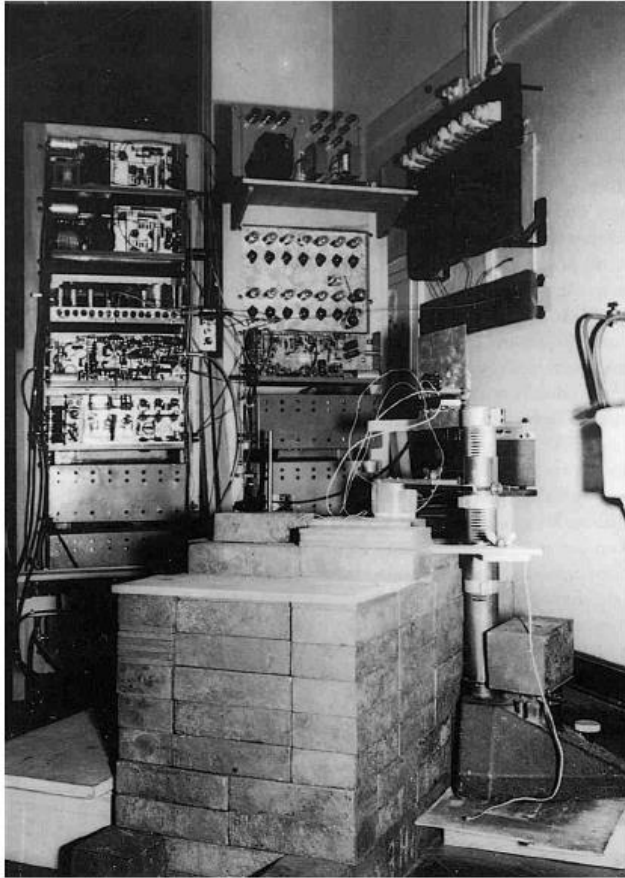
Espectrómetro Mössbauer:

- Velocidad constante o aceleración constante.
- El ancho de línea (FWHM, resolución instrumental):
0.23 mm/s, ^{57}Fe
0.70 mm/s, ^{119}Sn
- Fuente de $^{57}\text{CoRh}$ ($f \sim 0,85$).

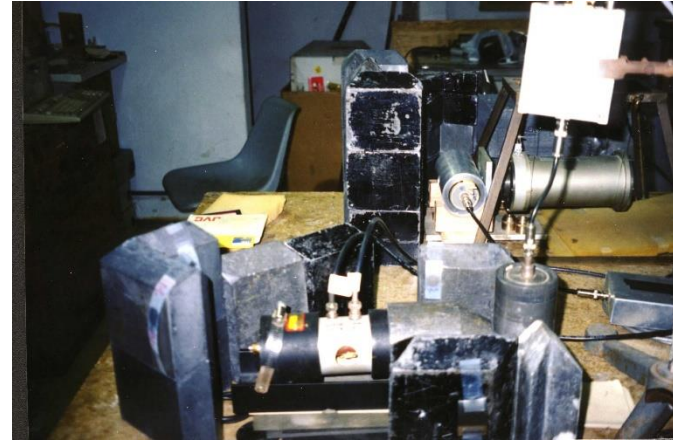
- La instalación requiere algunos cuidados: mesa antivibratoria.
- Absorbentes de diversas características, conteniendo el isotópo de interés y espesor óptimo.



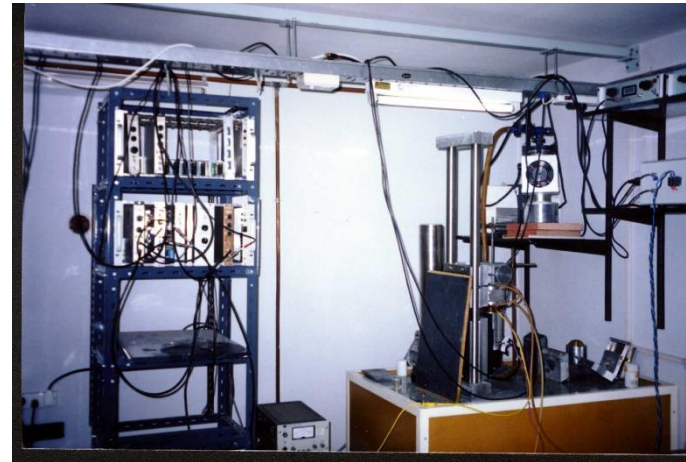
Técnicas experimentales



Dispositivo experimental utilizado por R. Mössbauer (1957)

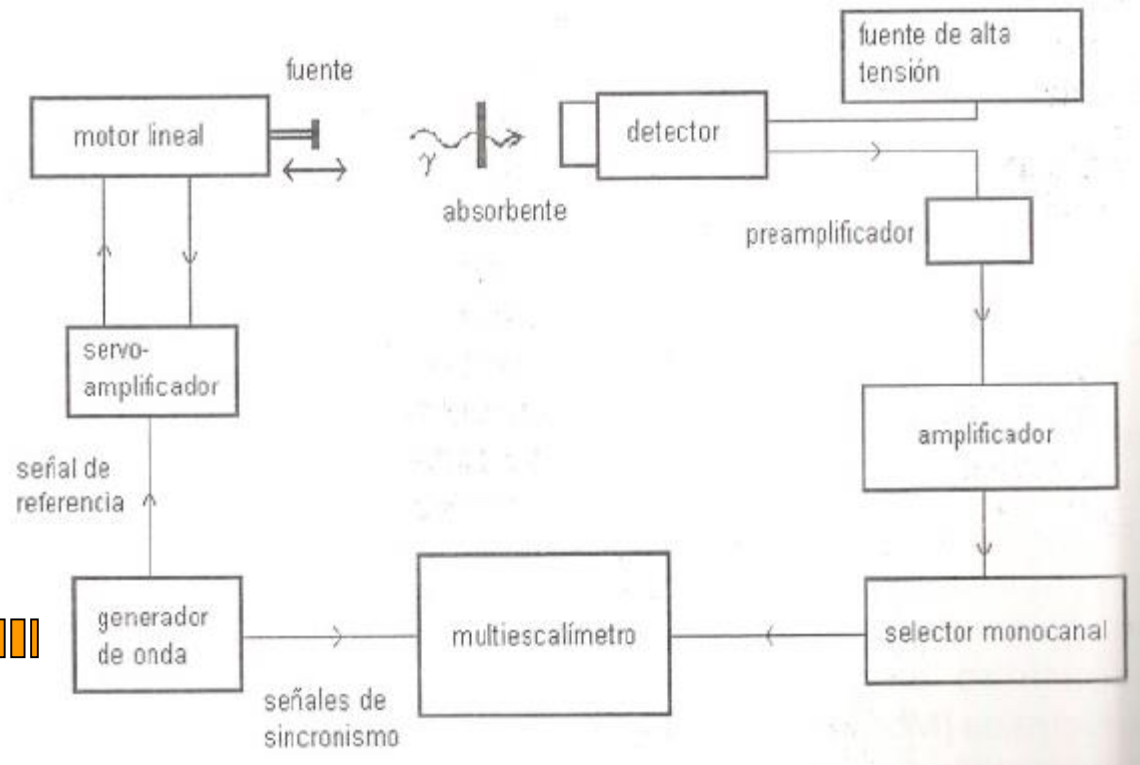
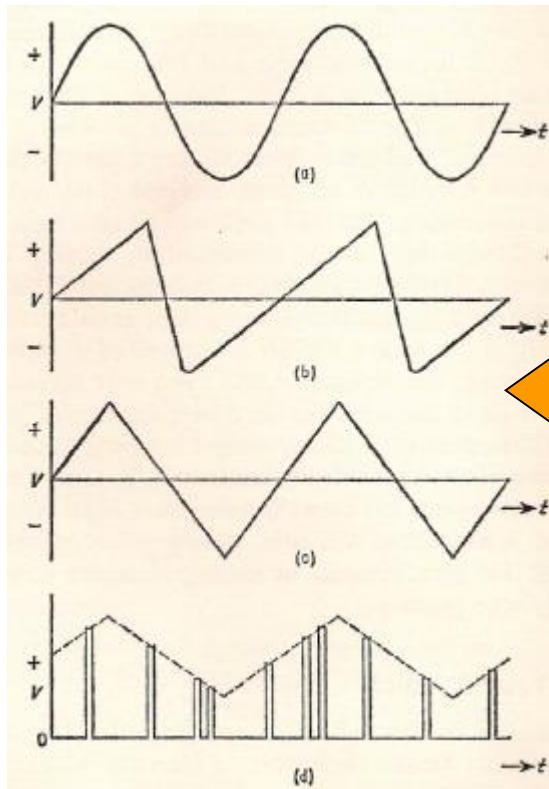


Espectrómetro convencional del LENIH



Espectrómetro a velocidad constante del LENIH.

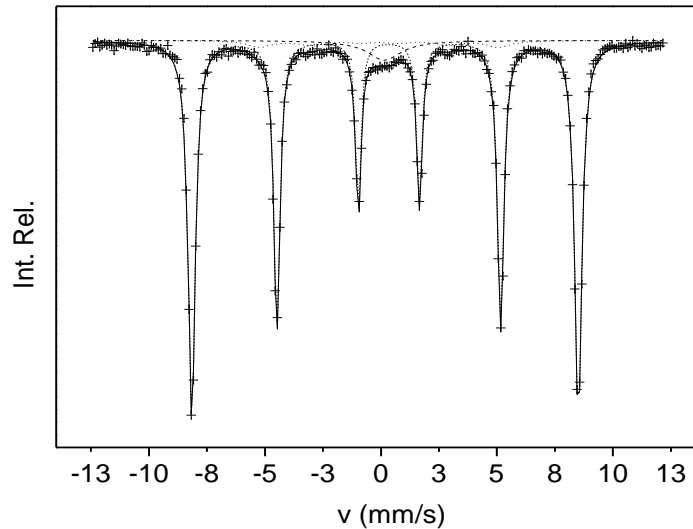
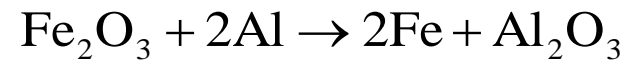
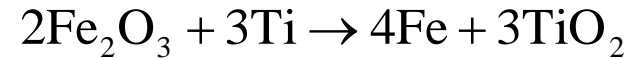
Técnicas experimentales



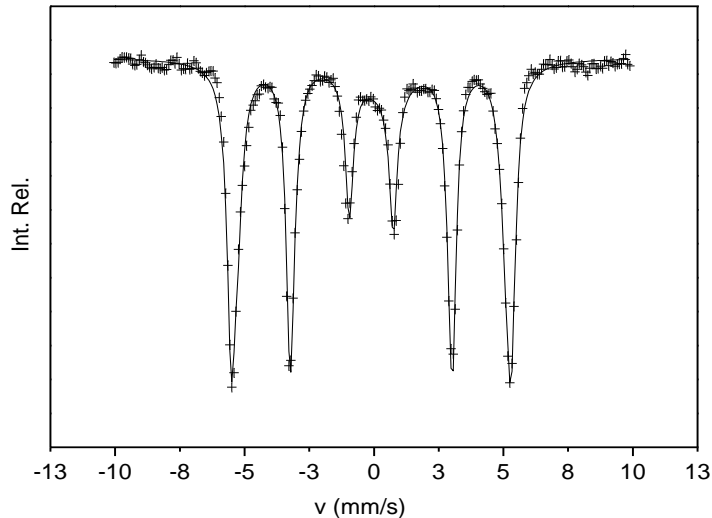
Esquema en bloque de un espectrómetro Mössbauer en geometría de transmisión.

Aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer

Reacciones autosostenidas activadas mecánicamente.

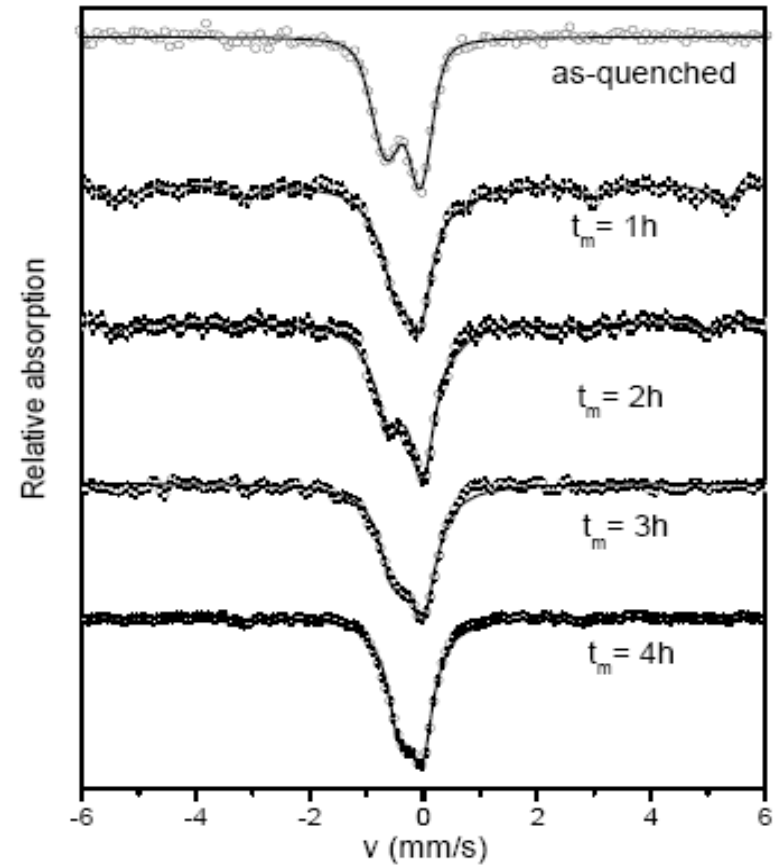
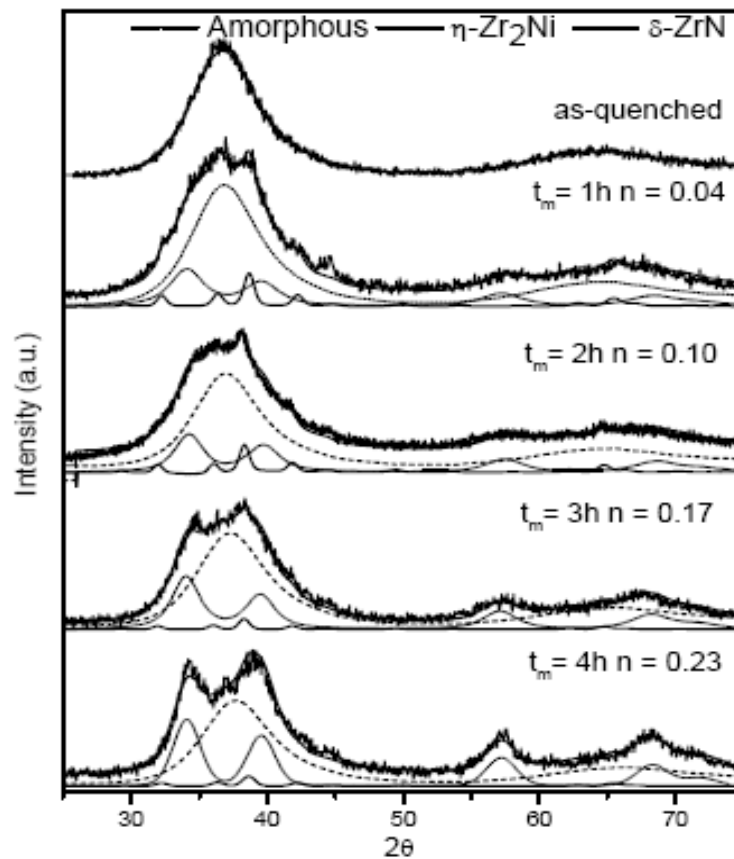


Espectro Mössbauer de una muestra activada mecánicamente, previo a la reacción.



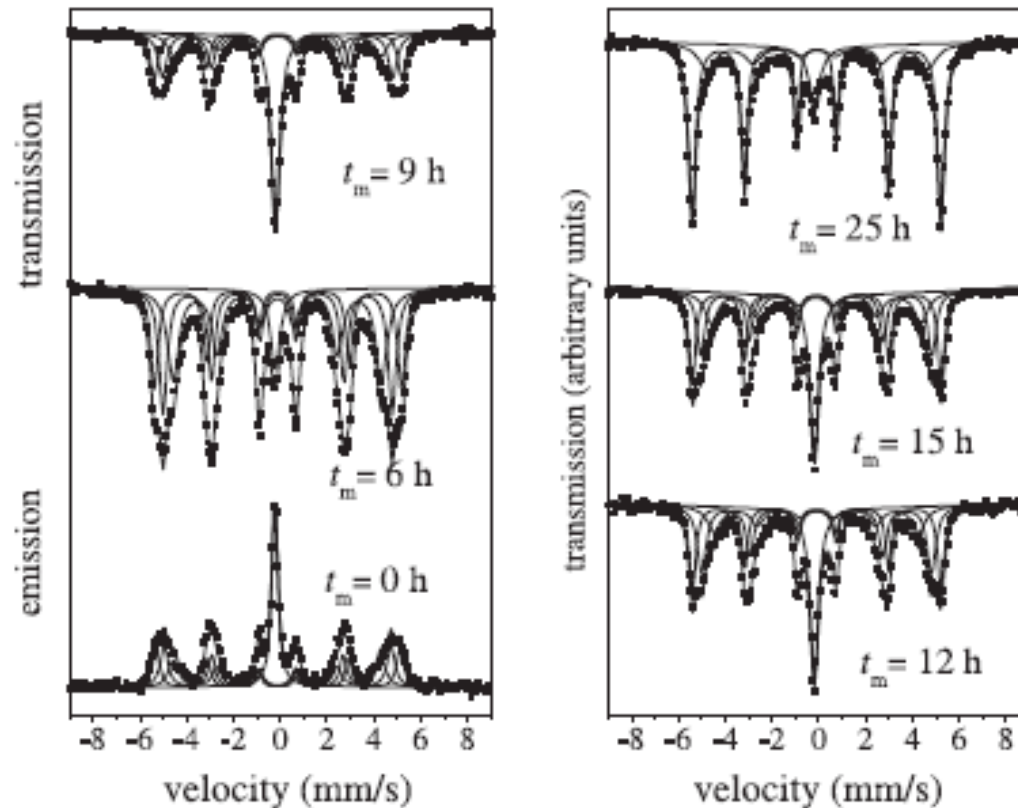
Espectro Mössbauer de una muestra que presentó ignición.

Aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer



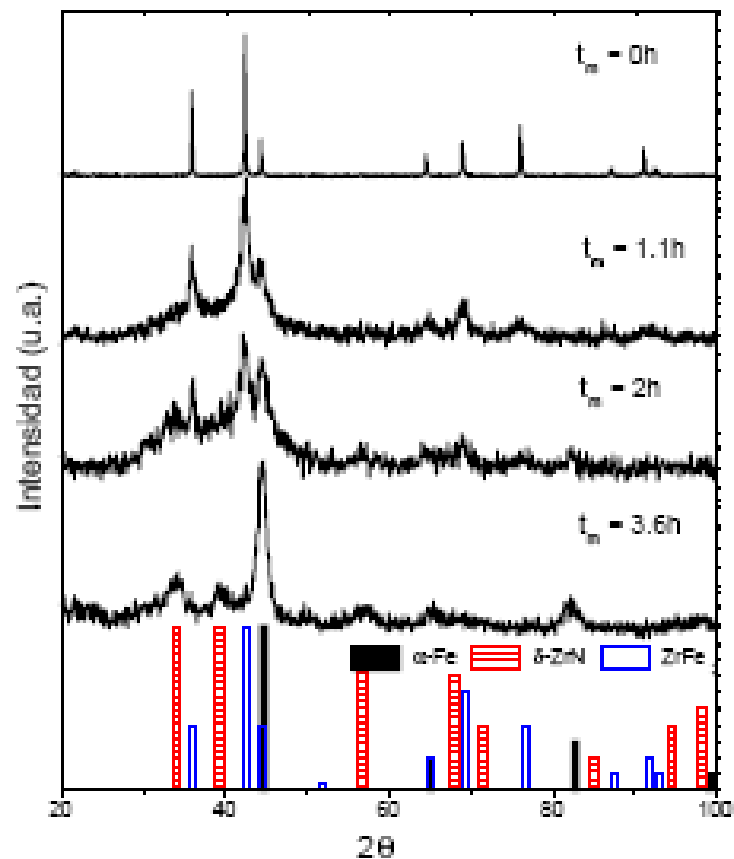
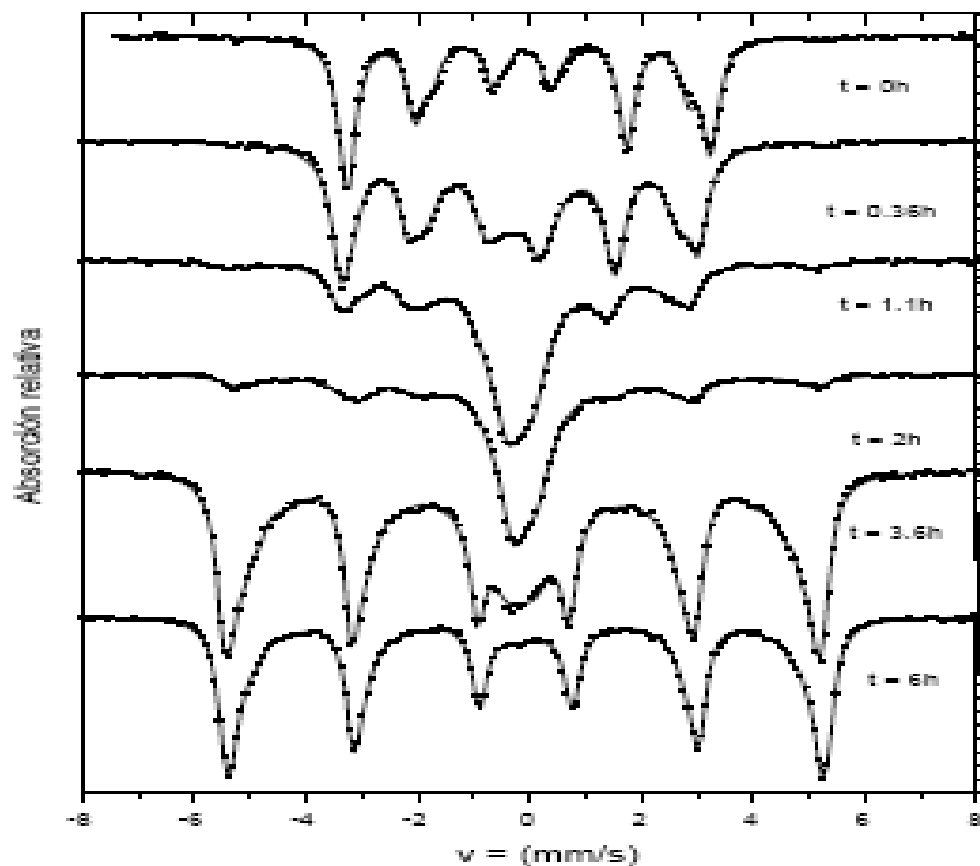
Espectro Mössbauer de una muestra amorfa Zr₆₄Al₇Cu₁₇Ni₁₀Fe₂ activada mecánicamente en atmósfera de nitrógeno.

Aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer



Espectros Mössbauer correspondiente a moliendas de la aleación Fe-13.7 wt% Mn.

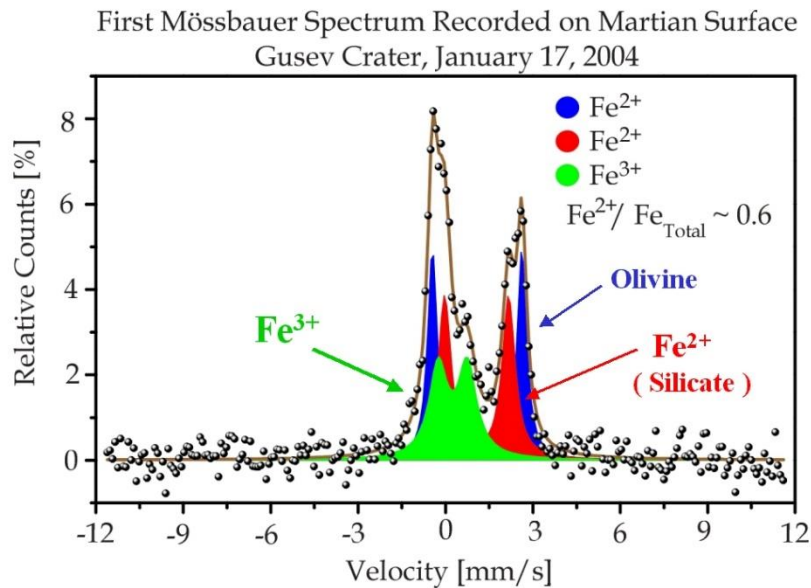
Aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer



Espectros Mössbauer correspondientes a moliendas bajo atmósfera de nitrógeno de la aleación ZrFe₂.

Aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer

Foto tomada por el Spirit, misión de la NASA a Marte, muestra "Adirondack," la primer roca analizada (Jan. 18, 2004).



Espectro Mössbauer correspondiente.

Bibliografía

N.N. Greenwood and T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd., London, (1971).

R.Mercader en "*Primer Workshop de Técnicas Nucleares*",p. A.López García y A.Somoza (Ed.) (2004).

V.I. Goldanskii and R.H. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Effect*, Academic Press, N.Y., (1968).

H. Fraunfelder, *The Mössbauer Effect*, W.A. Benjamin Inc., N.Y., (1962).

T.C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, (1976).

L. May, *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, Plenum Press, (1968).

Tesis del LENIH:

Marisa Bab (2002), Director: L.A.Mendoza Zélis

Christian Cuadrado Laborde (2005), Director: L.C.Damonte

Web NASA: marsrovers.nasa.gov