

**FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA ESPECTROSCOPÍA MÖSSBAUER**

**JOSE ALEJANDRO MADERA RUIZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA  
POPAYÁN  
2015**

# **FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

**JOSE ALEJANDRO MADERA RUIZ**

Proyecto de Grado presentado en  
modalidad de Seminario, como  
requisito parcial para optar el título  
de Ingeniero Físico.

**DIRECTORA**

**Dra. Sonia Gaona Jurado**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
INGENIERÍA FÍSICA  
POPAYÁN  
2015**

**NOTA DE ACEPTACIÓN**

---

---

---

---

---

---

**Dra. Sonia Gaona Jurado**  
Directora

---

**Dr. Wilfrand Perez**  
Jurado

---

**Dr. Modesto Fajardo**  
Jurado

*Popayán Cauca. 28 de Abril de 2015.*

## **DEDICATORIA**

*A todas aquellas personas que dedican  
su tiempo y esfuerzo a las iniciativas de investigación  
y con sus aportes contribuyen a transformar el mundo.*

## **AGRADECIMIENTOS**

*A mi familia...motor, guía y soporte hoy y siempre.*

*A mis profesores por compartir sus experiencias y conocimiento.*

*A mi directora de trabajo de grado por la paciencia, dedicación y apoyo en esta etapa.*

*Al grupo de Investigación Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase - GMTF de la Universidad del Valle*

*A mis amigas más cercanas, por estar siempre a mi lado y enseñarme que siempre en la vida se requiere un poco de paciencia.*

*A todos aquellos que recorrieron conmigo este camino.*

*Gracias...*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO I: LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER : CONCEPTOS BÁSICOS .....	3
1.1. El Efecto Mössbauer .....	3
1.2. Pérdida de Energía por Retroceso .....	3
1.3. Ensanchamiento Doppler .....	8
1.4. Emisión y Absorción Sin Retroceso .....	12
2. HAMILTONIANO TOTAL DE INTERACCIÓN DEL NÚCLEO EN LA RED .....	13
1.1. Interacciones Eléctricas .....	14
1.1.1. Interacción Monopolar Eléctrica. ....	17
1.2. Interacciones Magnéticas .....	26
1.2.1. Interacción de Contacto de Fermi .....	28
2.2.2. Momento Magnético Orbital ( $H_L$ ) .....	28
2.2.3. Interacción Dipolar Magnética entre el núcleo y el espín del átomo .....	29
REFERENCIAS .....	30
CAPÍTULO II: EL ESPECTRÓMETRO MÖSSBAUER.....	31
2.1. Introducción .....	31
2.2. El Espectrómetro Mössbauer .....	33
2.3. Métodos de Funcionamiento .....	33
2.3.1. Espectrómetro Mössbauer de Transmisión .....	34
2.3.2. Espectrómetro Mössbauer de Retrodispersión .....	35
2.3.2.1. Espectrómetro Mössbauer por Electrones de Conversión (ICEMS).....	35
2.3.2.2. Espectrómetro Mössbauer por Electrones de Baja energía (ILEEMS)..	36
2.4. Componentes del Espectrómetro Mössbauer de Transmisión .....	38
2.4.1. La Etapa de Acondicionamiento .....	38
2.4.1.1. Transductor Electromecánico .....	39
2.4.1.2. El Control de Velocidad.....	41
2.4.1.3. Generador de Señales .....	42
2.4.2. Etapa de Detección .....	44
2.4.2.1. Detector .....	45
2.4.2.2. Preamplificador .....	46
2.4.2.3. Amplificador .....	47
2.4.2.4. Discriminador .....	48
2.4.3. Etapa de Procesamiento .....	48
2.4.3.1. Acondicionamiento de señal.....	50
2.4.3.2. Banco de memoria.....	50
2.4.3.3. Interfaz Gráfica de Usuario .....	51
2.5. Tiempo De Medida .....	52
2.6. Relación Señal – Ruido .....	53
2.7. Calibración Estática Del Instrumento .....	54
REFERENCIAS .....	55
CAPITULO III: EL ESPECTRO MÖSSBAUER.....	56

3.1. Introducción .....	56
3.2. Calibración del Instrumento .....	56
3.3. Toma de Espectros Mössbauer .....	59
3.4. Ajuste de Espectros Mössbauer .....	60
3.4.2. Conversión a 32 filas, 8 Columnas .....	63
3.4.3. Ajuste .....	64
3.5. Análisis del espectro.....	69
REFERENCIAS .....	72
CONCLUSIONES.....	74

## LISTADO DE FIGURAS

	<b>Pag.</b>
Figura 1. Emisión/absorción de un fotón gamma por un núcleo. (a) Emisión: $E_{ex}$ corresponde a la energía del núcleo excitado. Cuando el núcleo se desexcita emite un rayo $\gamma$ y sufre un movimiento (con velocidad $V_n$ ) en sentido contrario a la dirección del rayo gamma emitido. (b) Absorción: Un núcleo en reposo y en su estado fundamental absorbe un rayo gamma con energía necesaria para pasar al estado excitado. ....	3
Figura 2. Líneas de emisión ( $E_0-R$ ) y absorción ( $E_0+R$ ).....	5
Figura 3. Línea de emisión de rayos gamma real. ....	5
Figura 4. Líneas de emisión y absorción considerando los anchos de línea naturales...6	6
Figura 5. Decaimiento nuclear del $^{57}\text{Co}$ .....	7
Figura 6. Líneas de emisión/absorción de rayos gamma.....	8
Figura 7. Absorción resonante entre líneas de emisión/absorción de rayos gamma. ..	11
Figura 8. Corrimiento en los niveles energéticos nucleares: a) En la Fuente, b) En la muestra. Origen del corrimiento isomérico.....	18
Figura 9. Espectro Mössbauer correspondiente al Corrimiento isomérico. ....	19
Figura 10. Interacción electrostática entre el GCE y el momento cuadrupolar nuclear. ....	20
Figura 11. a) Desdoblamiento cuadrupolar del primer estado excitado del $^{57}\text{Fe}$ con spin nuclear $I=3/2$ , b) Espectro correspondiente al desdoblamiento cuadrupolar.....	25
Figura 12. Interacción dipolar magnética.....	26
Figura 13. Transiciones dipolar magnéticas permitidas según la regla de selección. ..	27
Figura 14. Espectro Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$ mostrando desdoblamiento magnético.....	27
Figura 15. Espectro Electromagnético. Distribución de energía y longitudes de onda de las diferentes radiaciones.....	31
Figura 16. Tabla periódica resaltando los Elementos Mössbauer. ....	32
Figura 17. Diagrama de modos de funcionamiento del Espectrómetro Mössbauer. a) de Transmisión. b) de Retrodispersión. ....	33
Figura 18. Espectrómetro Mössbauer de Transmisión con criostato que permite temperaturas de 15K a 298K del Grupo GMTF Universidad del Valle.....	34
Figura 19. Esquema de desintegración del $^{57}\text{Co}$ (fuente) y de desexcitación del $^{57}\text{Fe}$ (absorbente). Las intensidades calculadas en el supuesto de 100 núcleos de $^{57}\text{Co}$ desintegrados y 8.2 fotones gamma 14.4 keV absorbidos resonantemente. ....	35
Figura 20. Espectrómetro Mössbauer de conversión interna ICEMS, tomado de INSTITUTO de QUIMICA FISICA ROCASOLANO. Grupo de Análisis de Superficies y Espectroscopía Mössbauer. ....	36
Figura 21. Espectrómetro Mössbauer de Electrones de Baja Energía ILEEMS, tomado de INSTITUTO de QUIMICA FISICA ROCASOLANO. Grupo de Análisis de Superficies y Espectroscopía Mössbauer. ....	37
Figura 22. Espectros Mössbauer en los tres modos de operación (Transmisión, ICEMS, ILEEMS). Espectros con $^{57}\text{Fe}$ de óxido de fósforo, titanio, niobio dopado con hierro	



(Fe <sub>0.33</sub> NbTiP <sub>3</sub> O <sub>12</sub> )Tomado de INSTITUTO de QUIMICA FISICA ROCASOLANO. Grupo de Análisis de Superficies y Espectroscopía Mössbauer. ....	37
Figura 23. Diagrama en bloque de un Espectrómetro Mössbauer de Transmisión resaltando las tres etapas fundamentales .....	38
Figura 24. Diagrama en bloque de los Componentes de la etapa de acondicionamiento de un Espectrómetro Mössbauer de Transmisión. ....	38
Figura 25. Fotografía del Transductor electromecánico del espectrómetro Mössbauer del Grupo GMTF Universidad del Valle. ....	40
Figura 26. Montaje típico del conjunto transductor, fuente, muestra y detector del espectrómetro Mössbauer de transmisión. ....	40
Figura 27. Diagrama en bloque de Control de Velocidad del espectrómetro Mössbauer de Transmisión. ....	41
Figura 28. Esquema General del Circuito del Controlador de velocidad del espectrómetro Mössbauer del Grupo GMTF de la Universidad del Valle. ....	42
Figura 29. a) Movimiento horizontal de la fuente. El punto x <sub>0</sub> corresponde a la posición de reposo del transductor. Los puntos x <sub>min</sub> y x <sub>max</sub> corresponden a los valores extremos. b) Referencia de velocidad triangular más utilizada en los Espectrómetros Mössbauer de Transmisión. ....	43
Figura 30. Formas de onda para el control de desplazamiento de la fuente radioactiva en el Espectrómetro Mössbauer de Transmisión. ....	44
Figura 31. Diagrama general de los componentes de la etapa de detección del Espectrómetro Mössbauer de Transmisión. ....	45
Figura 32. Izq. Detector de gas del espectrómetro Mössbauer del Grupo GMTF de la Universidad del Valle. Der. Esquema general interno de componentes de un detector de gas. ....	45
Figura 33. Diagrama esquemático del preamplificador para contadores proporcionales del espectrómetro Mössbauer de transmisión. ....	46
Figura 34. Conformación de pulsos: a) Salida del preamplificador y b) Salida del Amplificador. ....	47
Figura 35. Diagrama general del circuito del Amplificador del espectrómetro Mössbauer del Grupo GMTC de la Universidad del Valle. ....	47
Figura 36. Selección de ventana con multicanal y osciloscopio en la etapa de detección del espectrómetro Mössbauer. ....	48
Figura 37. a) Diagrama de conexión del Analizador Multicanal. b) Montaje interno de un Analizador Multicanal del espectrómetro Mössbauer del GMTF Universidad del Valle. ....	49
Figura 38. Diagrama del banco de memoria del Analizador Multicanal. ....	50
Figura 39. a) Esquema parte frontal Analizador multicanal. b) Panel frontal del Analizador Multicanal del espectrómetro Mössbauer del GMTF Universidad del Valle, con los respectivos salidas y entradas para los cables de comunicación. ....	51
Figura 40. Interfaz gráfica de usuario usando Fortran para conexión del PC con el Analizador multicanal del espectrómetro Mössbauer del GMTF Universidad del Valle. ....	52

Figura 41. Relación señal a ruido en un espectro Mössbauer, dada por la relación entre la proporción de absorción de la línea resonante y el ruido estadístico. ....	54
Figura 42. Interfaz gráfica que permite la comunicación entre el usuario y el analizador multicanal, seleccionando su modo de operación AAP y determinando la energía de interés. ....	57
Figura 43. Espectro de calibración con velocidad máxima de 12.5 mm/s, tomando velocidad 0 en el canal 128. ....	58
Figura 44. Porta muestras usado en la toma de espectros Mössbauer. a) Porta muestras. b) muestra en porta muestra. c) porta muestra y montaje para banco óptico del espectrómetro. ....	59
Figura 45. Espectro Mössbauer de SrFe12O19, tomado a temperatura ambiente, durante 56 h, mostrado por La interfaz gráfica MossComm v1.0. ....	60
Figura 46. Datos experimentales del espectro Mössbauer de SrFe12O19, tomado a temperatura ambiente, durante 56 h, mostrado por la interfaz gráfica MossComm v1.0. ....	60
Figura 47. Primer ajuste parcial del espectro Mössbauer de SrFe12O19. Las líneas roja, azul, magenta y vino tinto representan los componentes del ajuste; la línea verde representa la envolvente o resultante de las anteriores. ....	61
Figura 48. Programa Foldear con los datos necesarios para realizar el foldeo de la información del espectro Mössbauer de SrFe12O19. ....	62
Figura 49. Espectro Mössbauer de la muestra en estudio foldeado. ....	62
Figura 50. Apariencia del archivo .coo. Sólo se cambian los valores que sean necesarios, los demás se dejan intactos. ....	63
Figura 51. Formato para el cambio de parámetros hiperfinos de los sitios que hacen parte del ajuste del espectro Mössbauer de la muestra. ....	64
Figura 52. Datos del ajuste realizado por FitMoss. ....	64
Figura 53. Segundo ajuste parcial del espectro Mössbauer de SrFe12O19 ....	65
Figura 54. Ajuste del espectro experimental con un sitio. A la izquierda los datos correspondientes al sitio y los datos experimentales, a la derecha el espectro resultante, línea roja espectro del sitio 1, línea verde espectro experimental. ....	65
Figura 55. Ajuste del espectro experimental con dos sitios. A la izquierda los datos correspondientes al sitio 1, sitio 2 y los datos experimentales, a la derecha el espectro resultante, línea roja espectro del sitio 1, línea magenta espectro del sitio 2 y línea verde espectro experimental. ....	66
Figura 56. Ajuste del espectro experimental con tres sitios. A la izquierda los datos correspondientes al sitio 1, sitio 2, sitio 3 y los datos experimentales, a la derecha el espectro resultante, línea roja espectro del sitio 1, línea magenta espectro del sitio 2, línea azul espectro del sitio 3 y línea verde espectro experimental. ....	66
Figura 57. Ajuste del espectro experimental con cuatro sitios. A la izquierda los datos correspondientes al sitio 1, sitio 2, sitio 3, sitio 4 y los datos experimentales, a la derecha el espectro resultante, línea roja espectro del sitio 1, línea magenta espectro del sitio 2, línea azul espectro del sitio 3, línea marrón espectro del sitio 4 y línea verde espectro experimental. ....	67

Figura 58. Ajuste del espectro experimental con cinco sitios. A la izquierda los datos correspondientes al sitio 1, sitio 2, sitio 3, sitio 4, sitio 5 y los datos experimentales, a la derecha el espectro resultante, línea roja espectro del sitio 1, línea magenta espectro del sitio 2, línea azul espectro del sitio 3, línea marrón espectro del sitio 4, , línea verde oscuro espectro del sitio 5 y línea verde espectro experimental..... 67

Figura 59. Resultado de los parámetros hiperfinos de cada subespectro (sitios) del primer ajuste del espectro Mössbauer de la muestra de Hexaferrita de Estroncio..... 68

Figura 60. Resultado del primer ajuste del espectro Mössbauer de la muestra de Hexaferrita de Estroncio. Contribución porcentual de cada sitio y las probabilidades respectivas y desviación estándar..... 68

Figura 61. Difractograma de rayos X de la muestra en estudio, sintetizada por el método Pechini con precursor Nitrato de Hierro  $pH = 5$  a  $1100^{\circ}C$ . ..... 69

Figura 62. a) Celda unitaria doble de la Hexaferrita de Estroncio ( $SrFe_{12}O_{19}$ ), las esferas doradas representan los átomos de estroncio, las esferas grises pequeñas representan los átomos de oxígeno. Las esferas azules, naranjas, violeta, azul claro que están encerradas por un poliedro representan los iones de  $Fe^{3+}$ , en diferentes sitios del cristal. b) Esquema de la configuración de espín de los iones de  $Fe^{3+}$  en la  $SrFe_{12}O_{19}$ . ..... 69

## INDICE DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Resumen de efecto de desdoblamiento cuadrupolar sobre los estados del $^{57}\text{Fe}$ .....	25
Tabla 2. Isótopos Mössbauer de Interés: Fuentes de Rayos Gamma más usadas .....	32
Tabla 3. Parámetros hiperfinos del espectro Mössbauer de la Hexaferrita de Estroncio según Araujo y colaboradores [10].....	70
Tabla 4. Parámetros hiperfinos del primer ajuste del espectro Mössbauer de la Hexaferrita de Estroncio según el ajuste realizado con los pasos anteriores. ....	70

## RESUMEN

El grupo de investigación CYTEMAC adscrito al departamento de Física de la Universidad del Cauca, sintetiza materiales magnéticos y requiere de técnicas adecuadas para su caracterización. De todas las técnicas existentes para caracterizar materiales magnéticos, la técnica Mössbauer es la de mayor resolución. Sin embargo, los resultados obtenidos con esta técnica no son de inmediata interpretación, requiriéndose el manejo de software especializado que implica y a su vez un conocimiento del fenómeno físico involucrado. El grupo cuenta con el apoyo técnico de diferentes laboratorios, lo que le posibilita hacer el uso de la técnica Mössbauer, no obstante dentro del grupo no hay expertos en el manejo e interpretación de los espectros Mössbauer.

La espectroscopía Mössbauer es una técnica espectroscópica basada en la emisión y la absorción resonante de rayos gamma en sólidos. Esta emisión y absorción resonante fue primero observada por Rudolf Mössbauer en 1957 y es llamada el efecto Mössbauer en su honor. La espectroscopía Mössbauer es similar a la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) que sondea transiciones nucleares, lo que la hace sensible interacciones electrón-núcleo.

La espectroscopía Mössbauer tiene una resolución extremadamente fina en energía y puede detectar incluso cambios sutiles en el entorno nuclear de los átomos. Típicamente, hay tres tipos de interacciones nucleares que son observadas. Desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y desdoblamiento magnético. Estos tres parámetros pueden ser usados para identificar un compuesto particular. Además de la identificación, las intensidades relativas de los varios picos en el espectro Mössbauer reflejan las concentraciones relativas de los compuestos en la muestra y pueden ser usadas para análisis semicuantitativo. También, puesto que los fenómenos ferromagnéticos son dependientes del tamaño, en algunos casos los espectros pueden proporcionar un entendimiento profundo del tamaño de cristalito y la estructura granular de un material.

Con este documento se dota al laboratorio CYTEMAC, y en general a la comunidad académica de la Universidad del Cauca, con un material bibliográfico en el que encontrarán información sobre los fundamentos del fenómeno físico (efecto Mössbauer), la instrumentación envuelta en el espectrómetro y el proceso de toma y análisis de espectros.

## INTRODUCCIÓN

La espectroscopía Mössbauer es una técnica espectroscópica basada en la emisión y absorción resonante de rayos gamma en sólidos. Esta emisión/absorción resonante fue originalmente observada por Rudolf Mössbauer en 1957 y es llamada el efecto Mössbauer en su honor, por este descubrimiento se le concedió el Premio Nobel de Física en el año 1961.

La espectroscopía Mössbauer tiene una resolución extremadamente fina en energía y puede detectar incluso cambios sutiles en el entorno nuclear de los átomos [1,2]. Típicamente, hay tres tipos de interacciones nucleares que son observadas: Desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y desdoblamiento magnético. Estos tres parámetros pueden ser usados para identificar un compuesto particular. Además de la identificación, las intensidades relativas de los picos en el espectro Mössbauer reflejan las concentraciones relativas de los compuestos en la muestra y pueden ser usadas para análisis semicuantitativo [3]. También, puesto que los fenómenos ferromagnéticos son dependientes del tamaño, en algunos casos los espectros pueden proporcionar un entendimiento profundo del tamaño de cristalito y la estructura granular de un material [4].

En su forma más común, una muestra sólida es expuesta a un rayo de radiación gamma y un detector mide la intensidad de la radiación del rayo transmitido a través de la muestra. Los átomos en la fuente que emite los rayos gamma deben ser del mismo isótopo que los átomos en la muestra que los absorbe. De acuerdo con el efecto Mössbauer, una fracción significativa de los rayos gamma emitidos no perderá energía para retroceder y por lo tanto tendrá aproximadamente la energía correcta a ser absorbida por los átomos de la muestra, las únicas diferencias son atribuibles al ambiente químico de la muestra, que es lo que se desea observar. La energía del rayo gamma de la fuente es variada con el efecto Doppler acelerándolo a través de un rango de velocidades con un motor lineal, un rango típico de velocidades para el  $^{57}\text{Fe}$  puede ser +/-11 mm/s [5, 6].

En comparación con los demás equipos espectrométricos, el equipo Mössbauer es bastante simple y menos costoso. Consta de tres partes fundamentales que varían según el modelo del equipo. El espectro conseguido está formado por una cantidad de puntos que corresponden a las diferentes energías o velocidades. Estos puntos se procesan mediante software especializado para ajustar los espectros Mössbauer y así obtener la información del espectro.

En este documento se reporta la información colectada durante el trabajo de grado en modalidad seminario, acerca de las características de la espectroscopía Mössbauer. Para ello, se inició con un estudio de los conceptos básicos tales como el efecto Mössbauer, emisión y absorción sin retroceso, ensanchamiento Doppler, información

que se detalla en el capítulo I. A su vez, el capítulo II contiene información básica sobre el espectrómetro Mössbauer, tal como el método de funcionamiento, los componentes y las diferentes etapas de instrumentación.

En el capítulo III se encuentra la información obtenida sobre el proceso de ajuste de los espectros, para lo cual se contó con el apoyo de los investigadores del laboratorio de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase (GMTF), adscrito al Departamento de Física de la Universidad del Valle, en especial se recibió apoyo del profesor Jesús A. Tabares. Finalmente, se presentan las conclusiones a las que se llegó durante el desarrollo del trabajo.

## CAPÍTULO I: LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER : CONCEPTOS BÁSICOS

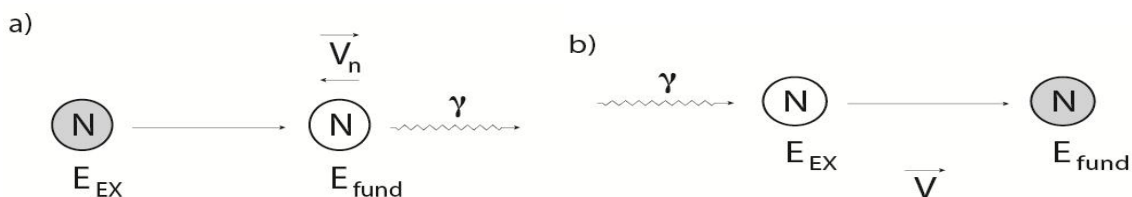
Rudolf Mössbauer experimentaba con el isótopo  $^{191}\text{Ir}$  investigando la fluorescencia nuclear resonante de este elemento como parte de su trabajo de tesis doctoral. Durante el experimento notó una irregularidad en el conteo de radiación gamma lo que se le convirtió en un nuevo foco de experimentación: Mössbauer dedicó sus esfuerzos a encontrar el origen de esta anomalía, entenderla y explicarla, desde la teoría y la experimentación. Dentro de su búsqueda, la solución de este asunto dio origen a uno de los métodos más grandes de la ciencia, ya que la Espectroscopía Mössbauer es considerada actualmente la más fina y penetrante de las herramientas para “sondear” las características y “reacción” de una gran cantidad de materiales. Rudolf Mössbauer publicó su trabajo en 1958 y recibió el premio Nobel en 1961, distinguiéndolo como el único Nobel otorgado por la primera publicación de un trabajo y como uno de los más rápidamente otorgados.

### 1.1. El Efecto Mössbauer

Los núcleos, como los átomos, presentan niveles energéticos. Las transiciones entre niveles se dan con la emisión de rayos gamma. El efecto Mössbauer es un fenómeno de resonancia nuclear, en el cual los átomos del absorbente o emisor no están libres sino que forman parte de una red cristalina. Así, la pérdida de energía por retroceso y el posible intercambio de energía con la red están gobernados por la dinámica del sólido cristalino. La cantidad de movimiento de retroceso, en lugar de ser transferida a un solo núcleo como en el caso de átomos libres, es transferida a todo el cristal.

### 1.2. Pérdida de Energía por Retroceso

La emisión de un fotón gamma por un núcleo libre puede ser entendida con base en los principios de conservación de la cantidad de movimiento y la ley de conservación de energía. Durante la emisión o absorción de un fotón gamma por un núcleo este sufre una transformación energética: el núcleo pasa de su estado energético excitado ( $E_{\text{ex}}$ ) a un estado fundamental ( $E_f$ ), tal como se representa en la *figura 1*.



**Figura 1.** Emisión/absorción de un fotón gamma por un núcleo. (a) Emisión:  $E_{\text{ex}}$  corresponde a la energía del núcleo excitado. Cuando el núcleo se desexcita emite un rayo gamma y sufre un movimiento (con velocidad  $V_n$ ) en sentido contrario a la dirección del rayo gamma emitido. (b) Absorción: Un núcleo en reposo y en su estado fundamental absorbe un rayo gamma con energía necesaria para pasar al estado excitado.



Si un núcleo libre está en el estado excitado  $E_{EX}$ , decaerá al estado fundamental  $E_f$  emitiendo un fotón gamma:

$$\Delta E = E_{EX} - E_f = h\nu_0 = E_0 \quad (1.1)$$

De acuerdo con ley de conservación de cantidad de movimiento lineal se tiene que

$$p_n = -p_f \quad (1.2)$$

Con  $P_n$  siendo la cantidad de movimiento del núcleo y  $P_f$  la cantidad de movimiento del fotón gamma emitido, dada por:

$$p_f = \frac{h\nu_0}{c} \quad (1.3)$$

Llevando 1.3 a 1.2 se tiene:

$$m_N V_N = -\frac{h\nu_0}{c}$$

Siendo  $m_N$  y  $V_N$  la masa y la velocidad del núcleo después de la emisión del fotón gamma, de donde la velocidad del núcleo después de emitir resulta ser:

$$V_N = -\frac{h\nu_0}{m_N c} = V_R \quad (1.4)$$

Es decir, no toda la energía de emisión es suministrada al fotón, ya que una parte de ella se invierte en el retroceso del núcleo con una velocidad  $V_N$ , dicha pérdida de energía impide que el fotón emitido pueda ser absorbido por un núcleo idéntico.

Por lo anterior, la energía liberada por el núcleo cuando se desexcita, se distribuye entre la energía del fotón gamma emitido y la energía de retroceso del núcleo, así:

$$E_0 = \frac{1}{2} m_N V_N^2 + h\nu = h\nu_0 \quad (1.5)$$

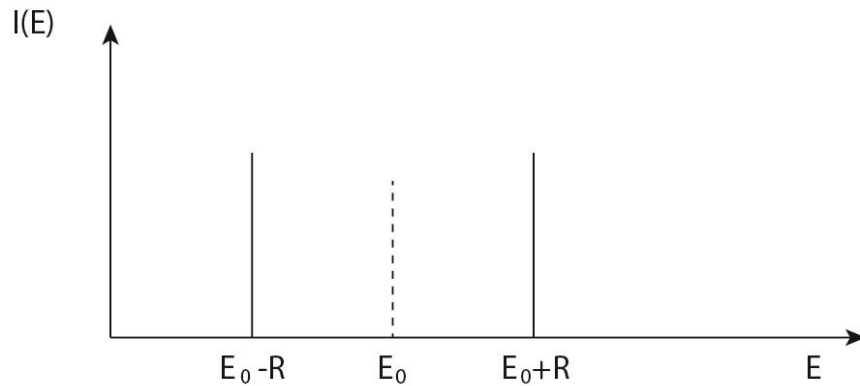
Llevando 1.4 a 1.5, se tiene:

$$h\nu_0 = \frac{1}{2} \frac{(h\nu_0)^2}{m_N c^2} + h\nu \quad (1.6)$$

De acuerdo con la expresión 1.6, se tiene que la energía del retroceso,  $R$ , está dada por:

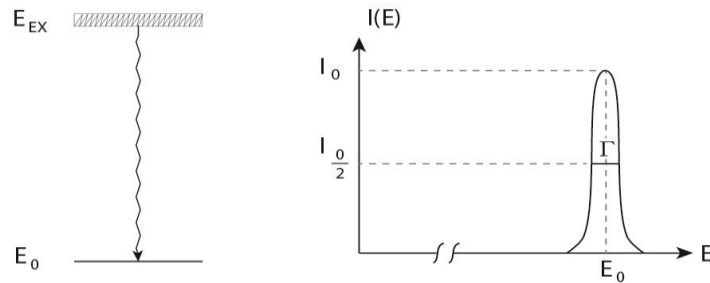
$$R = \frac{1}{2} \frac{(h\nu_0)^2}{m_N c^2} \quad (1.7)$$

Luego, el fotón emitido tendrá energía igual a  $E_0 - R$ . Por lo tanto, si el fotón incide sobre un núcleo idéntico al emisor, para excitarlo debe suministrarle una energía dada por  $E_0 + R$ . La *figura 2* muestra las líneas de emisión y absorción. Se puede notar que, debido a la energía de retroceso, no hay resonancia.



**Figura 2.** Líneas de emisión ( $E_0 - R$ ) y absorción ( $E_0 + R$ ).

Pero las líneas de emisión / absorción no son del tipo presentado en la *figura 2*, siendo que realmente tienen la forma del tipo que se presenta en la *figura 3*.



**Figura 3.** Línea de emisión de rayos gamma real.

Es decir, como consecuencia del principio de incertidumbre de Heisemberg, la energía de los fotones gamma emitidos o absorbidos por un núcleo no posee un único valor (*figura 2*) sino que viene dada por una distribución de energías descrita por una función Lorentziana (*figura 3*), de la siguiente forma:

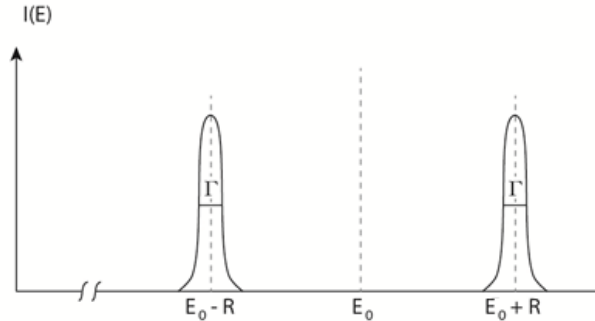
$$W(E) = \frac{2}{\pi \Gamma_0} \frac{1}{\left[ \frac{2(E - E_0)}{\Gamma_0} \right]^2 + 1}$$

Dónde:

- $E_0 = E_{ex} - E_f$  es la energía del fotón gamma emitido.
- $\Gamma_0$  es el ancho de línea natural que depende de la vida media del estado excitado. De acuerdo con el principio de incertidumbre  $\Delta E \Delta \tau \geq \hbar/2\pi$ , es decir,

$$\Gamma_0 = \frac{\hbar}{\tau_0}.$$

Con lo anterior, la *figura 2* realmente tiene la forma mostrada en la *figura 4*.



**Figura 4.** Líneas de emisión y absorción considerando los anchos de línea naturales.

De acuerdo con valores típicos de transiciones nucleares,  $\tau \cong 10^{-8}$ s,  $\Gamma \cong 6.6 \times 10^{-8}$  eV. Si  $E_0 = 66$  keV entonces  $\Gamma/E_0 \cong 10^{-12}$ .

Al cociente entre el ancho de línea y la energía del fotón gamma emitido se describe con  $Q^{-1}$ , es decir:

$$Q^{-1} = \frac{\Gamma}{E_0} \approx 10^{-12}$$

Para analizar en términos prácticos el valor de  $Q^{-1}$  encontrado se puede recurrir a una analogía geométrica: Si el problema representa una longitud de un kilómetro, con el instrumento de medida correspondiente a  $Q^{-1}$ , un cambio de  $10 \text{ \AA}$  en la longitud podría ser detectado directamente ( $10 \text{ \AA} = 10^{-12} \text{ km}$ ). Análogamente, un cambio hasta de  $5 \times 10^{-9}$  eV en la energía de absorción del nivel de 14.4 keV puede ser detectado por medio de la espectroscopía Mössbauer, lo que da una idea del grado de resolución de esta técnica espectrométrica.

- **Ejemplo del cálculo de R**

El efecto Mössbauer es favorecido por el hecho que la vida media asociada a la transición nuclear,  $\tau$ , es mucho mayor al período de vibración característico de los átomos del cristal. En este contexto cabe la posibilidad que se dé la emisión o

absorción resonante sin intercambio de energía con el movimiento vibracional del cristal, lo cual da lugar al efecto Mössbauer.

Para la Espectroscopía Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$  la fuente de emisión contiene el isótopo radioactivo  $^{57}\text{Co}$  (incorporada en una matriz sólida de rodio, paladio o cromo), el cual decae en  $^{57}\text{Fe}$  con un tiempo de semi desintegración de aproximadamente 270 días. Como se puede ver en el diagrama de decaimiento presentado en la *figura 5*, sólo el 9% de la desintegración de  $^{57}\text{Co}$  da lugar a la emisión de fotones gamma con energía de 14.4 keV.

Conocida la energía de la radiación gamma, se hace uso de la ecuación 1.5 para determinar la energía de retroceso que sufre la fuente  $^{57}\text{Fe}$ .

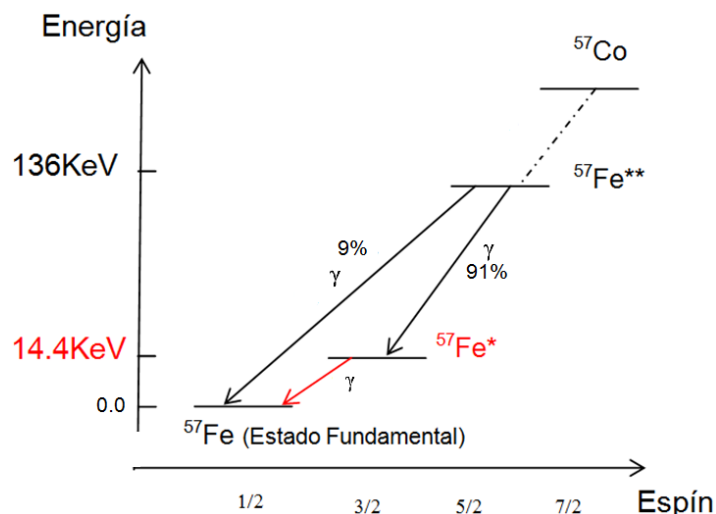
$$R = \frac{1}{2} \frac{(h \nu_0)^2}{m_N c^2}$$

$$R = \frac{1}{2} \frac{(14.4 \text{ keV})^2}{\left( 57 \text{ uma} \times \frac{931.5 \times 10^6 \text{ eV}/c^2}{1 \text{ uma}} \right) c^2}$$

$$R = \frac{1}{2} \frac{207.36 \times 10^6 \text{ eV}^2}{(5.309516 \times 10^{10} \text{ eV}/c^2) c^2}$$

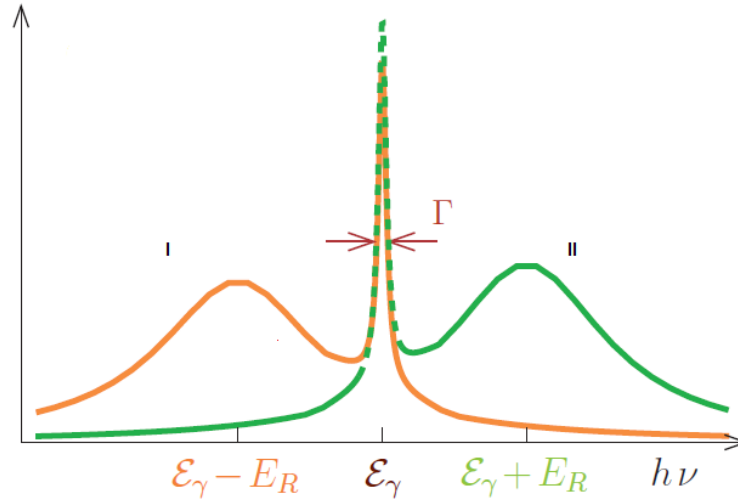
$$R = 1.9527 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

Es decir, de acuerdo con los valores típicos de transiciones nucleares  $\tau \cong 10^{-8}\text{s}$ ,  $\Gamma \cong 6.6 \times 10^{-8} \text{ eV}$ , para el  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_0 = 14.4 \text{ keV}$ ),  $R \ll E_0$  y  $R \gg \Gamma$ .



**Figura 5.** Decaimiento nuclear del  $^{57}\text{Co}$ .

En la *figura 6* se representa las líneas de emisión/absorción teniendo en cuenta que la energía de retroceso es mucho mayor que el ancho de línea natural,  $R \gg \Gamma_0$ .



**Figura 6.** Líneas de emisión/absorción de rayos gamma.

Dónde:

- En I se representa la intensidad de un fotón gamma emitido con una energía  $E_0 - R$  por un núcleo libre y en reposo
- En II se representa la intensidad de un fotón gamma absorbido con una energía  $E_0 + R$  por un núcleo libre y en reposo
- En la parte central se representa gráficamente la intensidad de la energía de los fotones emitidos por un núcleo ligado a un sólido (es decir, sin pérdida de energía por retroceso).

Ahora surge la pregunta: ¿Cómo generar un exceso de energía  $2R$  necesario para minimizar los retrocesos de emisión y absorción?

### 1.3. Ensanchamiento Doppler

Si un núcleo pertenece a un gas de partículas idénticas, no interactuantes, a una temperatura  $T$  su energía cinética estará dada por:

$$E_k = \frac{MV^2}{2} = \frac{3}{2} K_B T \quad (1.8)$$

De donde se obtiene una velocidad dada por:

$$V_T = \left( \frac{3 K_B T}{M} \right)^{1/2}$$

La velocidad de las partículas a T ambiente es del orden de m/s. De acuerdo con lo anterior, los núcleos se encuentran en movimiento por efecto térmico. La velocidad de un núcleo emisor puede determinarse aplicando la ley de conservación de movimiento antes y después de la emisión:

$$P_{\text{antes}} = P_{\text{después}}$$

Entonces:

$$m_N \vec{V}_T = \frac{E_\gamma}{c} + m_N (\vec{V}_T + \vec{V}_R)$$

Dónde:

- $E_\gamma$  es la energía del fotón gamma emitido.
- $\vec{V}_R$  la velocidad de retroceso.

Aplicando el principio de conservación de energía antes y después de la emisión del fotón gamma, tenemos:

$$E_0 + \frac{1}{2} m_N \vec{V}_T^2 = \frac{1}{2} m_N (\vec{V}_T + \vec{V}_R)^2 + E_\gamma$$

$$E_\gamma - E_0 = \frac{1}{2} m_N \vec{V}_T^2 - \frac{1}{2} m_N (\vec{V}_T + \vec{V}_R)^2$$

$$E_\gamma - E_0 = \frac{1}{2} m_N \vec{V}_T^2 - \frac{1}{2} m_N (\vec{V}_T^2 + 2\vec{V}_T \vec{V}_R + \vec{V}_R^2)$$

$$E_\gamma - E_0 = \frac{1}{2} m_N \vec{V}_T^2 - \frac{1}{2} m_N \vec{V}_T^2 - m_N \vec{V}_T \vec{V}_R - \frac{1}{2} m_N \vec{V}_R^2$$

$$E_\gamma - E_0 = -m_N \vec{V}_T \vec{V}_R - \frac{1}{2} m_N \vec{V}_R^2$$

Por la ecuación 1.4:

$$\vec{V}_R = -\frac{h \nu_0}{m_N c}$$

$$E_\gamma - E_0 = -m_N \vec{V}_T \left( -\frac{h \nu_0}{m_N c} \right) - \frac{1}{2} m_N \left( -\frac{h \nu_0}{m_N c} \right)^2$$

$$E_\gamma - E_0 = -m_N \vec{V}_T \left( -\frac{h \nu_0}{m_N c} \right) - \frac{1}{2} m_N \frac{(h \nu_0)^2}{m_N^2 c^2}$$

$$E_\gamma - E_0 = \vec{V}_T \left( \frac{h \nu_0}{c} \right) - \frac{1}{2} \frac{(h \nu_0)^2}{m_N c^2}$$

Por la ecuación 1.7:

$$R = \frac{1}{2} \frac{(h \nu_0)^2}{m_N c^2}$$

Y la ecuación 1.1:

$$h \nu_0 = E_0$$

Se tiene:

$$E_\gamma - E_0 = V_T \left( \frac{E_0}{c} \right) - R$$

$$E_\gamma + R = E_0 + V_T \left( \frac{E_0}{c} \right)$$

$$E_\gamma + R = E_0 + E_0 \left( \frac{V_T}{c} \right)$$

De modo que la energía del rayo gamma es aumentada, por efecto Doppler, es:

$$E_D = E_0 \left( \frac{V_T}{c} \right) \quad (1.9)$$

Calculando la energía Doppler para el  $^{57}\text{Fe}$ , con  $E_0=14.4 \text{ keV}$ ,  $\Gamma=6.6 \times 10^{-8} \text{ eV}$ ,  $R=2 \times 10^{-3} \text{ eV}$ ,  $T=300 \text{ K}$ , se tiene que:

$$E_D = E_0 \left( \frac{\left( \frac{3 K_B T}{M} \right)^{1/2}}{c} \right)$$

$$E_D = 14.4 \text{ keV} \times \frac{\left( \frac{3 \times 8.6173324 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \times 300 \text{ K}}{57 \text{ uma} \times \frac{931.494061 \times 10^6 \text{ eV} / c^2}{1 \text{ uma}}} \right)^{1/2}}{c}$$

$$E_D = 14.4 \text{ keV} \times \frac{\left( \frac{0.0775559916 \text{ eV}}{5.309516148 \times 10^{10} \text{ eV} / c^2} \right)^{1/2}}{c}$$

$$E_D = 14.4 \text{ keV} \times \frac{\left( \frac{1.460697914 \times 10^{-12}}{c^2} \right)^{1/2}}{c}$$

$$E_D = 14.4 \text{ keV} \times \frac{1.208593362 \times 10^{-6}}{c}$$

$$E_D = 0.017 \text{ eV}$$

Por lo cual la energía del fotón emitido por un núcleo en el gas tendrá un término adicional Doppler, así:

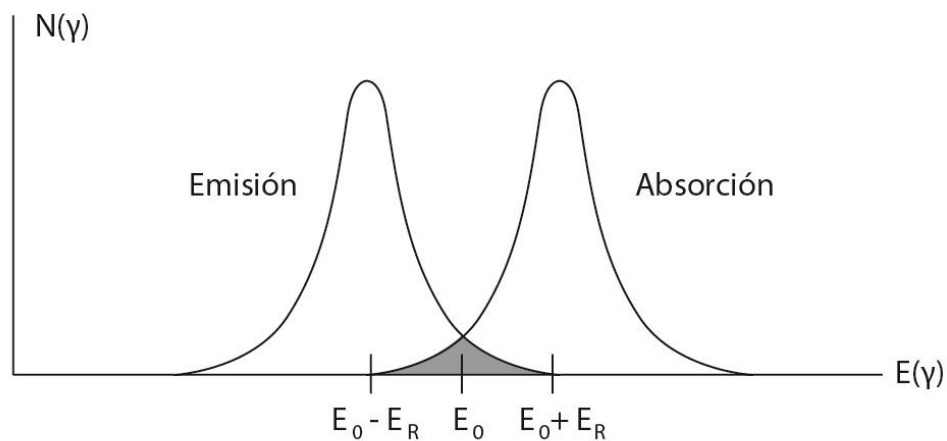
$$E' = E_0 - R - E_D$$

Por lo anterior, la resonancia entre la fuente y el absorbente se logra mediante un desplazamiento Doppler producido al mover la fuente o el detector con una velocidad  $\bar{v}$ , con lo que el fotón incidente aportará una energía dada por:

$$E' = E_0 + R + E_D$$

Para un proceso de emisión lo anterior es válido con signos contrarios para R y  $E_D$ . Las líneas de emisión y absorción se presentan en la *figura 7*. El ensanchamiento Doppler de las líneas favorece la resonancia, no obstante este ensanchamiento produce también una reducción en la intensidad, es decir, se disminuye el número de fotones fluorescentes.

Rudolf Mössbauer mostró que disminuyendo la temperatura de la muestra o de la fuente, se podía conseguir una mejor absorción resonante. Concluyó que por debajo de cierta temperatura (específica para cada núcleo) se presenta absorción sin pérdida por retroceso, denominado absorción cero - fonón.



**Figura 7.** Absorción resonante entre líneas de emisión/absorción de rayos gamma.



Es decir, R puede cambiar la energía interna de la red solamente si  $R > \hbar\omega$  (Energía del fonón). Por el contrario, si  $R < \hbar\omega$ , la red no se excita y en consecuencia, puede ocurrir la absorción / emisión resonante de fotones gamma sin retroceso, con toda la energía de la transición.

#### 1.4. Emisión y Absorción Sin Retroceso

Una absorción/emisión sin retroceso (absorción cero fonón) se traduce en una absorción máxima (resonancia), pues la energía emitida y la absorbida coinciden en su totalidad. La fracción  $f$  de procesos cero fonón mide la probabilidad que se dé el efecto Mössbauer en una transición. La expresión para  $f$  se escribe de acuerdo con el modelo de Einstein del sólido, tal que

$$f = \exp\left(-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2}\right) \quad (1.10)$$

O, escrito en términos de la longitud de onda,

$$f = \exp\left(-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right)$$

Con  $\lambda$  siendo la longitud de onda del fotón gamma y  $\langle x^2 \rangle$  la amplitud vibracional cuadrática media del núcleo en la dirección de la radiación. Obviamente la expresión para  $\langle x^2 \rangle$  depende de las propiedades vibracionales de la red cristalina y en sólidos reales puede ser muy compleja, sin embargo es posible idealizar el cristal y aplicar el modelo de Debye,

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

Que en el límite cuanto  $T \rightarrow 0$  conduce a:

$$f_{T \rightarrow 0} = \exp\left(-\frac{3E_R}{2k\theta_D}\right) \quad (1.11)$$

Con  $E_R$  siendo la energía de retroceso del núcleo y  $\theta_D$  la temperatura de Debye del cristal. De 1.11 se tiene que  $f$  es grande cuando  $\theta_D$  es grande, es decir, una red con enlaces cristalinos fuertes.

A continuación se citan características del parámetro  $f$

- ✓  $f$  aumenta cuando la temperatura disminuye.
- ✓  $f$  es significativo si el átomo Mössbauer se encuentra en una red cristalina más rígida.
- ✓  $f$  disminuye rápidamente con el aumento de la energía de los fonones asociados a la transición. Las transiciones  $\gamma$  aptas para el efecto Mössbauer deben estar asociadas a vidas medias relativamente largas ( $t \approx 10^{-7}$  s) y no deben superar los  $E_\gamma=130$  keV, aun trabajando a temperaturas del cero absoluto. Esto limita el empleo de isótopos para espectroscopía Mössbauer.

Para el caso del  $^{57}\text{Fe}$ ,  $f$  está alrededor de la unidad. Experimentalmente se obtienen valores de 0.91, es decir que de 100 decaimientos o emisión de fotones gamma, 91 pueden ser absorbidos resonantemente y 9 pueden estar excitando alguno de los modos vibracionales del cristal.

## 2. HAMILTONIANO TOTAL DE INTERACCIÓN DEL NÚCLEO EN LA RED

Los núcleos en un cristal se encuentran bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos, creados por los electrones del mismo átomo y por los átomos vecinos. El núcleo Mössbauer, además de estas interacciones tiene un momento magnético que interactúa con los campos eléctricos y magnéticos del entorno cristalino, produciendo pequeñas alteraciones en los niveles de energía del sólido al que pertenece. A todas estas interacciones en que se ven involucrados los núcleos atómicos que conforman el cristal, se les denomina “interacciones hiperfinas”.

Las principales interacciones hiperfinas son tres (determinadas por los parámetros hiperfinos): Corrimiento Isomérico, Desdoblamiento Cuadrupolar y Campo Magnético Hiperfino.

Para entender e interpretar toda la información que arroja un espectro Mössbauer es necesario conocer el hamiltoniano del cristal en el que se encuentra el núcleo de interés, es decir, conocer todas las interacciones entre los núcleos vecinos y las interacciones del núcleo y los electrones circundantes. Para el núcleo en estudio el hamiltoniano puede escribirse de la forma:

$$H = H_0 + W_0 + W_1 + \dots + M_1 + \dots \quad (1.12)$$

Con  $H_0$  siendo el hamiltoniano de las interacciones diferentes de las hiperfinas;  $W$  se refiere a las interacciones hiperfinas eléctricas y  $M$  se refiere a las interacciones hiperfinas magnéticas. Cada término del hamiltoniano se escribe como el producto de un factor que representa parámetros nucleares por otro que representa la estructura electrónica o el entorno químico del núcleo.

## 1.1. Interacciones Eléctricas

La energía de interacción eléctrica entre el núcleo de carga  $Ze$  y un potencial eléctrico  $V(\vec{r})$  debido a las cargas en su entorno nuclear es dado por:

$$W = \int N \rho_N(\vec{r}) V(\vec{r}) dr \quad (1.13)$$

Donde:

- $\rho_N(\vec{r})$  representa la distribución de carga nuclear con carga total  $Ze$ .
- $V(\vec{r})$  el potencial eléctrico generado por todas las cargas que rodean el núcleo.
- $dr$  representa un elemento que mide el cambio de volumen que sufre el núcleo al pasar del estado excitado al fundamental y viceversa, pues este tipo de interacción obedece a la forma en que se distribuyen las cargas.

De modo que  $V(\vec{r})$  obedece a la ecuación de Poisson, es decir,

$$\nabla^2 V = \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right) = -4\rho_e(r) \quad (1.14)$$

Donde  $\rho_e(r)$  es la densidad de carga en el entorno y con  $x_i$  representando los ejes coordenados, que han sido escogidos de manera que los términos cruzados son nulos. Para hacer un análisis de las diferentes interacciones de tipo eléctrico que afectan al núcleo en estudio es útil hacer una expansión del potencial  $V(\vec{r})$  en series de Taylor, resaltando que la expansión se hace en el centro de masa nuclear, es decir en  $r = 0$ .

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_i x_i \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_i x_i^2 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_0 + \dots \quad (1.15)$$

Reemplazando 1.15 en 1.13, tenemos:

$$W = \underbrace{\int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) V(0) dr}_1 + \underbrace{\int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) \sum_i x_i \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 dr}_2 + \underbrace{\int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) \frac{1}{2} \sum_i x_i^2 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_0 dr}_3 \quad (1.16)$$

Tomando el primer término de 1.16:

Conocemos que:

$$\int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) dr = Q$$

Entonces el primer término de 1.15 se transforma en:

$$\boxed{V(0) \int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) dr = V(0)Q} \quad (1.17)$$

Donde  $Q$  representa la una carga puntual y  $V(0)$  el potencial en el punto cero, es decir este término asume el núcleo como puntual. Esa interacción desplazará igualmente los niveles energéticos nucleares sin alterar las energías de transición.

Tomando el segundo término de 1.16

$$\int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) \sum_i x_i \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 dr$$

Reescribiendo;

$$\sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) dx_i \quad (1.18)$$

La expresión:  $\rho_N(\vec{r}) dx_i$  dentro de la integral representa el dipolo eléctrico nuclear,  $P = Q d$ , por tanto el término 1.18 representa la interacción dipolar eléctrica ( $W_1$ ) entre el momento dipolar eléctrico  $\mathbf{P}$  y el campo eléctrico en el centro del núcleo,  $\mathbf{E}_0$ . Este término es nulo ya que el núcleo no presenta momento de dipolo eléctrico, al no presentar cargas negativas.

$$\boxed{\sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) dx_i = \overline{E_0 P}} \quad (1.19)$$

Del Tercer término de 1.16:

$$\int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) \frac{1}{2} \sum_i x_i^2 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_0 dr \quad (1.20)$$

Para llevar este término a la forma de cuadrupolo eléctrico, se suma y se resta  $r^2$  y multiplica y divide por tres, así, se reescribe de la forma:

$$\frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_0 \int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) dr \left( \frac{3}{3} x_i^2 + r^2 - r^2 \right)$$

Reagrupando términos:

$$\frac{1}{6} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_{0 \text{ Núcleo}} \int \rho_N(\vec{r}) (3x_i^2 - r^2) dr + \frac{1}{6} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_{0 \text{ Núcleo}} \int \rho_N(\vec{r}) (r^2) dr \quad (1.21)$$

De acuerdo con la ecuación de Poisson 1.14:

$$\nabla^2 V(0) = \sum_{0,y,z} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_0 = -4\rho r_e(0) = -4\rho r_s(0)$$

Con  $\rho_s$  haciendo referencia a la densidad de carga en el nivel s (más cercano al núcleo), de aquí que:

$$\frac{\nabla^2 V}{\nabla^2 x_i^2} = -4\rho r_s(0) = 4\rho e |\psi_s(0)|^2$$

Con  $|\psi_s(0)|$  siendo la amplitud de probabilidad de electrones en el núcleo, es decir,  $e|\psi_s(0)|^2$  es la amplitud de densidad electrónica en el núcleo. Así, 1.20 puede ser escrita como:

$$\frac{1}{6} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_{0 \text{ Núcleo}} \int \rho_N(\vec{r}) (3x_i^2 - r^2) dr + \frac{2\pi e}{3} |\psi_s(0)|^2 \int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) (r^2) dr \quad (1.22)$$

El segundo término de 1.22 es la contribución a la energía electrostática como consecuencia del tamaño finito del núcleo, o interacción monopolar,  $W_0$ .

$$W_0 = \frac{2\pi e}{3} |\psi_s(0)|^2 \int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) (r^2) dr \quad (1.23)$$

Este término si induce corrimientos en sus niveles energéticos, lo que se expondrá con más detalle posteriormente.

A su vez, el primer término de 1.22 es la contribución debida a la no esfericidad del núcleo, o interacción cuadrupolar,  $W_2$ .

$$W_2 = \frac{1}{6} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_{0 \text{ Núcleo}} \int \rho_N(\vec{r}) (3x_i^2 - r^2) dr \quad (1.24)$$

A continuación se hará una revisión de cada uno de estos términos.

### 1.1.1. Interacción Monopolar Eléctrica.

En primera aproximación, se puede considerar al núcleo como una esfera cargada de radio R. Este radio no es constante y dependerá del estado (fundamental-excitado) en el que se encuentre el núcleo. Existirá una interacción electrostática entre la carga nuclear y los electrones de los orbitales S para los cuales la densidad de probabilidad de estar en el núcleo  $|\psi(0)|^2$  sea apreciable, es decir que tienen una probabilidad de encontrarse en la región nuclear del átomo. Cuando se da una transición nuclear, el tamaño del núcleo varía (varía R), lo que obviamente altera la interacción núcleo-electrones. De acuerdo con (2.11),  $W_0$  está dada por:

$$W_0 = \frac{2\pi e}{3} |\psi_s(0)|^2 \int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r})(r^2) dr$$

Expresando el radio cuadrático medio nuclear como:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r})(r^2) dr$$

Y reemplazando en 1.23, se tiene:

$$W_0 = \frac{2\pi e}{3} |\psi_s(0)|^2 \langle R^2 \rangle \quad (1.25)$$

Dado que el radio nuclear en estado excitado y fundamental varían según la ecuación 1.25, tenemos entonces una interacción eléctrica diferente en estos dos estados de modo que la interacción eléctrica del estado fundamental:

$$W_{0f} = \frac{2\pi Ze^2}{3} |\psi_s(0)|^2 \langle R_f^2 \rangle$$

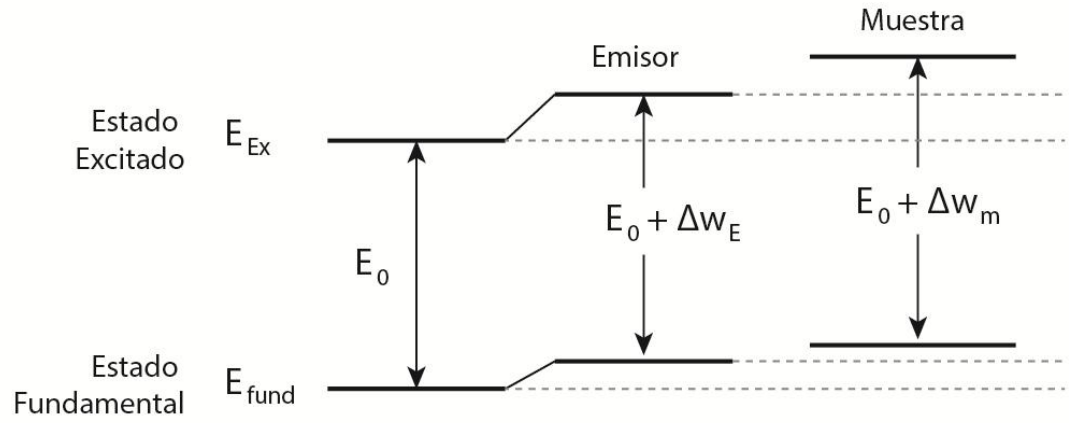
Y la interacción eléctrica del estado excitado será:

$$W_{0ex} = \frac{2\pi Ze^2}{3} |\psi_s(0)|^2 \langle R_{ex}^2 \rangle$$

Los núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  en la fuente y en la muestra tienen entornos diferentes (densidades electrónicas diferentes), por tanto la diferencia de energías entre el estado excitado y fundamental, tanto de la muestra como de la fuente están determinados por:

$$\Delta W = \frac{2\pi Z e^2}{3} |\psi_s(0)|^2 \left[ \langle R_{ex}^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle \right] \quad (1.26)$$

El corrimiento de los niveles fundamentales y excitados, de la fuente y de la muestra, se pueden apreciar en la *figura 8*.



**Figura 8.** Corrimiento en los niveles energéticos nucleares: a) En la Fuente, b) En la muestra. Origen del corrimiento isomérico.

Para que haya resonancia:

$$E_0 + \Delta W_m = E_0 + \Delta W_E$$

Dado la diferencia de los entornos nucleares de la fuente y de la muestra:

$$E_0 + \Delta W_m \neq E_0 + \Delta W_E$$

Para que haya resonancia la energía de un rayo gamma incidente debe tener una energía adicional dada por:

$$\delta = \frac{2\pi Z e^2}{2} \left[ (R_{ex}^2 - R_f^2) \left( |\psi_s(0)|_{Fuente}^2 - |\psi_s(0)|_{Muestra}^2 \right) \right] \quad (1.27)$$

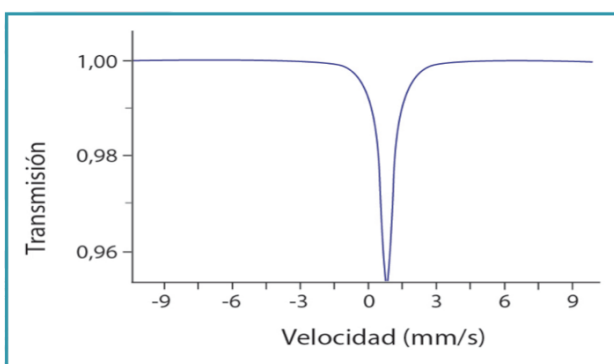
La diferencia entre estas dos energías da lugar al parámetro hiperfino conocido como **Corrimiento Isomérico** ( $\delta$ ).

Según la ecuación 1.27, el corrimiento isomérico depende tanto de la variación del radio nuclear entre los estados fundamental y excitado, como de la densidad de electrones del nivel S en el núcleo (que son los únicos que tienen probabilidad no nula de encontrarse dentro de la región nuclear).

Haciendo uso del efecto Doppler para el incremento de la energía, se suministra a la fuente una velocidad:

$$V_{\delta} = \delta \frac{c}{\Delta E} \quad (1.28)$$

Por este motivo el desplazamiento isomérico es dado en términos de velocidad, representándose en el espectro Mössbauer de la siguiente forma:



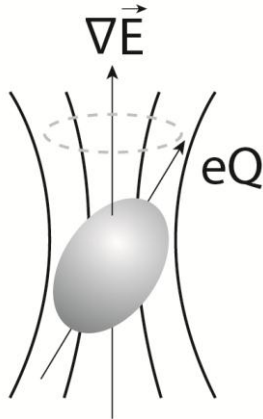
**Figura 9.** Espectro Mössbauer correspondiente al Corrimiento isomérico.

De acuerdo con 21.27, este parámetro hiperfino  $\delta$  (desplazamiento isomérico) da información sobre la densidad electrónica, el tipo de enlace químico, el número de coordinación y el arreglo geométrico.

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

Para el análisis del parámetro hiperfino anterior se partió de la interacción electrostática entre las cargas eléctricas nucleares y los electrones en el sitio nuclear, suponiendo que el núcleo es esférico y la densidad de carga es uniforme, donde la energía de interacción sólo desplaza los niveles nucleares. Sin embargo, el núcleo no tiene simetría esférica por tanto su distribución de carga dará como resultado un momento cuadrupolar eléctrico nuclear, que presentará una interacción con el gradiente de campo eléctrico (designado de ahora en adelante por GCE) generado por los electrones circundantes al núcleo, tal y como se representa en la *figura 10*.





**Figura 10.** Interacción electrostática entre el GCE y el momento cuadrupolar nuclear.

La interacción entre GCE y el momento cuadrupolar nuclear da como resultado un nuevo parámetro hiperfino, que está dado por el primer término de 1.22:

$$W_2 = \frac{1}{6} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_{0 \text{ Núcleo}} \int \rho_N(\vec{r}) (3x_i^2 - r^2) dr \quad (1.29)$$

Con  $V_{i0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{x_i^2}$  representando el tensor de campo eléctrico evaluado en cero para una coordenada. Si además se expresa el tensor de momento cuadrupolar eléctrico del núcleo por  $Q_{ij}$  de la forma:

$$Q_{ii} = \int_{\text{Núcleo}} \rho_N(\vec{r}) (3x_i^2 - r^2) dr$$

Para obtener una representación en la cual Q este representado en términos del estado del sistema con componente del momento angular  $I$ , se debe tener en cuenta su estructura clásica.

$$Q = \hat{a}_i \mathbf{e}_i \begin{vmatrix} q_{xx} & q_{xy} & q_{xz} \\ q_{yx} & q_{yy} & q_{yz} \\ q_{zx} & q_{zy} & q_{zz} \end{vmatrix}$$

Es decir su traza sea cero, siendo un operador tensorial simétrico.

$$\sum_i Q_{ii} = 0$$

Entonces:

$$Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$$

Las únicas combinaciones de operadores  $\mathbf{I}_i$  que cumplen esta condición son:

$$\hat{Q}_{ii} = \beta(3\hat{I}_i^2 - \hat{I}^2)$$

$\beta$  es una constante que garantiza las unidades de carga del tensor. Como el sistema tiene eje de simetría en el eje z, entonces:

$$Q_{xx} = Q_{yy}$$

$$Q_{zz} = eQ$$

Donde  $Q_{zz}$  será el momento cuadrupolar del núcleo.

Aplicando una función de onda  $\Psi_i$ , con spin dirigido a lo largo del eje z, se tiene:

$$\begin{aligned}\hat{Q}_{ii} &= \beta(3\hat{I}_i^2 - \hat{I}^2) \\ \hat{Q}_{ii}\Psi_i &= \beta\Psi_i(3\hat{I}_i^2 - \hat{I}^2) \\ \hat{Q}_{ii}\Psi_i &= \beta(3\hat{I}_i^2\Psi_i - \hat{I}^2\Psi_i)\end{aligned}$$

El espín cuántico está definido por:

$$I^2 = I(I+1)$$

Entonces  $\square$

$$eQ = \beta[3I^2 - I(I+1)]$$

$$eQ = \beta[3I^2 - I^2 - I]$$

$$eQ = \beta[2I^2 - I]$$

$$eQ = \beta I[2I - 1]$$

Así  $\beta$  está definido por:

$$\beta = \frac{eQ}{I[2I - 1]}$$

Reemplazando en el valor de  $\square$  en el operador de momento cuadrupolar:

$$\hat{Q}_{ii} = \beta(3\hat{I}_i^2 - \hat{I}^2)$$

$$\hat{Q}_{ii} = \frac{eQ}{I[2I - 1]}(3\hat{I}_i^2 - \hat{I}^2)$$

Reemplazando el operador de momento cuadrupolar  $\hat{Q}_{ij}$  en  $W_2$ , 1.29 puede ser reescrito de la forma:

$$W_2 = \frac{1}{6} \sum_i V_{ii0} Q_{ii} \quad (1.30)$$

Reescribiendo 1.30:

$$\hat{W}_2 = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_i V_{ii0} (3\hat{I}_i^2 - \hat{I}^2) \quad (1.31)$$

Expandiendo el potencial V en sus componentes, se tiene:

$$W_2 = \frac{eQ}{6I[2I-1]} [V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2)]$$

$$W_2 = \frac{eQ}{6I[2I-1]} [V_{xx}(3I_x^2) + V_{yy}(3I_y^2) + V_{zz}(3I_z^2) - V_{xx}(I^2) - V_{yy}(I^2) - V_{zz}(I^2)]$$

Asociando términos:

$$W_2 = \frac{eQ}{6I[2I-1]} [V_{xx}(3I_x^2) + V_{yy}(3I_y^2) + V_{zz}(3I_z^2) - I^2(V_{xx} + V_{yy} + V_{zz})]$$

Cómo V es el potencial debido solamente a las cargas externas al núcleo y que obedece a la ecuación de Laplace, de modo que:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

Entonces  $W_2$  se reescribe de la siguiente forma:

$$W_2 = \frac{eQ}{6I[2I-1]} [V_{xx}(3I_x^2) + V_{yy}(3I_y^2) + V_{zz}(3I_z^2)]$$

$$W_2 = \frac{3}{6} \frac{eQ}{I[2I-1]} [V_{xx}(I_x^2) + V_{yy}(I_y^2) + V_{zz}(I_z^2)]$$

$$W_2 = \frac{1}{2} \frac{eQ}{I[2I-1]} [V_{xx}(I_x^2) + V_{yy}(I_y^2) + V_{zz}(I_z^2)]$$

$$W_2 = \frac{eQ}{2I[2I-1]} [V_{xx}(I_x^2) + V_{yy}(I_y^2) + V_{zz}(I_z^2)] \quad (1.32)$$

Escogiendo el eje z como eje de simetría o principal, de modo que el gradiente de campo eléctrico sea máximo en Z, entonces:

$$V_{zz} = eq$$

Definiendo  $\eta$ , como parámetro de asimetría:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Al elegir Z como eje principal, se tiene:

$$|V_{zz}| > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$$

Sí  $V_{xx} = V_{yy}$ :

$$V_{xx} = -\frac{1}{2}V_{zz}, \quad h=0$$

Sí  $V_{yy}=0$ :

$$V_{xx} = -V_{zz}, \quad h=1$$

Entonces  $\eta$  tiene un valor:

$$0 \leq \eta \leq 1$$

De la ecuación de Laplace se tiene que:

$$V_{xx} + V_{yy} = -V_{zz}$$

Reemplazando en el parámetro de asimetría y despejando  $V_{xx}$  y  $V_{yy}$ , se tiene:

$$V_{xx} = \frac{1}{2}(\eta - 1)V_{zz}$$

$$V_{yy} = -\frac{1}{2}(\eta - 1)V_{zz}$$

Reemplazando en  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  y  $V_{zz}$  en 1.32:

$$W_2 = \frac{eQ}{2I[2I-1]} \left[ \frac{1}{2}(\eta - 1)eq(I_x^2) - \frac{1}{2}(\eta - 1)eq(I_y^2) + eq(I_z^2) \right]$$

$$W_2 = \frac{e^2 Qq}{4I[2I-1]} \left[ \eta(I_x^2 - I_y^2) - (-I_x^2 - I_y^2 - I_z^2) \right]$$

(1.33)

Como:

$$I_x^2 + I_y^2 + I_z^2 = I^2$$

Entonces 1.33 se puede escribir:

$$W_2 = \frac{e^2 Qq}{4I[2I-1]} [\eta(I_x^2 - I_y^2) - 3I_z^2 - I^2] \quad (1.34)$$

De donde se aplican los operadores de creación y destrucción dados por:

- $I_+ = I_x + iI_y$
- $I_- = I_x - iI_y$

De modo que la energía de interacción cuadrupolar eléctrica 1.34 toma la siguiente forma:

$$W_2 = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I(I+1) + \eta \frac{(I_+^2 + I_-^2)}{2} \right] \quad (1.35)$$

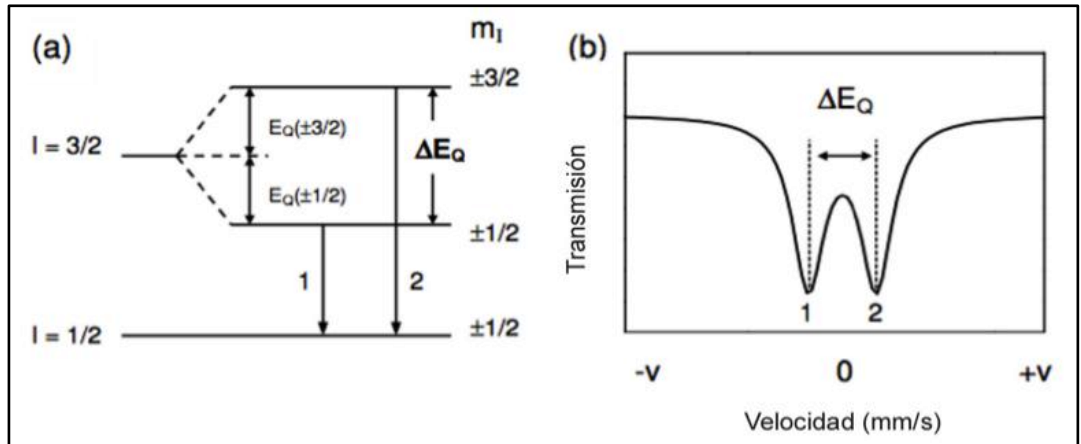
Con autovalores dados por:

$$w_2 = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)} \left[ 3m_I^2 - I(I+1)(I + \eta^{3/2})^{1/2} \right] \quad (1.36)$$

Para el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , existe un estado fundamental con espín nuclear  $1/2$  y un primer estado excitado con espín nuclear  $3/2$ .

El estado fundamental tiene degeneración de orden dos:  $m_I = \pm 1/2$  y para este estado la interacción cuadrupolar no levantará la degeneración.

El primer estado excitado tiene degeneración de orden 4:  $m_I = \pm 1/2, \pm 3/2$  y la interacción cuadrupolar levantará parcialmente la degeneración, generando una ruptura parcial en los niveles energéticos nucleares (*figura 11a*), que experimentalmente se pueden observar por la aparición de dos picos o doblete en el espectro (*figura 11b*), brindando información concerniente a la vecindad del átomo en estudio.



**Figura 11.** a) Desdoblamiento cuadrupolar del primer estado excitado del  $^{57}\text{Fe}$  con spin nuclear  $I=3/2$ , b) Espectro correspondiente al desdoblamiento cuadrupolar.

Esta información se puede apreciar con facilidad la siguiente Tabla 1.

**Tabla 1.** Resumen de efecto de desdoblamiento cuadrupolar sobre los estados del  $^{57}\text{Fe}$ .

$^{57}\text{Fe}$	Estado Fundamental	Estado Excitado
Degeneración $m_I$	2 $\pm 1/2$	4 $\pm 1/2 \pm 3/2$
Desdoblamiento	NO	SI

Haciendo uso de la ecuación 1.36 para el estado excitado, las energías correspondientes son:

- $w_2(m_I = \pm 3/2) = \frac{e^2 qQ}{4} \left(1 + \eta^{2/3}\right)^{1/2}$
- $w_2(m_I = \pm 1/2) = -\frac{e^2 qQ}{4} \left(1 + \eta^{2/3}\right)^{1/2}$

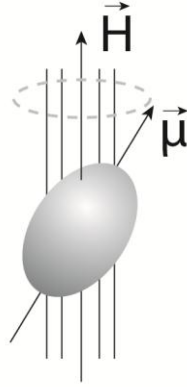
La separación entre los dos picos del doblete representado en la *figura 2.4b* surge de la diferencia entre las dos energías anteriores, de modo que:

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 qQ}{2} \left(1 + \eta^{2/3}\right)^{1/2} \quad (1.37)$$

El valor de  $\Delta E_Q$  proporciona información sobre el estado de oxidación, el número de coordinación y la distorsión de la red cristalina.

## 1.2. Interacciones Magnéticas

De las interacciones magnéticas sobre el núcleo Mössbauer, la más importante es la dipolar que aparece de la interacción entre el momento magnético nuclear ( $\mu$ ) y un campo magnético externo,  $\hat{H}$ , al núcleo, *figura 12*.



**Figura 12.** Interacción dipolar magnética.

Este parámetro hiperfino se denominada “Campo Hiperfino” ( $H_{hf}$ ) y está dada por:

$$M_1 = -\mu \cdot H$$

El hamiltoniano cuántico de esta interacción está determinado por:

$$\hat{M}_1 = -g_n \mu_n \hat{I} \hat{H}_n \quad (1.38)$$

Siendo  $g_n$  el radio giromagnético o factor de Lande,  $\mu_n$  el momento magnético nuclear,  $\hat{I}$  el espín nuclear y  $\hat{H}_n$  el campo magnético externo al núcleo. Resolviendo la ecuación 1.38 se obtienen los niveles energéticos nucleares producidos por interacción magnética:

$$E(m_1) = -g_n \mu_n m_1 H_{hf} \quad (1.39)$$

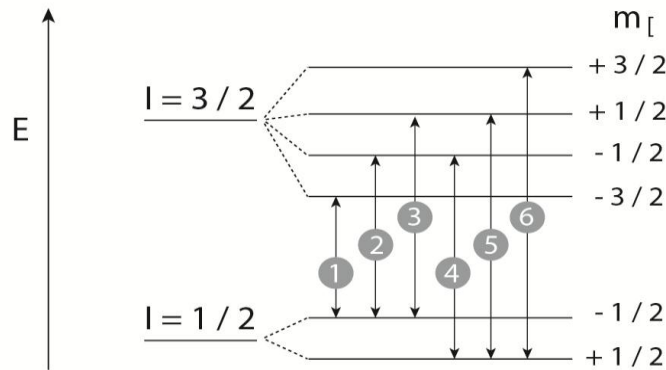
Con  $m_1 = I, I-1, \dots, -I$ ; representando el número cuántico magnético.

Mediante la Espectroscopía Mössbauer se observan transiciones nucleares entre un nivel fundamental ( $I_f, \mu_f$ ) y un estado excitado ( $I_{Ex}, \mu_{Ex}$ ). Según las ecuaciones 1.38 y 1.39, en presencia de un campo magnético externo ambos niveles serán desdoblados en  $2I+1$  subestados diferentes y equidistantes.

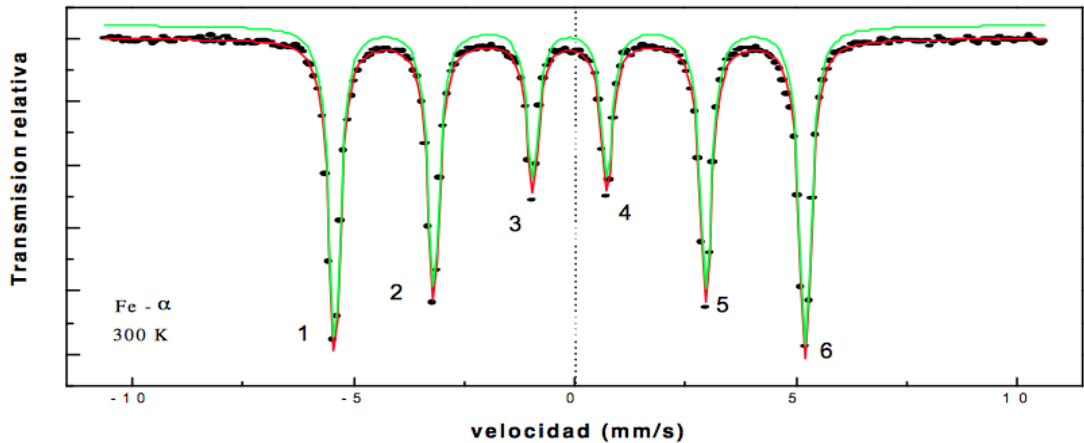
El número de líneas del espectro de emisión o de absorción para transiciones dipolares magnéticas es determinado por el número de subniveles de los estados nucleares y por las reglas de selección para el número cuántico magnético:

$$\Delta m = \pm 1, 0$$

En el  $^{57}\text{Fe}$ , el nivel fundamental con  $I=1/2$  se desdobra en dos subniveles, y el nivel excitado con  $I=3/2$  en cuatro subniveles, de modo que existen seis transiciones dipolar magnéticas permitidas. Es decir, aparecen seis líneas enumeradas de izquierda a derecha en forma ascendente, se pueden observar en la *figura 14*.



**Figura 13.** Transiciones dipolar magnéticas permitidas según la regla de selección.



**Figura 14.** Espectro Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  mostrando desdoblamiento magnético.

El campo magnético interno es debido a tres interacciones de tipo magnético en el interior del núcleo, existen varias contribuciones siendo tres las más importantes:



### 1.2.1. Interacción de Contacto de Fermi

Esta contribución surge de la interacción directa de los núcleos atómicos con el espín de los electrones S, puede ser escrita de la siguiente forma:

$$H_f = -\frac{16}{3} \pi b \left\langle \sum \left( |\Psi_{s \uparrow}(0)|^2 - |\Psi_{s \downarrow}(0)|^2 \right) \right\rangle \quad (1.40)$$

Dónde  $b$  es el magnetón de Bohr electrónico.  $|\Psi_{s \uparrow}(0)|^2$  y  $|\Psi_{s \downarrow}(0)|^2$  son las densidades de electrones en el núcleo con espín arriba y espín abajo respectivamente.

Se puede decir que este campo magnético resulta de la polarización de las capas internas ns llenas por las capas exteriores parcialmente llenas y polarizadas en espín, ya que esto origina en el núcleo una densidad de electrones ns neto de espín hacia arriba o de espín hacia abajo.

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

- Electrones de capas externas. La capa 3d parcialmente llena, originando una polarización de espín neto en el núcleo, vía interacción de intercambio entre los electrones 3d y ns.
- Electrones de iones vecinos. Principalmente electrones localizados en la capa 3d de los átomos vecinos mezclados en la capa de valencia del átomo mössbauer.
- Electrones de conducción. Porque tienen el comportamiento de los electrones S cuando están cerca del núcleo.

Resultando la función de onda de los dos electrones S (espín arriba y espín abajo) diferente, una siendo empujada hacia el núcleo y otra empujada hacia fuera, provocando que el término  $H_f$  sea diferente de cero.

### 2.2.2. Momento Magnético Orbital ( $H_L$ )

Esta contribución es generada por el momento orbital de los electrones de valencia con movimiento orbital L, descrita por:

$$\vec{H}_L = -2 \beta \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle \vec{L} \rangle \quad (1.41)$$

### 2.2.3. Interacción Dipolar Magnética entre el núcleo y el espín del átomo

Esta interacción está determinada por:

$$H_D = -2\beta \left\langle \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right\rangle \quad (1.42)$$

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

Se aprecia en las ecuaciones 1.40, 1.41 y 1.42, una dependencia de las características geométricas o estructurales del sólido en que se encuentra el átomo Mössbauer en estudio. Por este motivo ésta interacción hiperfina es especialmente importante en la espectroscopía Mössbauer de los compuestos que contienen hierro, específicamente óxidos de hierro, que con frecuencia son ferromagnéticos, ferrimagnéticos y anti ferromagnéticos, que presentan fuertes campos magnéticos internos. En casos donde tiene lugar tanto la interacción cuadrupolar como la interacción magnética, los picos se desplazarán dependiendo de la energía relativa de cada tipo de interacción, dando a conocer la estructura magnética del compuesto y la temperatura de ordenamiento. Las intensidades relativas de los picos reflejan las concentraciones relativas de los compuestos en la muestra y pueden ser usadas para análisis semicuantitativo. También, puesto que los fenómenos ferromagnéticos son dependientes del tamaño de grano, en algunos casos los espectros pueden proporcionar un entendimiento profundo del tamaño de cristalito y la estructura granular de un material.

## REFERENCIAS

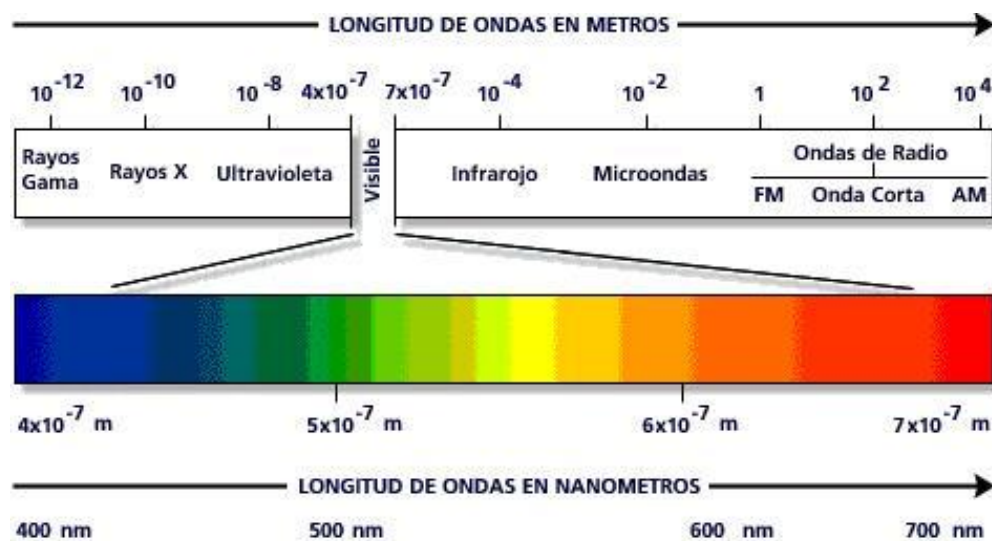
1. Gómez González, Raul W. "Algunas Aplicaciones de la Espectroscopía Mössbauer". *Revista Mexicana de Física* 34 No. 3. México D.F. 1988.
2. Pérez Alcázar, Germán. Bohórquez Gallo, Alberto. *ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER. Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase, Departamento de Física. Facultad de Ciencias, Universidad del Valle. Cali, 1993.*
3. F. Marco, José. *Espectroscopias de electrones para análisis de superficies. Instituto de Química-Física "Rocasolano".*
4. Gómez González, Raul W. "Algunas Aplicaciones de la Espectroscopía Mössbauer". *Revista Mexicana de Física* 34 No. 3. México D.F. 1988.
5. Veiga, L. Alejandro. *Avances en Espectroscopía Mössbauer: Nuevas Estrategias para Experimentos de Velocidad Programable. Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ingeniería, Departamento de Electrónica. La Plata, Argentina.*
6. Pérez Alcázar, G. A. & Mojica, J. Ipus. "Caracterización de arcillas colombianas por espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos-X". *Departamento de Física Universidad del Valle. Revista Colombiana de Física. Vol. 37, No 1. 2005.*
7. Cerón Loayza, María Luisa. *Capítulo II. EL EFECTO MOSSBAUER. Estudio de suelos agrícolas por espectroscopía Mössbauer. Biblioteca Central UNMSM.*

## CAPÍTULO II: EL ESPECTRÓMETRO MÖSSBAUER

### 2.1. Introducción

Así como los átomos o electrones, los núcleos atómicos tienen niveles de energía, lo que los lleva a sufrir *transiciones nucleares*. Estas transiciones nucleares son el resultado de la emisión o absorción de fotones gamma que provienen del decaimiento de un isótopo radiactivo al pasar de un estado excitado al estado fundamental.

La radiación gamma se sitúa en el extremo izquierdo del espectro electromagnético (*figura 15*), es decir que posee una energía bastante alta y un poder de penetración considerable, por encima de la radiación alfa y beta.



**Figura 15.** Espectro Electromagnético. Distribución de energía y longitudes de onda de las diferentes radiaciones.

Para implementar la técnica Mössbauer se utilizan fuentes radiactivas relativamente intensas, entre los 20 y los 100 milicurie <sup>1</sup>, que proporcionan la cantidad de radiación gamma adecuada para que se dé el proceso de emisión y absorción resonante de energía entre los niveles nucleares. Es necesario utilizar el mismo tipo de núcleo, es decir si el compuesto que se desea estudiar contiene hierro, la fuente radioactiva debe ser hierro. En la fuente se aloja el núcleo en estado excitado y en la muestra se aloja el núcleo en el estado fundamental, lo que permite la absorción de la radiación gamma.

El efecto Mössbauer ha sido observado en 109 transiciones nucleares de 89 isótopos pertenecientes a 45 elementos diferentes (*figura 16*). Para observar el efecto

<sup>1</sup>Representa la cantidad de material en la que se desintegran  $3,7 \times 10^{10}$  átomos por segundo, o  $3,7 \times 10^{10}$  desintegraciones nucleares por segundo.

Mössbauer se deben cumplir las siguientes condiciones:

1. La energía del fotón gamma debe estar entre 10 y 130 keV.
2. La vida media del primer estado excitado debe ser del orden de los nano segundos, entre 1 y 100 ns.
3. La fuente debe de tener un precursor con una vida media relativamente larga para que continuamente genere radiación gamma, además su estado fundamental en la muestra debe ser abundante (mayor al 10%).

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds																																				
<table border="1"> <tr> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

**Figura 16.** Tabla periódica resaltando los Elementos Mössbauer.

Limitados por las condiciones anteriores sólo 8 isótopos pueden ser usados como fuente de rayos gamma, que representan el 90% del trabajo investigativo en este campo. En la tabla 2.1 se enumeran los 8 isótopos Mössbauer de interés.

**Tabla 2.** Isótopos Mössbauer de Interés: Fuentes de Rayos Gamma más usadas

Isótopo	Utilización (%)
<sup>57</sup> Fe	66.2
<sup>119</sup> Sn	14.6
<sup>151</sup> Eu	2.0
<sup>125</sup> Te	1.7
<sup>121</sup> Sb	1.6
<sup>129</sup> I	1.5
<sup>97</sup> Au	1.2
<sup>161</sup> Dy	1.2

Las características del <sup>57</sup>Fe (transición de 14.4 keV y abundancia isotópica relativa) hace posible la toma de espectros a temperatura y presión ambiente, además de su

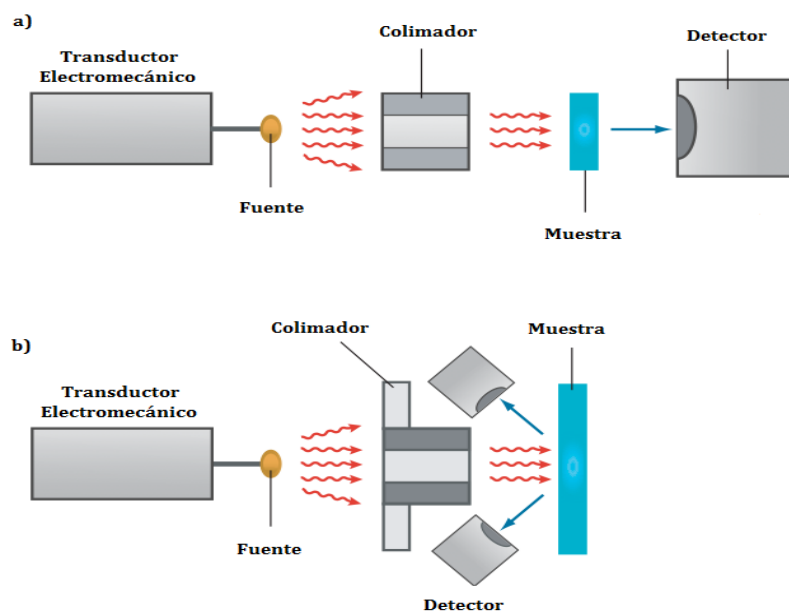
importancia científica y tecnológica, el hierro es usado en magnetismo, catálisis, biología, metalurgia entre otros campos, logrando que la espectroscopía Mössbauer con  $^{57}\text{Fe}$  sea abundante y de gran interés científico.

## 2.2. El Espectrómetro Mössbauer

Un espectrómetro Mössbauer arroja un espectro que brinda información que puede cuantificar la magnitud de los tres parámetros hiperfinos (Corrimiento Isomérico, Desdoblamiento Cuadrupolar y Campo Hiperfino). De la cuantificación de estas interacciones, que dependen del medio o entorno en el que está situado el átomo Mössbauer, se puede obtener información química: el estado de oxidación y número de coordinación; estructural: la simetría local y la distorsión de la red cristalina; y magnética, como las temperaturas de ordenamiento magnético. De este modo se puede observar una especie de “*Huella Dactilar*” de cada compuesto, para su identificación y cuantificación dentro de otros compuestos.

## 2.3. Métodos de Funcionamiento

Las medidas de esta técnica o toma de espectro pueden hacerse en dos modalidades, Transmisión (absorción) y Retrodispersión (reemisión), la diferencia fundamental entre ambos modos de operación es que mientras en el modo de transición, el detector de radiación gamma esta después de la muestra y capta toda la señal que la atraviesa, en cambio en el modo de retrodispersión hay dos detectores ubicados antes de la muestra para captar la señal “retrodispersada”, el esquema básico de ambos modos de operación se representa en la *figura 17*.

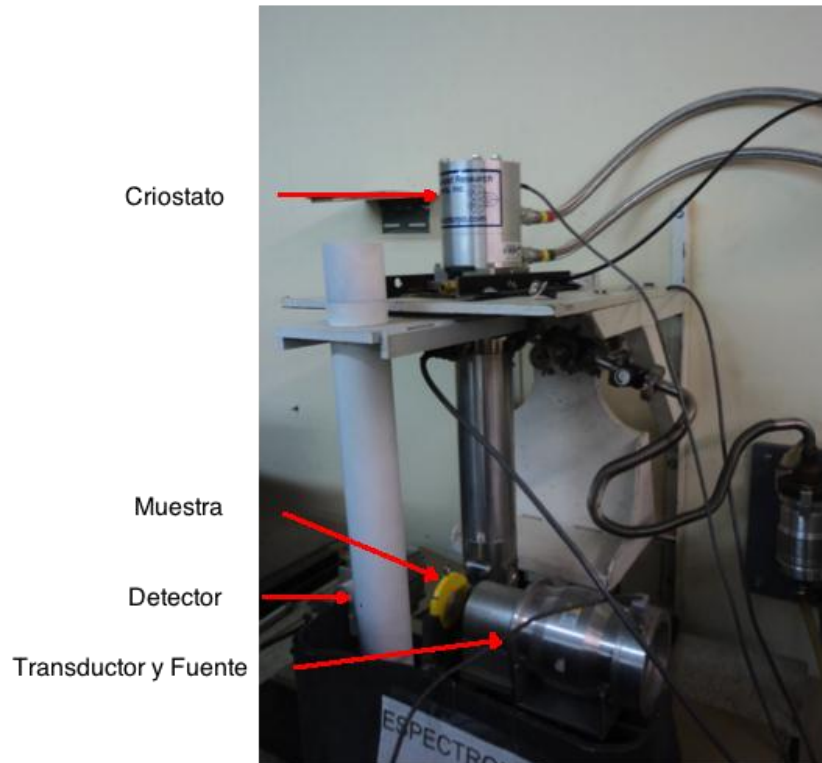


**Figura 17.** Diagrama de modos de funcionamiento del Espectrómetro Mössbauer. a) de Transmisión. b) de Retrodispersión.

### 2.3.1. Espectrómetro Mössbauer de Transmisión

Experimentalmente el modo más común de operar un espectrómetro en Espectroscopía Mössbauer es el modo de transmisión. La forma directa de lograrlo es usando el efecto Doppler, moviendo la fuente radiactiva con aceleración constante sincronizando con el barrido de los canales de la memoria del multicanal, así cada canal se puede asociar con una velocidad específica.

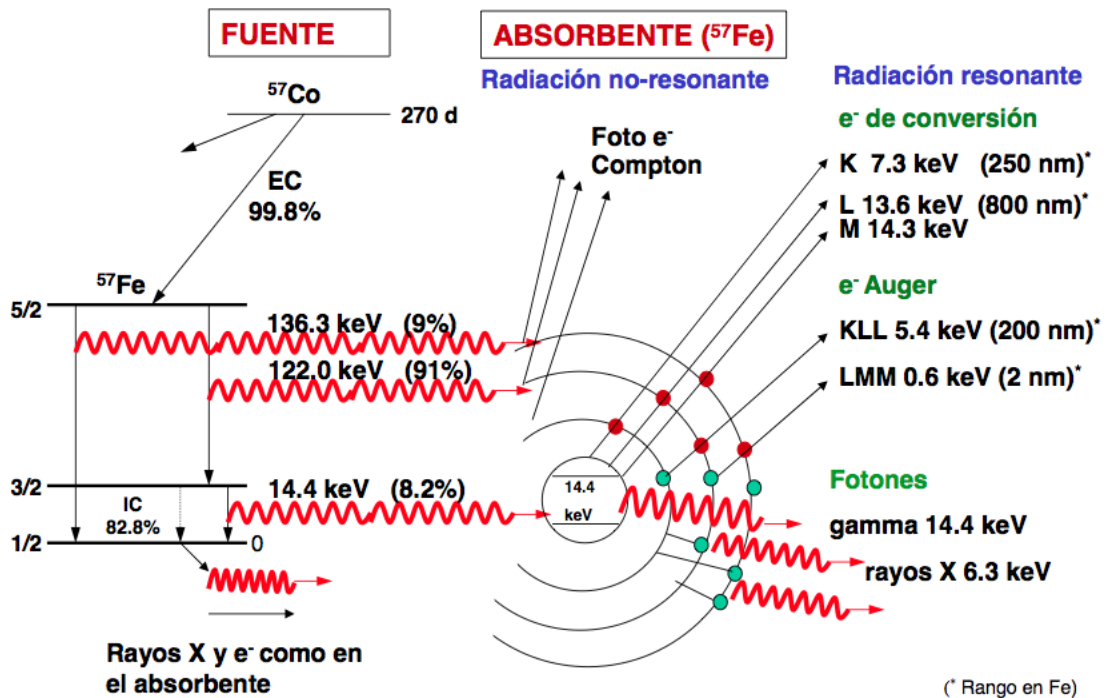
Este modo de operación proporciona información de toda la muestra, que debe ser suficientemente delgada para que pasen los rayos gamma a través de ella; generalmente estas muestras son en polvo o laminas de grosor de micrómetros. Las muestras se pueden enfriar con un criostato de He de ciclo cerrado que permita registrar espectros a diferentes temperaturas. La radiación transmitida a través de la fuente es recibida por un detector, esta señal es pre amplificada y amplificada para evitar la pérdida de información, luego esta señal pasa a un analizador multicanal conectado a un PC en donde se puede hacer la selección de los pulsos con la energía de interés. En la *figura 18* se presenta una fotografía del espectrómetro Mössbauer de transmisión del grupo de investigación GMTF del departamento de física de la Universidad del Valle.



**Figura 18.** Espectrómetro Mössbauer de Transmisión con criostato que permite temperaturas de 15K a 298K del Grupo GMTF Universidad del Valle.

### 2.3.2. Espectrómetro Mössbauer de Retrodispersión

En el modo de retrodispersión se capta la energía reemitida por un núcleo de la muestra al pasar de su estado excitado a su estado fundamental. Esta radiación reemitida esta constituida por rayos gamma, rayos X fluorescentes, electrones de conversión Auger y electrones Compton. En la *figura 19* se presenta un esquema del proceso: la radiación gamma de varios valores de energía emitida por la fuente ( $^{57}\text{Co}$ ), incide sobre la muestra ( $^{57}\text{Fe}$ ) que reemite esta radiación en los diferentes tipos de radiación citados en el párrafo anterior.



**Figura 19.** Esquema de desintegración del  $^{57}\text{Co}$  (fuente) y de desexcitación del  $^{57}\text{Fe}$  (absorbente). Las intensidades calculadas en el supuesto de 100 núcleos de  $^{57}\text{Co}$  desintegrados y 8.2 fotones gamma 14.4 keV absorbidos resonantemente.

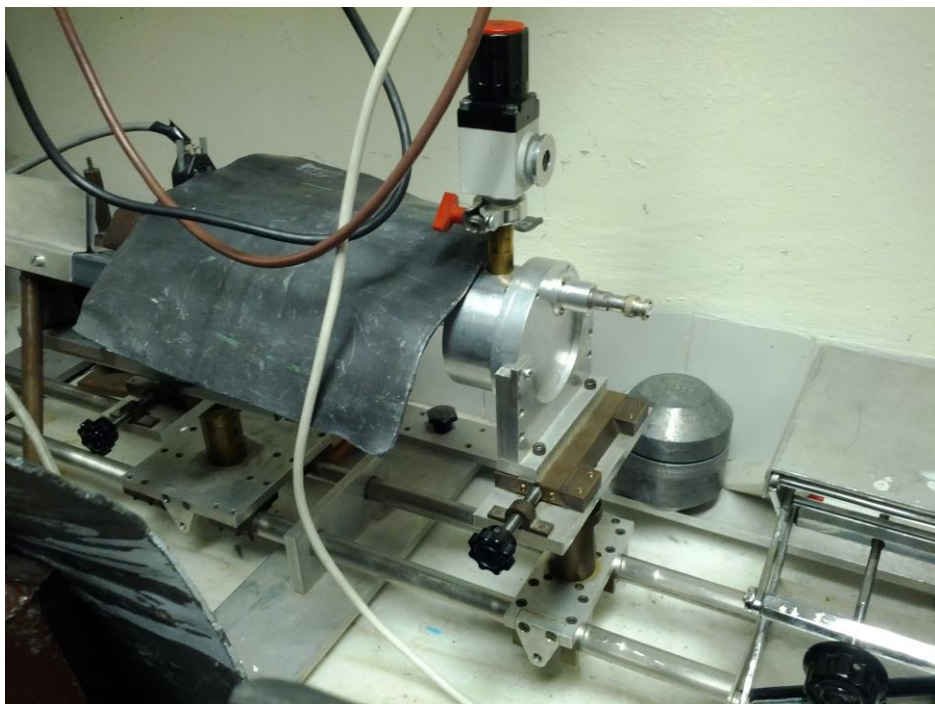
Dependiendo de la radiación reemitida por la muestra, se generan dos metodologías diferentes de usar el espectrómetro Mössbauer de retrodispersión, que se exponen a continuación:

#### 2.3.2.1. Espectrómetro Mössbauer por Electrones de Conversión (ICEMS)

Para algunos núcleos, tal como ocurre para el  $^{57}\text{Fe}$ , la desexcitación después de la absorción resonante nuclear es más probable que ocurra vía un proceso de conversión interna, en el que se emiten electrones desde la muestra (*figura 2.5*). Dado que el camino libre medio de los electrones en un sólido es usualmente corto (dependiendo de su energía) si estos electrones son detectados, la Espectroscopía



Mössbauer se puede volver sensible a la superficie de la muestra, ya que se puede obtener información de los 300 nm superiores de la muestra, aunque la información proviene principalmente de los 50 nm más externos, este modo de trabajar se denomina Integral Conversión Electron Spectroscopy (ICEMS). Preparando cuidadosamente las muestras, que incluye usualmente su enriquecimiento con  $^{57}\text{Fe}$ , el método puede ser suficientemente sensible para detectar una fracción de una monocapa. En la *figura 20* se presenta una fotografía del espectrómetro Mössbauer de conversión interna ICEMS del Grupo de Análisis de Superficies y Espectroscopía Mössbauer del Instituto de Química Física Rocasolano.

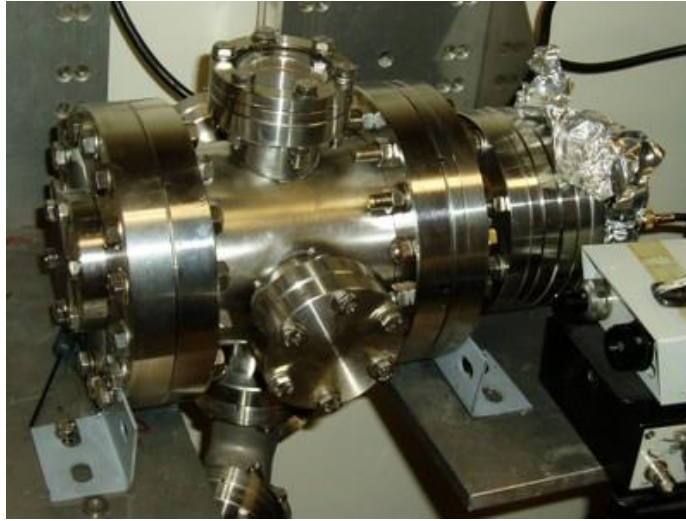


*Figura 20. Espectrómetro Mössbauer de conversión interna ICEMS, tomado de INSTITUTO de QUIMICA FISICA ROCASOLANO. Grupo de Análisis de Superficies y Espectroscopía Mössbauer.*

### *2.3.2.2. Espectrómetro Mössbauer por Electrones de Baja energía (ILEEMS)*

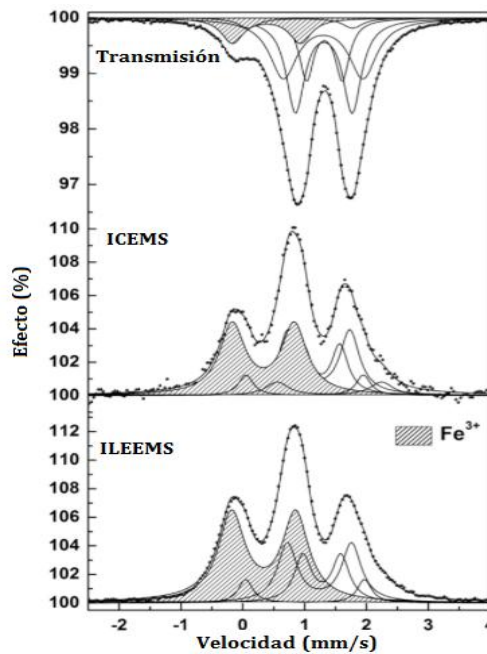
Una variante final de la espectroscopia Mössbauer usando electrones está basada en la detección de electrones de muy baja energía (Integral Low Energy Electron Spectroscopy, ILEEMS).

Por la aplicación apropiada de un voltaje positivo de polarización, estos electrones de baja energía se pueden acelerar y contar eficientemente, haciendo esta técnica muy sensible a la superficie. Esto permite medir muestras que no son conductoras (al contrario que el ICEMS). En la *figura 21* se presenta una fotografía del espectrómetro Mössbauer ILEEMS del Grupo de Análisis de Superficies y Espectroscopía Mössbauer del Instituto de Química Física Rocasolano.



**Figura 21.** Espectrómetro Mössbauer de Electrones de Baja Energía ILEEMS, tomado de INSTITUTO de QUIMICA FISICA ROCASOLANO. Grupo de Análisis de Superficies y Espectroscopía Mössbauer.

En la *figura 22* se presenta los tres tipos de espectros arrojados por las técnicas mencionadas.



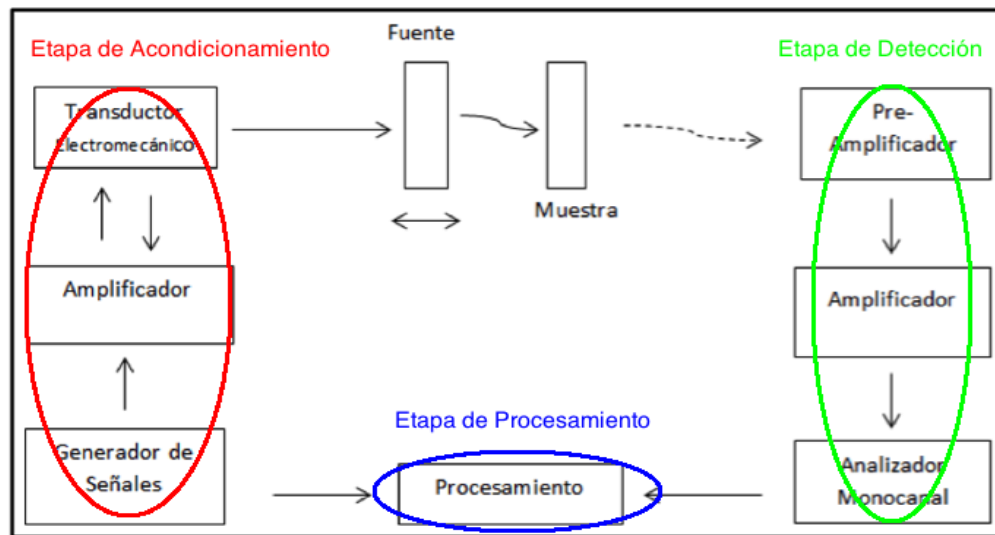
**Figura 22.** Espectros Mössbauer en los tres modos de operación (Transmisión, ICEMS, ILEEMS). Espectros con  $^{57}\text{Fe}$  de oxido de fosforo, titanio, niobio dopado con hierro ( $\text{Fe}_{0.33}\text{NbTiP}_3\text{O}_{12}$ ) Tomado de INSTITUTO de QUIMICA FISICA ROCASOLANO. Grupo de Análisis de Superficies y Espectroscopía Mössbauer.

Ya que el modo más usado experimentalmente en la espectroscopía Mössbauer es el modo de transmisión y además el grupo de investigación Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fases (GMTF) de la Universidad del Valle tiene en su poder un espectrómetro de este tipo, cordialmente nos permitieron estudiarlo, por este motivo

se centrará la atención en los componentes y funcionalidad del espectrómetro Mössbauer de transmisión.

## 2.4. Componentes del Espectrómetro Mössbauer de Transmisión

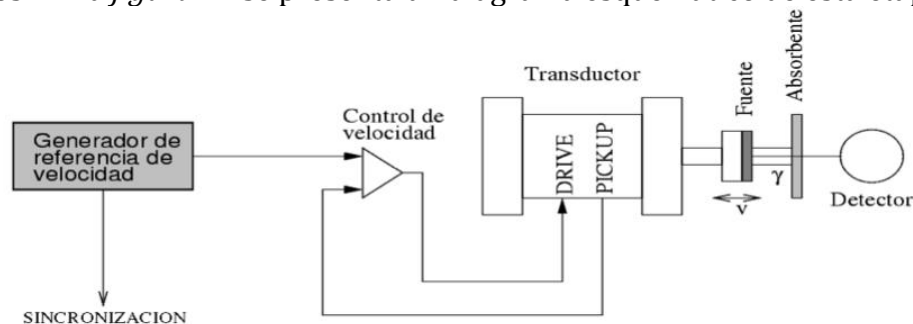
En comparación con los demás equipos espectrométricos, el equipo Mössbauer es bastante simple y menos costoso. Consta de tres partes fundamentales que se pueden apreciar en la *figura 23* y varían según el modelo del equipo: etapa de detección, etapa de acondicionamiento y etapa de procesamiento.



**Figura 23.** Diagrama en bloque de un Espectrómetro Mössbauer de Transmisión resaltando las tres etapas fundamentales

### 2.4.1. La Etapa de Acondicionamiento

Este bloque de instrumentación es característico de los espectrómetros Mössbauer, ya que la fuente radiactiva debe desplazarse a una velocidad Doppler controlada a fin de conocer con precisión la energía de los fotones emitidos. El recorrido de la fuente debe ser cíclico y de valor medio nulo, a fin de no producir desplazamientos acumulativos. En la *figura 24* se presenta un diagrama esquemático de esta etapa.



**Figura 24.** Diagrama en bloque de los Componentes de la etapa de acondicionamiento de un Espectrómetro Mössbauer de Transmisión.

La etapa de acondicionamiento la conforma un transductor electromecánico, un generador y amplificador de frecuencias y un respectivo controlador de velocidad lineal por efecto Doppler, con aceleración constante desde valores de velocidad negativos hasta positivos (en forma cíclica) permitiendo hacer cambios en la dirección y rapidez de la fuente modificando la energía de los fotones emitidos por la fuente.

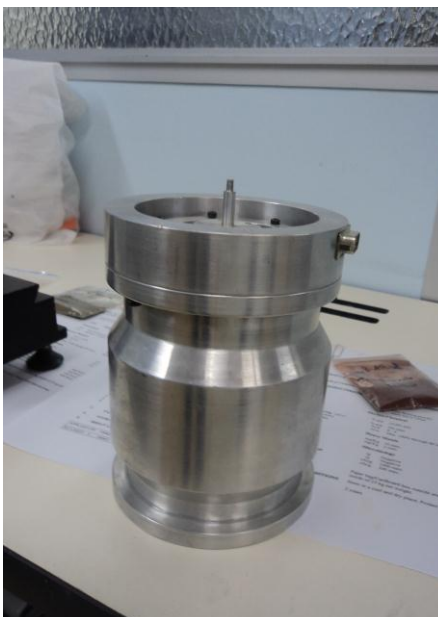
#### 2.4.1.1. *Transductor Electromecánico*

Existen tres tipos de transductores que pueden utilizarse para accionar sobre la velocidad de la fuente radiactiva en un espectrómetro Mössbauer. Estos pueden ser mecánicos, piezoeléctricos o electromecánicos. Los transductores mecánicos del tipo rotante o péndulo, fueron usados en un inicio pero fueron abandonados debido a las complicaciones en su operación y las dificultades que presentan cuando se desean automatizar. Los transductores piezoeléctricos requieren valores de tensión del orden de los kV. La alta frecuencia de resonancia de los cristales piezoeléctricos y el limitado recorrido que puede obtenerse, imponen limitaciones en la electrónica asociada. Por eso su uso es poco frecuente, reservándose para casos en que la miniaturización es un factor de diseño predominante.

En la primera mitad de la década del 60 se perfeccionó un transductor electromecánico para uso específico en espectrómetros Mössbauer. Desde entonces ha experimentado pocas modificaciones importantes en su diseño, convirtiéndose en el modelo más utilizado en este tipo de espectrómetros.

Su principio de funcionamiento es sencillo, se parece al de un doble parlante de audio. Un eje rígido está montado horizontalmente sobre una suspensión a resortes que le permite realizar desplazamientos horizontales, en uno de los extremos del eje está montada la fuente radiactiva. Sobre el eje se encuentra la bobina de accionamiento (DRIVE), que se mueve dentro de un campo magnético uniforme provisto por un imán permanente. Al circular corriente por la bobina se produce el desplazamiento de la misma, arrastrando al eje y a la fuente hacia delante o hacia atrás según el sentido de la corriente.

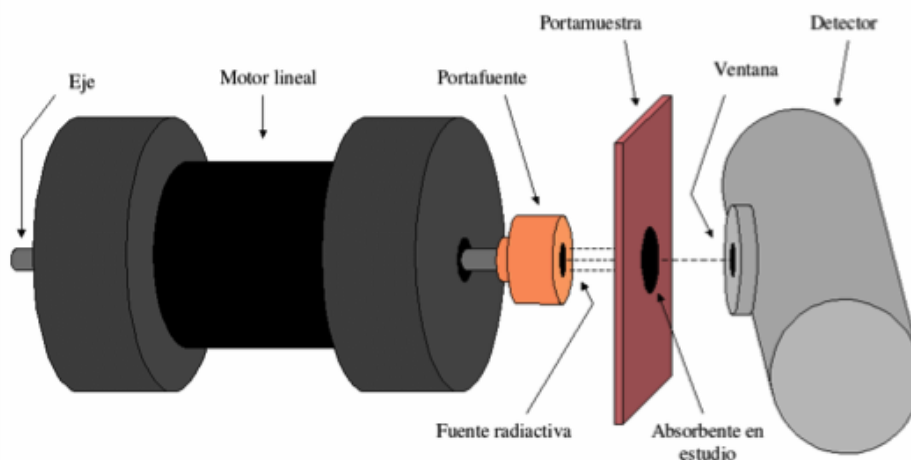
Sobre el eje se encuentra otra bobina (VEL o PICKUP) que también se mueve dentro de un segundo campo magnético. En esta bobina se induce una tensión proporcional a la velocidad de desplazamiento de la misma y por lo tanto proporcional a la velocidad de la fuente, usándose como realimentación de velocidad. En la *figura 25* se muestra una fotografía del transductor electromecánico del laboratorio GMTF de la Universidad del Valle.



**Figura 25.** Fotografía del Transductor electromecánico del espectrómetro Mössbauer del Grupo GMTF Universidad del Valle.

A fin de evitar resonancias mecánicas la rigidez del transductor es un factor importante, además la linealidad del sistema estará determinada por la uniformidad de los campos magnéticos, la tensión de los resortes de suspensión y el rozamiento del eje.

El montaje mecánico del conjunto transductor, muestra y detector, es un punto crítico del espectrómetro. Se debe aislar la fuente radioactiva de vibraciones generadas por el movimiento del transductor, por eso se monta sobre una base rígida de cemento que no oscile a la frecuencia de trabajo del transductor. El montaje típico se puede apreciar en la figura 26.

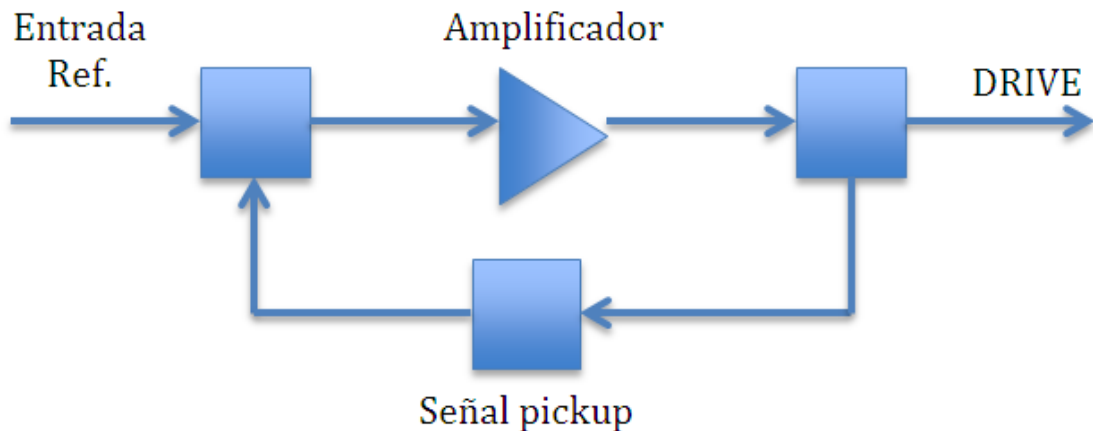


**Figura 26.** Montaje típico del conjunto transductor, fuente, muestra y detector del espectrómetro Mössbauer de transmisión.

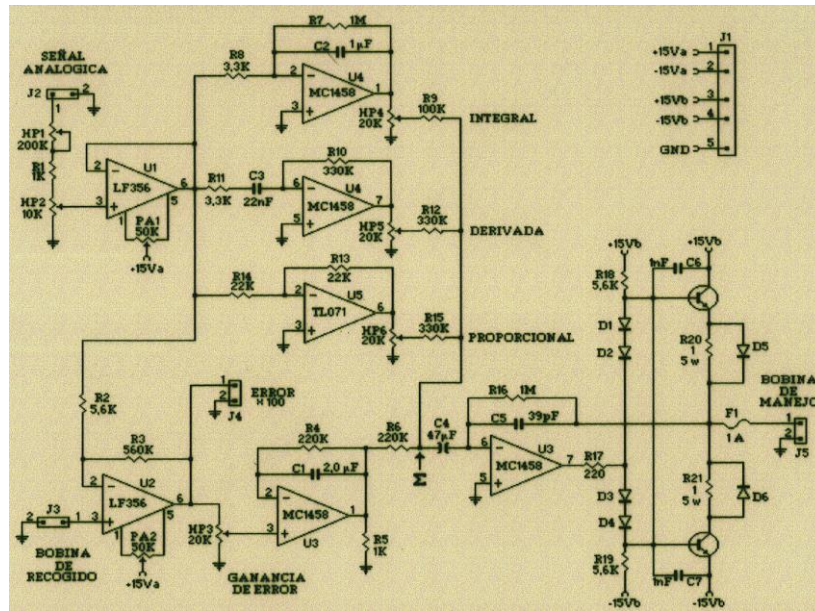
#### 2.4.1.2. El Control de Velocidad

Para controlar la velocidad del transductor electromecánico se utilizan generalmente sistemas analógicos realimentados que emplean diversas técnicas de compensación. La topología de realimentación es similar en todos los casos: la tensión proporcional a la velocidad de la fuente, entregada por el transductor (PICKUP) se compara con una referencia de velocidad en tensión que genera la señal de error. Con circuitos eléctricos basados en amplificadores operacionales se produce la ganancia y las compensaciones, que finalmente van a una etapa de potencia, encargada de accionar sobre el DRIVE del transductor. En la *figura 27* se puede visualizar el diagrama en bloque del control de velocidad.

Por lo general, el control de velocidad lo proporciona el fabricante del transductor, con la capacidad de manejar una resolución en la velocidad necesaria para la toma de espectros (generalmente 0.02 mm/s). El rango de velocidades que suelen ser utilizadas en la espectroscopia Mössbauer con  $^{57}\text{Fe}$  está entre -11 mm/s y 11 mm/s. Las técnicas de compensación utilizadas usualmente en estos equipos requieren una sintonización manual, por ejemplo los valores P, D e I de un controlador PID, cuidadosa, sensible a la referencia de velocidad. En la *figura 28* se presenta un controlador de velocidad.



**Figura 27.** Diagrama en bloque de Control de Velocidad del espectrómetro Mössbauer de Transmisión.



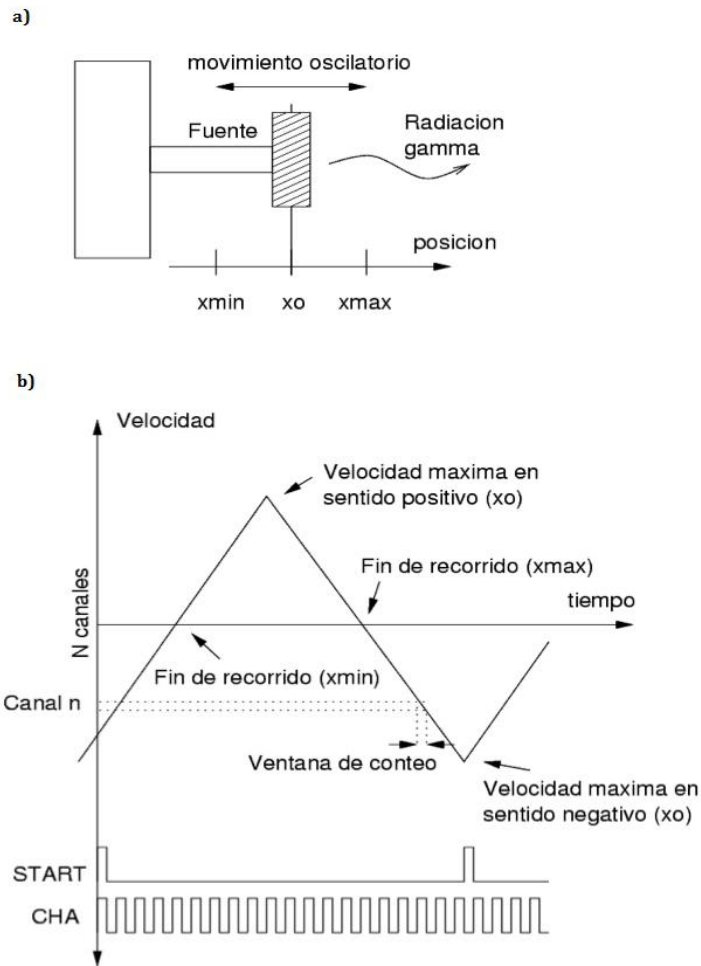
**Figura 28.** Esquema General del Circuito del Controlador de velocidad del espectrómetro Mössbauer del Grupo GMTF de la Universidad del Valle.

La forma de la referencia de velocidad utilizada depende del tipo de la muestra en estudio. La tensión de referencia es suministrada por la etapa de procesamiento, la cual incluye un generador de señales adecuado que cumpla con los requerimientos y características que se exponen a continuación.

#### 2.4.1.3. Generador de Señales

La fuente de rayos gamma montada en el transductor electromecánico oscilante que produce un barrido de velocidad, desplaza la fuente de forma cíclica de modo que se logra obtener un rango de energía en los fotones gamma emitidos varias veces por segundo. Un generador de señales especialmente diseñado para espectrómetros Mössbauer produce la referencia de velocidad periódica y un direccionamiento del canal activo del multicanal. Estos equipos disponen de entradas digitales TTL: 1. START la cual controla el posicionamiento en la primera dirección de memoria, que se realiza una vez por ciclo y 2. CHA que controla el avance a la próxima dirección de memoria, realizada N veces por ciclo, dependiendo del número de canales utilizados, por lo general 512, logrando una sincronización entre la referencia de velocidad con la conmutación de la memoria. El número de canal es una función de la velocidad a la que se mueve la fuente y por lo tanto de la energía de los fotones. Dicho en otras palabras, los fotones que son contados mientras la fuente está a una determinada velocidad siempre son guardados en la misma posición de memoria del multicanal.

El funcionamiento esquemático del generador de frecuencias y el movimiento oscilatorio correspondiente en la fuente se muestra en la *figura 29*.



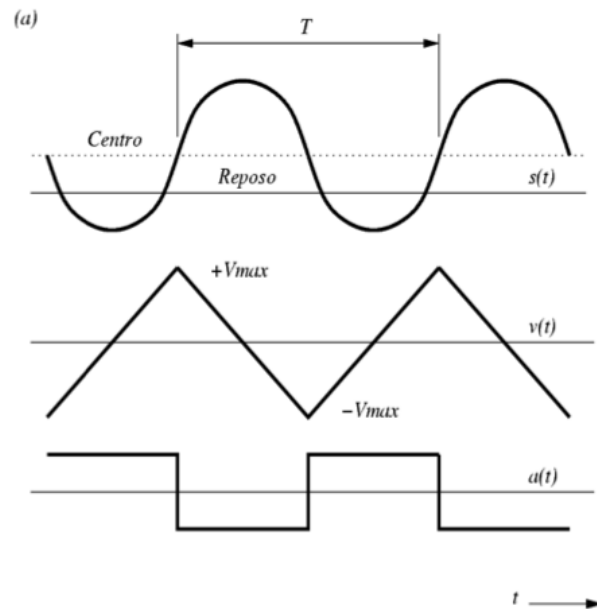
**Figura 29.** a) Movimiento horizontal de la fuente. El punto  $x_0$  corresponde a la posición de reposo del transductor. Los puntos  $x_{min}$  y  $x_{max}$  corresponden a los valores extremos. b) Referencia de velocidad triangular más utilizada en los Espectrómetros Mössbauer de Transmisión.

La salida del generador de señales debe ser una tensión con valor medio nulo que se aplica a la entrada de referencia del control de velocidad. Si los incrementos de velocidad respecto del tiempo de conteo son constantes ( $dv/dt$  constante) se trata de un *espectrómetro de aceleración constante*. En este caso la referencia de velocidad es una rampa como la presentada en la *figura 30* y la escala de velocidad resultante es lineal. Así la gráfica del conteo versus el número de canal resultará adecuadamente ordenada para su análisis, resaltando el hecho que cada velocidad es observada dos veces por ciclo, una vez a la ida y otra vez a la vuelta. Por lo tanto el espectro resultante debe “plegarse” para obtener el resultado final. Esto último puede verse como un problema, pero realmente resulta de gran utilidad para verificar el buen funcionamiento del instrumento (comparando las dos mitades del espectro).

Una forma para evitar repetir las velocidades es usar una referencia de velocidad en forma de diente de sierra, pero debido al exigente control de velocidad necesario para



este tipo de señal, se descarta. También es posible usar una referencia de velocidad de forma sinusoidal, pero el espectro resultante es muy difícil de visualizar, sin embargo para casos específicos resulta ser útil. Por estas razones la forma de onda triangular resulta ideal para la referencia de velocidad, además el espectro resultante estará siempre centrado en velocidad cero y por lo tanto el rango de velocidades medidas será simétrico (debe medirse velocidades positivas y negativas). El tiempo de la ventana de conteo por canal está impuesto por la frecuencia de trabajo del transductor (generalmente se encuentra cerca de la resonancia del mismo) y el número de canales que se desea para el espectro.

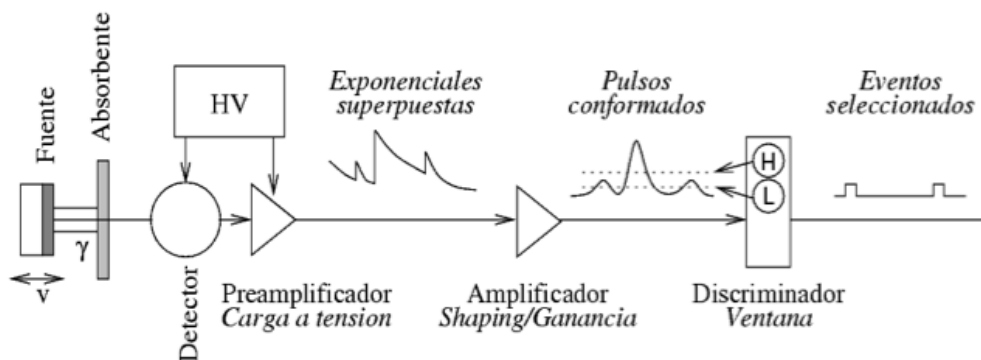


**Figura 30.** Formas de onda para el control de desplazamiento de la fuente radioactiva en el Espectrómetro Mössbauer de Transmisión.

#### 2.4.2. Etapa de Detección

El objetivo de este bloque de instrumentación, presentado esquemáticamente en la *figura 31*, es seleccionar las transiciones nucleares de la energía en estudio (14.4 keV para el  $^{57}\text{Fe}$ ) e indicar cada absorción resonante con una señal lógica. Estas señales luego serán contadas y representadas en función de la velocidad de la fuente.

Este bloque se compone básicamente de un detector de radiación con su respectiva fuente de alta tensión, un preamplificador seguido de un amplificador que conforma los pulsos de corriente provenientes del detector y finalmente un discriminador diferencial que selecciona los pulsos según su energía, señalándolos con un pulso lógico. Estos componentes se presentan en la siguiente figura:

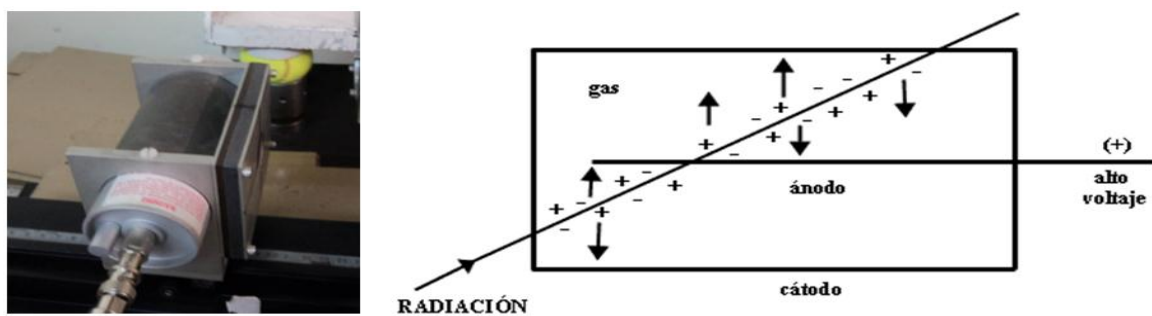


**Figura 31.** Diagrama general de los componentes de la etapa de detección del Espectrómetro Mössbauer de Transmisión.

El detector, preamplificador, amplificador y discriminador proporcionan un arreglo fundamental en el espectrómetro Mössbauer para obtener pulsos de altura proporcional a la energía del fotón detectado.

#### 2.4.2.1. Detector

Dentro de los detectores de radiación gamma se encuentran tres tipos: contadores proporcionales para energías menores a 40 keV, de centelleo para energías menores a 100 keV y detectores de estado sólido. Dada la energía de la transición de  $^{57}\text{Fe}$  (14.4 keV) los detectores que resultan más eficientes son del tipo proporcional. Se conforman por un recipiente metálico a potencial de tierra con un conductor central sometido a alta tensión (usualmente del orden de los 2 kV). El recipiente metálico contiene un gas noble (criptón, xenón o argón), a presión atmosférica o superior. Los fotones de interés entran en la cámara a través de una ventana de *mylar* o *berilio* muy delgada, ionizando algunos átomos del gas contenido en la cámara metálica. La creación de cada par ion/electrón consume aproximadamente 30 eV. Los iones positivos se desplazan a la pared exterior del detector y los electrones al hilo central. Los electrones generados ionizan más átomos, produciendo una avalancha muy próxima al hilo central con una ganancia proporcional de hasta  $10^6$ . En la *figura 32* puede verse un detector de este tipo.



**Figura 32.** Izq. Detector de gas del espectrómetro Mössbauer del Grupo GMTF de la Universidad del Valle. Der. Esquema general interno de componentes de un detector de gas.

Los fotones de mayor energía (122 y 136 keV en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ ) que entran al contador se dispersan, produciendo un amplio background de señales de baja energía.

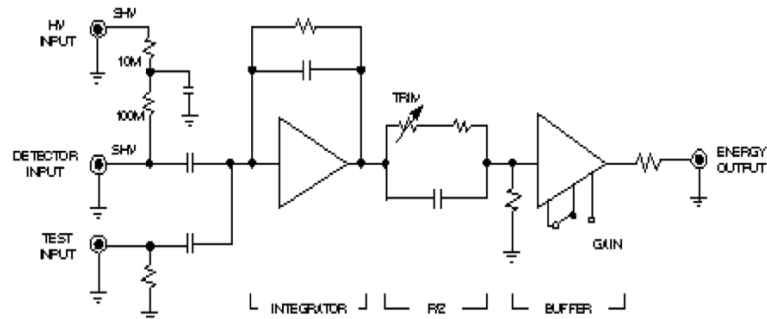
A pesar que el discriminador seleccionará las señales correspondientes a 14.4 keV, aproximadamente el 20% de los pulsos que caen en la ventana del discriminador se deben a este efecto. Los pulsos de carga generados por el contador son manejados por un preamplificador que debe estar montado tan cerca del contador como sea posible.

#### 2.4.2.2. Preamplificador

Básicamente el preamplificador amplifica las señales débiles provenientes del detector para que puedan ser transmitidas por un cable largo, manteniendo la relación señal/ruido lo más alta posible. Para tal efecto el preamplificador se encuentra montado lo más cerca posible del detector, lo que minimiza el largo del cable de entrada, reduciendo así el ruido por interferencia electromagnética.

La técnica más utilizada para la construcción de preamplificadores para contadores proporcionales es la del integrador de carga. Un amplificador con un capacitor de realimentación integra la señal proveniente del detector. La carga colectada en el capacitor es proporcional a la energía del fotón detectado. Una resistencia en paralelo con dicho capacitor produce la descarga exponencial del mismo.

El diseño del amplificador debe ser robusto para no perder información ni la deformación de los pulsos. La descarga del capacitor no puede ser muy corta porque altera la altura del pulso. Para evitar este inconveniente suele usarse un preamplificador especialmente diseñado para este tipo de trabajo tal como se observa en la *figura 33*.

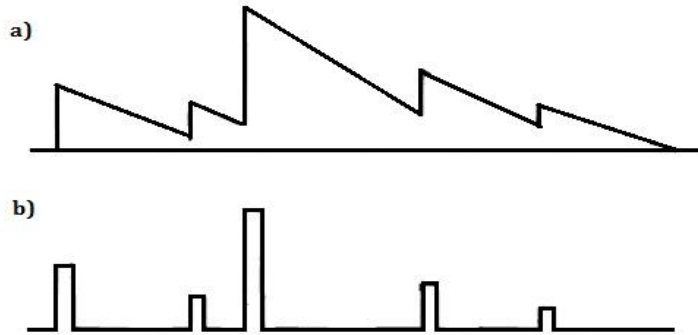


**Figura 33.** Diagrama esquemático del preamplificador para contadores proporcionales del espectrómetro Mössbauer de transmisión.

Este diseño robusto elimina el efecto de apilamiento, que se da cuando dos fotones de la misma energía inciden en el contador separados por un tiempo muy corto y produciendo un pulso de mayor altura que la real. Dado este efecto se pueden discriminar pulsos por tener una mayor altura a pesar de que sean dados por una transición válida. La conformación de estos pulsos es tarea del amplificador.

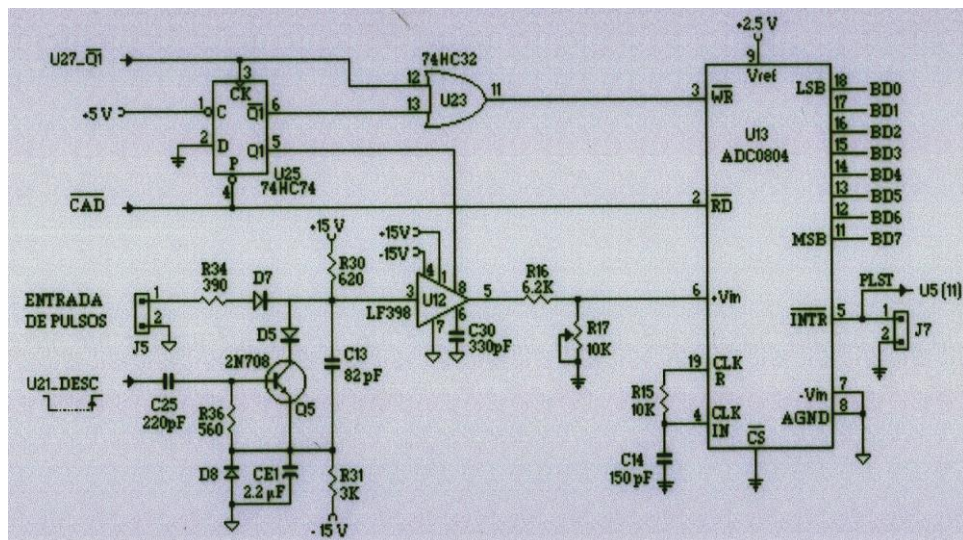
### 2.4.2.3. Amplificador

El amplificador es uno de los componentes más importantes en la etapa de detección ya que de sus características, como el rango de ganancia, la forma del pulso de salida y la relación señal/ruido, depende notablemente la calidad de los resultados que se obtienen. A parte de amplificar la señal proveniente del preamplificador, este componente conforma los pulsos que llegan apilados del detector y preamplificador para su posterior selección o discriminación, porque en la espectroscopia Mössbauer es fundamental que el pulso procesado mantenga toda la información de amplitud proporcional a la energía del fotón detectado. En la *figura 34* se muestra un diagrama del efecto de apilamiento y la salida del amplificador.



**Figura 34.** Conformación de pulsos: a) Salida del preamplificador y b) Salida del Amplificador.

Existen en el mercado diversos modelos de este tipo de amplificadores, entre los cuales pueden mencionarse los Canberra (modelos 2022 a 2026) y Ortec (modelos 572, 575 y 590). En el laboratorio GMTF de la Universidad del Valle se cuenta con el amplificador cuyo diagrama del circuito interno se muestra en la *figura 35*.



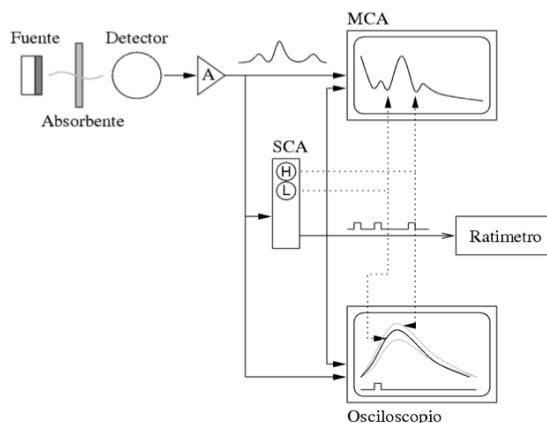
**Figura 35.** Diagrama general del circuito del Amplificador del espectrómetro Mössbauer del Grupo GMTC de la Universidad del Valle.

El siguiente componente de esta etapa de detección se encarga de discriminar estos picos y dejar solamente la línea en que se registran los rayos gamma que son absorbidos resonantemente.

#### 2.4.2.4. Discriminador

El discriminador, también conocido como SCA (Single Channel Analyzer), básicamente es un selector de altura de pulsos, funcionando como selector de energías, es decir seleccionando los pulsos que tienen una altura proporcional a la energía de los fotones gamma detectados.

A este proceso de selección de los fotones de interés, mediante los niveles máximo y mínimo del discriminador se lo denomina “ventaneo”. Este proceso se realiza manualmente utilizando diferentes técnicas, una de ellas es utilizando un analizador multicanal (MCA) conectado directamente a la salida del amplificador. Esta técnica permite seleccionar por inspección los niveles alto (H) y bajo (L) de discriminación conectando un osciloscopio a la salida del amplificador, como muestra la *figura 36*. La precisión de esta técnica depende de la habilidad y experiencia del operador.



**Figura 36.** Selección de ventana con multicanal y osciloscopio en la etapa de detección del espectrómetro Mössbauer.

El discriminador cierra la etapa de detección, suministrando una tasa de pulsos lógicos que se verá afectada ante la presencia de resonancia Mössbauer. La etapa de procesamiento es la encargada de construir el espectro de absorción, registrando esta tasa en función de la velocidad relativa de la fuente radioactiva.

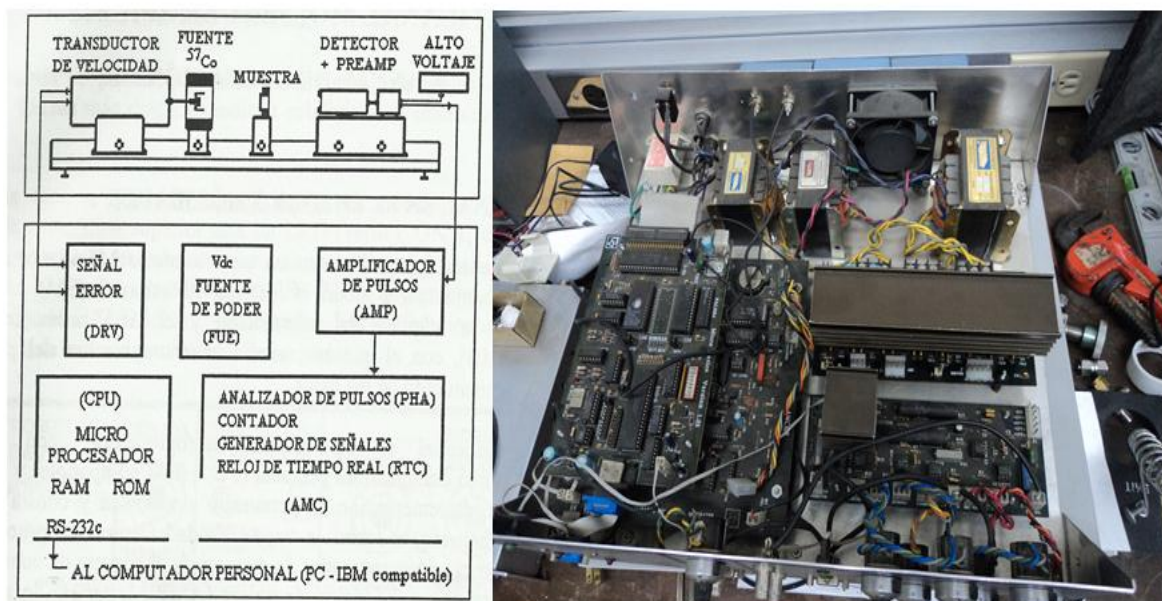
#### 2.4.3. Etapa de Procesamiento

La etapa de procesamiento es la última etapa de instrumentación del espectrómetro Mössbauer y está estrechamente ligada a las dos etapas anteriores. Está conformada por un analizador multicanal que es usado para “acumular” el espectro, con un respectivo control de velocidad; que maneja el canal activo sincronizado con la

velocidad de la fuente, de tal manera que a cada canal le corresponde un valor específico de velocidad, hace parte de esta etapa un PC con un procesador con características específicas para controlar adecuadamente la referencia de velocidad, la posición de la fuente de rayos gamma y el tiempo de medida (por lo general el analizador multicanal posee este micro controlador para realizar esta labor). El componente final es una interfaz de usuario en donde es posible el tratamiento y visualización del espectro de la muestra en estudio.

El analizador multicanal es un instrumento con microprocesadores que controla la sincronización del proceso de adquisición y el almacenamiento de los datos; las funciones de este instrumento son reprogramables desde un PC. Esta constituido por varios subsistemas o componentes como la tarjeta de unidad central de procesamiento (CPU) en donde están alojados la memoria, el microprocesador y el soporte de comunicación con la PC. Dependiendo del modelo del *analizador multicanal* es posible encontrar una tarjeta de amplificación de pulsos (AMP), multicanal y generador de señales (AMC); modelos más robustos cuentan con una tarjeta de manejo y control del transductor de velocidad (DRV), además de una fuente de voltaje (FUE) que provee alimentación a todas las etapas anteriores.

Los componentes principales y su conexión en la etapa de procesamiento se muestran en la *figura 37*.



**Figura 37.** a) Diagrama de conexión del Analizador Multicanal. b) Montaje interno de un Analizador Multicanal del espectrómetro Mössbauer del GMTF Universidad del Valle.

Los subsistemas que conforman el analizador multicanal genérico usado en las diversas técnicas espectrométricas se describen a continuación:

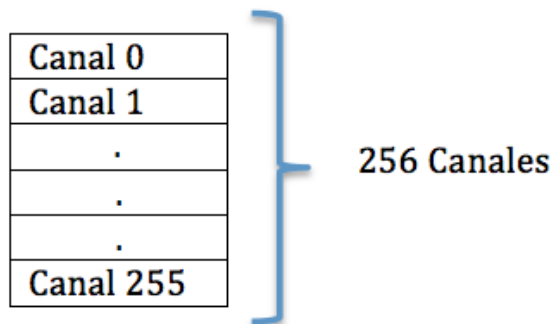
#### 2.4.3.1. Acondicionamiento de señal

Esta etapa de acondicionamiento la señal interna del analizador multicanal consta de varios circuitos electrónicos, entre ellos:

- Circuito conversor de corriente a voltaje: encargado de transformar los pulsos de corriente que provienen del detector en pulsos de voltaje.
- Circuito preamplificador: proporciona una pequeña ganancia de voltaje a la salida del conversor de corriente – voltaje.
- Circuito amplificador: agrega una ganancia adecuada a los pulsos para que puedan ser transportados al sistema de adquisición sin pérdida de información.

#### 2.4.3.2. Banco de memoria

Como se mencionó, el sistema digital de memoria es el encargado de almacenar los eventos detectados, en posiciones específicas de acuerdo a la magnitud de la radiación recibida. El bloque de memoria se subdivide en “cajones” llamados canales y a cada uno de ellos le corresponde un nivel de tensión equivalente al nivel de energía de la radiación detectada. Se presenta un esquema de este banco de memoria en la *figura 38*.

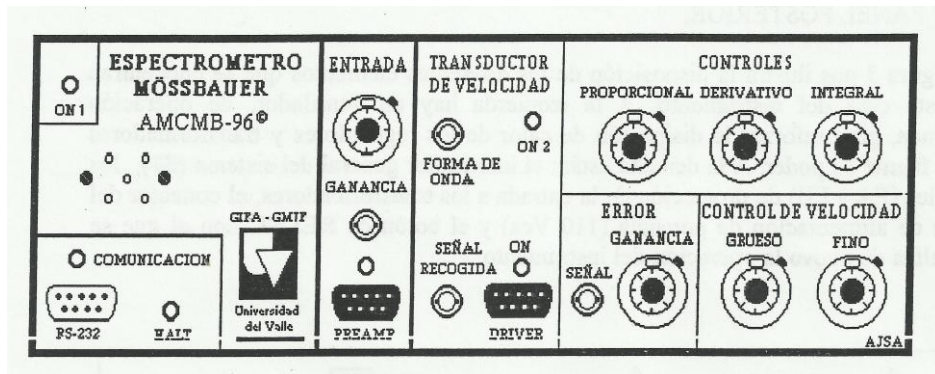


**Figura 38.** Diagrama del banco de memoria del Analizador Multicanal.

El número de eventos que pueden ser registrados por cada canal está determinado por la resolución del banco de memoria y de sus canales, de modo que a mayor cantidad de bits se tienen más conteos por canal. Por ejemplo si la resolución del canal es 24 bits se pueden registrar  $2^{24}$  eventos.

Todos estos subsistemas hacen posible que los canales del multicanal sean abiertos secuencialmente en un instante de tiempo determinado durante el cual se cuentan o acumulan los pulsos que llegan con la cantidad de energía correspondiente al número del canal, esto mismo ocurre para todos los canales hasta llegar al canal 255 y repetir el ciclo cuantas veces haya determinado el usuario.

El analizador multicanal generalmente posee tres terminales que hacen posible la conexión y comunicación entre los componentes de las demás etapas de instrumentación. Uno posibilita la conexión entre el analizador multicanal y el preamplificador, otro comunica el transductor electromecánico con el analizador multicanal y finalmente uno que comunica el analizador multicanal con el PC, con el puerto serial usando el protocolo RC232C. Los conectores por lo general se localizan en la parte frontal del instrumento, como se muestra en la *figura 39*.



**Figura 39.** a) Esquema parte frontal Analizador multicanal. b) Panel frontal del Analizador Multicanal del espectrómetro Mössbauer del GMTF Universidad del Valle, con los respectivos salidas y entradas para los cables de comunicación.

#### 2.4.3.3. Interfaz Gráfica de Usuario

La interfaz gráfica que permite la interacción del usuario con el analizador multicanal, permite la visualización del espectro de los datos almacenados en el banco de memoria, también permite controlar algunos parámetros del analizador multicanal, como el número de canales que se van a usar, tiempo de apertura del canal y velocidad de la fuente. Esto se logra mediante un enlace o conexión del PC y el analizador monocanal a través de una interfaz RS232 funcionando a 8 bits. Generalmente con programas como Fortran, C, C++ y Visual Basic.





**Figura 40.** Interfaz gráfica de usuario usando Fortran para conexión del PC con el Analizador multicanal del espectrómetro Mössbauer del GMTF Universidad del Valle.

## 2.5. Tiempo De Medida

La emisión de fotones gamma puede modelarse como un proceso aleatorio con una cierta tasa media y una varianza. A mayor cantidad de eventos registrados, menor será el error estadístico, mayor la resolución de la medida y también mayor el tiempo necesario para realizarla.

Es posible disminuir el tiempo de medida aumentando la tasa de eventos registrados. Dicha tasa es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre la fuente y el detector, por lo que acercando la fuente al detector se produce un aumento de la tasa. Pero esta distancia no puede ser acortada en exceso por dos motivos:

1. Distorsiones en el espectro debido a los tiempos muertos de la etapa de detección y al efecto de apilamiento y además distorsiones debidas al ángulo sólido de emisión de la fuente, por lo que el recorrido entre extremos de la fuente debe ser despreciable respecto de la distancia entre la fuente y el detector.
2. La tasa de conteo estará afectada también por el espesor de la muestra, por el nivel de actividad de la fuente radiactiva y por el criterio de selección de los eventos.

Todos estos factores llevan a que exista un compromiso entre la calidad del espectro obtenido y el tiempo de medida. En la práctica resulta que para obtener una resolución aceptable son necesarias varias horas de medición.

En la técnica de aceleración constante se acumulan eventos en 256 canales diferentes o más, que son barridos una vez por cada ciclo de accionamiento del motor. Si se utiliza la técnica de aceleración constante con 256 canales y frecuencia de operación del transductor de 10 Hz, resulta que cada 0.39 ms debe producirse un cambio de canal. Por ejemplo, si se utiliza una tasa de 10000 cuentas/s, en aceleración constante se obtienen 3 o 4 cuentas por canal y por intervalo de conteo. La lógica rápida

estándar (FAST TTL) satisface los requerimientos para estas técnicas de conteo y acumulación.

## 2.6. Relación Señal – Ruido

La adquisición de un espectro Mössbauer es un proceso estadístico. El error será menor cuanto mayor sea el tiempo de medida. En general, es deseable mantener al mínimo el tiempo que consume la tarea, sobre todo si se desean estudiar fenómenos dinámicos. Por lo tanto, el tiempo de medida por canal es una variable importante a ajustar para el experimento. Los criterios de selección serán diferentes para cada caso particular de aplicación, pero puede asumirse que siempre estará presente el compromiso entre el tiempo y la calidad de la medida.

Para el estudio de fenómenos estáticos, los espectrómetros Mössbauer tradicionales tienen la particularidad de que el ruido estadístico del espectro puede reducirse tanto como se desee, a expensas del tiempo de adquisición.

Para el estudio de fenómenos dinámicos, en cambio, el tiempo de medida puede ser determinante para la factibilidad del experimento. En este contexto es importante conseguir una optimización de la etapa de adquisición. Esto implica obtener la mayor tasa de eventos posible, a fin de aumentar rápidamente la estadística. Sin embargo, son varios los factores que limitan este aumento.

Dada una tasa de  $m$  eventos (fotones) por segundo, luego de transcurrido un cierto tiempo de adquisición se habrán acumulado  $M$  cuentas por canal y  $M_a$  cuentas, equivalentes a una tasa  $m_a$ , en la línea de absorción, como muestra la *figura 41*.

Así la relación señal ruido puede definirse:

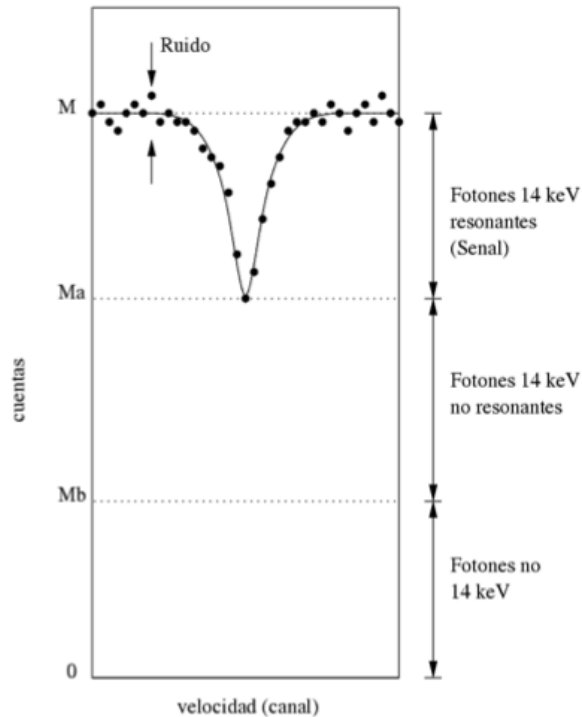
$$\frac{S}{N} = \frac{\text{efecto}}{\text{errorestadístico}} = \frac{\frac{M - M_a}{M}}{\frac{\sqrt{M}}{M}} = \frac{M - M_a}{\sqrt{M}}$$

El tiempo de medida expresado en el número de canales ( $N_c$ ), el número de cuentas ( $m$ ) y la relación señal ruido ( $S/N$ ), se puede escribir:

$$T = \frac{\left(\frac{S}{N}\right)^2 N_c}{f^2 m}$$

$f$  representando el valor del efecto Mössbauer. Por ejemplo, para una tasa de 10000 c/s, utilizando 256 canales, suponiendo que no se pierde ningún evento a causa de la etapa de procesamiento, y considerando un efecto del 20% ( $f=0.2$ ), si deseo una relación señal a ruido de 40 dB ( $S/N=100$ ).

Si deseo una *relación señal a ruido* de 60 dB, resultará necesario medir al menos 7 días.



**Figura 41.** Relación señal a ruido en un espectro Mössbauer, dada por la relación entre la proporción de absorción de la línea resonante y el ruido estadístico.

## 2.7. Calibración Estática Del Instrumento

El espectrómetro se calibra usualmente utilizando un absorbente de referencia con un espectro bien conocido, como por ejemplo una lámina de hierro delgada o una muestra patrón de  $\alpha$  Fe enriquecida con  $^{57}\text{Fe}$ . El cero de velocidad se toma en el centro del espectro de referencia a temperatura ambiente. Los anchos de línea observados durante el transcurso de una calibración de este tipo son mayores que el valor teórico de 0.19 mm/s en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ . Esto se debe al espesor de la muestra, imperfecciones del control de velocidad o la presencia de defectos estructurales en el absorbente o muestra, por estos motivos los anchos de línea experimentales tienen un valor de 0.21 mm/s, lo cual se considera aceptable. El parámetro *ancho de línea* se utiliza como una medida de la calidad del espectro y es medido (en mm/s) como el ancho de la línea de transmisión al 50% de la atenuación máxima. Un método ampliamente aceptado para caracterizar las prestaciones de un espectrómetro Mössbauer consiste en obtener, en condiciones experimentales similares a las de medida, un espectro completo de absorción de una muestra de calibración bien conocida, que generalmente es hierro natural. Este tipo de absorbente se encuentra perfectamente caracterizado y está siempre disponible en los laboratorios, y es utilizado para ajustar la abscisa de los espectros.

## REFERENCIAS

1. *Cabrera industries inc. Analog amplifiers [en línea].* <[http://www.canberra.com/products/radiochemistry\\_lab/nim-analog-amplifiers.asp](http://www.canberra.com/products/radiochemistry_lab/nim-analog-amplifiers.asp)>. [citado el 6 de enero de 2015. Hora 17:18].
2. *Amatek, inc. Products & solutions – gamma spectroscopy systems [en línea].* <<http://www.ortec-online.com/products-solutions/index.aspx>>. [citado 6 de enero de 2015. Hora 18:30].
3. *Instituto de Química Física Rocasolano. Grupo de análisis de superficies y espectroscopía mössbauer - espectrómetros mössbauer [en línea].* <<http://surfmoos.iqfr.csic.es/es/2013-04-03-07-56-45/instrumentos>>. [citado 20 de diciembre de 2014].
4. *Sobrerón, Jesús. Espectroscopía Mössbauer – principios y aplicaciones – en: congreso nacional de educación química (9 : 2006 : ciudad de México). Memorias del xxv congreso nacional de educación química. Ciudad de México, 2006.*
5. *Sánchez Basurto, Rafael. Caracterización de óxidos de hierro por espectroscopía Mössbauer. México d.f., 1993. Trabajo de grado (ingeniería metalúrgica). Instituto politécnico nacional. Escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas.*
6. *Hernández Gómez, Oscar m. Diseño, construcción y evaluación de un analizador multicanal genérico para técnicas espectroscópicas. En: revista colombiana de tecnologías de avanzada. Vol 2. No. 6. 2005. Issn: 1692-7257.*
7. *See co. Science engineering & education co. Spectrometers & cryostats [en línea].* <<http://www.seeco.us/#!products/cjg9>> [citado 18 de enero de 2015].
8. *Kankeleit, e. Velocity spectrometer for mössbauer experiments. Padadena, california. Febrero 1964. California institute of technology.*
9. *Pérez alcázar, germán. Bohórquez gallo, alberto. Espectroscopia mossbauer. Grupo de metalurgia física y teoría de transiciones de fase, departamento de física. Facultad de ciencias, universidad del valle. Cali, 1993.*

## CAPITULO III: EL ESPECTRO MÖSSBAUER

### 3.1. Introducción

En este capítulo se describe el procedimiento para la toma y ajuste de un espectro Mössbauer de “*Polvos Cerámicos de Hexaferrita de Estroncio (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)*”.

Como se mencionó en el capítulo anterior, para usar la espectroscopia Mössbauer la fuente de rayos gamma consiste en isótopos radiactivos <sup>57</sup>Co, que decaen a <sup>57</sup>Fe. El 9.8% del decaimiento o desintegración del <sup>57</sup>Co es el que da lugar a la emisión de fotones gamma de 14.4 keV de energía. Este proceso de decaimiento de la fuente, y posterior excitación de átomos Mössbauer en la muestra, se registra en un espectro Mössbauer (de transmisión) en una gráfica que representa en el eje y la transmisión de rayos gamma a través de la muestra contra la velocidad de la fuente que emite la radiación, en el eje x.

Las velocidades de la fuente, media (4.5 mm/s equivalente a 200 mV<sub>pp</sub>), alta (10 mm/s equivalente a 400mV<sub>pp</sub>) y máxima (12 mm/s equivalente a 470mV<sub>pp</sub>) se seleccionan manualmente con los controles disponibles en el panel frontal del analizador multicanal y corresponden a los niveles de energía resonante de la muestra. Estas velocidades tienen una frecuencia constante de 11 Hz, determinada por el fabricante a fin de evitar resonancia mecánica en el transductor de velocidad y asegurar el funcionamiento óptimo del instrumento. Algunos de los rayos gamma emitidos por la fuente son absorbidos resonantemente por la muestra, dando como resultado una caída en la intensidad medida, lo que corresponde en el espectro a una inmersión. El número, las posiciones y las intensidades de los picos proporcionan la información sobre el ambiente químico de los núcleos absorbentes y pueden ser usados para caracterizar la muestra.

El proceso inicia con la calibración del instrumento, posteriormente se hace la toma del espectro de la muestra en estudio, luego el proceso de ajuste de este espectro y finalmente su análisis.

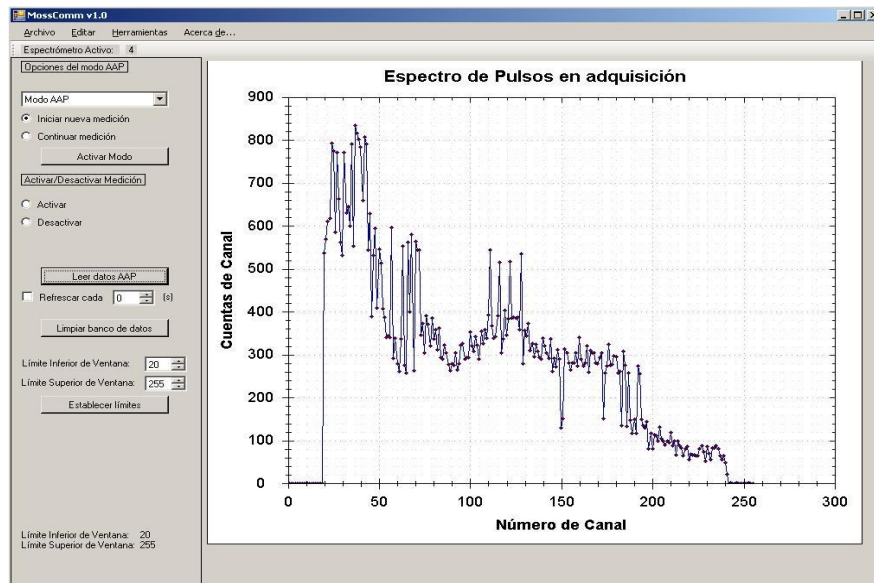
### 3.2. Calibración del Instrumento

Antes de iniciar el proceso de calibración se hace una discriminación de pulsos, es decir se seleccionan los pulsos con la energía de interés, que para este caso es de 14.4 keV. Para ello se abre una interfaz gráfica propia de cada espectrómetro. El grupo de investigación GMTF de la universidad de Valle tiene una interfaz gráfica “*Mössbauer Count*” que maneja los parámetros del analizador multicanal. Al iniciar este programa se identifica el espectrómetro (ya que el grupo de investigación cuenta con 4 espectrómetros), luego se selecciona el modo AAP (Analizador de Altura de Pulsos) y se empieza a leer los datos colectados por el detector. Este modo acumula las cuentas

registradas en el espectro de la fuente (en el eje Y el numero de cuentas y en el eje X el número de canales), tal como se observa en la *figura 42*).

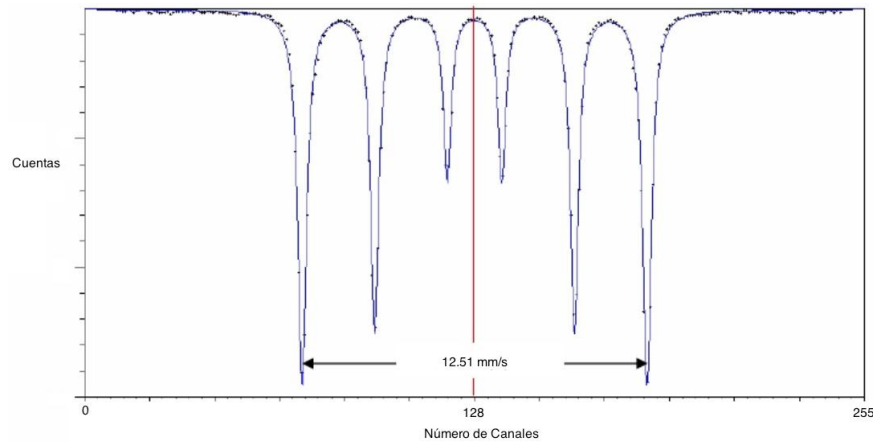
El siguiente paso es seleccionar una ventana de discriminación, es decir se seleccionarán los rayos gamma de 14.4 keV. Este proceso se hace seleccionando el nivel alto y bajo del *analizador mono canal* (SCA). Normalmente la radiación gamma se observa entre los canales 100 y 130, valores bajo y alto respectivamente del discriminador.

Una vez seleccionado estos niveles de energía, se cambia al modo multicanal para realizar la calibración del espectrómetro Mössbauer, en este modo el *analizador multicanal* empieza a contar los rayos gamma de 14.4 keV emitidos por la fuente, que han atravesado la muestra patrón de  $\alpha$ -Fe (Hierro metálico) y han llegado al detector. En este proceso es necesario coleccionar alrededor de 30.000 cuentas para tener un nivel de ruido bajo que permita tomar una referencia de velocidad adecuada de la fuente. Normalmente (período de semi-desintegración de la fuente radioactiva) la fuente tiene una actividad de 6.000 c/min, de modo que el proceso de recolección tarda aproximadamente 8 horas.



**Figura 42.** Interfaz gráfica que permite la comunicación entre el usuario y el analizador multicanal, seleccionando su modo de operación AAP y determinando la energía de interés.

En este proceso se consigue un espectro correspondiente a un sextete, para el que el centro representa la velocidad cero. En la *figura 43* se presenta el espectro de calibración tomado y que se usará en el ajuste del espectro correspondiente a la muestra de interés.



**Figura 43.** Espectro de calibración con velocidad máxima de 12.5 mm/s, tomando velocidad 0 en el canal 128.

Del proceso de calibración se obtienen dos parámetros importantes para el ajuste de espectros: el factor de velocidad y la velocidad del transductor. Aun si el espectrómetro ha sido programado inicialmente con una velocidad predeterminada (12 mm/s ó 10 mm/s ó 4.5 mm/s), no necesariamente es el valor real de la velocidad del transductor por diversas causas implícitas de la instrumentación. Es por ello que se requiere del cálculo “real” de esta velocidad, cálculo que se hace a partir del espectro obtenido.

Para calcular el factor de velocidad se restan las posiciones de los picos 1 y 6 del espectro de calibración, para el caso, el primer pico se encuentra en el canal 75 y el sexto en el canal 185, es decir, hay una diferencia de 109 canales. Posteriormente se divide el valor teórico de la velocidad del  $\alpha$ -Fe que es 10.657 mm/s [1-4] entre la diferencia de canales.

$$f_v = \frac{10.657 \text{ mm/s}}{109 \text{ canales}} = 0.0977 \frac{\text{mm/s}}{\text{canales}}$$

Ahora bien, el analizador multicanal tiene 512 canales que barren un período de la señal triangular de la velocidad. Este período triangular da como resultado un espectro que contiene cuentas “dobladas”, ya que registra un ciclo completo de movimiento (ida y vuelta) de la fuente. Por lo anterior, el espectro de interés está realmente en 256 canales, por lo que se requiere hacer un “reflejo” del espectro superponiendo las dos mitades del ciclo, proceso conocido como “foldeo”. El espectro resultante de la superposición está contenido en 256 canales y es sobre este que se hace el cálculo de la velocidad.

Ya que el centro de este nuevo espectro estará en el canal 128, el transductor tendrá velocidad positiva desde el canal cero hasta el 128 y negativa desde el 128 hasta el 256. El valor de la velocidad es el producto entre el factor de velocidad (velocidad por canal) y el número de canales para la velocidad positiva (128):

$$Velocidad = \left( 0.0977 \frac{mm/s}{canales} \right) (128 \text{ canales} ) = 12.52 \text{ mm/s}$$

Así, en esta calibración la velocidad real con la que se mueve la fuente es 12.51 mm/s.

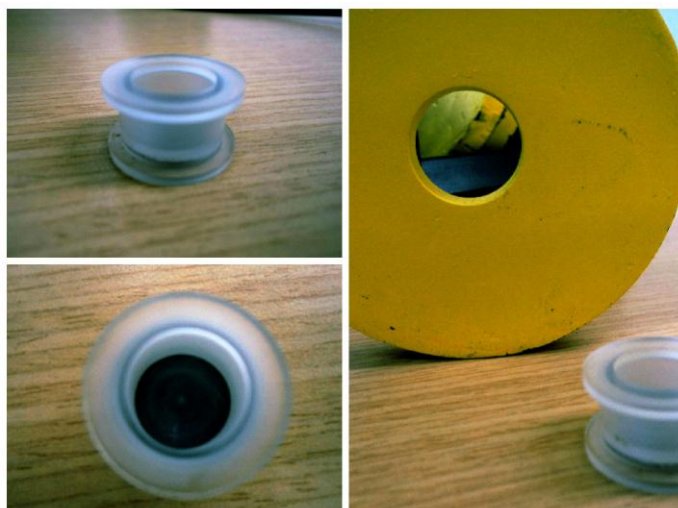
### 3.3. Toma de Espectros Mössbauer

Una vez realizado el calibrado del espectrómetro se procede a tomar el espectro de transmisión de la muestra, lo que implica una previa preparación de la muestra.

La preparación de la muestra es sencilla basándose principalmente en garantizar que la muestra sea en polvo y sin aglomerados. La cantidad de muestra depende tanto del portamuestra (el espectrómetro de la Universidad del Valle permite usar cantidades entre 500 y 760 mg) como de la concentración de hierro que contenga; la muestra que se usó para obtener el espectro que se considera en este capítulo tenía aproximadamente 60% de Fe, por lo que se requirió de 560 mg.

Una vez depositada la muestra en el portamuestras se verifica a contraluz que no haya ningún espacio libre, luego se monta sobre un soporte que se introduce en el banco óptico del espectrómetro, entre la fuente y el detector.

La hexaferrita de estroncio,  $SrFe_{12}O_{19}$ , es un material ferrimagnético ampliamente usado en dispositivos de almacenamiento magnético. La muestra utilizada fue obtenida en el laboratorio CYTEMAC por el ingeniero físico Norleth Solarte [5].

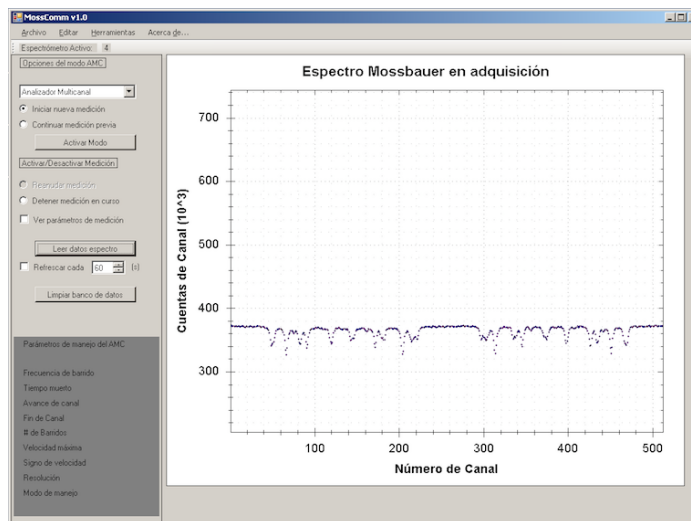


**Figura 44.** Porta muestras usado en la toma de espectros Mössbauer. a) Porta muestras. b) muestra en porta muestra. c) porta muestra y montaje para banco óptico del espectrómetro.

Una vez calibrado el espectrómetro y con la muestra en su lugar se procedió a hacer la toma de cuentas de la muestra. Este proceso tuvo una duración de 4 días (56h) dando

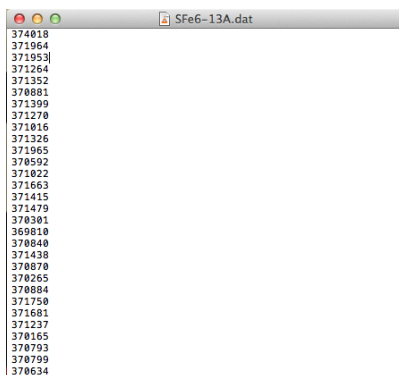


como resultado una línea base de 370 mil cuentas, con una velocidad máxima de 12.51 mm/s. El espectro resultante observado a través de la interfaz gráfica “MossComm v1.0” se muestra en la *figura 45*.



**Figura 45.** Espectro Mössbauer de SrFe12O19, tomado a temperatura ambiente, durante 56 h, mostrado por La interfaz gráfica MossComm v1.0.

El resultado de este espectro es un archivo .dat que contiene las cuentas registradas en cada canal, consignadas en una matriz de 512 x 1 (fila x columna) como se observa en la *figura 46*. El paso a seguir es ajustar el espectro Mössbauer.



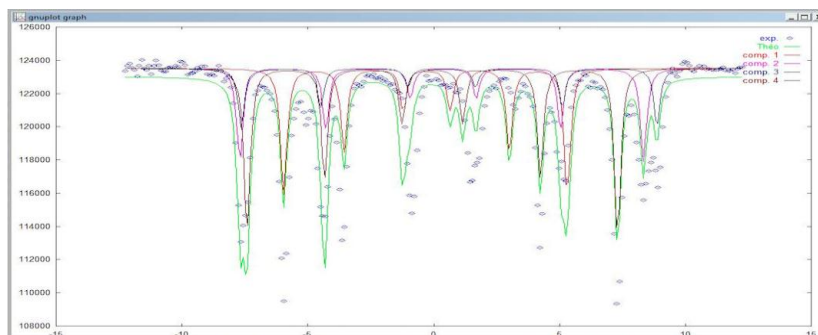
**Figura 46.** Datos experimentales del espectro Mössbauer de SrFe12O19, tomado a temperatura ambiente, durante 56 h, mostrado por la interfaz gráfica MossComm v1.0.

### 3.4. Ajuste de Espectros Mössbauer

El proceso de ajuste de un espectro Mössbauer (curva que conecta los puntos del espectro experimental) requiere de la implementación de software especializados de los cuales hay varios en el mercado, algunos de ellos de libre circulación [6], tal como el WinNormos, desarrollado por Wrissel [7]; el Wmoss desarrollado por el Dr. Tom Kent [8] y el Mosfit desarrollado en 1994 [9]. En el proceso reportado en este documento se

utilizó el programa *MosFit*. Todos los espectros Mössbauer pueden ser ajustados por la combinación de un número determinado de singletes y/o dobletes y/o sextetes; estas curvas en espectroscopía Mössbauer se denominan *sitios* que representan fenómenos específicos del entorno nuclear del átomo Mössbauer en la muestra. La dificultad radica en utilizar el número adecuado de estas curvas que generen la envolvente más “confiable” del espectro experimental.

La *figura 47* presenta el espectro de la muestra de SF<sub>6</sub> y el resultado de un primer ajuste. La explicación del proceso seguido para la obtención de este resultado se presenta a continuación.



**Figura 47.** Primer ajuste parcial del espectro Mössbauer de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Las líneas roja, azul, magenta y vino tinto representan los componentes del ajuste; la línea verde representa la envolvente o resultante de las anteriores.

### 3.4.1. El Foldeado (.fol)

En el capítulo anterior, ítem 3.3.1 (etapa de acondicionamiento), se mencionó que la fuente hace un recorrido cíclico y de valor medio nulo. El resultado de este recorrido cíclico es un espectro formado por cuentas registradas en 512 canales de memoria, así cada velocidad es observada dos veces por ciclo, una vez a la ida y otra vez a la vuelta, tal como se observa en la *figura 45*. Por lo tanto el espectro resultante debe “plegarse” para obtener el resultado final, proceso conocido como “foldeo”.

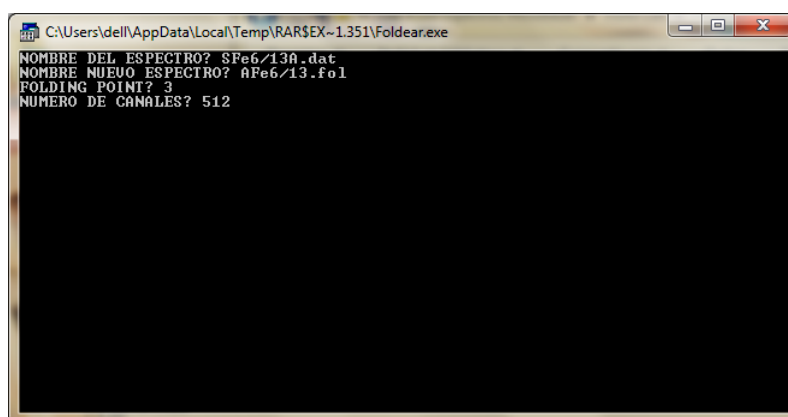
El archivo .dat presentado en la *figura 46* contiene la información de 512 canales, que deben ser reducidos a 256 canales (foldeo). Para ello se requiere del “punto de foldeo” o “*Folding Point*”, que se calcula ubicando el punto medio del espectro de calibración. Para ello se ubican los canales de los picos 6 y 12 (o 1 y 6, 2 y 7, ...) del espectro de calibración ( $\alpha$ -Fe), se suman los números correspondientes a los canales, (para el caso, canal 185 para el pico 6 y canal 330 para el pico 12) y se divide entre dos, así:

$$\text{Punto medio} = 185 + 330 = \frac{518}{2} = 259$$

Teóricamente el centro del espectro del  $\alpha$  Fe debería estar en el canal 256 pero para el espectro tomado, el resultado anterior muestra que este centro está en 259, por tanto

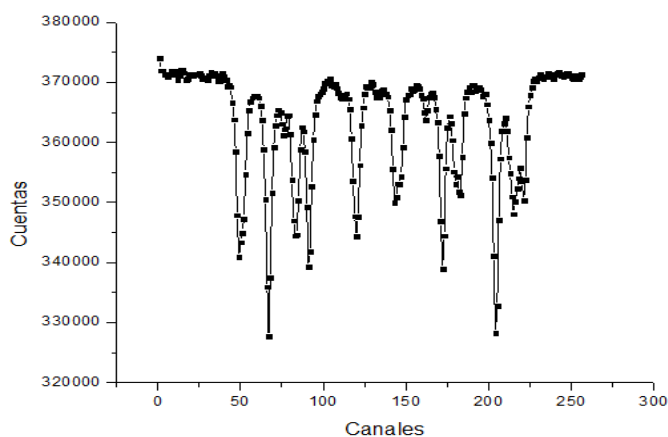
es necesario ajustar hacia el centro teórico. La diferencia entre ambos centros es 3. Este número es el que se ingresa en el programa y se conoce como punto de foldeo, que es interpretado como la cantidad de canales que debe correrse el centro del espectro de calibración para que el ajuste quede exactamente en el centro del espectro teórico.

Como paso siguiente se usa una de las herramientas del programa *MosFit* llamada "Foldear.exe" con una plataforma similar al DOS. Inicialmente se abre el programa y se ingresa el nombre del archivo que contiene el espectro a foldear (\*.dat), luego se ingresa el punto de foldeo (fp=3), el número de canales que se usaron en la toma del espectro (512) y finalmente el nombre del archivo foldeado (\*.fol), que generalmente es el mismo para evitar equivocaciones en el proceso.



**Figura 48.** Programa *Foldear* con los datos necesarios para realizar el foldeo de la información del espectro Mössbauer de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

El archivo de foldeo (.fol) puede ser abierto y graficado con *Origin* o *Excel* para verificar el resultado. Se usó *Origin* para realizar el trazado de los puntos y corroborar el foldeo de los datos del espectro, *figura 49*.



**Figura 49.** Espectro Mössbauer de la muestra en estudio foldeado.

Al comparar la figura 45 con la *figura 49* se puede apreciar que se redujo el número de canales a la mitad pero conserva su forma y la información de la muestra. El siguiente paso es convertir el archivo (.fol, matriz 256x1) en un archivo (.coo, matriz 32x8).

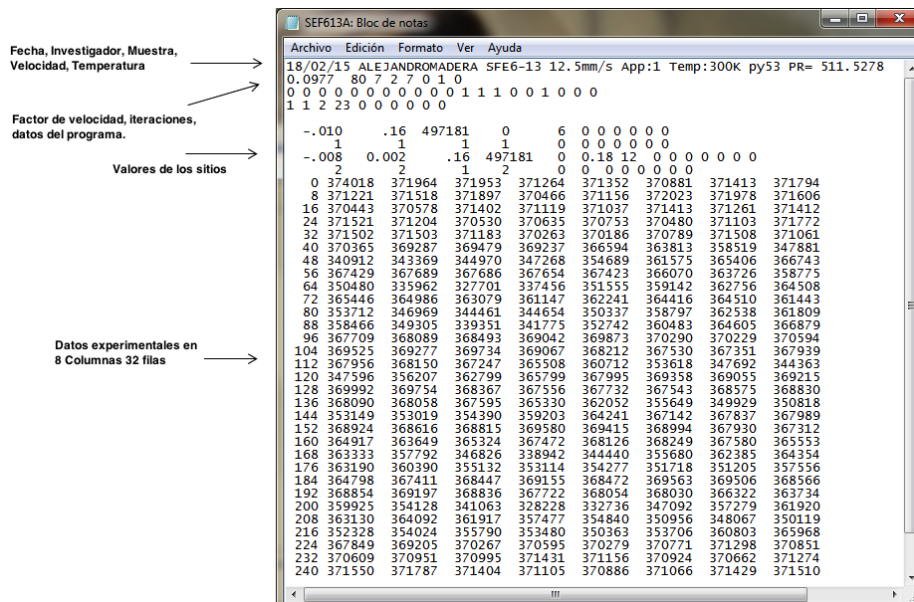
### 3.4.2. Conversión a 32 filas, 8 Columnas

Es necesario re-convertir el archivo .fol al formato del archivo .coo para que el programa de ajuste *MosFit* pueda interpretar matemáticamente los datos del espectro. Para este procedimiento se hizo uso de otra herramienta que trae el *Mosfit*, llamada *QBasic*.

*QBasic* genera un archivo con extensión .coo que aparte de tener la información de las cuentas y canales, también genera espacios para datos específicos como el factor de velocidad, el número de iteraciones, la cantidad de sitios con sus parámetros hiperfinos y datos relacionados con la muestra y el investigador. El archivo en este formato se presenta en la *figura 50*.

Los valores de los parámetros hiperfinos para cada sitio deben ubicarse en una posición determinada en el archivo .coo, tal como se muestra en la *figura 51*, donde DI corresponde al desvío isomérico en mm/s, GA al ancho de línea, H1 es la altura media de los picos, SQ el desdoblamiento cuadrupolar y CH al campo hiperfino.

Debajo de cada parámetro aparece un cero o un uno, “cero” indica que el parámetro está constante durante el ajuste matemático que realiza el programa *MosFit* y “uno” significa que el parámetro puede variar.



*Figura 50. Apariencia del archivo .coo. Sólo se cambian los valores que sean necesarios, los demás se dejan intactos.*

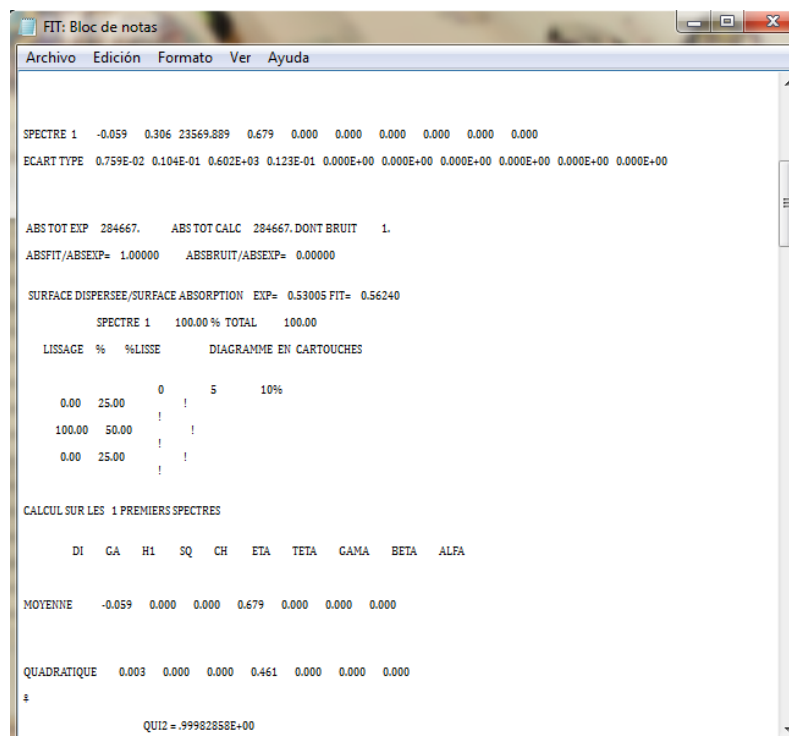
	DI	GA	H1	SQ	CH						
Singlete	-0.560 1	0.240 0	27381.465 1	0 0	0 0	0	0	0	0	0	0
Doblete	-0.219 1	0.385 1	31670.258 0	0.048 1	0 0	0	0	0	0	0	0
Sextete	-0.266 0	0.190 1	95000.992 1	0 1	330 1	0	0	0	0	0	0

**Figura 51.** Formato para el cambio de parámetros hiperfinos de los sitios que hacen parte del ajuste del espectro Mössbauer de la muestra.

### 3.4.3. Ajuste

Para realizar los cálculos de ajuste final, el programa FitMoss debe contener el archivo .coo, para ello basta con arrastrarlo hacia el ícono del programa *FitMoss*. Al terminar, el programa genera un archivo (Fit.dat) que contiene los datos obtenidos del ajuste, tal como la desviación estándar, los resultados de las iteraciones, los parámetros hiperfinos de cada sitio. Un ejemplo de este archivo se aprecia en la siguiente *figura 52*

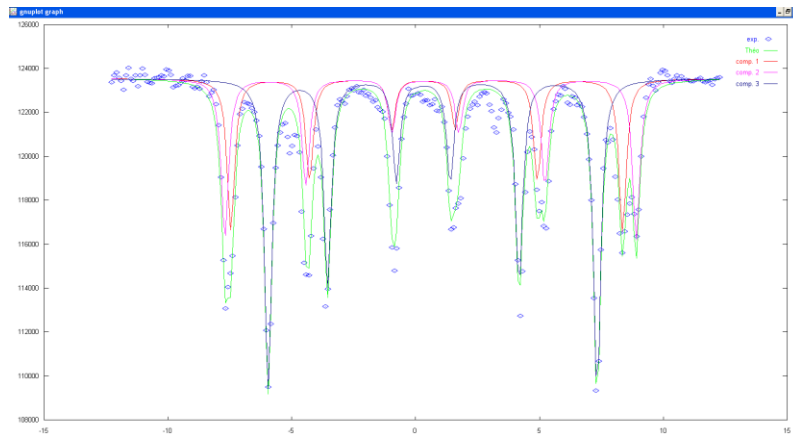
Uno de los datos importante y que requiere constante verificación es el QUI2, que determina la desviación estándar del ajuste. Su valor debe ser menor que uno y se debe verificar con cada cambio de los parámetros hiperfinos de los sitios, a fin de que el ajuste resultante sea lo más fiel al espectro experimental.



**Figura 52.** Datos del ajuste realizado por FitMoss.

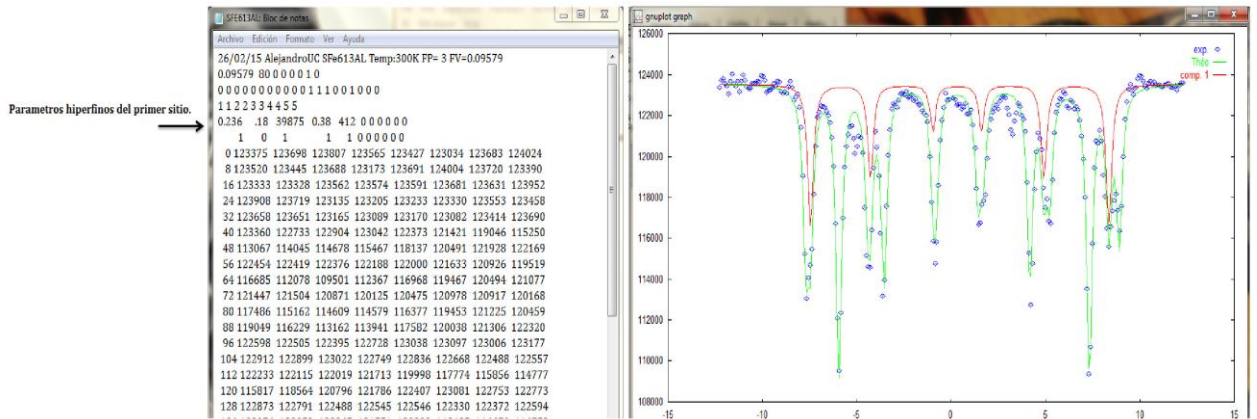
Finalmente se grafican los datos de este archivo usando la herramienta *gnplot* incluida en el paquete *MosFit*. El segundo ajuste parcial se aprecia en la *figura 53*.

En la *figura 53* se puede apreciar que la envolvente (línea verde) cubre la mayor parte del conjunto de puntos experimentales, pero también se observa que algunos puntos no son tomados, lo que indica que es necesario incluir otro sitio.



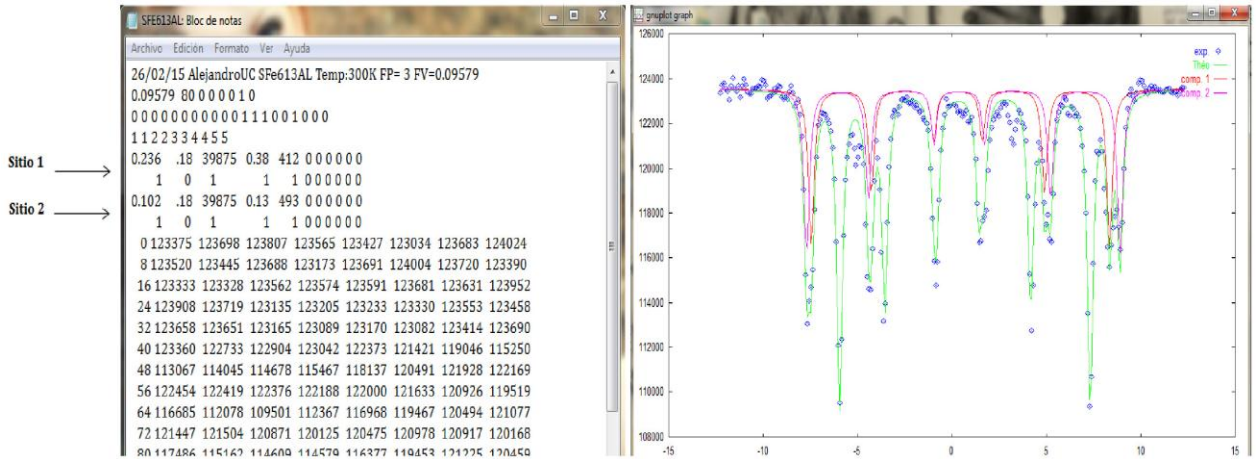
**Figura 53.** Segundo ajuste parcial del espectro Mössbauer de SrFe12O19

Para el primer sitio se escriben los parámetros hiperfinos de modo que solo quede fijo el ancho de línea, los demás datos quedan libres para los cálculos del ajuste. Los parámetros hiperfinos del primer sitio y el espectro correspondiente se presentan en la *figura 54*.



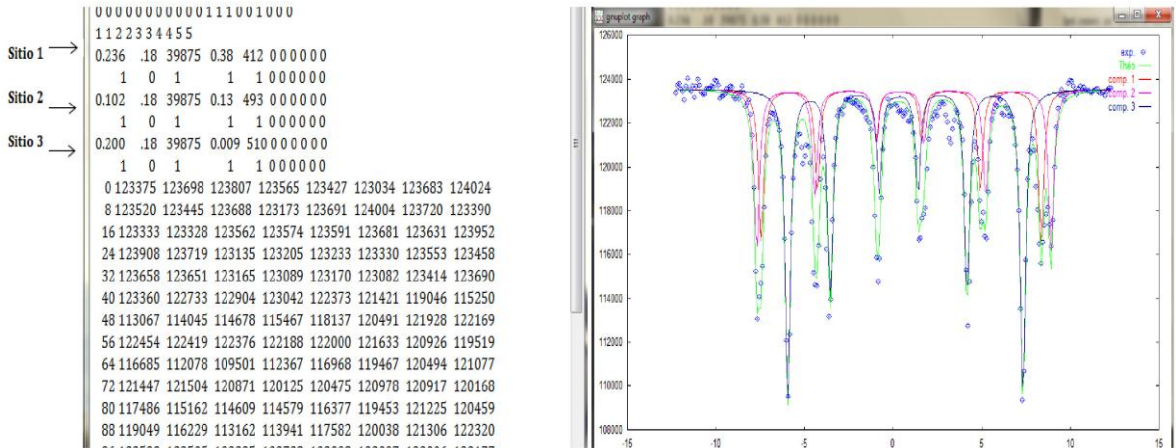
**Figura 54.** Ajuste del espectro experimental con un sitio. A la izquierda los datos correspondientes al sitio y los datos experimentales, a la derecha el espectro resultante, línea roja espectro del sitio 1, línea verde espectro experimental.

Como se observa, hay varios picos que no se están tomando con el espectro teórico, lo que deja clara la necesidad de un sitio más. Así que se repite el proceso, el resultado se muestra en la *figura 55*.



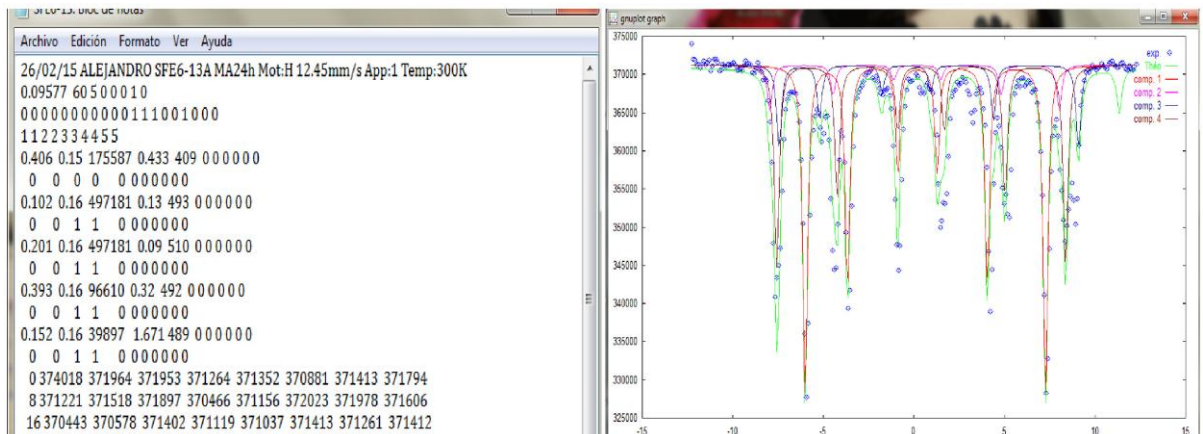
**Figura 55.** Ajuste del espectro experimental con dos sitios. A la izquierda los datos correspondientes al sitio 1, sitio 2 y los datos experimentales, a la derecha el espectro resultante, línea roja espectro del sitio 1, línea magenta espectro del sitio 2 y línea verde espectro experimental.

Nuevamente se aprecia que dos sitios no son suficientes para ajustar el espectro experimental, siendo necesario incluir un sitio más, resultado que se muestra en la figura 56.



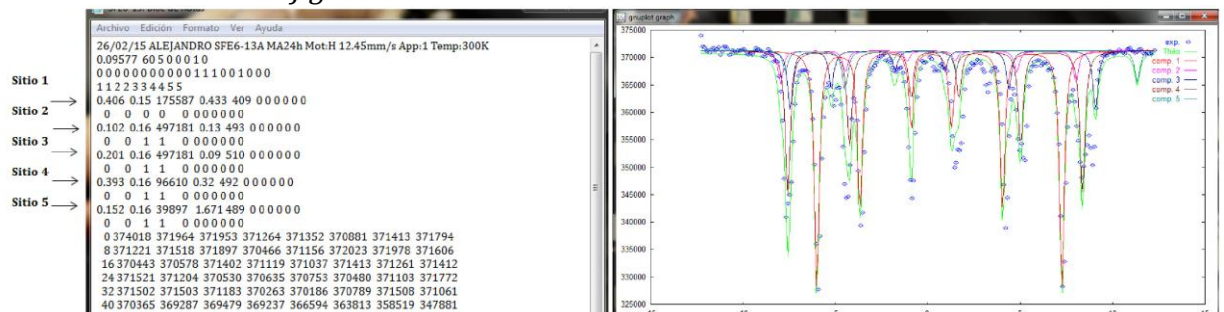
**Figura 56.** Ajuste del espectro experimental con tres sitios. A la izquierda los datos correspondientes al sitio 1, sitio 2, sitio 3 y los datos experimentales, a la derecha el espectro resultante, línea roja espectro del sitio 1, línea magenta espectro del sitio 2, línea azul espectro del sitio 3 y línea verde espectro experimental.

Como se aprecia, el tercer sitio logra tomar varios de los picos del espectro experimental, sin embargo siguen habiendo picos que no se están tomando, así que se incluye un sitio más, la inclusión de este cuarto sitio se muestra en la figura 57.



**Figura 57.** Ajuste del espectro experimental con cuatro sitios. A la izquierda los datos correspondientes al sitio 1, sitio 2, sitio 3, sitio 4 y los datos experimentales, a la derecha el espectro resultante, línea roja espectro del sitio 1, línea magenta espectro del sitio 2, línea azul espectro del sitio 3, línea marrón espectro del sitio 4 y línea verde espectro experimental.

En la *figura 57* se observa que los sitios agregados logran tomar varios de los picos del espectro experimental, pero es necesario un sitio adicional, la inclusión de este quinto sitio se muestra en la *figura 58*.



**Figura 58.** Ajuste del espectro experimental con cinco sitios. A la izquierda los datos correspondientes al sitio 1, sitio 2, sitio 3, sitio 4, sitio 5 y los datos experimentales, a la derecha el espectro resultante, línea roja espectro del sitio 1, línea magenta espectro del sitio 2, línea azul espectro del sitio 3, línea marrón espectro del sitio 4, línea verde oscuro espectro del sitio 5 y línea verde espectro experimental.

El anterior es el primer ajuste del espectro Mössbauer de la *Hexaferrita de Estroncio*, en la que se observa una buena aproximación. Es decir que la línea envolvente (Verde), cubre casi la totalidad de puntos experimentales. Para corroborar esta conclusión visual, se verifican los datos que genera el programa de ajuste "MosFit", que se aloja en la carpeta del programa con el nombre "FIT.out". En este documento se encuentran todos los cálculos de las iteraciones de los sitios incluidos, el área de cada subespectro (sitios) y sus parámetros hiperfinos. En la *figura 59* se presentan los parámetros importantes que contiene este archivo.



FIG: Bloc de notas

Archivo Edición Formato Ver Ayuda

CARACTERISTIQUES DES SPECTRES

	DI	GA	H1	SQ	CH	ETA	TETA	GAMA	BETA	ALFA
	MMS	MMS	COUPS	MMS	KG	DEG	DEG			
SPECTRE 1	0.406	0.150	175587.000	0.433	409.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ECART TYPE	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
SPECTRE 2	0.102	0.160	24130.281	-0.155	493.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ECART TYPE	0.000E+00	0.000E+00	0.723E+04	0.110E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
SPECTRE 3	0.201	0.160	43404.625	1.221	510.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ECART TYPE	0.000E+00	0.000E+00	0.669E+04	0.597E-01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
SPECTRE 4	0.393	0.160	106186.664	0.002	492.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ECART TYPE	0.000E+00	0.000E+00	0.727E+04	0.251E-01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
SPECTRE 5	0.152	0.160	23467.549	6.497	489.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ECART TYPE	0.000E+00	0.000E+00	0.604E+04	0.118E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
ABS TOT EXP	1877027.	ABS TOT CALC	1877040.	DONT BRUIT	1.					

Figura 59. Resultado de los parámetros hiperfinos de cada subspectro (sitios) del primer ajuste del espectro Mössbauer de la muestra de Hexaferrita de Estroncio.

FIG: Bloc de notas

Archivo Edición Formato Ver Ayuda

SURFACE DISPERSEE/SURFACE ABSORPTION EXP= 0.05966 FIT= 0.53159

SPECTRE 1	45.50 % TOTAL	45.50
SPECTRE 2	6.67 % TOTAL	52.17
SPECTRE 3	12.00 % TOTAL	64.16
SPECTRE 4	29.35 % TOTAL	93.51
SPECTRE 5	6.49 % TOTAL	100.00

LISSAGE % %LISSE DIAGRAMME EN CARTOUCHES

0.00	11.37	!	5	10%	*
45.50	24.42	!			*
6.67	17.71	!		X	
12.00	15.00	!		X	X
29.35	19.30	!		X	
6.49	10.58	!		X	*
0.00	1.62	!	X	*	*

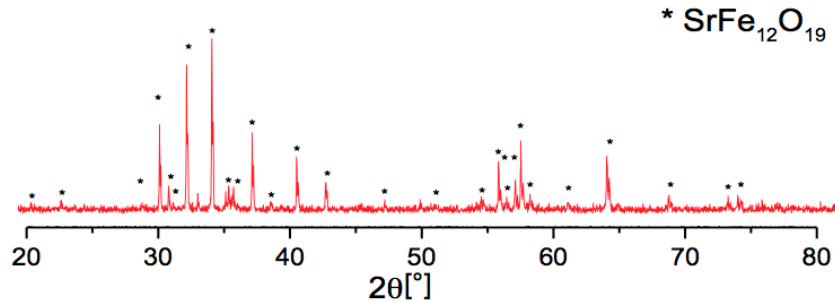
CALCUL SUR LES 5 PREMIERS SPECTRES

	DI	GA	H1	SQ	CH	ETA	TETA	GAMA	BETA	ALFA
MOYENNE	0.341	0.000	0.000	0.755	456.268	0.000	0.000			
QUADRATIQUE	0.127	0.000	0.000	3.004	210077.734	0.000	0.000			
QUI2	= .44703758E+02									

Figura 60. Resultado del primer ajuste del espectro Mössbauer de la muestra de Hexaferrita de Estroncio. Contribución porcentual de cada sitio y las probabilidades respectivas y desviación estándar.

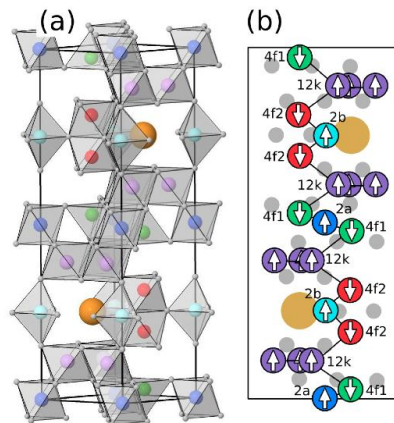
### 3.5. Análisis del espectro

Como es frecuente en espectroscopía, ninguna técnica es autosuficiente, requiriendo apoyarse en otras técnicas. Por lo anterior, para realizar un mejor y rápido ajuste se requiere de información, por ejemplo, sobre las fases presentes en la muestra, dato que se obtiene a partir de difractogramas de rayos X. Esta información permitirá tener una idea de cómo modificar los parámetros hiperfinos de los sitios en la procura del mejor de ajuste.



**Figura 61.** Difractograma de rayos X de la muestra en estudio, sintetizada por el método Pechini con precursor Nitrato de Hierro  $ph = 5$  a  $1100^{\circ}C$ .

Como se observa en la *figura 61*, la muestra se considera pura ya que la única fase presente de acuerdo con el DRX es la hexaferrita de estroncio. Con esta información y con la estructura de la muestra se sabe cuántos son los posibles sitios de ocupación de los iones Fe, lo que debe corroborarse con el número de sitios arrojados por el proceso de ajuste. En la *figura 62* se muestra un esquema de la estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio. Como se observa, los iones  $Fe^{3+}$  ocupan 5 posibles lugares dentro de la estructura, tres octahedrales (2a, 4f2, 12k), uno tetrahedral (4f1) y uno trigonal bipyramidal (2b) [10].



**Figura 62.** a) Celda unitaria doble de la Hexaferrita de Estroncio ( $SrFe_{12}O_{19}$ ), las esferas doradas representan los átomos de estroncio, las esferas grises pequeñas representan los átomos de oxígeno. Las esferas azules, naranjas, violeta, azul claro que están encerradas por un poliedro representan los iones de  $Fe^{3+}$ , en diferentes sitios del cristal. b) Esquema de la configuración de espín de los iones de  $Fe^{3+}$  en la  $SrFe_{12}O_{19}$ .

De acuerdo con lo anterior, en el espectro experimental debe estar consignada la respuesta de 5 sitios, tal como se observa en las *figuras 59 y 60*.

Los valores arrojados por el ajuste se corroboran con los reportados en hadbooks o en literatura especializada (artículos). En este caso se comparó con lo reportado por Araujo y colaboradores [10], datos que fueron consignados en la *tabla 3*. A su vez, en la *tabla 4* se consignaron los datos equivalentes, de acuerdo con el proceso de ajuste de la *figura 58*.

**Tabla 3.** Parámetros hiperfinos del espectro Mössbauer de la Hexaferrita de Estroncio según Araujo y colaboradores [10].

Sitio	$H_{hf}$ (kOe)	$\Delta_{EQ}$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	A (%)
12k	412	0.38	0.236	48.0
4f1	493	0.13	0.102	19.6
4f2	510	0.09	0.201	11.4
2a	505	0.32	0.393	12.1
2b	408	2.22	0.152	6.5

**Tabla 4.** Parámetros hiperfinos del primer ajuste del espectro Mössbauer de la Hexaferrita de Estroncio según el ajuste realizado con los pasos anteriores.

Sitio	$H_{hf}$ (kOe)	$\Delta_{EQ}$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	A (%)
12k	409	0.433	0.406	45.5
4f1	492	0.002	0.3930	29.35
4f2	510	1.221	0.201	12.0
2a	493	-0.155	0.102	6.67
2b	189	6.497	0.152	6.49

De una primera comparación entre los datos en ambas tablas, se tiene que los valores para el campo crítico del ajuste son adecuados, además la desviación estándar (QUI2) tiene un valor de 0.44, lo que determina un buen ajuste del espectro teórico con el espectro experimental.

Los desplazamientos isoméricos ( $\delta$ ) de las *tablas 3 y 4* están en el intervalo 0.10 – 0.40 mm/s con respecto al hierro metálico, indicando que los sitios son ocupados por iones  $Fe^{3+}$ [10-14], resultado que está de acuerdo con la estequiometría de la hexaferrita de estroncio:  $Sr^{2+}Fe^{3+}_{12}O_{19}$ .

La población relativa teórica de los sitios muestra que el sitio más poblado corresponde al 12k (45,5%), lo que está de acuerdo con el gráfico de la estructura cristalina de la SF6 (*figura 3.13*), en general, las áreas espectrales relativas para sub espectros de la  $SrFe_{12}O_{19}$  siguen aproximadamente las poblaciones relativas de los

sitios, siendo que para la suma de los sitios 2a y 2b se tiene una absorción relativa de 13,16% y para los sitios 4F1 y 4F2, la suma es de 41,35%.

Aunque este es el resultado de un primer ensayo de ajuste, de acuerdo con la comparación con lo reportado en la literatura es bastante confiable, no obstante, un buen ajuste de un espectro Mössbauer requiere de conocimiento basado en la experiencia. Además, el análisis debe ser ampliado haciendo uso de toda la información que arroja el espectro, de modo que se pueda concluir lo suficiente acerca de la respuesta magnética del material en estudio.

## REFERENCIAS

1. Philipp Gütlich, Eckhard Bill, Alfred X. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry. Fundamentals and Applications*. Springer Heidelberg Dordrech Lodon New York, 2011. 569 p. ISBN 978-3-540-88427-9.
2. Schröder Christian. *Weathering of Fe-bearing Minerals Under Extraterrestrial Conditions, Investigated by Mössbauer Spectroscopy*. Wiesbaden, 198 p.
3. W. Ronald Cares, Joe W. Hightower. *Mössbauer Spectra of Ferrite Catalysts used in Oxidative Dehydrogenation*. "Mössbauer Spectra of Ferrite Catalysts". Department of Chemical Engineering. Rice University. Houston, Texas. 19p.
4. Sunki Kim, Wonmok Jae, Yongsoo Kim. *Journal of the Korean Nuclear Society. Analysis of Phase Separation by Thermal Aging in Duplex Stainless Steels by Magnetic Methods*. Vol 29, Number 5, pp 361 – 367. Hanyang University, October 1997.
5. Solarte O. Norleth J. *Obtención de Polvos >Cerámicos de Hexaferrita de Estroncio (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)*. 68 p. 2014. Trabajo de Grado (Ingeniero Físico). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales Exactas y de la Educación. Departamento de Física.
6. López Patiño, Eduin Alexander. *Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10%*. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Escuela de Física. Medellín Colombia. 2012. P. 49-56.
7. Wissens chaftliche Elektronik GmbH. *Data Evaluation Software*. [en línea]. [www.wissel-gmbh.de/index](http://www.wissel-gmbh.de/index) [citado 9 de Marzo de 2015].
8. Terra Micro Tech. *Wmoss development of Moessbauer Spectral Analysis Tools*. [en línea]. [www.wmoss.org.index.html](http://www.wmoss.org.index.html) [citado 9 de Marzo de 2015].
9. F. Varret, J. Teillet *Unpublished MOSFIT program, Université du Maine, France*.
10. J.H de Araújo, J.M. Soares, M.F. Giani, F.L.A Machado, J.B.M. da Cunha. *Mossbauer and Magnetic study of nanocrystalline strontium hexaferrite prepared by an ionic coordination reaction technique*. *Journal Of Magnetism and Magnetic Materials*. 343, 2013. 203 – 207 p.
11. Laalitha S., I. Liyanage, Sungho Kim, Yang-Ki Hong & Ji-Hom Park, Steven C., Seong-Gon Kim. *Theory of magnetic enhancement in strontium hexaferrite through Zn-Snpair substitution*. Mississippi State. June 4, 2013.
12. Carlos Herne. Silvia E. Jacobo. Paula G. Bercoff. Bibiana Arcondo. *Hyperfine Interactions manuscript. Mössbauer analysis of Nd-Co M-Type strontium hexaferrite powders with different iron content*.
13. B. Aktas, F. Mikailov. *Springer Proceedings in Physics 122. Advances in Nanoscale Magnetism. Proceedings of the International Conference on Nanoscale Magnetism ICNM. Istanbul, Turkey, June 25-29. 2007*.
14. B.J. Evans, F. Grandjean, A.P. Lilot, R.H. Vogel, A. Gerard. *<sup>57</sup>Fe Hyperfine Interaction Parameters and Selected Magnetic Properties of High Purity MFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M=Sr, Ba)*. *Journal Of Magnetism and Magnetic Materials*. 67, 1987. 123 - 129 p.

15. Rengifo M. Miguel A. *Guía para el ajuste de espectros Mössbauer con Mosfit. 2012.*
16. Betancur R. Juan David. *Seminario Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase, GMTF. Acerca del ajuste de espectros Mössbauer con el programa Mosfit. Universidad del Valle. Cali Colombia. 2007.*

## CONCLUSIONES

Para aprovechar al máximo los resultados arrojados (para una buena interpretación de los mismos) por una técnica instrumental es deseable en lo posible conocer todos los principios físicos involucrados en el fenómeno que soporta la técnica.

A su vez el conocer el funcionamiento de cada uno de los componentes del espectrómetro permite aparte de la adecuada manutención, proponer cambios o mejoras que optimicen su funcionamiento.

La espectroscopia Mössbauer hace especificaciones sobre el tipo de muestra que se va a medir, por ejemplo para un espectrómetro que funcione con una fuente de hierro se requiere que la muestra contenga mínimo el 10% de hierro en su composición.

Antes del proceso de ajuste es conveniente tener un conocimiento de las fases presentes en la muestra, lo que posibilita conocer el número de sitios posibles contenidos en el espectro experimental, disminuyendo en gran medida el tiempo invertido en el proceso de ajuste.