

# La Espectroscopía Mössbauer: Principios y Aplicaciones

J. Fontcuberta

Facultat Física, Universitat Barcelona, Diagonal 645, Barcelona 08028

## RESUMEN

Se presenta una aproximación conceptual al fenómeno de la resonancia y se discuten las características de la emisión y absorción nuclear sin retroceso. Tras una breve descripción de las llamadas interacciones hiperfinas, se muestran algunos ejemplos clásicos de aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer.

## PRINCIPIOS BASICOS DE LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

La historia de la emisión o absorción resonante empieza a finales del siglo pasado con la sugerencia de Lord Rayleigh de observarla en sistemas atómicos y termina, por el momento, con el descubrimiento del llamado efecto Mossbauer (1957).

Estamos familiarizados con la resonancia mecánica: "hay que empujar un columpio con una frecuencia determinada para obtener su máximo desplazamiento", y también lo estamos con la resonancia electromagnética: "la absorción máxima de energía de una onda electromagnética en un receptor de radio se obtiene cuando la frecuencia de la onda incidente coincide con la frecuencia de oscilación del circuito LC del receptor".

Análogamente, un sistema atómico o nuclear absorbe energía de un campo de fotones incidentes cuando la energía de los fotones coincide con la diferencia de energías entre dos estados del sistema.

Wood (1902) observó la absorción de luz amarilla de Na por un gas de Na. El experimento era sencillo: excitaba átomos de Na poniendo el Na sólido cerca de una llama. De la desexcitación obtenía luz amarilla que después focalizaba sobre un balón que contenía Na gas. Se observaba una disminución de la intensidad del haz transmitido en la dirección de la incidencia. La interpretación era inmediata: se excitaban térmicamente átomos de Na, los cuales después de un cierto tiempo ( $\bar{\tau}$ ) volvían a su estado fundamental con emisión de luz. Esta luz era absorbida por el gas de Na, excitando dichos átomos. En un tiempo  $\bar{\tau}$  volvían a su estado fundamental reemitiendo luz en todas direcciones, de forma que se observaba una disminución de intensidad en la dirección de incidencia.

En 1929 Kuhn empezó a investigar la posibilidad de absorción nuclear resonante y no fué hasta 1957 en que R. Mossbauer mostró que ello es posible si se implantan los núcleos emisores y absorbentes en una matriz sólida.

Para comprender las razones de tan largo camino, será útil analizar con detalle el fenómeno de la resonancia.

## 1. LA EMISION

Consideremos que un sistema cuántico (átomo o núcleo) libre emite un fotón (óptico, RX, o  $\gamma$ ). Esto significa que el sistema se desexcita desde un estado de energía  $E_2$  a un estado de energía  $E_1$ . Si toda la energía disponible se la llevara al fotón, su frecuencia  $\nu_0$  sería tal que:

$$h \nu_0 = E_2 - E_1 = E_0$$

y su distribución espectral sería una línea centrada en la energía  $E_0$ .

En la realidad esto no es así. El fotón de frecuencia  $\nu$  tiene un momento  $|\vec{p}_f| = h \nu / c$  y el sistema emisor tendrá que retroceder con un momento  $\vec{p}_e = -\vec{p}_f$ , para que el momento total del sistema se conserve. De forma que el emisor se llevará una energía cinética de retroceso  $R = p^2/2m = h^2 \nu^2/2mc^2$ , donde  $m$  es la masa del emisor. En consecuencia, el fotón sólo se podrá llevar una cantidad  $E_0 - R$  de energía y la línea de emisión estará concentrada en  $E_0 - R$ . Fig. 1a.

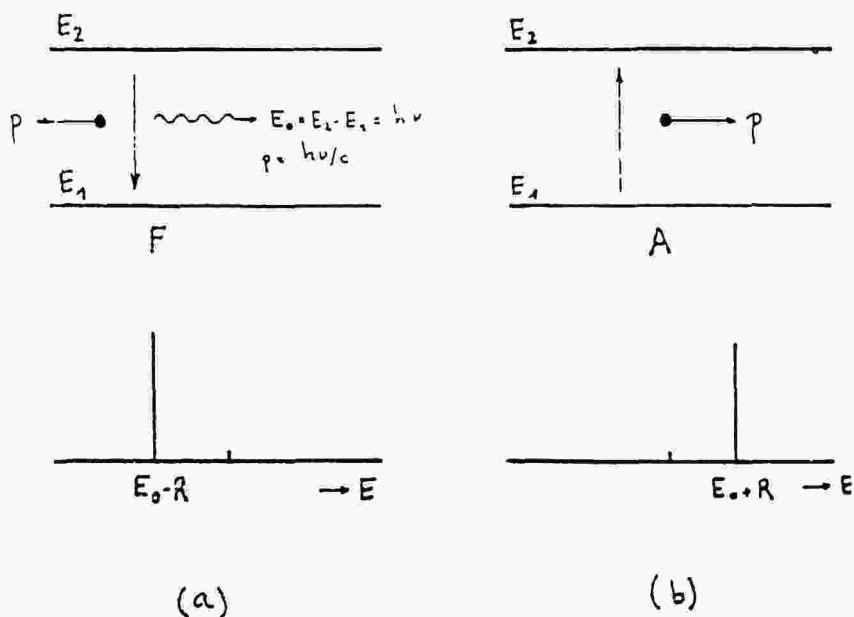


FIGURA 1 (a) Emisión y (b) absorción de un fotón de energía  $E_0$  en un núcleo o átomo libre. En cada caso la figura superior indica los estados entre los que se produce la transición. La inferior muestra la posición de la línea de emisión y absorción.

Análogamente se podría razonar para la absorción de un fotón entre dos estados de energías  $E_2$  y  $E_1$  ( $E_2 - E_1 = E_0$ ). Durante este proceso el momento  $\vec{p}_f$  del fotón se anula y en consecuencia el absorbente debe retroceder para conservar el momento

total del sistema y se llevará una energía cinética  $R$  que, evidentemente, le debe ser proporcionada por el fotón incidente. Así, para observar la absorción entre los estados  $E_1$  y  $E_2$  hace falta que el fotón traiga una energía  $(E_2 - E_1) + R$ , y la línea de absorción estará centrada en  $E_0 + R$ . Fig. 1b.

Así pues, vemos que las líneas de emisión y absorción no se solapan en energías (Fig. 2) y por tanto no debería ser posible observar la absorción resonante a menos que otros fenómenos modifiquen la estructura de dichas líneas provocando un solapamiento, aunque sea parcial.

Para ello hay dos soluciones: ensanchar las líneas de emisión y/o absorción y disminuir (eventualmente anular)  $R$ . En los apartados siguientes discutiremos ambas soluciones.

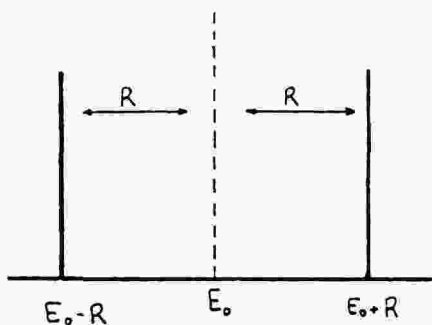


FIGURA 2 Posición relativa de las energías de emisión y absorción para un átomo o núcleo libre.

## 2. ANCHURA DE LINEAS

El primer factor que determina la anchura de una línea (distribución energética de los fotones emitidos o absorbidos) es la anchura finita ( $\Gamma$ ) de los niveles de energía considerados. Esta se relaciona con la vida media ( $\tau$ ) de un nivel mediante  $\Gamma = \hbar \tau^{-1}$ . Las transiciones entre un nivel de anchura  $\Gamma$  y un nivel fundamental (de anchura nula ya que para él  $\tau = \infty$ ) darán un espectro de energías con una anchura  $\Gamma$ . La forma de las bandas de absorción y emisión viene representada por una función lorentziana. Fig. 3.

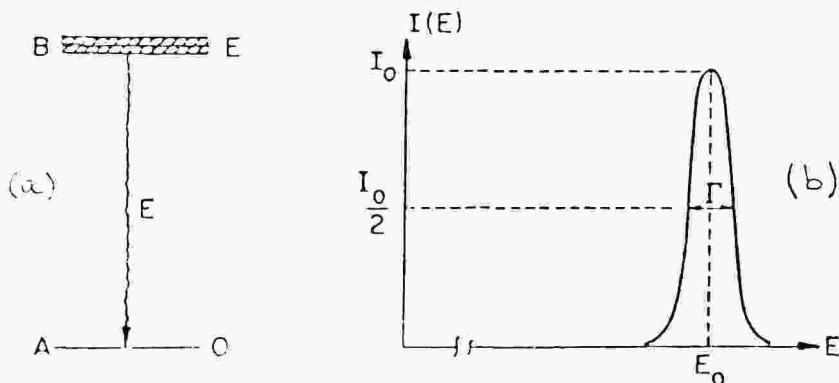


FIGURA 3 (a) Emisión de un fotón entre los estados  $E_2$  y  $E_1$ . (b) Distribución energética de la emisión.

Para el nivel excitado del átomo de Na, se tiene  $E_0 = E_2 - E_1 = 2.1 \text{ eV}$  y  $\bar{\delta} \sim 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ , de forma que  $\Gamma \sim 3.8 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$  y la precisión relativa de la medida de la energía de los fotones de Na será  $\Gamma/E_0 = 1.8 \cdot 10^{-8}$

Un cálculo análogo para el primer estado excitado del núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_0 = 14.4 \text{ KeV}$ ,  $\bar{\delta} \sim 10^{-7} \text{ s}$ ) da  $\Gamma = 4.5 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$  y una precisión  $\Gamma/E_0 \sim 10^{-13}$ , lo cual pone de manifiesto el interés en disponer de una técnica espectroscópica nuclear.

Calculando la energía de retroceso  $R = E_0^2/2mc^2$  se obtiene  $R(\text{Na}) = 10^{-10} \text{ eV}$  y  $R(\text{Fe}) = 10^{-3} \text{ eV}$ . Nótese, de acuerdo con estos resultados, que  $R(\text{Na})$  es 2 órdenes de magnitud inferior a  $\Gamma(\text{Na})$ , de forma que las líneas de absorción y emisión estarán solapadas y la absorción resonante será observable. Por el contrario,  $R(\text{Fe})$  es 6 órdenes de magnitud superior a  $\Gamma(\text{Fe})$ , no existirá solapamiento alguno y no será posible observar la absorción nuclear resonante. Fig. 4.

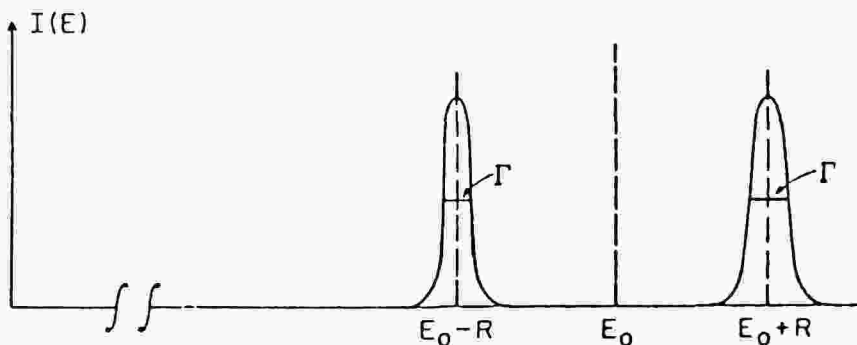


FIGURA 4 Posición relativa de los picos de emisión y absorción con su anchura natural ( $\Gamma$ ) para un núcleo libre.

En un gas los átomos no están en reposo sino que se mueven y como resultado de esta agitación térmica las líneas de emisión absorción también se ensancharán (efecto Doppler). Este ensanchamiento adicional ( $D$ ) se puede calcular por medio de la expresión:

$$D = 2v_0 E_0 / c$$

donde  $v_0$  es la velocidad media de las partículas del gas a una temperatura dada. El cálculo correspondiente para el Na y el  $^{57}\text{Fe}$  da;  $D(\text{Na}) \sim 10^{-5} \text{ eV}$  y  $D(^{57}\text{Fe}) \sim 10^{-2} \text{ eV}$  a 300 K.

Este resultado indica que, a 300 K, también debería ser posible observar una cierta fracción de absorción resonante para el  $^{57}\text{Fe}$ , ya que el ensanchamiento térmico  $D(\text{Fe})$  es comparable a la energía de retroceso  $R(\text{Fe})$ . Sin embargo, el área de la zona de solapamiento entre los picos de emisión y absorción (Fig. 5) es pequeña y la fracción de fotones absorbidos resonantemente es mucho menor que la fracción no absorbida y es difícil su detección. En la Fig. 5 se puede ver que la intensidad en el máximo de solapamiento, es inferior a la intensidad incidente en un factor  $\Gamma/D \sim 10^{-7}$ . Además, el ensanchamiento de las líneas de emisión y absorción hace que la resolución en energías  $((D + \Gamma)/E_0)$  sea mucho menor y por tanto, inutilizable.

Hasta ahora hemos puesto de manifiesto los fenómenos esenciales que intervienen en la absorción/emisión de fotones y la dificultad inherente a la observación de la resonancia nuclear. También hemos visto como se podría observar: habría que

eliminar el retroceso  $R$  de los núcleos emisores y absorbentes. Entonces habría un solapamiento absoluto de ambas líneas y se produciría la absorción resonante.

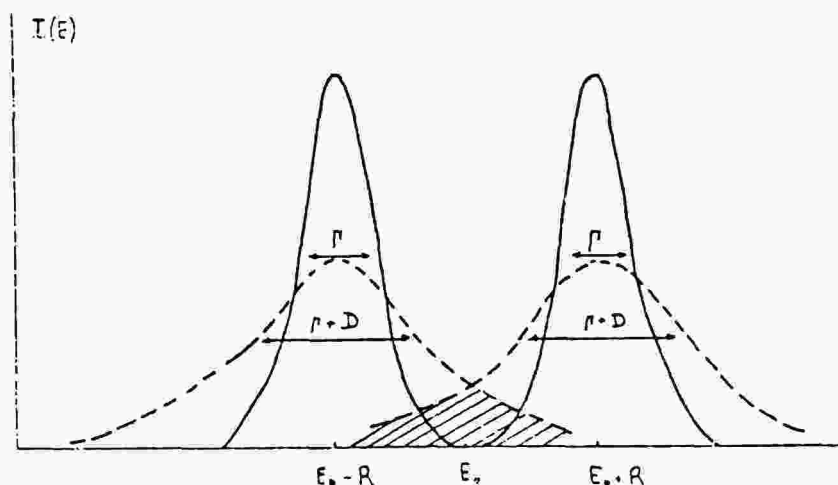


FIGURA 5 Los picos de emisión y absorción, de anchura natural, están ensanchados ( $D$ ) por la agitación térmica. El área sombreada indica la zona de solapamiento (resonancia).

Para ello, hay que colocar los núcleos emisores y absorbentes en un sólido. En este caso hay una determinada probabilidad (llamada factor  $f$ ) de que las transiciones nucleares se produzcan sin retroceso de los núcleos (Efecto Mössbauer). Es todo el sólido quien se lleva el momento de retroceso y por tanto la energía de retroceso es infinitamente pequeña debido a la masa enorme del cristal ( $\sim 10^{23}$ m). En estas condiciones los espectros de emisión y absorción están centrados en la energía de la transición  $E_0$  y tienen su anchura natural.

El proceso de absorción resonante se observará fácilmente introduciendo los núcleos fuente (núcleos que tras un decaimiento nuclear dan lugar a núcleos hijos emisores  $\gamma$ ) en un sólido y haciendo pasar los  $\gamma$  emitidos a través de otro sólido que contenga núcleos hijos de aquellos de la fuente en su estado fundamental.

El factor  $f$  o probabilidad de emisión o absorción sin retroceso está ligada a la amplitud de las vibraciones atómicas en el sólido y disminuye al aumentar la temperatura. Así mismo, el factor  $f$  depende de la energía  $E_0$  de los fotones emitidos y decrece al aumentar  $E_0$ .

## EL EXPERIMENTO

Para observar la absorción resonante se mueve la fuente respecto del absorbente (Fig. 6), a velocidades " $v$ " del orden de unos pocos mm/s. Con ello se modifica la energía de los fotones incidentes en una cantidad  $(v/c) E_0$  y se rompe la resonancia. Simultáneamente, se registra la intensidad transmitida  $T(v)$  en función de la velocidad de la fuente. Para  $v = 0$  hay emisión y absorción sin retroceso y absorción resonante. Por tanto habrá un mínimo en  $T(v)$  (Fig. 6a). Para  $v \gg 0$  no hay resonancia y por tanto  $T(v)$  aumenta. Fig. 6b, 6c, 6d.

Así pues, el espectro Mossbauer observado para un experimento en el que sean idénticos el sólido que contenga los núcleos fuentes y el que contenga los núcleos

absorbentes, tendrá el aspecto mostrado en la Fig. 6e. La anchura experimental del pico de absorción será  $2\Gamma$  ( $\sim 0.2$  mm/s en  $^{57}\text{Fe}$ ).

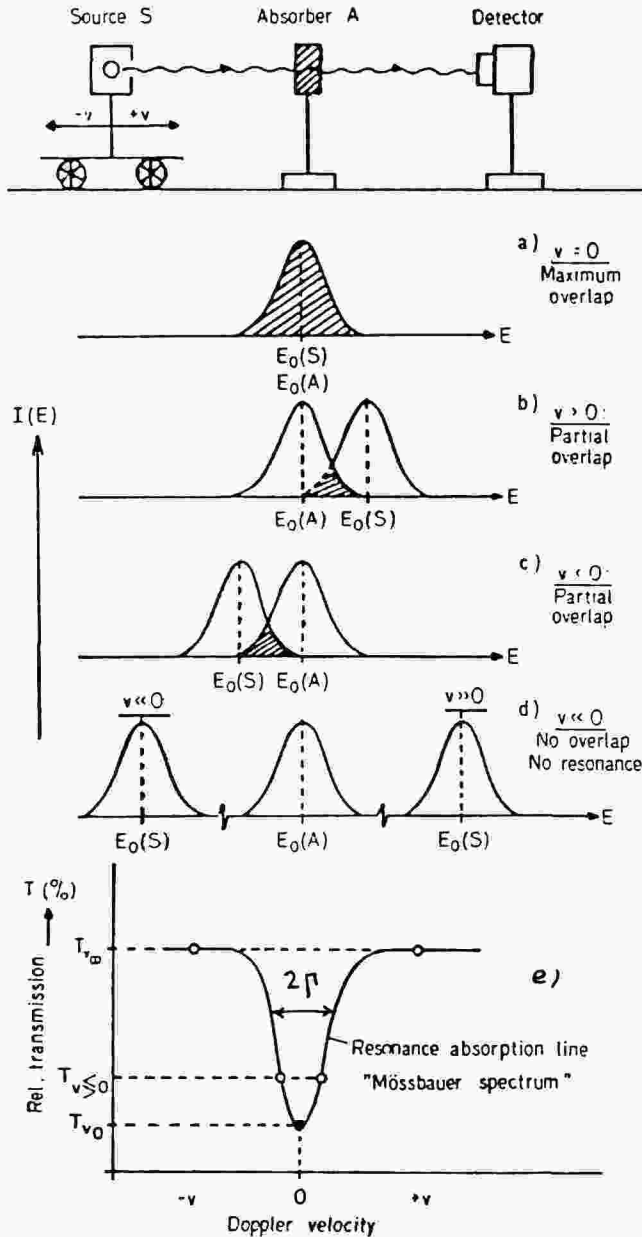


FIGURA 6 (a) Equipo básico para espectroscopia Mössbauer. (b,c,d) Registro de las intensidades absorbidas para distintas velocidades de la fuente. (e) Registro de la intensidad transmitida  $T(v)$ .

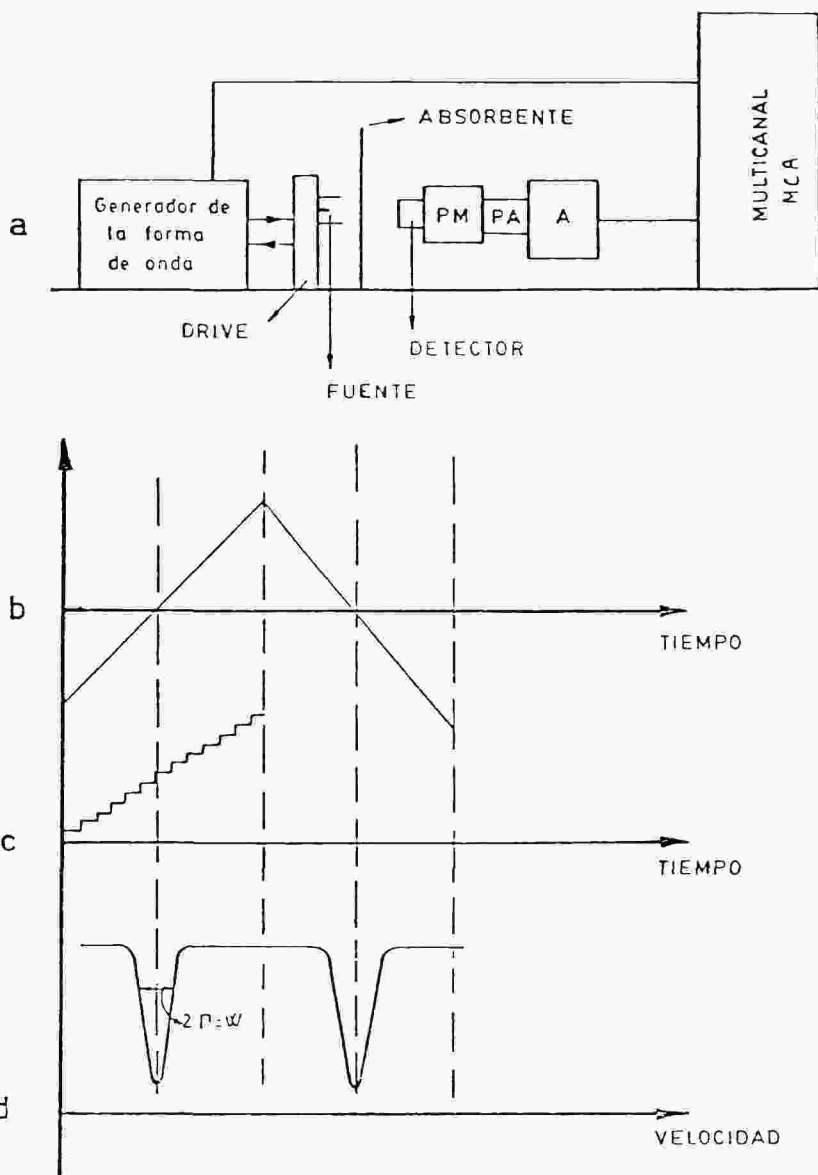


FIGURA 7 (a) Espectrómetro Mössbauer. (b) Barrido de la velocidad de la fuente en función del tiempo. (c) Apertura sucesiva de canales en función del tiempo. (d) Espectro Mössbauer teórico de una línea, para un ciclo completo del movimiento del drive.

Un espectrómetro Mossbauer, como se indica en la Fig. 7a, consiste en un dispositivo que mueve la fuente a velocidad variable y periódica (drive), un detector apropiado para la energía de los fotones usados y un analizador multicanal trabajando en modo multiescala. Los distintos canales del multicanal, de igual anchura espectral, se abren sucesivamente y permanecen abiertos recibiendo impulsos un cierto tiempo. Alcanzado el último canal, el MCA vuelve al canal cero, la fuente tiene en este instante la velocidad máxima (en módulo) y se repite el ciclo (Fig. 7d). A lo largo de la medición, es necesario mantener en fase el movimiento de la fuente y el barrido de los canales del multicanal, de modo que se pueda establecer una relación unívoca entre canales y velocidades. Dado que el error estadístico asociado a cada lectura de la intensidad es  $\sqrt{T(v)}$ , hace falta una intensidad registrada grande para que el error estadístico relativo sea pequeño. El tiempo de medida oscila entre algunas horas y varios días, dependiendo de la actividad de la fuente usada y la densidad de núcleos resonantes en el absorbente.

El núcleo Mossbauer más utilizado es el  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_0 = 14.4 \text{ KeV}$ ,  $\tau \sim 10^{-7}\text{s}$ ) cuya riqueza isotópica en el Fe natural (2.7%) es suficiente para la obtención de un espectro de absorción. Como fuente se usa  $^{57}\text{Co}$ , un núcleo radioactivo que pasa por captura electrónica a  $^{57}\text{Fe}$ . Así se obtiene el estado excitado  $I = 3/2$ . En la desexcitación entre el estado  $I = 3/2$  y el estado  $I = 1/2$  se emite el fotón de 14.4 KeV usado en espectroscopía Mossbauer.

## ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER E INTERACCIONES HIPERFINAS

Mediante la espectroscopía Mossbauer no sólo es posible obtener líneas con la anchura natural sino también determinar con precisión su forma y posición, y se puede conocer la separación energética de los niveles nucleares con una precisión relativa de  $10^{-12}$ . Este hecho permite usar el efecto Mossbauer en el estudio de las llamadas interacciones hiperfinas, con las que se puede determinar la estructura electrónica del átomo Mossbauer.

Con el nombre de interacciones nucleares hiperfinas se conocen: el desplazamiento isomérico, la interacción eléctrica cuadrupolar y la interacción dipolar magnética. Estas interacciones pueden ocurrir simultáneamente pero para mayor claridad vamos a describirlas separadamente, dando de ellas tan sólo una somera explicación de su origen físico.

### 1. Desplazamiento Isomérico ( $\delta$ )

El desplazamiento isomérico es la interacción electrostática entre la distribución de carga nuclear y aquellos electrones que tienen una cierta probabilidad de penetrar en el núcleo. Por tanto, su magnitud dependerá del tamaño del núcleo (distinto en el estado fundamental y excitado) y de la densidad electrónica  $|\Psi_s(\mathbf{r})|^2$  en él. Sólo para los electrones s la densidad de probabilidad de estar en el núcleo  $|\Psi_s(\mathbf{r})|^2$  es apreciable.

Como resultado de esta interacción se produce un cierto desplazamiento relativo de los niveles nucleares.

$|\Psi_s(\mathbf{r})|^2$  depende del entorno químico del átomo considerado así como de su estado de valencia. Por tanto, en general, dado un núcleo Mossbauer las separaciones energéticas entre los estados fundamental y excitado en fuente (F) y absorbente (A) no serán las mismas y habrá que dar a la fuente una cierta velocidad ( $\delta$ ) (energía Doppler adicional a los fotones  $\gamma$  emitidos) para poder obtener la absorción resonante.



Como consecuencia, en general, el pico de absorción estará a una velocidad  $\delta^-$  distinta de cero. El corrimiento isomérico se relaciona con las densidades electrónicas en el núcleo de fuente y absorbente mediante (Fig. 8):

$$\delta = \alpha \{ |\psi_s^F(0)|^2 - |\psi_s^A(0)|^2 \}$$

donde  $\alpha$  es una constante para cada núcleo.

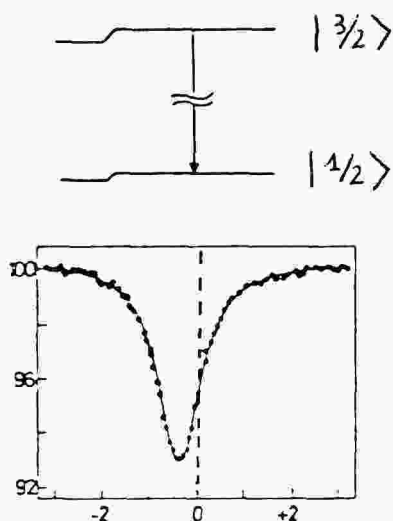


FIGURA 8 Desplazamiento Isomérico. (a) Desplazamiento de los niveles nucleares debido al tamaño finito del núcleo. (b) Espectro Mössbauer que muestra el desplazamiento isomérico ( $\delta \neq 0$ ).

La magnitud del corrimiento isomérico da información sobre: el estado de carga del átomo considerado, su entorno cristalográfico, su covalencia, su estado de spin, etc..

## 2. Interacción Cuadrupolar Eléctrica ( $\Delta E_Q$ )

Si la distribución de carga entorno al núcleo no posee simetría esférica y dicho núcleo está en un estado de spin ( $I \geq 1$ ), existe una interacción electrostática entre el momento cuadrupolar ( $Q$ ) del núcleo y el gradiente de campo eléctrico (GCE) creado por la distribución de cargas en su entorno. En consecuencia, los niveles nucleares sufren un desplazamiento energético y una rotura parcial de su degeneración.

En la Fig. 9a se muestra el esquema de niveles resultante en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ . En este caso existen dos excitaciones posibles ( $| \pm 3/2 \rangle$  y  $| \pm 1/2 \rangle$ ), con lo cual se observarán dos picos de absorción en el espectro (Fig. 9b). La diferencia de energías  $\Delta E_Q$  se puede escribir como:

$$\Delta E_Q = \frac{eQ V_{zz}}{2} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

donde  $V_{zz}$  es la componente axial del GCE y  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ .

La relación de intensidades para ambas transiciones depende del ángulo que formen el eje principal del GCE y la dirección de propagación del haz de fotones. Para una muestra policristalina, la distribución al azar de cristales hace que se observen dos transiciones con igual intensidad.

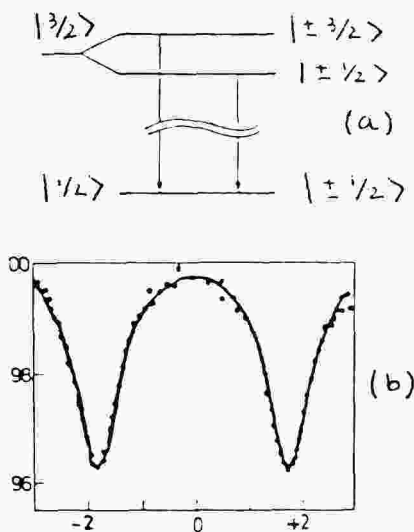


FIGURA 9 Desdoblamiento cuadrupolar. (a) Esquema de niveles en el núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  en presencia de un GCE. (b) Espectro Mössbauer que muestra el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta E_Q \neq 0$ ).

El GCE contiene información de la configuración electrónica del átomo, así como de la distribución de cargas (iones) en su entorno químico/cristalográfico. La medida de los valores de  $\Delta E_Q$  permite determinar, entre otros parámetros, la coordinación y simetría local de un átomo dado. Por ejemplo; un ion  $\text{Fe}^{3+}$  ( $^6\text{S}$ ), cuyos orbitales atómicos tienen simetría esférica, si está situado en un entorno octaédrico regular entonces  $V_{zz} = V_{yy} = V_{xx} = 0$  y el desdoblamiento cuadrupolar es nulo. Si existiera una ligera distorsión axial  $V_{zz} \neq 0$  y  $\Delta E_Q \neq 0$ .

### 3. Interacción Dipolar Magnética

Un átomo con una capa electrónica incompleta posee un cierto momento paramagnético y genera un campo magnético  $\vec{H}_{\text{hf}}$  en el núcleo que interacciona con el momento dipolar magnético nuclear  $\vec{I}_N$ .

Como resultado de esta interacción se produce un efecto Zeeman nuclear y se desdoblan los niveles  $I$  nucleares según el valor  $m_I$  de las componentes de  $I$  a lo largo de la dirección de  $\vec{H}_{\text{hf}}$ . La corrección en energía de cada estado  $m_I$  viene dada por:

$$E(m_I) = -g_N H m_I$$

donde  $g_N$  es el factor giromagnético nuclear. En la Fig. 10a se muestra el esquema de niveles resultante para el  $^{57}\text{Fe}$ .

La aplicación de las reglas de selección apropiadas conduce a la existencia de 6 posibles transiciones entre el estado fundamental ( $I = 1/2$ ) y el excitado ( $I = 3/2$ ). Así pues, dando velocidades adecuadas a la fuente se podrán observar las seis transiciones y deducir el valor del campo magnético  $\vec{H}_{\text{hf}}$ . Fig. 10b.

En un material paramagnético, por encima de la temperatura de orden, el vector  $\vec{H}_{\text{hf}}$  adopta distintas orientaciones en el espacio y su promedio (en el tiempo de vida del nivel Mossbauer) es nulo. En consecuencia, las seis líneas del espectro magnético hiperfino colapsan en una única línea.

La relación de intensidades entre las líneas del sexteto, depende del ángulo que forman el vector  $\vec{H}_{hf}$  y la dirección de propagación del haz de fotones. En muestras monocristalinas es posible determinar la dirección de  $\vec{H}_{hf}$  respecto los ejes cristalográficos. En muestras policristalinas, una distribución al azar de los vectores  $\vec{H}_{hf}$  respecto del haz de fotones lleva a una relación de intensidades de la forma 3:2:1:1:2:3. (Fig. 10b).

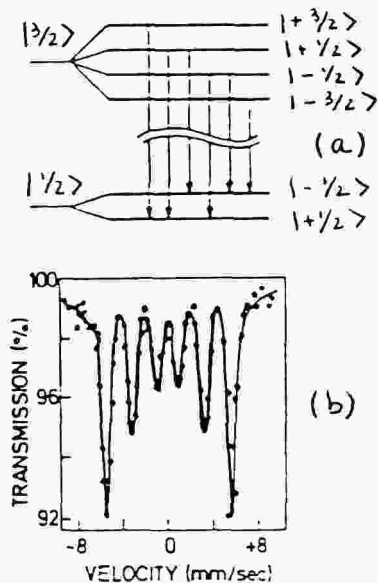


FIGURA 10 Interacción dipolar magnética. (a) Esquema de niveles en el núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  en presencia de un  $H_{hf}$ . (b) Espectro Mössbauer que muestra el efecto Zeeman nuclear.

Así pues, el efecto Mossbauer permite poner de manifiesto y determinar las temperaturas de orden en materiales paramagnéticos. Dado que  $\vec{H}_{hf}$  depende del momento paramagnético electrónico, sus valores variarán con la estructura electrónica del átomo considerado y permiten distinguir entre estados de carga y spin, así como entre distintas coordinaciones estructurales y grados de covalencia.

## APLICACIONES Y EJEMPLOS

### Introducción

Para fijar ideas y mostrar algunas aplicaciones típicas de la espectroscopía Mossbauer, hemos seleccionado unos ejemplos que no pretenden ser exhaustivos y que se refieren exclusivamente al isótopo  $^{57}\text{Fe}$ , por ser el más común.

Nuestro interés no es dar una descripción detallada de cada uno de los espectros sino tan sólo ilustrar los fenómenos básicos que ponen de manifiesto.

#### 1. Transiciones de Fase

La probabilidad de emisión o absorción sin retroceso (factor  $f$ ) depende de la amplitud de vibración atómica, la cual varía apreciablemente en una transición de fase. La Fig. 11 muestra la variación del área bajo el espectro (proporcional a  $f$ ) en función de la temperatura, en  $\text{PbTiO}_3$  dopado con  $^{57}\text{Fe}$ . Se aprecia con claridad la temperatura de transición  $T_c$  ferroeléctrica.

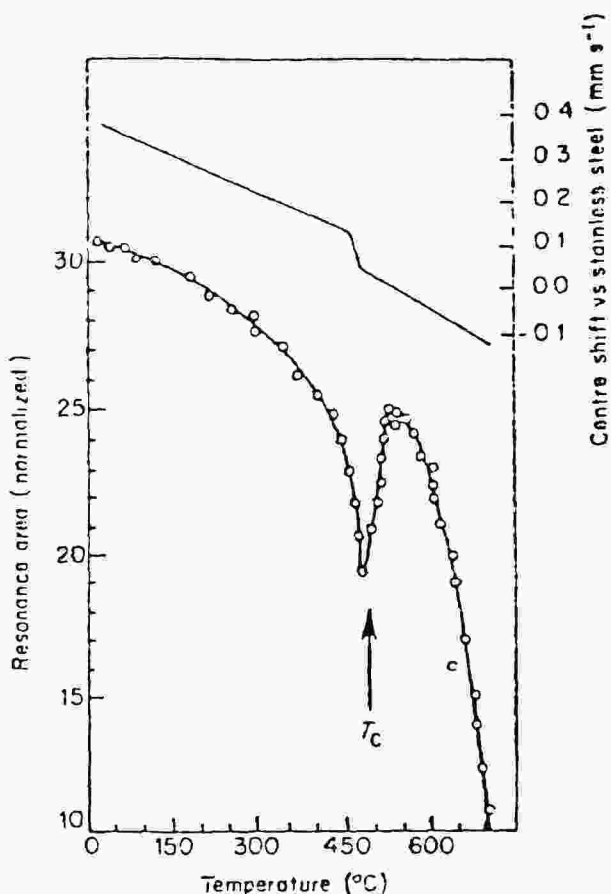


FIGURA 11 Dependencia del corrimiento isomérico y del área resonante en  $^{57}\text{Fe}$ :  $\text{PbTiO}_3$ , cerca de la transición ferromagnética.

La misma figura muestra la variación del corrimiento isomérico. La dependencia casi lineal con la temperatura, en el rango de temperaturas estudiado, es debida a lo que se denomina efecto Doppler de segundo orden (SODS) y está relacionado con la velocidad cuadrática media de los átomos. Aparte de este efecto, puede observarse la discontinuidad de  $\delta$  en  $T_c$  que refleja el cambio estructural.

## 2. Estados de Carga

La Fig. 12 muestra el espectro de una sustancia paramagnética por encima de  $T_c$ . En este material, el entorno local de los átomos tiene simetría cúbica y en consecuencia su espectro Mossbauer presenta una única línea. En la figura se aprecia la superposición de dos picos con distintos corrimientos isoméricos e intensidades y que corresponden a distintos estados de carga ( $3+$ ,  $2+$ ) para el  $^{57}\text{Fe}$ . Su concentración relativa varía con las condiciones de síntesis.

En la Fig. 12b se muestra un ejemplo de aplicación de la espectroscopía Mossbauer al estudio de silicatos. Se puede observar la fuerte dependencia del corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar en función del estado de carga y la simetría del entorno cristalográfico.

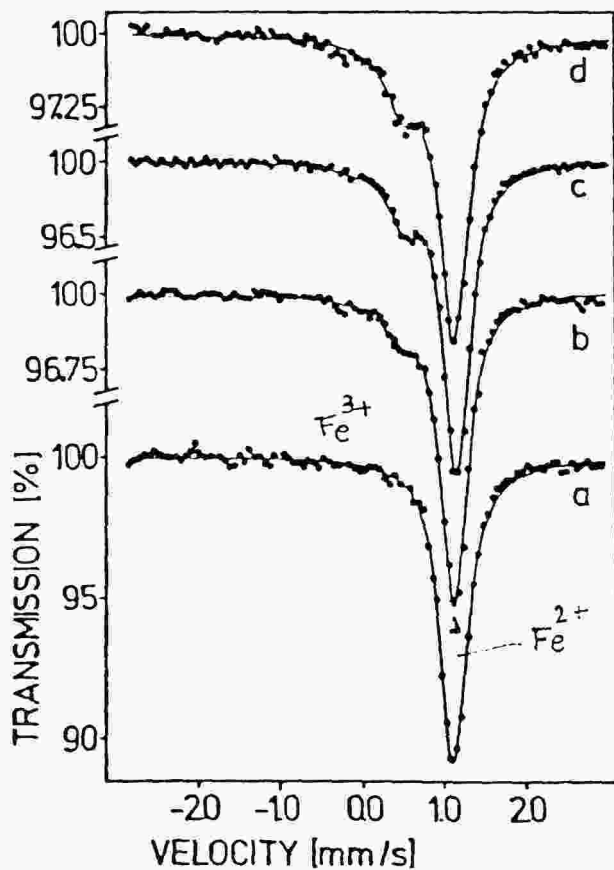
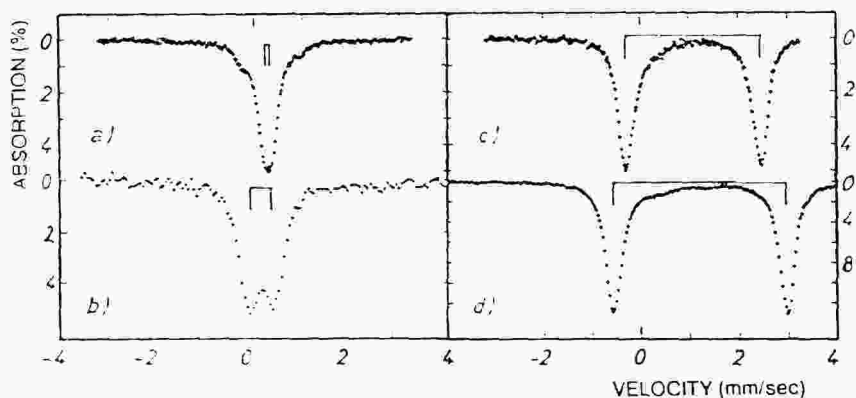


FIGURA 12 (a) Aparición de los estados de carga  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  en el espectro Mössbauer de emisión de  $^{57}CoO$  en función de las condiciones de síntesis.



(b) Espectros Mössbauer de cuatro silicatos: (a) Ferripirofilita ( $Fe^{3+}$ ); (b) ferri-flogopita ( $Fe^{3+}$ ); (c) minesotalita ( $Fe^{2+}$ ); (d) almandina ( $Fe^{2+}$ ).

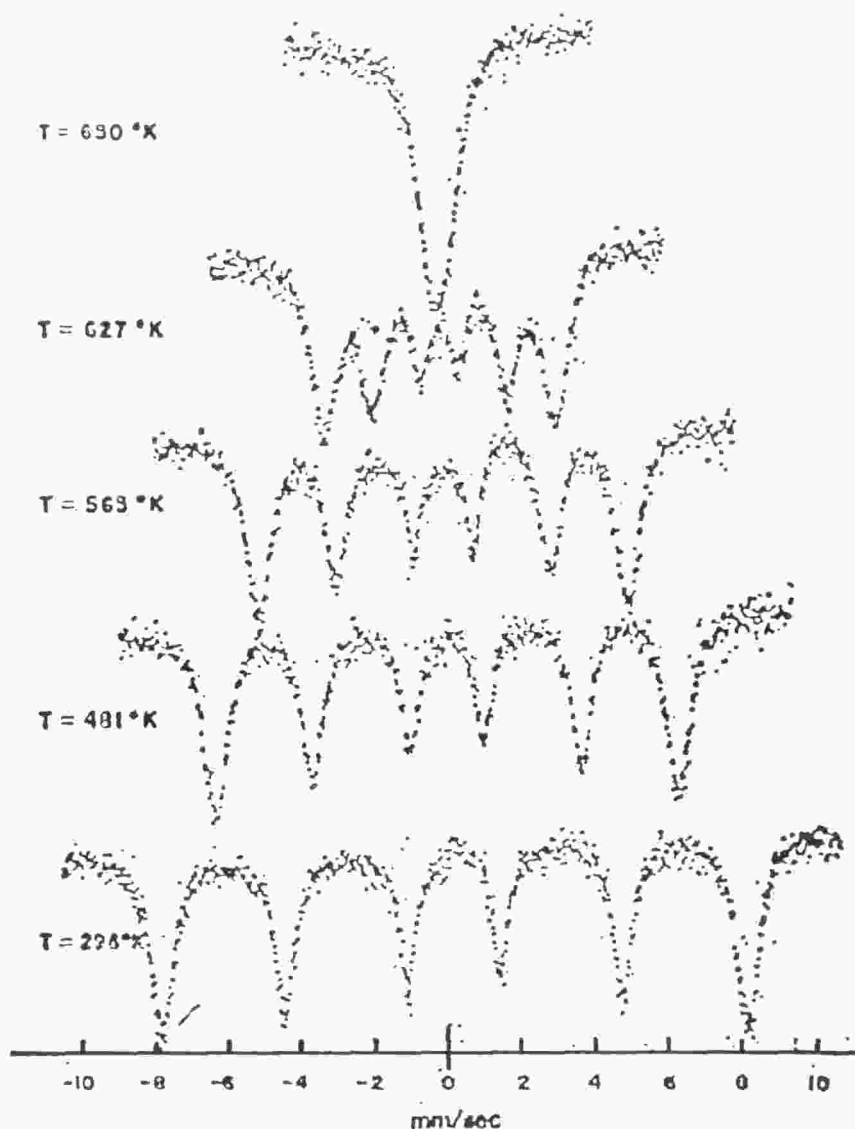


FIGURA 13 Espectro Mössbauer de DyFeO<sub>3</sub> a distintas temperaturas.

### 3. Campos Magnéticos Hiperfinos

En la Fig. 13 se muestra un ejemplo de colapsamiento del espectro magnético al aumentar la temperatura. Se puede medir la temperatura de orden.

El campo  $H_{hf}$  depende del momento paramagnético atómico el cual depende a su vez del spin atómico y de la temperatura. Por tanto, las medida de la evolución de  $H_{hf}$  en función de la temperatura permiten determinar el valor del spin y en algunos casos, la magnitud de la interacción magnética de un átomo con sus vecinos en la red (integral de intercambio).

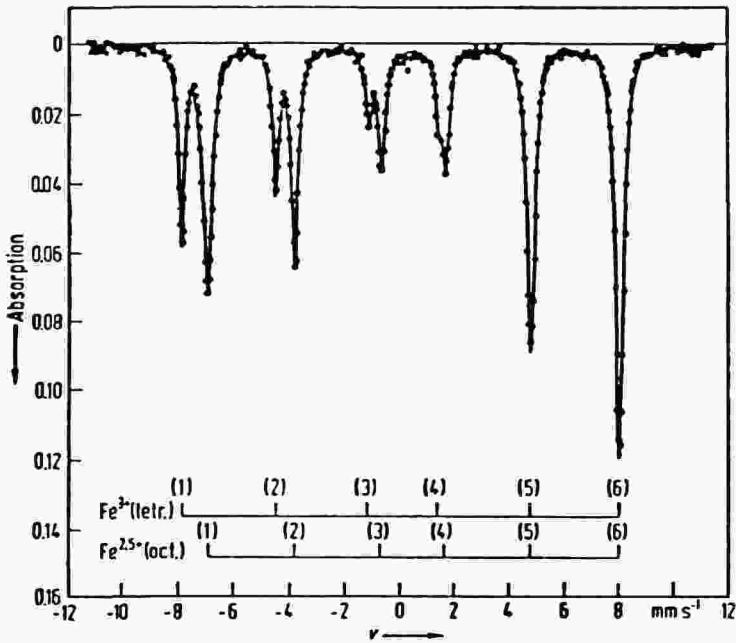


FIGURA 14 Espectro Mössbauer de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a temperatura ambiente.

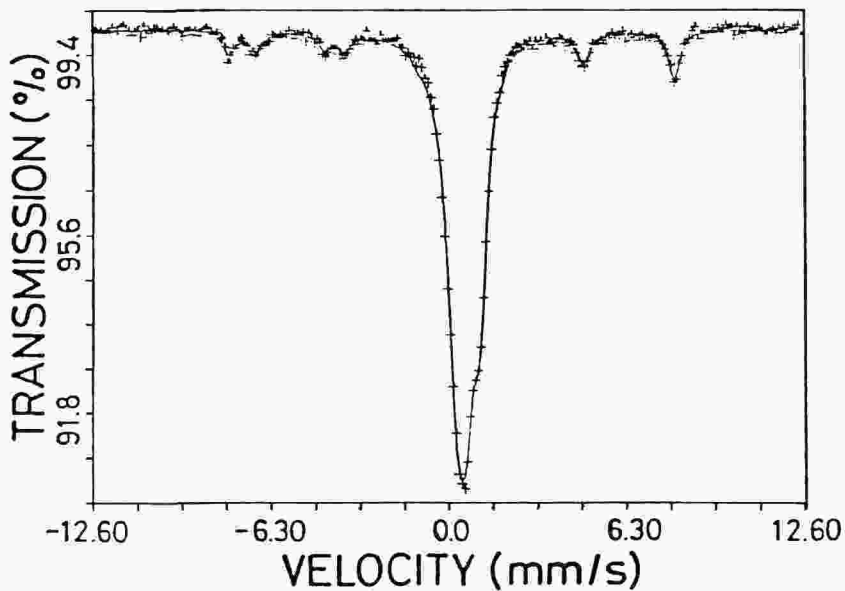


FIGURA 15 Espectro Mössbauer de una mezcla de fases  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ .

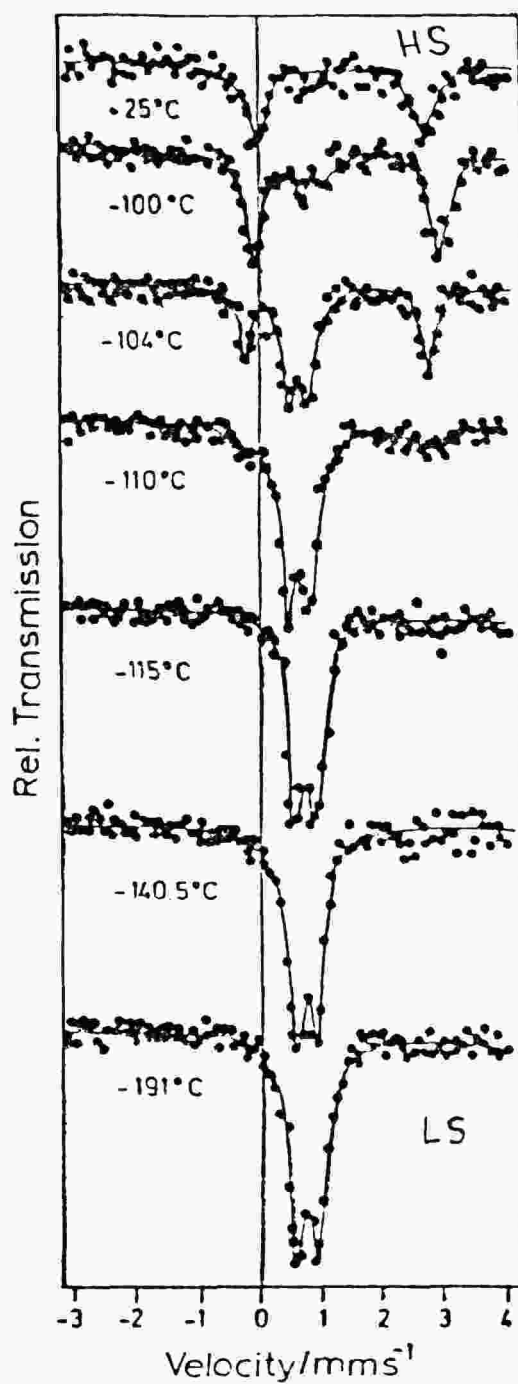


FIGURA 16 Ejemplo de la existencia de dobletes de  $\text{Fe}^{2+}$  de alto spin y bajo spin en función de la temperatura en  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ .



#### 4. Un ejemplo complejo: $Fe_3O_4$

La magnetita tiene una estructura espinela:

$(Fe^{3+})_t(Fe^{3+}Fe^{2+})_oO_4$ , donde los subíndices "t" y "o" se refieren a átomos en coordinaciones tetraédricas y octaédricas. El espectro Mossbauer a temperatura ambiente (Fig. 14) muestra la existencia de dos sextetos hiperfinos cuyas áreas relativas son 2:1. Los corrimientos isoméricos y campos hiperfinos para ambos sextetos son distintos y corresponden a los átomos de Fe en coordinaciones t y o. En este caso no se pueden distinguir separadamente los iones  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  en coordinación octaédrica debido a que a 300K, existe un rápido intercambio electrónico entre ambos átomos y el núcleo sólo "ve" un estado de carga promedio.

#### 5. Análisis cuantitativo.

El óxido  $Fe_3O_4$  está ordenado magnéticamente a temperatura ambiente. Cuando se introducen átomos de Li en la red ( $Li_xFe_3O_4$ ), se destruyen las interacciones magnéticas dominantes y se reduce parcialmente el  $Fe^{3+}$ .

En la Fig. 15 se presenta el espectro Mossbauer de una muestra que contiene una mezcla de ambos óxidos. La medida de las intensidades relativas de los subespectros magnético y paramagnético permite determinar las concentraciones de ambas fases. Además, la medida del corrimiento isomérico para la fase paramagnética ( $Li_xFe_3O_4$ ) permite llegar a determinar la tasa de incorporación de Li en la estructura.

#### 6. Transiciones de spin.

Tanto el corrimiento isomérico como el desdoblamiento cuadrupolar dependen de la estructura electrónica del átomo considerado. En la Fig. 16 se muestra un ejemplo de una transición de alto spin a bajo spin en  $Fe^{2+}$  al disminuir la temperatura.

### REFERENCIAS

Dado que la literatura sobre el Efecto Mossbauer y sus aplicaciones es muy abundante, sólo se dan algunos títulos de libros que por su carácter más general, pueden ser de interés para una mayoría de los lectores.

1. Bancroft G. M., "Mossbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists", Mc. Graw Hill, London 1973.
2. Boyle A. J. F., Hall H. E., Rep. Prog. Phys., 25,441 (1962).
3. Danon J., "Lectures on the Mossbauer Effect", Gordon and Breach, New York 1964.
4. Frauenfelder H., "The Mossbauer Effect", Benjamín, New York 1962.
5. Gibb T. C., "Principles of Mossbauer spectroscopy", Chapman and Hall, London 1976.
6. Goldanskii V.I. and Herber R.H., "Chemical application of the Mossbauer spectroscopy". Academic Press, New York 1968.

7. Gütlich P., Link R., and Trautwein A., "Mossbauer spectroscopy and transition metal chemistry", Springer Verlag, Berlin 1978.
8. Greenwood N.N. and Gibb T. C., "Mossbauer spectroscopy", Chapman and Hall, London 1971.
9. Gonser U., "Mossbauer spectroscopy", en Vol. 5 de "Topics in Applied Physics", Springer Verlag 1975.
10. Janot Chr., "L'Effect Mossbauer et ses applications" Ed. Masson et Cie., Paris 1972.
11. "Mossbauer spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry", Ed. G. J. Long. en "Modern Inorganic Chemistry", Plenum Press, New York 1984.
12. Wertheim G. K., "The Mossbauer Effect: Principles and Applications", Academic Press, New York 1964.