

# Determinación de estructura nuclear de muestras de óxido de hierro mediante espectroscopía Mössbauer: Un (muy pequeño) salto de Fe

**Autores:** Tomás Crosta, Agustín Medina, Yanina Nuñez.

Experimentos Cuánticos 2

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas - UNLP — Año 2022

**Resumen**—Se utilizó la técnica de espectroscopía Mössbauer para identificar un compuesto de hierro desconocido mediante la determinación de sus parámetros hiperfinos nucleares: corrimiento isomérico, campo magnético hiperfino y desdoblamiento cuadrupolar eléctrico. Comparando los parámetros obtenidos con la literatura se identificó el compuesto como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

## I. INTRODUCCIÓN

La espectroscopía Mössbauer<sup>1</sup> es una técnica basada en la emisión y absorción resonante de radiación  $\gamma$  sin pérdida de energía por el retroceso del núcleo y sin ensanchamiento térmico. Este efecto produce radiación electromagnética monocromática con un espectro angosto de energía definida. Así, permite obtener diferencias de energías del orden de  $10^{-9}$  eV detectando variaciones leves de la energía de interacción entre el núcleo y los electrones extranucleares [1]. Este efecto se ha detectado en 88 transiciones de radiación  $\gamma$  en 72 isótopos de 42 elementos diferentes, resultando de utilidad práctica una docena de ellos, de los cuales se suele utilizar el  $^{57}\text{Fe}$ . Esto se realiza empleando una fuente de  $^{57}\text{Co}$  en matriz de rodio que decae en un nivel excitado de  $^{57}\text{Fe}$ . Este decae a su vez a su estado fundamental emitiendo radiación  $\gamma$  con una energía de 14,4 KeV y una vida media de 97,7 ns. Esta radiación es absorbida por una muestra que contiene el isótopo  $^{57}\text{Fe}$ [2].

## II. MARCO TEÓRICO

### II-A. Espectroscopía Mössbauer

De las consideraciones energéticas para un átomo aislado, se encuentra una relación para la diferencia  $\delta E$  entre la energía de la transición nuclear  $E$  entre el nivel fundamental y el primer excitado y la energía del fotón  $\gamma$  emitido  $E_\gamma$ ,

$$\delta E = E - E_\gamma = E_R + E_D \quad (1)$$

Es posible separar esta diferencia en una energía de retroceso  $E_R$  y una energía por efecto Doppler  $E_D$ . La primera está relacionada con la energía cinética que le infiere la velocidad de retroceso  $v$  del núcleo al emitir la radiación  $\gamma$ . En cuanto

al término  $E_D$ , es proporcional a la velocidad del átomo  $V_x$  y a la energía de efecto Doppler (Ver Apéndice A).

De la conservación del momento total del sistema es posible obtener la relación entre la energía de retroceso y la energía  $E_\gamma$

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2)$$

Si se considera la energía cinética media por grado de libertad traslacional de un átomo libre, la energía media debida al efecto Doppler puede ser expresada como

$$\overline{E_D} = 2\sqrt{E_k E_R} \quad (3)$$

Es posible expresar las energías del fotón  $\gamma$  con una distribución normal (Véase Fig. 1). La energía del fotón está desplazada una distancia  $E_R$  respecto de  $E$ , y ensanchada por un valor igual al doble de  $\overline{E_D}$ . Del mismo modo, si un átomo absorbe radiación  $\gamma$ , la distribución de energía del fotón absorbido será similar a la de la figura 1 pero con el centroide de la distribución ubicado en  $E + E_R$ , pues en este caso  $\delta E = E + E_\gamma$ .

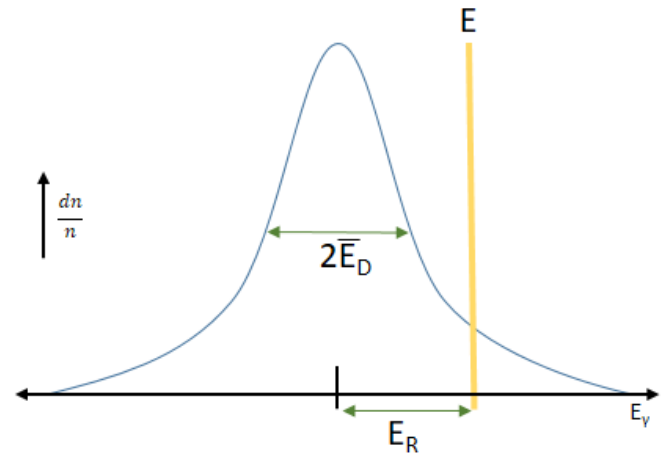


Figura 1: Diagrama de la distribución normal de energías del fotón  $\gamma$  emitido. El desplazamiento del centroide de la gaussiana respecto de  $E$  está determinado por la energía de retroceso. El ancho de la gaussiana depende de la contribución energética por efecto Doppler.

La emisión y absorción resonante queda determinada por la superposición de la distribución de la energía emitida y

<sup>1</sup>Primera vez observado en 1957 por Rudolf Mössbauer quien obtuvo el premio Nobel en Física en 1961 por su descubrimiento.

la distribución de la absorbida (Véase Fig. 2) [1]. Para un átomo aislado, la superposición es pequeña, por lo que para que haya emisión y absorción resonante se debe reducir al mínimo la energía de retroceso. En el caso ideal en que la superposición es máxima la energía de la radiación  $\gamma$  emitida y luego absorbida es igual a la energía de transición entre niveles nucleares. Se dice, entonces, que la emisión y absorción es libre de retroceso. El efecto Mössbauer reduce la energía de retroceso al colocar al radionucleído en una red cristalina.

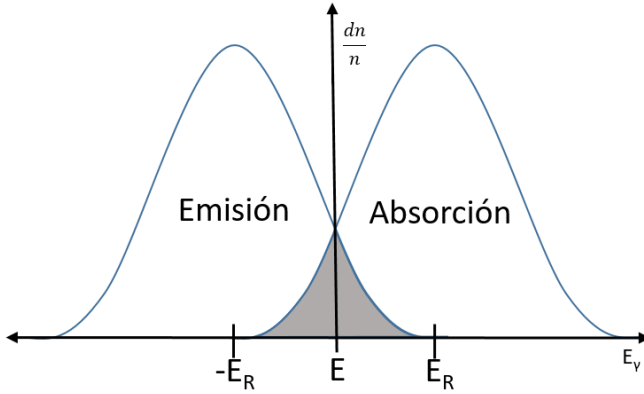


Figura 2: Distribución de energías de absorción y de emisión. La región sombreada indica la superposición entre las distribuciones. En esta región ocurre la emisión y absorción resonante.

### II-B. Ancho de línea de Heisenberg

Si no se considera la energía de retroceso, uno de los factores más importantes en la distribución de energías de la radiación  $\gamma$  es la vida media del estado excitado. El principio de incerteza de Heisenberg relaciona la incerteza en la energía con la incerteza en el tiempo

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (4)$$

El estado fundamental es estable por lo que la incerteza en el tiempo está deslocalizada y entonces la energía de dicho estado queda completamente determinada. Sin embargo, los estados excitados tienen vidas medias del orden de los microsegundos por lo que la energía queda dispersada en un cierto ancho  $\Gamma$  a mitad de la altura de la distribución. Si la vida media del estado excitado es  $\tau$ , entonces

$$\Gamma \tau = \hbar \quad (5)$$

La vida media  $\tau$  puede escribirse como  $\ln 2 \times t_{1/2}$  que para el  $^{57}\text{Fe}$  es 97,7ns. Por lo tanto el ancho natural de línea del  $^{57}\text{Fe}$  debido al principio de Heisenberg es

$$\Gamma = 4,67 \times 10^{-9} \text{eV} \quad (6)$$

Para el átomo libre estas energías son seis o siete órdenes de magnitud menores que la energía de retroceso  $E_R$  o el ensanchamiento debido al efecto Doppler  $E_D$  por lo que las contribuciones debidas al ancho natural de línea son despreciables. Sin embargo, la espectroscopía Mössbauer elimina la energía de retroceso por lo que se puede acceder a definir la monocromaticidad de la radiación con una

resolución de  $10^{-12} \text{eV}$  [1].

### II-C. Transferencia de energía y momento a la red cristalina

En una red cristalina las energías de red y de ligadura son del orden de 1 – 10 eV, varios órdenes de magnitud mayores que la energía de retroceso. Se propone, entonces, en lugar de considerar un átomo libre, estudiar la emisión y absorción resonante cuando el átomo se encuentra en una red cristalina. En este caso, es posible considerar a  $M$  como la masa de todo el cristal, en lugar de la masa de un único átomo. El cristal está compuesto, aproximadamente, por  $10^{15}$  partículas. De las ecuaciones (2) y (3) es posible ver que la energía de retroceso y el ensanchamiento Doppler dependen inversamente de  $M$ , por lo tanto, se vuelven despreciables frente a este incremento en quince órdenes de magnitud del valor de la masa. Sin embargo, este modelo está sobre simplificado, el núcleo no está rígidamente unido al cristal, existen vibraciones de la red. Los niveles de vibración están cuantizados, pueden cambiar en intervalos de energía 0,  $\pm\hbar\omega$ ,  $\pm 2\hbar\omega$ , .... Estos cuantos se denominan *fonones*.

Considerando que una fracción  $f$  de los fotones  $\gamma$  es emitida sin transferir energía vibracional a la red y tomando el modelo Debye para describir los modos normales de vibración de la red es posible hallar la sección eficaz de absorción resonante (Apéndice B). Esta probabilidad de absorción puede ser expresada como en la ecuación (7), con  $\Gamma_a$  como el ancho de Heisenberg de la radiación absorbida y  $\sigma_0$  la sección eficaz efectiva (que depende de números de spin nuclear de los niveles fundamental y excitado y del coeficiente de conversión interna  $\alpha$ ) [1].

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma_a/2)^2}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma_a/2)^2} \quad (7)$$

La espectroscopía Mössbauer -por su resolución en el rango  $(10^{-10} - 10^{-14}) \text{eV}$ -, es utilizada para determinación de estructuras hiperfinas. En particular, es posible observar interacciones electromagnéticas entre núcleos atómicos y su entorno. Estas interacciones provocan desdoblamiento de las líneas de emisión y absorción en los espectros resonantes. Las perturbaciones predominantes son el corrimiento isomérico, el efecto Zeeman y el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico.

### II-D. Interacciones

La espectroscopía Mössbauer permite observar el efecto de las interacciones entre el spin nuclear del estado excitado del radionucleído sonda con el entorno del núcleo sonda, es decir, los campos electromagnéticos externos al núcleo. Se centra el análisis en el radionucleído  $^{57}\text{Fe}$  que posee un estado fundamental con un spin nuclear  $I = \frac{1}{2}$  y un estado excitado con un spin  $I = \frac{3}{2}$ . La diferencia de energía entre

estos niveles es de 14,4keV.

**II-D1. Corrimiento isomérico,  $\delta$ :** Los electrones de un átomo tienen una probabilidad muy baja de permanecer en la región nuclear. Sin embargo, esta probabilidad es no nula, por lo que habrá una interacción entre los electrones  $s$ -los más cercanos al núcleo-, y la carga del núcleo. Esta interacción ocurre en el núcleo emisor y también en el absorbente. Esta interacción no produce desdoblamiento en los niveles nucleares sino que provoca un corrimiento en energías (*corrimiento isomérico  $\delta$* ) de estos niveles. Debido a que el entorno químico de cada núcleo puede ser diferente este corrimiento puede ser diferente para cada núcleo. El corrimiento isomérico depende de la densidad electrónica en el núcleo y de la diferencia de radio nuclear entre el estado excitado  $-r_e$ - y el fundamental  $-r_f$ - (Apéndice C1). Debido a que la densidad electrónica depende del estado de la configuración electrónica,  $\delta$  está relacionado al estado de oxidación del Fe en el compuesto.

**II-D2. Campo magnético hiperfino,  $B_{hf}$ :** El núcleo tiene un momento dipolar magnético no nulo, por lo que en presencia de un campo magnético externo que no fluctúe en el tiempo de vida media del nivel excitado puede haber interacción entre el campo y el momento dipolar. Esta interacción se conoce como *efecto Zeeman nuclear* y provoca el desdoblamiento de los estados nucleares con  $I > 0$  en  $2I+1$  subniveles equiespaciados no degenerados. Cada subnivel tendrá una energía  $E_m$  dada por la ecuación (8).

$$E_m = -\frac{\mu B_{hf} m_I}{I} \quad (8)$$

donde  $\mu$  es el momento dipolar magnético del estado  $m_I$  y  $B_{hf}$  es el campo magnético hiperfino. Por las reglas de selección  $\Delta I = 1$  y  $\Delta m_I = \pm 1$ , sólo ocurren las seis transiciones dipolares magnéticas entre los subniveles.

**II-D3. Desplazamiento cuadrupolar eléctrico,  $\Delta$ :** Es la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear con el gradiente del campo eléctrico creado por las distribuciones no esféricas de carga en la posición del núcleo. Cualquier núcleo con número de spin  $I$  mayor o igual a  $\frac{1}{2}$  tendrá distribuciones no esféricas de carga con lo que se puede expandir como una serie de términos multipolares. La magnitud de deformación de la carga está descrita por el término de momento cuadrupolar nuclear  $Q$  que puede ser escrito como

$$eQ = \int \rho (3 \cos^2 \theta - 1) r^2 d^3x \quad (9)$$

donde  $\rho$  es la densidad de carga en el volumen  $d^3x$  y  $r$  la distancia desde el centro del núcleo.

Como la proyección del spin nuclear  $I$  resulta en  $2I+1$  niveles degenerados de un estado nuclear, el centroide de cada nivel está dado por la ecuación (10)

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (10)$$

donde  $\eta$  es un *parámetro de asimetría* y es una medida cuantitativa de cuán diferente de un gradiente de campo eléctrico simétrico es el gradiente de nuestro sistema.

Esta interacción no separa la degeneración en el valor de  $m_I$  porque en la ecuación (10) esta proyección se encuentra elevada al cuadrado. Entonces la interacción provoca dos líneas de resonancia (doblete). La separación entre estas líneas es una medida de la diferencia de energía entre los subniveles desdoblados conocida como *desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta$* .

**II-D4. Interacciones eléctricas y magnéticas combinadas:** El corrimiento isomérico provoca un desplazamiento uniforme de todas las líneas de resonancia. Sin embargo, las contribuciones de los campos eléctricos y magnéticos externos alteran la separación entre estas líneas. Entonces es necesario estudiar el caso en que las interacciones eléctricas y magnéticas están combinadas.

Es posible encontrar que la diferencia de energías de las transiciones  $I = 1/2 \rightarrow I = 3/2$  (Véase Apéndice C3):

$$\Delta E = E + E_\delta + 2 \left( \frac{1}{3} |\mu_{3/2}| m_{3/2} + \mu_{1/2} m_{1/2} \right) B_{hf} + (-1)^{|m_{3/2}|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left( \frac{3 \cos^2(\theta) - 1}{2} \right) \quad (11)$$

donde  $E$  es la transición de la ecuación (14) y  $E_\delta$  es la diferencia de corrimientos isoméricos de cada spin ( $E_{\delta,3/2} - E_{\delta,1/2}$ ).

**II-E. Movimiento relativo entre fuente y absorbente**

Es posible reducir la pérdida de energía por efecto Doppler si se realiza un movimiento relativo entre la fuente radiactiva y el núcleo absorbente. Con una velocidad relativa controlada se halla una relación lineal entre la energía y la velocidad. La energía de la radiación  $\gamma$  debida al efecto Doppler será

$$E_D = \sqrt{\frac{1+v/c}{1-v/c}} E \approx \left( 1 + \frac{v}{c} \right) E \quad (12)$$

La aproximación en la ecuación (12) es posible pues el régimen de velocidades es no relativista. Entonces se describen la velocidad relativa con función de los desplazamientos debidos a las interacciones:

$$v = \delta + 2 \frac{c}{E} \left( \frac{1}{3} |\mu_{3/2}| m_{3/2} + \mu_{1/2} m_{1/2} \right) B_{hf} + (-1)^{|m_{3/2}|+1/2} \Delta \quad (13)$$

donde se define  $\delta = cE_\delta/E$  y  $\Delta = cE_\Delta/E$ .

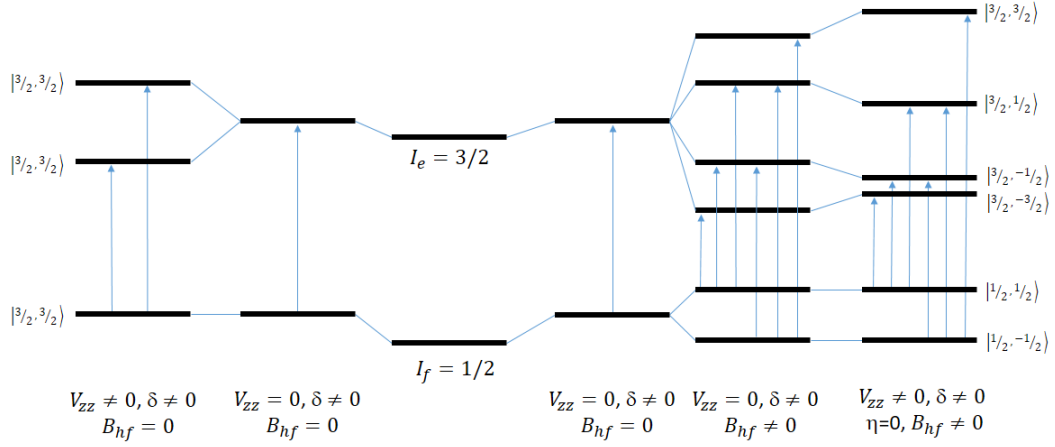


Figura 3: Diagrama del efecto que producen las interacciones nucleares con los campos electromagnéticos en la transición entre los estados degenerados  $I = \frac{1}{2}$  y  $I = \frac{3}{2}$  para el  $^{57}\text{Fe}$ . En presencia de un gradiente de campo eléctrico simétrico, un campo magnético y en la interacción con los electrones  $s$ , los estados rompen la degeneración en seis niveles con seis transiciones posibles debidas a las reglas de selección. El esquema está fuera de escala: entre los niveles con  $I = \frac{1}{2}$  y los niveles con  $I = \frac{3}{2}$  existe una diferencia de energía mucho mayor que la que existe entre los subniveles de cada  $I$ .

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

#### III-A. Espectrómetro Mössbauer

Un espectrómetro Mössbauer tiene un dispositivo que mueve la fuente respecto del absorbente con una aceleración lineal constante. La forma del movimiento se la da un generador de onda. La fuente utilizada es  $^{57}\text{CoRh}$  y está embebida en una matriz de rodio, lo que produce un factor libre de retroceso  $f \approx 0,85$  [2]. El  $^{57}\text{Co}$  tiene una vida media de 270 días y cae por captura electrónica a un nivel excitado  $5/2$  del  $^{57}\text{Fe}$  de 136,46 keV como se muestra en la figura 4. El 11 % de las desintegraciones desde el estado de 136,46 keV dan como resultado la emisión de radiación  $\gamma$  de 136,46 keV y el 85 % radiación  $\gamma$  de 122,06 keV [1].

El nivel excitado  $I = \frac{5}{2}$  tiene una vida media de 8,7 ns que decae luego con una energía de 122 keV al nivel de spin  $I = \frac{3}{2}$  con un tiempo de semivida de 97 ns. De este estado, luego decae al estado fundamental emitiendo radiación  $\gamma$  de 14,4 keV, que se analiza en la espectrometría Mössbauer. Cuando el  $^{57}\text{Fe}$  en el estado nuclear excitado se encuentra en presencia de campos electromagnéticos, se producen las interacciones descritas en II-D. Producto de estas interacciones los niveles degenerados  $I = \frac{1}{2}$  y  $I = \frac{3}{2}$  rompen su degeneración en seis niveles cuyas diferencias de energías son varios órdenes de magnitud menores que la transición de 14,4keV (Véase Fig.3). El nivel  $I = \frac{1}{2}$  se desdobla en dos niveles y el  $I = \frac{3}{2}$  en cuatro (Véase Fig.3). Entonces existen ocho transiciones entre  $I = \frac{1}{2}$  y  $I = \frac{3}{2}$  de las cuales sólo seis son posibles debido a las reglas de selección explicadas en II-D2.

El nivel excitado  $3/2$  del  $^{57}\text{Fe}$  tiene un ancho de línea de 0,23 mm/s. Para tener una energía lo más monocromática posible, el ancho de línea debe ser lo suficientemente estrecho.

Dado que las energías involucradas son muy pequeñas, cualquier movimiento puede afectar la medida por lo que la instalación requiere de una mesa antivibratoria. En cuanto

a los absorbentes la condición es que tengan el isótopo de interés, esto es que posea núcleos de  $^{57}\text{Fe}$ , así como un espesor óptimo.

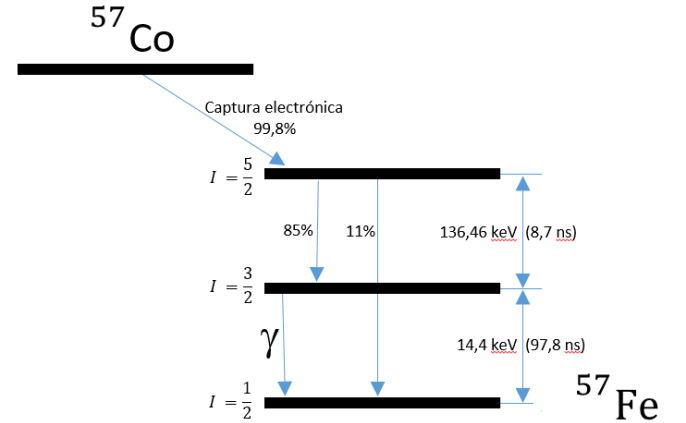


Figura 4: Diagrama de decaimiento del  $^{57}\text{Co}$ . El  $^{57}\text{Co}$  decae principalmente por captura electrónica a un estado excitado del  $^{57}\text{Fe}$ . De este estado decae al fundamental emitiendo radiación  $\gamma$ . Principalmente ocurre un decaimiento a un nivel intermedio del que la desexcitación ocurre emitiendo radiación  $\gamma$  de 14,4keV.

#### III-B. Detección

Se utilizó un espectrómetro Mössbauer en geometría de transmisión que consiste de una fuente radiactiva (en este caso, de  $^{57}\text{Co}$  en una matriz de Rh), un multiescalímetro, un analizador monocanal, un generador de ondas, un detector y un amplificador (Véase una descripción más detallada del instrumental en D).

Haciendo uso del efecto Doppler, se montó la fuente sobre un motor lineal que le permite realizar un movimiento relativo respecto del absorbente. La disminución en la transmisión (disminución en la extensión de la superposición resonante) está afectada por la diferencia en los valores relativos de  $E_\gamma$  para la fuente y el absorbente (Véase Fig.

2) [1]. El valor efectivo  $E_\gamma$  se puede modificar moviendo la fuente y el absorbente entre sí con una velocidad  $v$ . Es decir, utilizando un efecto Doppler aplicado externamente. Si los valores efectivos  $E_\gamma$  coinciden exactamente (es decir, tanto en el absorbente y como en el emisor) a cierta velocidad, la resonancia será máxima y la transmisión mínima. A cualquier velocidad aplicada más alta o más baja, la resonancia disminuirá hasta que efectivamente sea cero a velocidades muy alejadas de la que define la resonancia máxima [1]. Se realizó, entonces, un barrido de velocidades para obtener una mayor superposición de las líneas de emisión y absorción de la radiación  $\gamma$ , contrarrestando la energía perdida por efecto Doppler.

Las medidas deben ser obtenidas realizando un movimiento de aceleración constante. La elección de esta aceleración fue tal que en intervalos de tiempo del orden de la medida  $\delta t \sim t_{\text{medida}}$ , la velocidad puede ser considerada constante. Es decir, con aceleración constante las variaciones en la velocidad en los intervalos de tiempo en que se realizan las mediciones son despreciables. En el esquema de la figura 5 se diagrama el movimiento oscilatorio de la fuente respecto a la muestra.

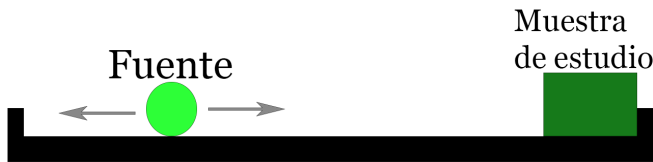


Figura 5: Esquema del movimiento de la fuente radiactiva respecto de la muestra absorbente.

En el espectrómetro, el motor es alimentado por un servo-amplificador que a su vez, está alimentado por un generador de onda (Véase figura 6). Este generador de onda envía una señal al servo-amplificador, el cual le comunica al motor lineal el tipo de movimiento. El motor lineal retroalimenta al servo-amplificador y este corrige la velocidad comparando la señal de salida del motor con la señal de referencia que envía el generador de onda. Luego, el generador de onda envía la señal al multiescalímetro.

La fuente de  $^{57}\text{Co}$  decae a  $^{57}\text{Fe}$  emitiendo su radiación  $\gamma$  característica. Se coloca un colimador para que todos los rayos apunten hacia la muestra para analizar la radiación  $\gamma$  transmitida. El haz transmitido interacciona con un detector, el cual es alimentado mediante una fuente de alta tensión. Este detector es un contador proporcional y consta de un tubo cilíndrico relleno de un gas inerte (normalmente es una mezcla 90 % de Argón y 10 % de metano). La radiación incide la ventana del detector e ioniza el Argón lo que produce un pulso con una amplitud característica de la velocidad instantánea. Este pulso pasa por un pre-amplificador, un amplificador (que conforman y amplifican la señal) y un selector monocanal. El selector monocanal selecciona la energía particular que queremos

analizar (14,4 keV) y envía esta información, dentro de ese rango, al multiescalímetro.

El multiescalímetro almacena los datos en un histograma. Cada canal corresponde a la velocidad de la fuente y se la asocia a la cantidad de cuentas que se observaron a esa determinada velocidad. Un diagrama de la comunicación entre instrumentos puede ser observada de la figura 6 [2].

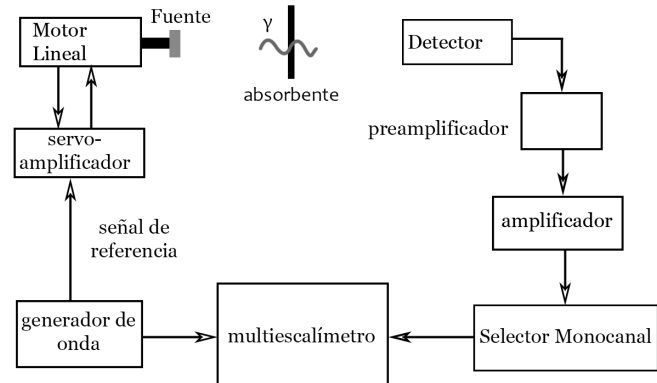


Figura 6: Diagrama del funcionamiento del instrumento y comunicación entre partes.

De esta manera se midieron los espectros de transmisión de una muestra de hierro metálico ( $\alpha - \text{Fe}$ ) y de una muestra de óxido de hierro desconocido.

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez obtenidas las mediciones se realizó la calibración de velocidades utilizando el espectro de transmisión del hierro metálico (Véase Fig. 7). Se obtuvo un espectro de sextetes desdoblado. Los valles del sextetes indican las mínimas transmisiones para cada una de las seis transiciones posibles.

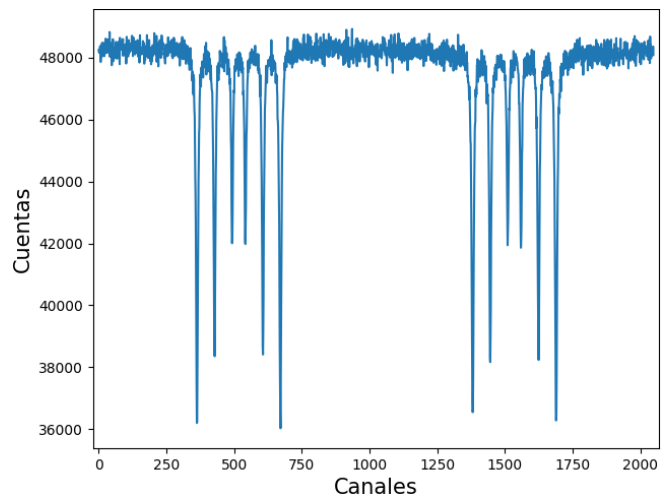


Figura 7: Espectro de absorción desdoblado producido por una muestra de hierro metálico.

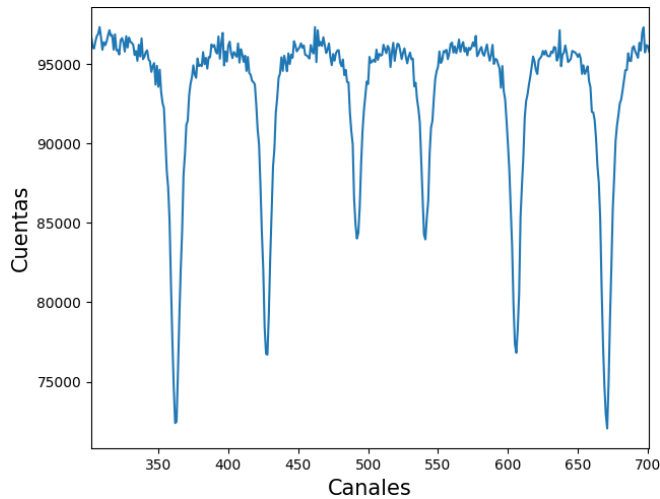


Figura 8: Espectro doblado de hierro metálico.

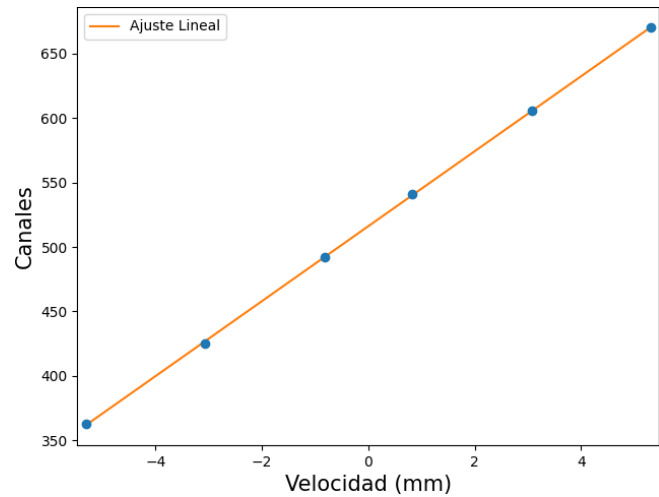


Figura 9: Ajuste lineal de velocidades en función de los canales para calibración de los instrumentos.

Por el movimiento de la fuente relativo a la velocidad de máxima absorción, los sextetes están reflejados respecto a un  $x_0$ . Para doblar el espectro, se tomaron los centros de ambos sextetes para encontrar un punto en común para ambos. Teniendo esto en cuenta se sumaron ambos espectros y se obtuvo la figura 8.

Para realizar la calibración se identificaron los centroides de los picos invertidos. Cada pico es una distribución de tipo lorentziana que corresponde a la sección eficaz de absorción de la ecuación (7). Se compararon los centroides con las velocidades de referencia [3] y se obtuvo la Tabla I.

Velocidad referencia (mm/s)	Canal
-5.31	362.46
-3.08	425.27
-0.82	492.08
0.82	540.88
3.08	605.69
5.31	670.5

Tabla I: Velocidades de referencia comparados con los canales para la calibración.[3]

Con la relación de la Tabla I se trazó una recta de calibración figura 9 y se obtuvo la pendiente y ordenada al origen para los canales (ver Figura 9). El resultado de los ajustes calibrados se reporta en la figura 10.

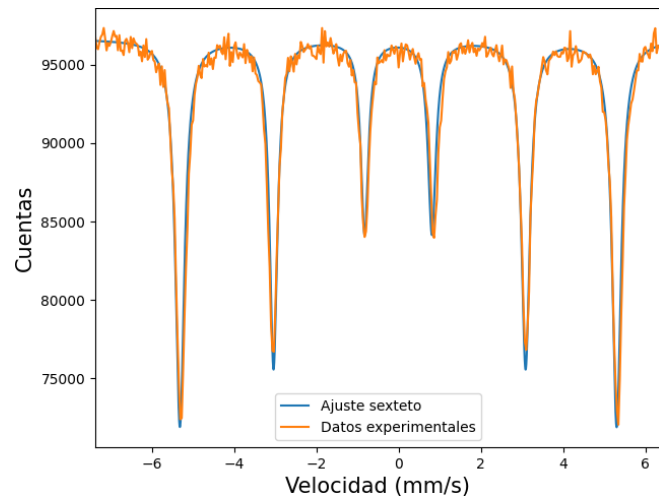


Figura 10: Ajuste del sextete sobre los datos obtenidos de Hierro metálico.

Una vez realizada la calibración, se realizó el mismo procedimiento sobre el espectro del óxido desconocido. El espectro de transmisión puede ser visto en la figura 11. Como se puede apreciar, este espectro presenta una curvatura en el fondo, probablemente producida por pequeñas variaciones en la velocidad. Para minimizar el error que ocasiona esta curvatura, se restó un modelo cúbico del ruido (Véase Apéndice E).



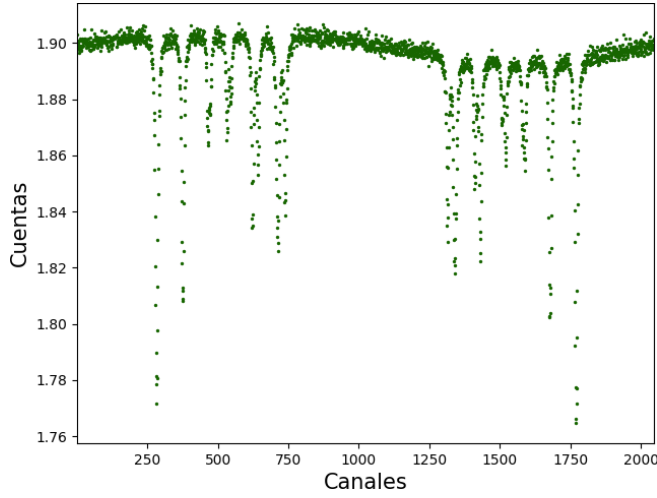


Figura 11: Espectro desdoblado de un óxido de Hierro desconocido a determinar.

Una vez restado el fondo se doblaron nuevamente los espectros obteniendo la figura 12.

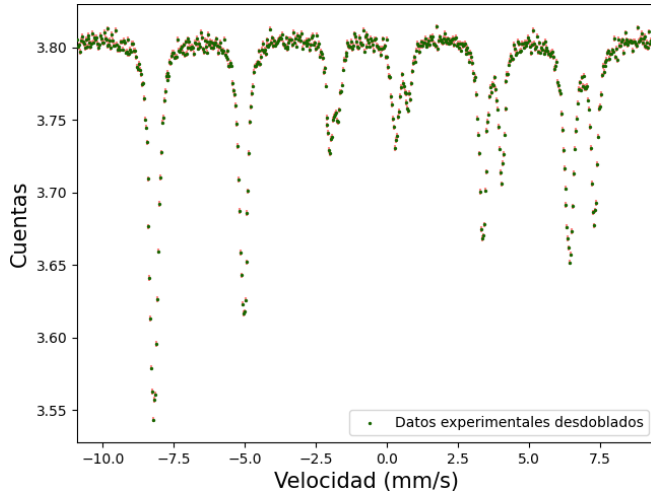


Figura 12: Espectro de compuesto a determinar desdoblado.

Como se puede observar en la figura 12, el compuesto debe poseer 2 núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  en diferentes sitios electrónicos. Por esta razón, el espectro se desdobra en dos sextetes diferentes característicos de cada sitio electrónico. Por esta razón se hizo un ajuste sumando dos sextetes diferentes, obteniendo así a la figura 13

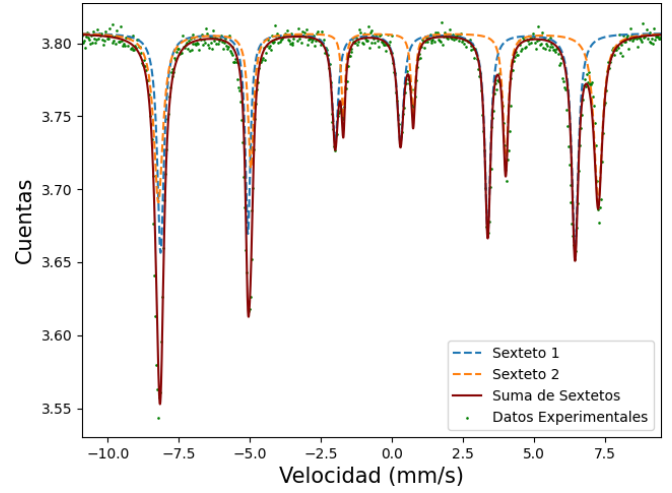


Figura 13: Ajuste de datos experimentales del compuesto a determinar.

Con los sextetes ajustados, obtenemos los datos de la tabla II y al comparar los datos obtenidos con los de la referencia, vemos que el compuesto a determinar era Magnetita.[4]

	Valores Observados		Valores teóricos magnetita	
Sextete	Primero	Segundo	Primero	Segundo
$\Delta(\text{mm/s})$	0.00672	0.00374	-	-
$\delta(\text{mm/s})$	0.662(2)	0.286(3)	0.66	0.28
$B_{hf}(\text{T})$	45.7(3)	48.9(5)	$\sim 46$	$\sim 49,1$

Tabla II: Resultados del análisis obtenidos comparados con los valores teóricos.[4]

## V. CONCLUSIONES

Mediante el uso de la espectroscopía Mössbauer se observó el espectro de dos compuestos: hierro metálico para calibración y una muestra de un óxido de hierro desconocido a determinar. La calibración de velocidades fue realizada comparando los espectros obtenidos para el hierro metálico con los valores de referencia [3]. Se estudiaron los parámetros hiperfinos nucleares de la muestra desconocida: el corrimiento isomérico, el campo magnético hiperfino y el desdoblamiento cuadrupolar. Se identificó el óxido de hierro como una muestra de magnetita.

La espectroscopía Mössbauer es útil para la catalogación y observación de parámetros nucleares de compuestos que contengan hierro. Debido a que el isótopo  $^{57}\text{Fe}$  se encuentra en una abundancia del 2%. Esto se debe a que es un método no destructivo con una resolución de aproximadamente  $10^{-9}$  eV lo cual permite obtener con gran detalle las energías de transición y entornos nucleares del isótopo.

## APÉNDICE

## A. Espectro Mössbauer

Se considera un átomo aislado que emite radiación  $\gamma$ . Sin pérdida de generalidad es posible considerar que el movimiento del átomo y la emisión del fotón ocurren en una dimensión [1]. Se define la energía  $E$  de transición entre el estado nuclear fundamental y un estado excitado como

$$E = E_e - E_f \quad (14)$$

donde  $E_f$  es la energía del estado fundamental y  $E_e$  la energía del estado excitado. Como se puede ver en el esquema de la figura 14, antes de la emisión del fotón el núcleo de masa  $M$  se mueve con una velocidad  $\vec{V}_x = V_x \hat{x}$ . Entonces la energía y el momento del estado inicial del sistema son

$$\begin{aligned} E_i &= E + \frac{1}{2}MV_x^2 \\ p_i &= MV_x \end{aligned} \quad (15)$$

Y luego de la emisión del fotón se tiene

$$\begin{aligned} E_i &= E_\gamma + \frac{1}{2}M(V_x + v)^2 \\ p_i &= M(V_x + v) + \frac{E_\gamma}{c} \end{aligned} \quad (16)$$

donde  $v$  es la velocidad de retroceso del núcleo y  $E_\gamma$  la energía del fotón  $\gamma$ . La velocidad de retroceso también ocurre, únicamente, en la dirección  $x$  y es opuesta a  $\vec{V}_x$ .

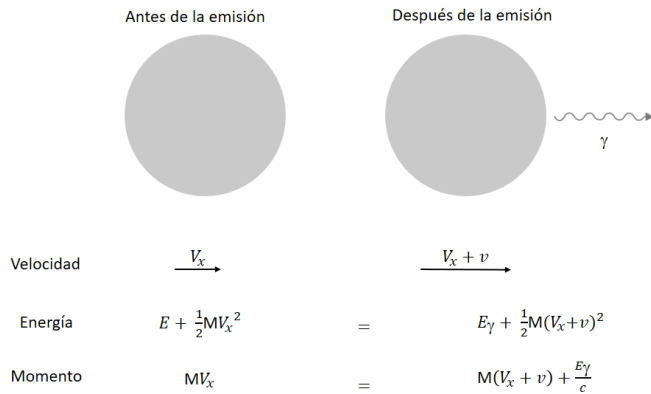


Figura 14: Esquema del núcleo antes y después de emitir radiación  $\gamma$ . Por simplicidad se supone que el movimiento se da en una dimensión. Por la conservación de la energía y del momento, en el instante inicial y final el sistema debe tener el mismo momento y la misma energía.

Por conservación de la energía el estado inicial y el final del sistema deben tener la misma energía, entonces se obtiene que la diferencia entre la energía de separación de niveles nucleares  $E$  y la energía del fotón  $\gamma$  es

$$\delta E = E - E_\gamma = \frac{1}{2}Mv^2 + MvV_x \quad (17)$$

Donde la energía  $E_R$  es la energía cinética debida a la velocidad de retroceso del núcleo y la  $E_D$  es producto del efecto Doppler. No se considera un tratamiento relativista

de la física del sistema debido a que  $V_x$  y  $v$  son velocidad mucho menores a la velocidad de la luz  $c$  [1].

Por conservación del momento se tiene que  $Mv = -\frac{E_\gamma}{c}$  entonces la energía de retroceso puede ser expresada en términos de la energía del fotón

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (18)$$

Si se considera la energía cinética media por grado de libertad traslacional de un átomo libre se tiene

$$\overline{E_K} = \frac{1}{2}M\overline{V_x^2} \approx \frac{1}{2}k_B T \quad (19)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Entonces la energía media debida al efecto Doppler será

$$\overline{E_D} = 2\sqrt{\overline{E_K}E_R} \quad (20)$$

## B. Transferencia de energía y momento a la red cristalina

Si una fracción  $f$  de los fotones  $\gamma$  es emitida sin transferir energía vibracional a la red, entonces una fracción  $(1 - f)$  transfiere un fonón  $\hbar\omega$  (despreciando, a primer orden, fonones de energías mayores). Es posible demostrar que si se consideran muchos procesos de emisión, la fracción  $f$  puede ser expresada como la ecuación (21) [5].

$$E_R = (1 - f)\hbar\omega \quad (21)$$

En la ecuación (21) se puede ver que la probabilidad de que ocurran eventos sin fonones depende de  $E_R$  (es decir, de  $E_\gamma$ ). Además, esta probabilidad también depende de las propiedades de la red cristalina y de la temperatura ambiente. La probabilidad  $W$  de emisión  $\gamma$  sin fonones para un núcleo dentro de una red cristalina puede ser calculada por teoría de dispersión [1].

$$W = \text{constante} \times |\langle f | H | i \rangle|^2 \quad (22)$$

donde los estados  $|i\rangle$  y  $|f\rangle$  son los estados nucleares antes y después de emitir el fotón  $\gamma$ , y  $H$  el hamiltoniano del sistema.

Por otra parte, para describir los modos de vibración normal de la red se utiliza el modelo de Debye, donde se considera que las frecuencias de vibración forman un continuo desde el valor de frecuencia cero hasta un valor máximo  $\omega_D$ . Siguiendo este modelo es posible describir la fracción libre de retroceso con el factor de Debye-Waller (Ec. (23)).

$$f = e^{-2W} \quad (23)$$

Si la probabilidad de emisión libre de retroceso de la fuente es  $f_s$ , la radiación libre de retroceso tiene un ancho de Heisenberg  $\Gamma_s$  y entonces la distribución de energía alrededor del valor  $E_\gamma$  está dada por la fórmula Breit-Wigner que lleva a una distribución lorentziana. Entonces el número de transiciones  $N(E)$  con energía entre  $(E_\gamma - E)$  y  $(E_\gamma - E + dE)$  está dada por

$$N(E)dE = \frac{f_s \Gamma_s}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma_s/2)^2} \quad (24)$$



### C. Interacciones

**C1. Corrimiento isomérico:** El corrimiento isomérico depende de la diferencia de los radios nucleares entre el estado excitado y el estado fundamental.

$$E_\delta = \frac{2}{3}\pi Ze^2 \left( |\psi(0)_0|_A^2 - |\psi(0)_0|_F^2 \right) |\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle| \quad (25)$$

En la ecuación (25),  $Z$  indica el número atómico del núcleo,  $e$  es la carga del electrón y  $|\psi(0)_0|_A^2$  indica la probabilidad de que los electrones  $s$  se encuentren en la región nuclear para el núcleo absorbente y  $|\psi(0)_0|_F^2$  la misma probabilidad para el núcleo fuente.

**C2. Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico:** La ecuación (26) expresa el gradiente de campo eléctrico es un tensor simétrico de segundo orden de traza nula (es decir, que verifica la ecuación de Laplace).

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{q(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij})}{r^5} \quad (26)$$

Es común elegir la dirección de cuantificación del spin de manera que  $|V_{zz}| = eq > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ . Hay una interacción entre  $Q$  y  $eq$  que es diferente para cada posible orientación del núcleo. Dado que el gradiente de campo eléctrico cumple la ecuación de Laplace, las componentes  $V_{ii}$  no son todas independientes, por lo que se puede definir un *parámetro de asimetría*  $\eta$  como se ve en la ecuación (27). El parámetro  $\eta$  varía entre 0 y 1 debido a la convención elegida para los  $V_{ii}$ . Entonces a través de la espectroscopía Mössbauer es posible determinar la componente principal del gradiente de campo eléctrico -  $V_{zz}$ - y el parámetro de asimetría  $\eta$ .

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (27)$$

**C3. Interacciones eléctricas y magnéticas combinadas:** Es posible expresar el hamiltoniano del sistema como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_\delta + \hat{H}_Q + \hat{H}_M \quad (28)$$

donde  $\hat{H}_0$  es el hamiltoniano de las interacciones nucleares,  $\hat{H}_\delta$  representa la interacción monopolar -que produce el corrimiento isomérico-,  $\hat{H}_Q$  la interacción cuadrupolar y  $\hat{H}_M$  da cuenta de la interacción con el campo magnético. Como se dijo anteriormente la contribución del corrimiento isomérico únicamente corresponde a un desplazamiento en la energía por lo que agrega un término aditivo  $E_\delta$ . Si el tensor gradiente de campo eléctrico es axialmente simétrico (es decir,  $\eta = 0$ ) y su eje principal forma un ángulo  $\theta$  con el eje magnético entonces es posible hallar una solución relativamente simple con un tratamiento perturbativo a primer orden. Para poder realizar este análisis es necesario considerar que la contribución magnética al hamiltoniano es mucho mayor que la parte eléctrica ( $e^2 qQ \ll \mu B_{hf}$ ) [1]. En este caso se trata al término cuadrupolar como una perturbación sobre el hamiltoniano del término magnético.

<sup>2</sup>Se considera una asimetría no nula en [6]

Entonces se obtiene que la energía de los niveles de  $I = \frac{1}{2}$  son

$$E_{1/2, m_{1/2}} = E_{1/2} + E_{\delta, 1/2} - \frac{\mu_{1/2} B_{hf} m_{1/2}}{1/2} \quad (29)$$

y la de los niveles con  $I = \frac{3}{2}$  son

$$E_{3/2, m_{3/2}} = E_{3/2} + E_{\delta, 3/2} - \frac{\mu_{3/2} B_{hf} m_{3/2}}{3/2} + (-1)^{|m_{3/2}|+1/2} \frac{e^2 qQ}{4} \left( \frac{3 \cos^2(\theta) - 1}{2} \right) \quad (30)$$

### D. Descripción del instrumental

- El detector es un contador proporcional y consta de un tubo cilíndrico relleno de un gas inerte (usualmente es un compuesto 90 % Argón y 10 % metano). Tiene un hilo conductor ubicado en el centro y de manera transversal al tubo, conectado a una diferencia de potencial. Desde una ventana delgada, se introduce la radiación y produce la ionización de los átomos de argón. Esto genera iones positivos y electrones. Al haber una diferencia de potencial entre la carcasa y el hilo, esto se comporta como un capacitor. Por ello, las cargas positivas se dirijan hacia el ánodo y las negativas al cátodo. Así, el hilo conductor recoge los electrones que después pasan al pre-amplificador y amplificador.
- Luego de que la radiación incide en el detector, se genera un pulso que pasa a través del pre-amplificador y del amplificador. A continuación pasa a un módulo electrónico que se denomina analizador monocal, el cual selecciona el rango de energía de interés.
- El generador de ondas permite obtener funciones de diferentes tipos, sinusoidales, triangulares y con aceleración variables. Este envía una señal al multiescalímetro y otra al servo-amplificador. En este laboratorio se utilizó una función de onda triangular, la cual tiene regiones de velocidades positivas y regiones negativas. El generador de ondas le envía una señal al servo-amplificador, y éste envía esa señal al motor lineal que mueve la fuente respecto del absorbente. A su vez, el motor lineal, reenvía la señal de cómo se movió al servo-amplificador quien compara esa señal con la señal recibida del generador de onda. De esta forma hay siempre una retroalimentación entre el servo-amplificador y el motor lineal para ir corrigiendo punto a punto el movimiento de la fuente respecto de la onda generada por el generador.
- El Multiescalímetro es el que recibe la información del selector monocal y del generador de señales. El primero, le entrega la información energética del selector monocal y el segundo la velocidad de la fuente. Es decir, el multiescalímetro recibe la información de que al sistema le llega una radiación de una determinada energía (14,4 KeV). Mientras que el generador le entrega información del movimiento de la fuente respecto del absorbente.

Así, con estas dos entradas de señales genera un histograma que compara la cantidad de cuentas recibidas a una velocidad dada.

Se selecciona en el programa del multiescalímetro, el numero de canales, la energía y la forma en recibir los datos.

Aunque los canales del histograma están asociados a una velocidad, esta no aparece explícitamente en los ejes, por lo que es necesario relacionar a los canales con una magnitud física de interés, en nuestro caso, la velocidad de la fuente.

### E. Fondo

En el espectro de la figura 12 podemos apreciar una curvatura producida probablemente por variaciones en la velocidad. Para minimizar el error que esta curvatura pudiera generar se modeló esta curvatura para restarla. El modeló al fondo fue un polinomio cubico en el intervalo de canales  $[850; 2000]$  y una recta al intervalo  $[0; 850]$  de forma que todo sea continuo. Este ajuste tomó la forma apreciable en la figura 15.

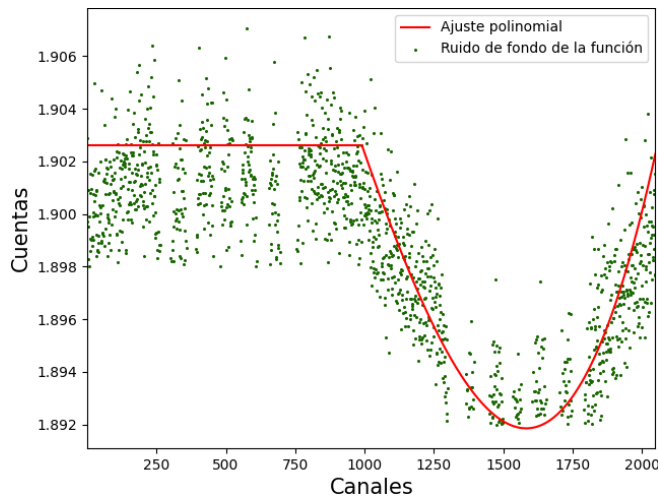


Figura 15: Ajuste del ruido de fondo de la muestra del oxido de hierro a determinar.

## REFERENCIAS

- [1] N. N. Greenwood y T. C. Gibb. Mössbauer spectroscopy. 1971.
- [2] Dra Laura Damonte. Clase experimentos cuanticos 2. *UNLP*, 2022.
- [3] H. Shechter, M. Ron, and S. Niedzwiedz y R.H. Herber. Mössbauer spectrometer calibration using  $^{57}\text{Fe}$  enriched metallic iron. *Nuclear Instruments and Methods*, 44(2):268–272, 1966.
- [4] E. Vandenberghe R.E. Barrero, C.A. da Costa G.M. Van San E. y De Grave. Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art. 2000.
- [5] H. J. Lipkin. Some simple features of the mössbauer effect. 1960.
- [6] G.K. Shenoy y B.D. Dunlap. Method for the analysis of pure quadrupole spectra in nuclear gamma-ray resonance. 1969.