

Algunas aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer

Raúl W. Gómez González

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México,
apartado postal 70-646, 04510 México, D.F.

(recibido el 27 de mayo de 1988; aceptado el 24 de junio de 1988)

Nota Editorial. Este artículo es el texto de una de las ponencias de la Mesa Redonda de Física Atómica. Esta Mesa Redonda se llevó a cabo dentro del XXX Congreso Nacional de Física.

Editorial note. This article is one of the contributions to the panel discussion on Atomic Physics. This Panel Discussion took place at the XXX Congreso Nacional de Física.

PACS: 76.80.+y; 74.70.-b; 75.50.G

1. Resumen

Entre las diferentes técnicas de análisis de las propiedades microscópicas de los materiales, la espectroscopía Mössbauer es la que permite detectar los cambios fraccionales de energía más pequeños ($\Delta E/E \sim 10^{-12}$) en los niveles energéticos de un núcleo atómico, lo cual permite su utilización en muy variados campos de la ciencia, ya que con ella se pueden determinar estados iónicos, campos eléctricos y magnéticos locales, etcétera. En este trabajo se describen algunas aplicaciones en materiales arqueológicos, ferritas y superconductores con alta temperatura de transición, realizadas en el laboratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias de la UNAM.

2. Introducción

A casi treinta años del descubrimiento del efecto Mössbauer [1], consideré una gran oportunidad la invitación que me hizo la Sociedad Mexicana de Física para participar en el Simposio Paralelo de Física Atómica y Molecular, dentro de los eventos del XXX Congreso Nacional de Física, para abordar el tema y las aplicaciones que ha tenido esta técnica espectroscópica en diferentes campos de la ciencia. El tema pudiera parecer extraño, ya que normalmente se le identifica como una técnica asociada con el estado sólido o con la física nuclear. Sin embargo, basta ver el índice de cualquier congreso sobre las aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer para darse cuenta que estas abarcan los más variados campos de la ciencia. Por

otra parte, el estudio de las propiedades locales de los átomos en un sólido es algo que no se puede desligar de lo que comúnmente se entiende por física atómica (o molecular). En la tercera sección de este trabajo daré una descripción breve y cualitativa de este efecto y de la información experimental que de él se obtiene. A continuación mencionaré algunas de sus aplicaciones realizadas en el laboratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias de la UNAM a lo largo de quince años.

3. El efecto Mössbauer

El efecto Mössbauer no es más que la absorción nuclear resonante de la radiación γ emitida por un núcleo determinado, la cual tiene una energía ϵ_0 . Para que se pueda producir tal absorción, es necesario que durante los eventos de emisión y de absorción los núcleos involucrados no reculen, ya que con su movimiento concomitante está asociada una energía cinética E_R que produce un corrimiento en las líneas de emisión y de absorción, el cual es generalmente mayor que el ancho Γ de estas líneas; esto hace que se “rompa” la condición de sintonía del proceso resonante (Fig. 1).

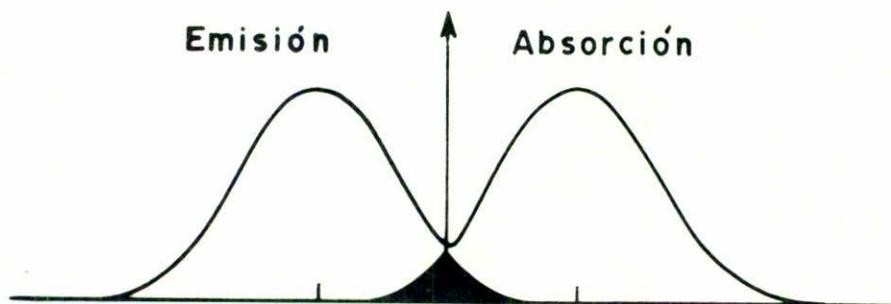


FIGURA 1. Líneas de emisión y de absorción.

Una forma de evitar el recule de los núcleos es anclándolos en una malla cristalina, pues entonces la energía del recule se transfiere al cristal. Sin embargo, el cristal es un sistema cuantizado y si la energía E_R del recule es menor que la energía mínima de excitación fonónica, será el cristal como un todo el que la absorba y los procesos de emisión y de absorción se llevarán a cabo sin movimiento de los núcleos involucrados. En esas condiciones, las líneas de emisión y de absorción tendrán su anchura natural Γ , la cual está determinada solamente por el tiempo de vida del nivel excitado del cual proviene la radiación, y no sufrirán corrimiento alguno, restableciéndose la sintonía del proceso resonante; la agudeza intrínseca de sintonía Γ/ϵ_0 de este proceso queda entonces comprendida entre 10^{-10} y 10^{-14} (comparada con 10^{-8} de la espectroscopía atómica) lo cual representa una de las mayores capacidades para distinguir cambios fraccionales de energía del sistema en estudio. De

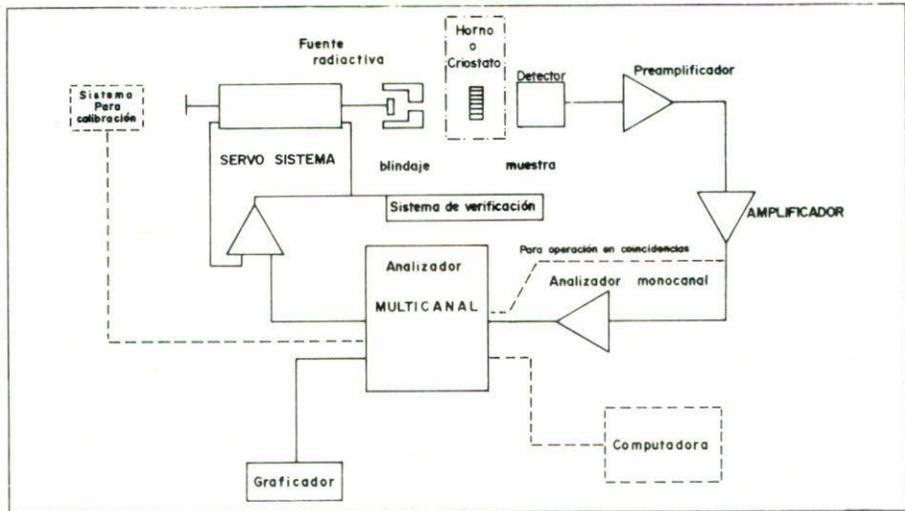


FIGURA 2. Diagrama de bloques de un espectrómetro Mössbauer.

hecho, la interacción de los núcleos Mössbauer con la distribución de cargas que los rodean, así como con posibles campos magnéticos (internos o externos), provocará corrimientos y desdoblamientos de los niveles nucleares entre los cuales se producen las transiciones. Las pequeñas diferencias energéticas asociadas con estos efectos es lo suficientemente grande como para romper la condición de resonancia. Sin embargo, moviendo a la fuente (o al absorbedor) se puede producir un corrimiento Doppler tal que estas diferencias se compensen exactamente. En consecuencia, un espectrómetro Mössbauer consta de un servomecanismo para controlar el movimiento de la fuente radiactiva (o del absorbedor), acoplado a un sistema de adquisición y de almacenamiento de datos (Fig. 2), que produce una gráfica (espectro) de intensidad en función de la velocidad (energía). El espectrómetro se puede completar con un sistema que permita variar la temperatura de la fuente radiactiva, del absorbedor, o de ambos (criostato, horno, refrigerador, etcétera), así como de un sistema para el procesamiento de los datos (computadora).

4. Los parámetros Mössbauer

a) Fracción Mössbauer

Naturalmente, no todos los procesos de emisión (o de absorción) se producen sin excitación fonónica, pues la energía de retroceso E_R varía de 10^{-4} a 10^{-1} eV, la cual es comparable a la energía de excitación fonónica de muchos sólidos. Sin embargo, se puede demostrar que una fracción de los núcleos emitirán su radiación

(o la absorberán) sin recular, y esta fracción depende de la energía de retroceso del núcleo libre y de la naturaleza de la malla cristalina en la que se encuentre sujeto. En particular, si se utiliza el modelo de Debye para un sólido, la fracción Mössbauer f resulta ser:

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{R\theta_D} \left(\frac{1}{4} + \frac{T^2}{\theta_D^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right) \right] = e^{-2W},$$

en donde θ_D es la temperatura de Debye del cristal, k es la constante de Boltzmann, E es la energía de retroceso del núcleo libre y W es el llamado factor de Debye-Waller.

b) *Interacciones electrostáticas*

Dado que los núcleos que intervienen en el proceso se encuentran rodeados de una distribución de cargas (sus propios electrones y los iones vecinos), la interacción de la carga nuclear con esa distribución provocará alteraciones en los niveles energéticos de los nucleos en cuestión. Esta interacción se manifiesta en dos efectos:

1. El llamado corrimiento isomérico δ , o corrimiento químico, el cual se origina de la interacción de la distribución de carga electrónica en el volumen nuclear con la propia carga del núcleo y se manifiesta, como su nombre lo indica, como un desplazamiento de los niveles nucleares entre los cuales se produce la transición. En general, como las distribuciones electrónicas en torno a los núcleos emisor y absorbedor no son iguales, los corrimientos en cada uno de ellos son diferentes y se pueden detectar experimentalmente. Su magnitud está relacionada con el cambio de tamaño entre el núcleo en su estado excitado (isómero) y su estado básico, y con las funciones electrónicas s y $p_{1/2}$ de la fuente y del absorbedor. En consecuencia, cualquier cambio en el estado iónico de un átomo Mössbauer se verá reflejado, en general, en el valor del corrimiento isomérico.
2. El desdoblamiento cuadrupolar, cuyo origen ha de buscarse en la interacción del momento cuadrupolar de la distribución (asimétrica) de la carga nuclear con el gradiente de campo eléctrico provocado por la distribución de cargas fuera de los núcleos involucrados en el proceso. La magnitud de esta interacción depende de la distribución de los iones vecinos al átomo Mössbauer, de la ocupación de los orbitales atómicos de ese mismo átomo y de la asimetría en la distribución de la carga nuclear. Tal interacción provoca una ruptura parcial de la degeneración de los niveles energéticos nucleares y se manifiesta experimentalmente por la aparición de líneas (o picos) de absorción adicionales. La medida del desdoblamiento cuadrupolar proporciona información de las características de las velocidades del átomo Mössbauer.

c) *Interacciones magnéticas*

Además, puede existir una interacción entre el momento magnético nuclear del átomo Mössbauer y un campo magnético interno o externo (efecto Zeeman nuclear). El origen de los campos internos puede ser muy variado; por ejemplo, puede deberse a los momentos magnéticos de los átomos vecinos, a ondas de espín, etcétera. La interacción magnética, cuando existe, se traduce en una ruptura total de la degeneración de los niveles nucleares, la cual se manifiesta en un espectro experimental por la aparición de varias líneas.

d) *Interacciones combinadas*

En términos generales, un átomo Mössbauer estará sujeto a la acción combinada de campos eléctricos y magnéticos, de tal suerte que el espectro resultante será de difícil interpretación, especialmente si el sistema que se estudia presenta sitios inequivalentes en los cuales puedan estar los átomos Mössbauer, ya que entonces habrá superposición de espectros de por sí complicados. En el caso general, el hamiltoniano que representa a la interacción puede escribirse en la forma siguiente:

$$H = \left[\frac{eQV_{22}}{4I(2I-1)} \right] [3I_2^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \\ - g\mu_N H_0 [I_2 \cos \vartheta + (I_x \cos \phi + I_y \sin \phi) \sin \theta]$$

en donde Q es el momento cuadrupolar eléctrico, e la carga del protón, g el factor de Lande nuclear, I el espín nuclear, μ_N el magnetón nuclear, V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} las componentes del gradiente del campo eléctrico; $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ el parámetro de asimetría, I_x, I_y, I_z las componentes del espín nuclear y θ, ϕ los ángulos entre H_0 y el gradiente de campo eléctrico.

Basándose en este hamiltoniano se elabora un programa de ajuste e interpretación de los espectros experimentales.

5. Aplicaciones

Las aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer dependen de la existencia de núcleos que presenten este efecto. El hecho de que la emisión (y la absorción) de la radiación deba ser un proceso que no provoque excitación fonónica limita el efecto a núcleos con masas relativamente grandes. De hecho, el elemento más ligero para el cual se ha observado el efecto es el potasio, seguido del hierro. Sin embargo, el efecto se ha observado para más de cuarenta de los elementos de la tabla periódica. Otra limitante, tal vez la más importante, es la dificultad para preparar la fuente radiactiva, ya que se requiere que ésta tenga una duración adecuada. En realidad, el tiempo de vida de los niveles excitados que dan lugar a la emisión de radiación γ

empleada en la espectroscopía Mössbauer es del orden de 10^{-8} s, de tal forma que en una fuente práctica se requiere de un precursor de vida larga que pueble al nivel Mössbauer. Esto hace que las fuentes radiactivas prácticas, especialmente en países del tercer mundo, se limiten tan sólo a unos cuantos isótopos (Fe, Sn, Eu, Sr, I y Dy). De estos isótopos, el más empleado, por mucho, es el hierro-57, ya que este isótopo tiene la ventaja adicional de que el efecto se presenta aun a temperatura ambiente. Las aplicaciones que voy a mencionar se refieren a los trabajos realizados con este isótopo en el Laboratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias.

a) *Aplicaciones en arqueología*

En un país como el nuestro, cuyas culturas precolombinas dejaron notables restos arqueológicos, consideramos interesante e importante utilizar la espectroscopía Mössbauer como un auxiliar en la labor propia de la arqueología. Con tal propósito iniciamos un estudio, en colaboración con el Instituto de Investigaciones Antropológicas de la UNAM, cuya finalidad inicial era utilizar esta técnica como ejercicio clasificatorio, haciendo muestreos dentro de conjuntos determinados previamente como correspondientes a una misma cultura y época. Basándonos en la suposición de que los especímenes analizados deberían tener la misma materia prima y que el proceso de elaboración de la cerámica debería ser esencialmente el mismo (misma temperatura de cocido y misma atmósfera), la obtención de espectros diferentes permitiría establecer una duda razonable de la identificación taxonómica original, que sentaría las bases para su reexamen. Por otra parte, el estudio del efecto de la temperatura de cocido de una arcilla, así como el de la atmósfera del horno en el cual es procesada, permitiría obtener información sobre la técnica empleada en su elaboración. Los estudios realizados [2-5] nos permitieron establecer algunos criterios generales para la utilización de esta técnica como auxiliar en los estudios arqueométricos.

b) *Estudio de ferritas*

Por otra parte, hemos realizado una serie de estudios en colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, sobre las propiedades y características de diferentes ferritas. Los problemas que hemos abordado abarcan la determinación de la temperatura de Curie [6, 7] de estos sistemas, así como la ocupación de iones magnéticos en la malla cristalina [8], la existencia de conglomerados superparamagnéticos [9] y el estudio de subredes magnéticas [10].

c) *Superconductores de alta temperatura de transición*

Por último quisiera mencionar la aplicación más reciente que hemos realizado con esta espectroscopía en el campo de los superconductores de alta temperatura

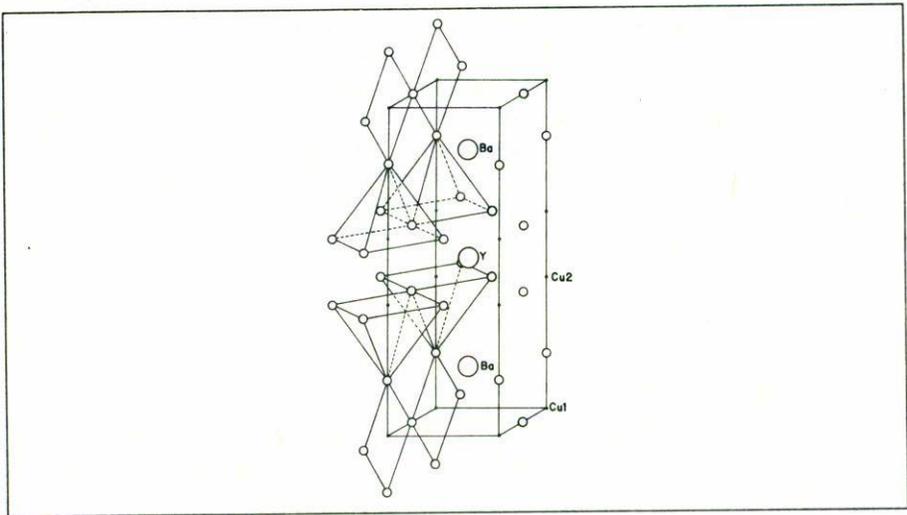


FIGURA 3. Representación esquemática de la estructura del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$.

de transición. Como es bien conocido, a raíz del descubrimiento de Bednorz y Müller [11] del sistema Ba-La-Cu-O, cuya temperatura de transición superconductor es de 30 K, se generó un interés mundial en estos materiales, y en la superconductividad en general, que se vio aumentado por el descubrimiento del sistema Y-Ba-Cu-O [12], aproximadamente un año después, con una temperatura crítica de 90 K. Nuestro país no ha permanecido al margen de este inesperado suceso y diferentes grupos están activamente involucrados en él.

En una colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, iniciamos el estudio del sistema Y-Ba-Cu-O en el cual se sustituyó una fracción de los átomos de cobre por átomos de hierro. El propósito de esta sustitución era establecer si la presencia de impurezas magnéticas afectaba a la superconductividad y, además, utilizar a los átomos de hierro como sondas para tratar de determinar algunas de las propiedades internas de la malla cristalina utilizando espectroscopía Mössbauer (Fig. 3). Con tal objetivo, iniciamos un estudio del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ con $x = 0.0625$ y $x = 0.125$. Los resultados obtenidos con $x = 0.0625$ mostraron la presencia de dos dobletes cuadrupolares [13] con parámetros que corresponden a configuraciones de bajo espín. Este hecho es indicativo de la existencia de campos eléctricos locales intensos. Más aún, la evidencia obtenida en ese trabajo implica que los átomos de hierro sustituyen a los de cobre en los sitios Cu(1). En este trabajo quisiera presentarles los resultados con $x = 0.125$, junto con algunos resultados del trabajo anterior.

En la figura 4 se muestra la curva de resistividad en función de la temperatura; aunque la presencia de átomos de hierro afecta a la temperatura crítica, el material permanece superconductor. La figura 5 muestra los espectros Mössbauer en un

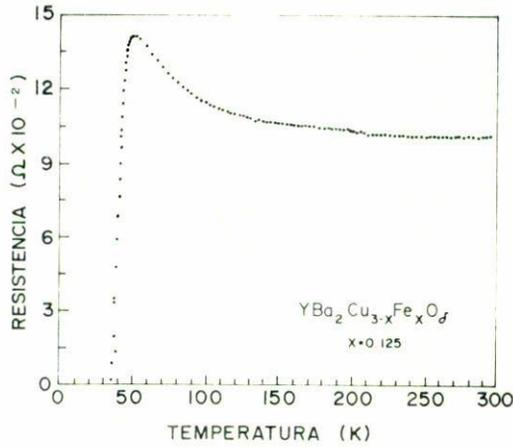


FIGURA 4. Resistividad en función de la temperatura para el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_\delta$.

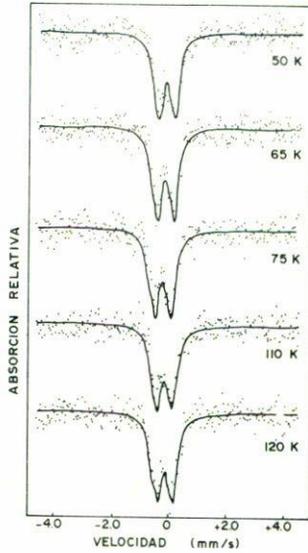


FIGURA 5. Espectros Mössbauer del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.9375}\text{Fe}_{0.0625}\text{O}_\delta$ a diferentes temperaturas.

intervalo de temperaturas que va de 11 K a 300 K para el sistema con $x = 0.0625$ y en la figura 6 los obtenidos con $x = 0.125$. La diferencia esencial es la aparición de un nuevo doblete cuadrupolar, con un desdoblamiento de alrededor de 2.0 mm/s, sin que exista gran variación en la región central de los espectros. Este nuevo doblete

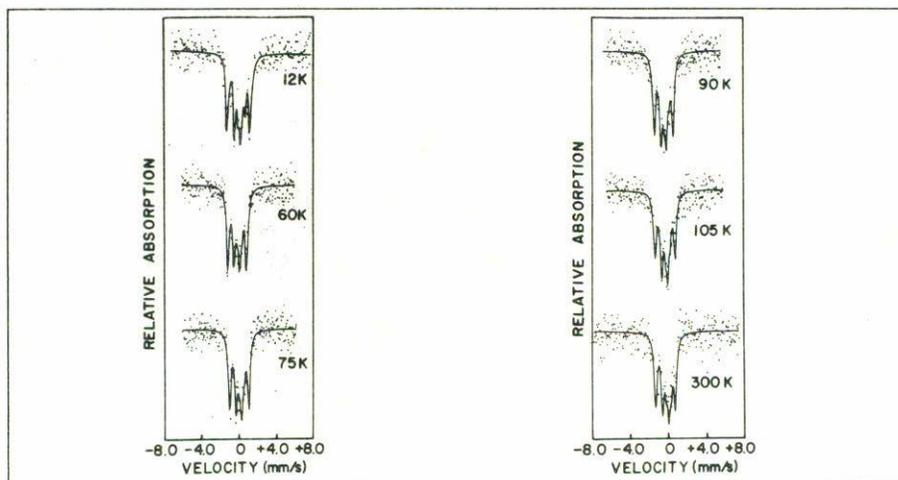


FIGURA 6. Espectros Mössbauer del sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.875}\text{Fe}_{0.125}\text{O}_\delta$ para diferentes temperaturas.

indica la existencia de un sitio que no era ocupado en el caso $x = 0.0625$. Al igual que en el caso anterior, el análisis de los parámetros Mössbauer conduce a la conclusión de que los átomos de hierro sustituyen a los de cobre en los llamados sitios 1 (Fig. 3) y que se encuentran en una configuración de bajo espín.

La interpretación que proponemos, la cual está basada en un cálculo sencillo del valor del gradiente del campo eléctrico en el centro de diferentes configuraciones de átomos de oxígeno, es que los átomos de hierro ocupan los sitios Cu(1) de la estructura y que están rodeados por dos, cuatro o seis átomos de oxígeno, con estados iónicos de +2, +3 y +3, respectivamente. Por otra parte, se presenta un efecto que llama la atención: la absorción de los picos externos varía anormalmente con la temperatura. Creemos que este hecho es indicativo del “ablandamiento” de un modo de vibración de la red, pero el análisis correspondiente aún no ha sido hecho.

En resumen, las aplicaciones que hemos planteado hacen ver que la espectroscopía Mössbauer es una herramienta útil en diversas ramas de la ciencia y que, en particular, parece tener una gran potencialidad en el estudio y caracterización de los nuevos superconductores.

Agradecimientos

Quisiera agradecer al personal del Laboratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias, sin cuya ayuda no hubiera sido posible este trabajo.

Referencias

1. R.L. Mössbauer, *Z. Phys.* **151** (1958) 124.
2. S. Aburto, R. Gómez y M. Jiménez, *Los Procesos de Cambio. Tomo II*, p. 131, 1977.
3. S. Aburto, S. Cruz, R. Gómez y M. Jiménez, *Archeo-Physika* **10** (1978) 1.
4. S. Aburto, S. Cruz, R. Gómez, M. Jiménez y P. de la Mora, *Antropología y Técnica* **1** (1981) 15.
5. S. Aburto, M. Jiménez, M.L. Marquina y R. Valenzuela, *Proc. 3rd. Int. Conf. on Ferrites*, editado por H. Watanabe, Kyoto, Japón (1980).
6. M. Jiménez y S. Aburto, *Cobá, Quintana Roo. Análisis de dos unidades habitacionales mayas del horizonte clásico*, editado por L. Manzanilla, UNAM, 1987.
7. J.A. García, S. Aburto, M.L. Marquina, M. Jiménez y R. Valenzuela, *J. Magn. Magn. Mat.* **15-18** (1980) 1296.
8. C. Quintanar, V. Fuentes, M. Jiménez, S. Aburto y R. Valenzuela, *J. Magn. Magn. Mat.* **54-57** (1986) 1339.
9. M. Jiménez, C. Quintanar, S. Aburto, V. Fuentes y R. Valenzuela, *Advances in Ceramics* **16** (1986) 181.
10. V. Fuentes, S. Aburto y R. Valenzuela, *J. Magn. Magn. Mat.* **69** (1987) 233.
11. J.G. Bednorz y K.A. Müller, *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
12. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Q. Wang y C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
13. R. Gómez, S. Aburto, M.L. Marquina, M. Jiménez, V. Marquina, C. Quintanar, T. Akachi, R. Escudero, R.A. Barrio y D. Rios-Jara, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 7226.