

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

SFI 5800 Espectroscopia Física

Espectroscopia Mössbauer

Prof. Dr. José Pedro Donoso

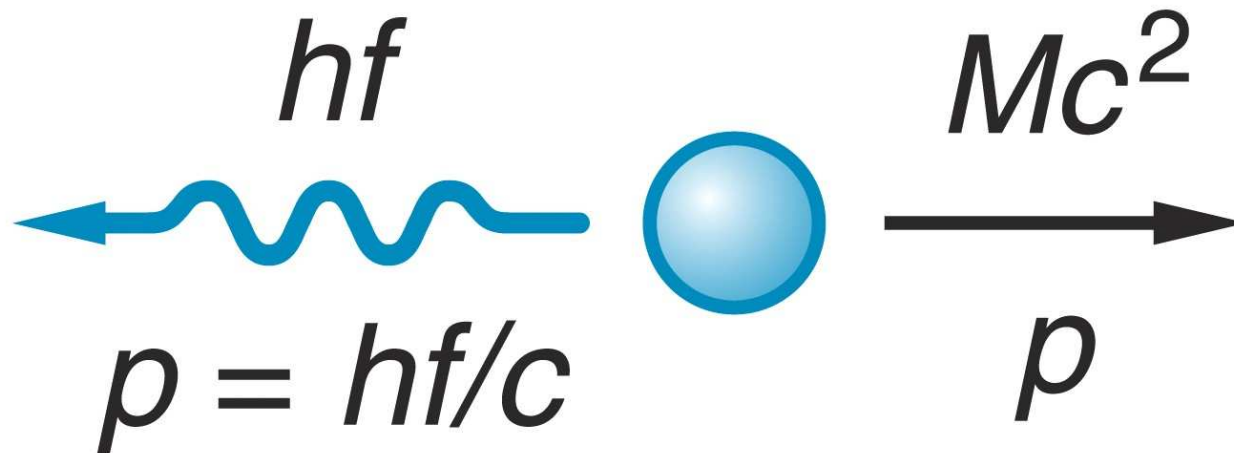
Decaimento Gama (γ): um núcleo em um estado excitado decai para o estado de menor energia do mesmo isótopo por emissão de um fóton. Como o espaçamento dos níveis de energia nucleares é da ordem de MeV, os comprimentos de onda dos fótons emitidos são da ordem de

$$\lambda = \frac{hc}{E} \approx \frac{1240 \text{ MeV} \cdot \text{nm}}{1 \text{ MeV}} = 1.24 \times 10^{-3} \text{ nm}$$

A energia $h\nu$ do raio γ emitido é igual à diferença de energia entre os estados envolvidos no decaimento. Na verdade, como consequência da lei de conservação do momento, o núcleo sofre um **recuo** ao emitir o fóton, o que faz que absorva parte desta energia. A **energia de recuo** é dada por

$$E_r = \frac{p^2}{2M} = \frac{(h\nu)^2}{2Mc^2}$$

Um núcleo com energia de repouso Mc^2 emite um foton de energia hf e momento $p = hf/c$. De acordo com a lei de conservação do momento, o núcleo sofre um **recuo** tal que seu momento após a emissão seja igual a p



O tempo médio de vida do estado excitado (τ) para o decaimento γ é em geral, muito pequeno, da ordem de 10^{-11} s. Esse tempo pode ser determinado da **largura da linha** natural da transição (Γ) usando a relação de incerteza.

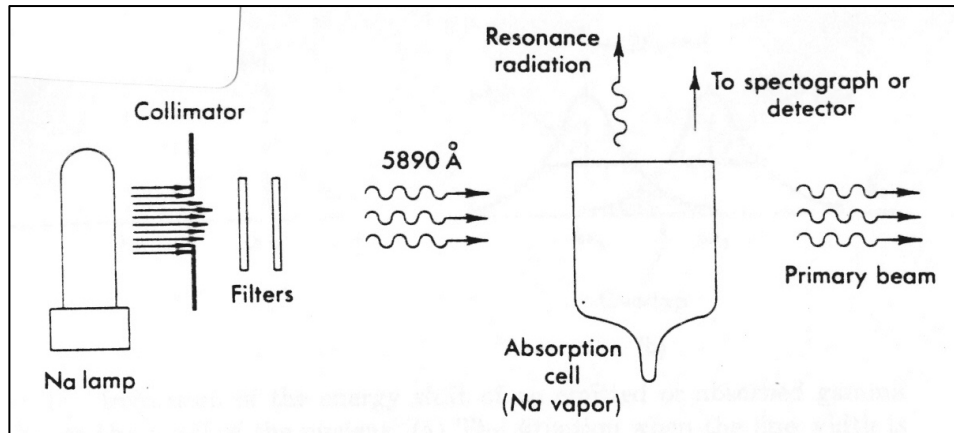
Nas **transições atômicas**, que envolvem fons de baixa energia (1 eV), a energia do recuo é muito menor que Γ . Para um tempo de vida típico de um estado atômico excitado ($\tau \sim 10^{-8}$ s)

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \approx 10^{-7} \text{ eV}$$

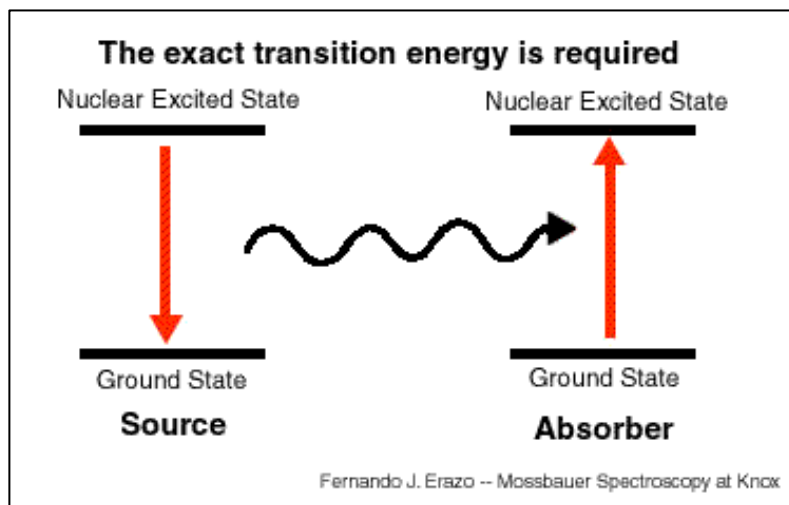
A **energia de recuo** (átomo com $A = 50$) é: $E_r = \frac{(h\nu)^2}{2Mc^2} = \frac{(1\text{eV})^2}{10^{11} \text{ eV}} = 10^{-11} \text{ eV}$

Assim, a largura da distribuição de energia dos fons emitidos em uma transição atômica é 10 mil vezes maior que a energia de recuo.

Experiência de radiação de ressonância



As linhas D do átomo de sódio (589 nm) incidem numa celda contendo vapor de sódio, e se observa o fenômeno da **absorção ressonante** ao aparecerem as linhas D perpendicular ao feixe incidente.



Um foton é absorvido e o sistema sofre uma transição para um estado excitado. Mais tarde, o sistema sofre uma transição para o estado fundamental com a emissão de um foton. Quando a energia do foton é igual a diferença de energia entre ambos estados, este **processo de dois estágios** é chamado **absorção ressonante** e a radiação emitida é a **radiação ressonante**.

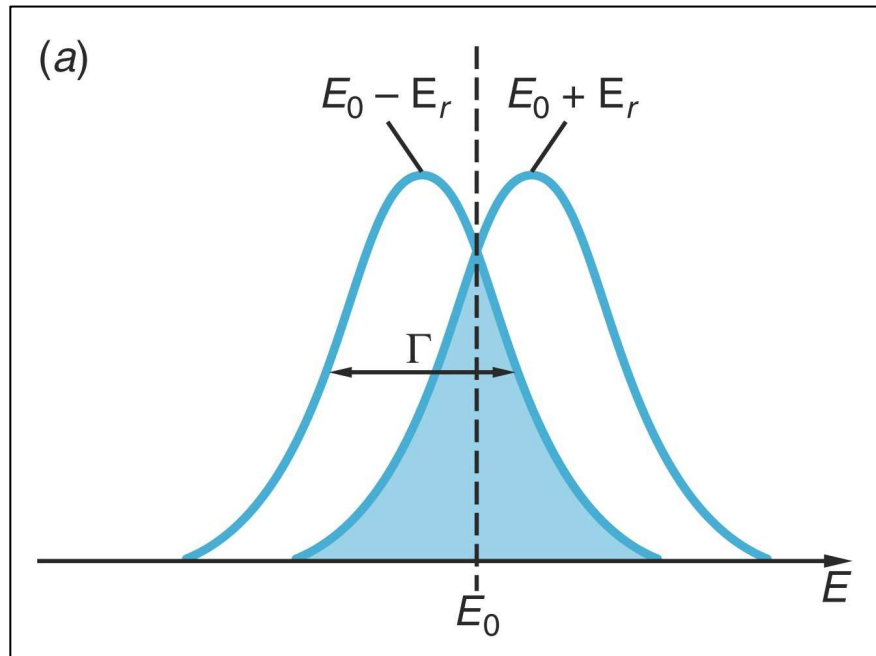


Diagrama mostrando os fons emitidos (esquerda) e absorvidos (direita)

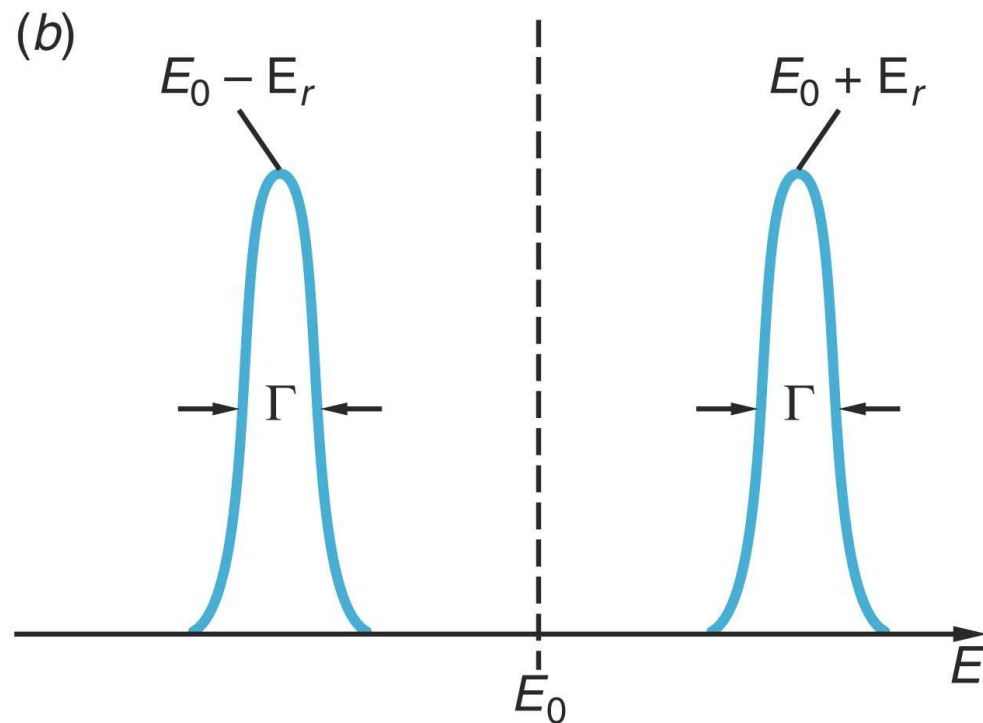
Para um **estado atômico**, a **superposição** entre a energia dos fons emitidos por um estado E_0 e a energia dos fons que o átomo deve absorver para que o estado E_0 seja excitado torna possível o fenômeno da **absorção ressonante**.

No caso de uma **transição nuclear**, a energia dos ftons é 10^5 a 10^6 vezes maior que nas transições atômicas. Para um estado nuclear com o mesmo tempo de vida e número de massa, A **energia de recuo** é

$$E_r = \frac{(h\nu)^2}{2Mc^2} = \frac{(10^5 \text{ eV})^2}{10^{11} \text{ eV}} = 10^{-1} \text{ eV}$$

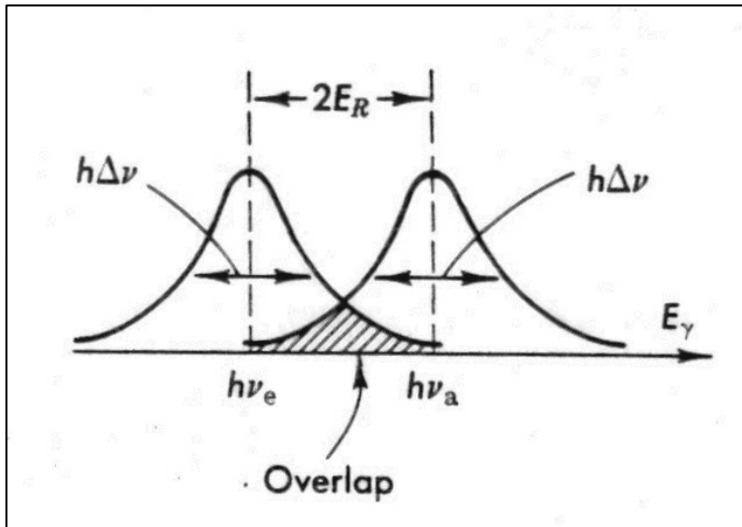
Assim, a energia de recuo é aprox. um milhão de vezes maior que a largura da distribuição de energia.

Como a largura da distribuição de energia do estado excitado Γ , é menor que $2E_r$, nenhum foton será emitido por um núcleo com energia suficiente para ser absorvidopor outro núcleo da mesma espécie, e a absorção ressonante (ou *fluorescência ressonante da radiação γ*) **não poderá ser observada**.



No caso de um **estado nuclear** não há superposição e a absorção ressonante **não** é possível.

Tipler + lllwellyn: *Física Moderna*



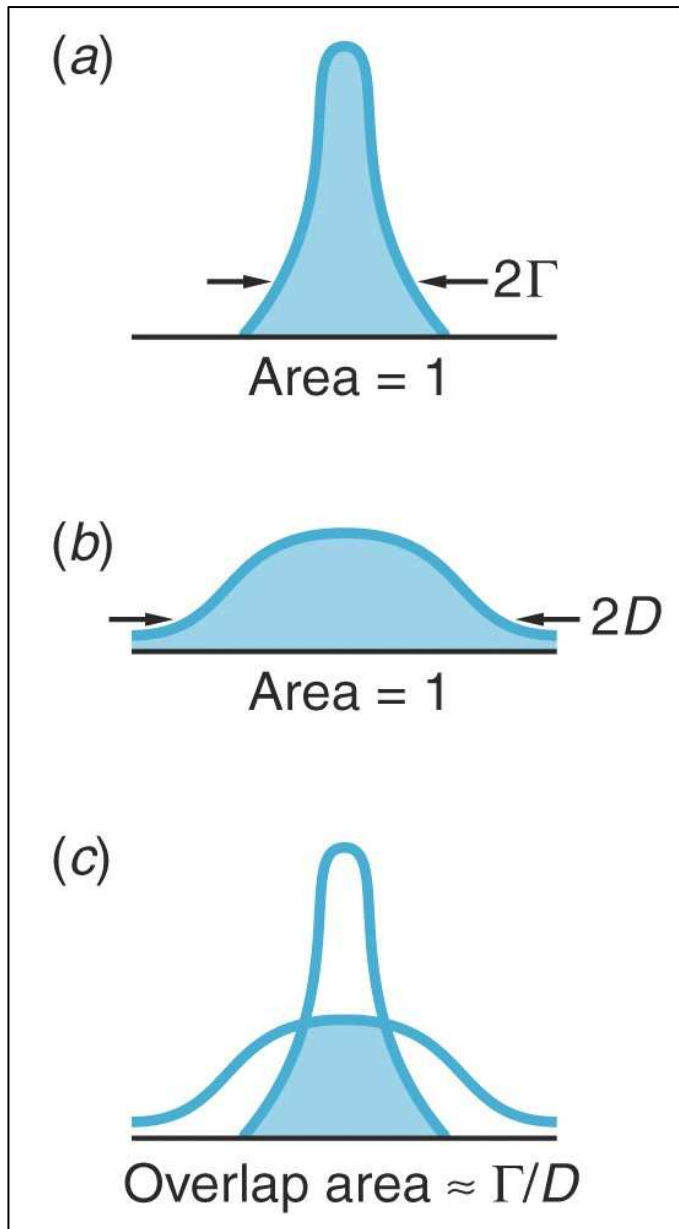
A **absorção ressonante** é proporcional a superposição entre as duas linhas. Nos sistemas atômicos, $h\nu \sim 2 \text{ eV}$ e $Mc^2 \approx 10^9 \text{ eV}$ (átomo de hidrogênio). Como a largura relativa das linhas espectrais é da ordem de $(\Delta\nu/\nu) \sim 10^{-6}$

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right) \approx 10^{-6} \gg \left(\frac{h\nu}{2mc^2}\right) \approx 10^{-9}$$

Para um **raio γ** , $h\nu \sim 10^4 - 10^6 \text{ eV}$. Como as vida média dos estados excitados são bem maior que nos sistemas atômicos, $(\Delta\nu/\nu) \sim 10^{-10} - 10^{-15}$

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right) \approx 10^{-10} \ll \left(\frac{h\nu}{2mc^2}\right) \approx 10^{-7}$$

Neste caso, a **absorção ressonante** não é possível.



A agitação térmica dos átomos produz um alargamento das distribuições de energia. A T ambiente, o alargamento causado pelo **efeito Doppler** é da ordem de $D = 10^{-6} E_0$

No caso das transições nucleares, a largura de linha Doppler D é da mesma ordem que a energia de recuo E_r , as distribuições de energia se superpõem parcialmente e a fluorescência ressonante se torna possível.

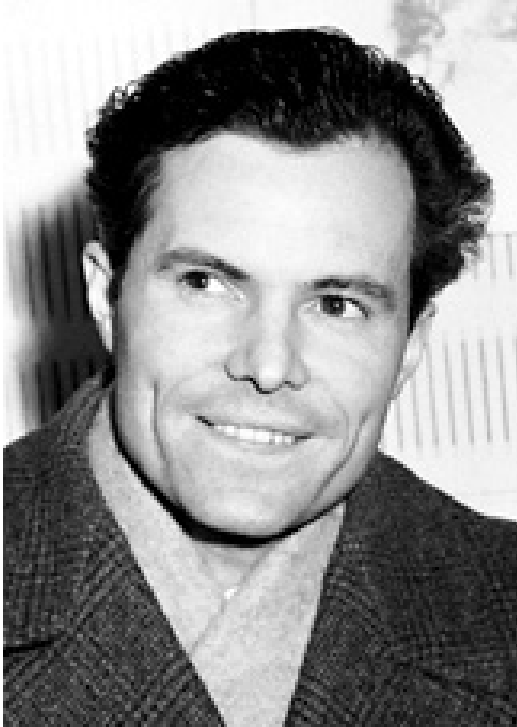
- a) Linha sem alargamento Doppler
- b) Linha com alargamento Doppler
- c) Na fluorescência ressonante, a absorção é proporcional à área da superposição, a qual, na ausência de recuo é dada por Γ/D

Observação da absorção ressonante de raios γ

Uma forma de introduzir um desvio Doppler externo é **movimentar** a fonte nuclear ou o absorvedor

Em 1950, **P. Moon** conseguiu observar a fluorescência ressonante nuclear colocando uma fonte de radiação na periferia de uma ultracentrífuga e fazendo-a girar até que atingisse uma velocidade tangencial de 800 m/s.

Isto introduziu um **deslocamento Doppler** que compensou o deslocamento causado pelo recuo, fazendo com que as distribuições de energia dos átomos da fonte e dos átomos do absorvedor se superpusessem.



Em 1958, **Rudolf Mossbauer** estava estudando os ftons de 190 keV emitidos por uma fonte de ^{191}Ir . Quando resfriou a fonte e o absorvedor observou um aumento considerável da absorção.

A explicação deste efeito é que **em baixas T um átomo num sólido não pode sofrer um recuo independente** dos outros átomos, e o momento associado ao recuo deve ser absorvido pelo cristal como um todo.

Neste caso, a massa **M** na eq. da energia do recuo, é a massa total do cristal

$$E_r = \frac{p^2}{2M} = \frac{(h\nu)^2}{2Mc^2}$$

A energia do recuo se torna então, irrelevante. O foton emitido tem uma energia E_0 e pode ser absorvido sem recuo por um núcleo na mesma situação.

No cristal o núcleo passa a ser parte de um grande sistema quântico. A energia do decaimento nuclear será compartilhada entre o raio γ e a rede, na forma de energia vibracional. A energia de fonons mais baixa que um núcleo pode emitir

$$E = kT = k\theta_D$$

onde $T = \theta_D$ é a **temperatura de Debye**. Se $E_r < k\theta_D$, não será possível a rede cristalina ser excitada num modo vibracional, e a energia total da transição será a do raio γ . A **probabilidade de emissão** sem recuo de um raio γ é:

$$f = \exp\left(-\frac{3E_r}{2k\theta_D}\right)$$

Para a linha de 14.4 keV do ^{57}Fe ,
 $E_r = 0.002$ eV e $\theta_D = 290$ K

$$\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{Para a linha de 14.4 keV do } ^{57}\text{Fe,} \\ E_r = 0.002 \text{ eV e } \theta_D = 290 \text{ K} \end{matrix}} \right\} f = e^{-0.08} = 0.92$$

Neste caso, a emissão e a absorção sem recuo são possíveis e a radiação de ressonância pode ser observada.

O experimento seguinte de Mossbauer consistiu em **movimentar a fonte**.

Neste caso o recuo do núcleo será compensado pelo movimento do absorvedor na direção oposta ao raio γ incidente, fazendo o momentum total do sistema núcleo + raio γ igual a zero. Se **v** é a **velocidade** do núcleo na direção do raio γ , a **energia no laboratório do raio γ** :

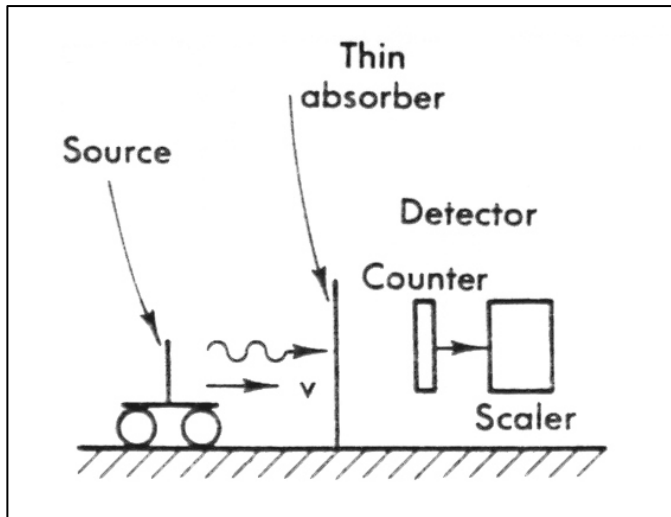
$$E'_r = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} (E_\gamma - vp_\gamma) = E_\gamma \frac{1-\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad \beta \equiv v/c$$

$$\text{Para } \beta \ll 1: \quad \Delta E = E'_\gamma - E_\gamma = \beta E_\gamma \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta E}{E} = \beta = \frac{v}{c}$$

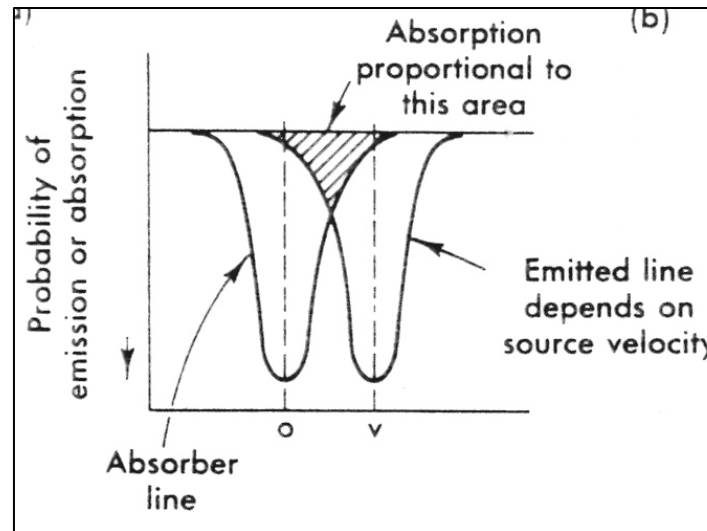
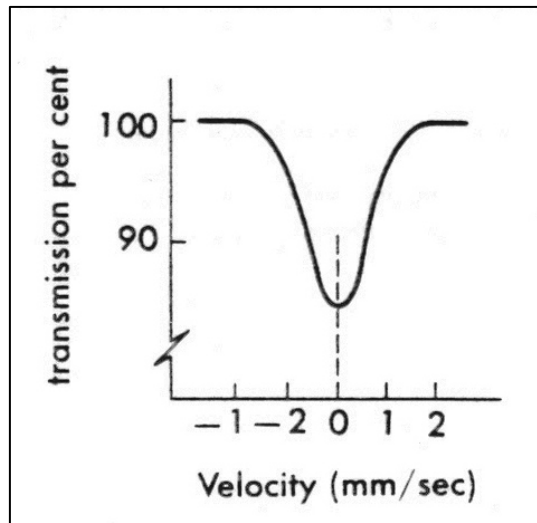
Isto constitui o desvio Doppler de primeira ordem da radiação emitida por uma fonte (ou absorvedor) em movimento. Para a linha de 14.4 keV do ^{57}Fe , $\tau \sim 10^{-7}$ s e $\Delta v/v = 4.5 \times 10^{-13}$. Neste caso, a velocidade necessária será

$$v = c \left(\frac{\Delta v}{v} \right) \approx 1.5 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$$

Esta velocidade pode ser obtida num altofalante (*woofer*), onde o cone oscila com muita precisão em amplitude e frequência



Neste arranjo experimental, a fonte de ^{57}Fe se movimenta a velocidade constante em relação ao absorvedor (o qual contém ^{57}Fe). A medida que a velocidade aumenta, a taxa de raios γ no detetor aumenta, obtendo-se a típica curva de ressonância. A largura da curva resulta da superposição das linhas da fonte e do absorvedor.



Mellissinos, *Experiments in Modern Physics*

Uma fonte muito usada é o ^{57}Fe , que possui um estado metaestável com uma **energia** de 14.4 keV acima do estado fundamental e uma **vida média** de 97.7×10^{-9} s, o que corresponde a uma **largura de linha** de $\Gamma = 4.6 \times 10^{-9}$ eV, ou seja $1/10^{12}$ da energia da transição. A técnica permite então medir desvios de energia de **1 parte em 10^{12}** !!!

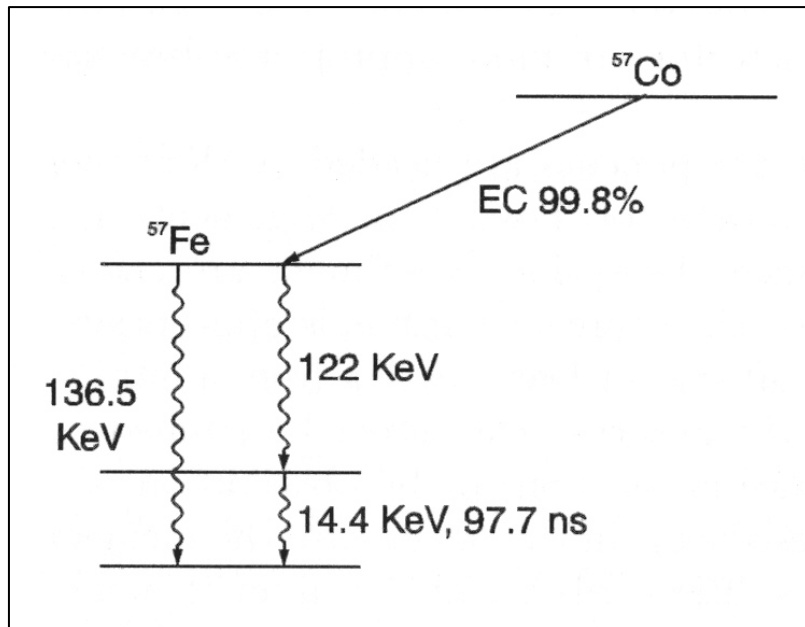
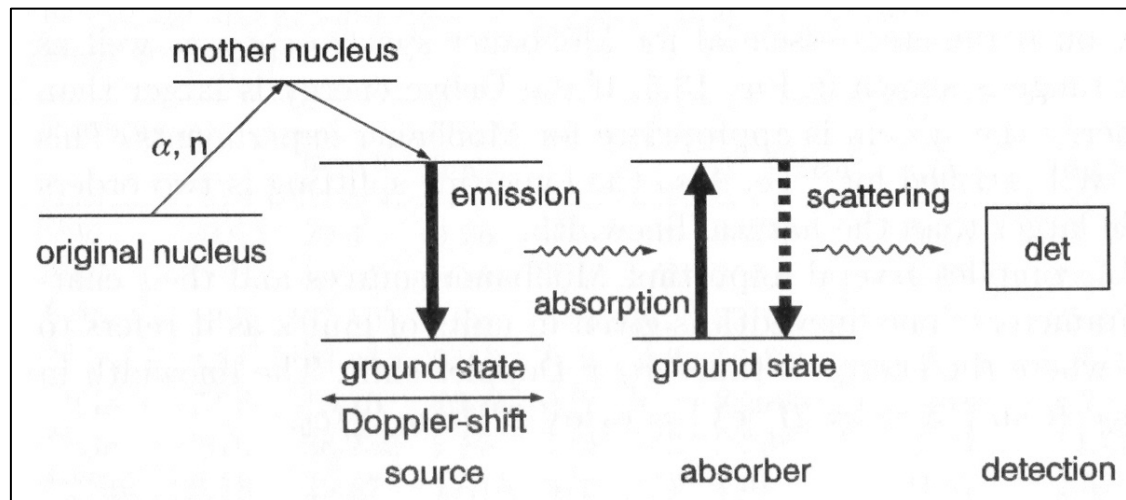


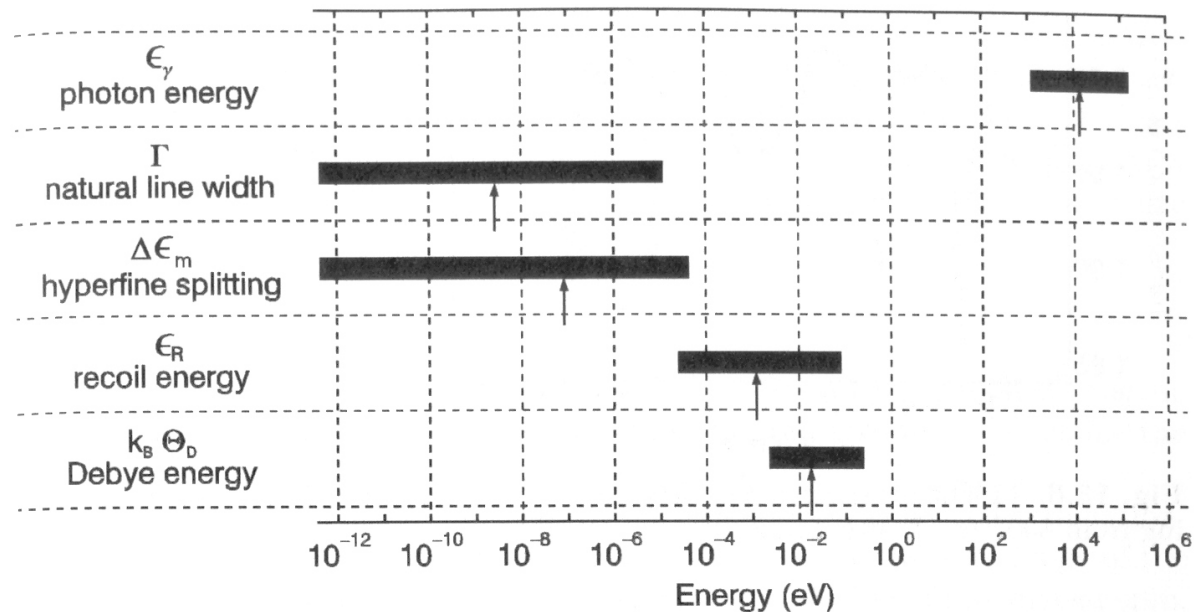
Diagrama de níveis de energia do núcleo ^{57}Fe , que segue do decaimento - pelo mecanismo de captura eletrônica (EC) - do ^{57}Co

As componentes necessárias para a espectroscopia Mossbauer são uma **fonte** Mossbauer, um **absorvedor** apropriado e um **detetor**. A figura mostra uma representação esquemática das transições nucleares no experimento.



A transição ressonante no absorvedor pode ser estudada pela mudança na transmissão (absorção ressonante) ou pela observação do espalhamento ressonante (resonance fluorescence). Neste caso, o quantum γ excita o absorvedor mais logo depois é re-emitido.

Parâmetros essenciais na espectroscopia Mossbauer



Se a energia Debye é maior que a energia de recuo, o sistema é apropriado para Mossbauer. Esta condição é satisfeita para o ^{57}Fe (valores indicados pelas \uparrow). Também o desdobramento hiperfino é duas ordens de grandeza maior que a largura de linha natural.

Interação magnética hiperfina

Se um núcleo tem spin nuclear I e momento magnético μ , o hamiltoniano que descreve a interação com o campo magnético é:

$$H = -\mu \cdot B = -g_n \mu_n I \cdot B$$

onde $\mu_n = 5.05 \times 10^{-27} \text{ A m}^2$ é o magneton nuclear e g_n é o fator-g nuclear. Os níveis de energia são:

$$E_m = -g_n \mu_n B m_z$$

m_z é o número quântico magnético ($m_z = I, I-1, \dots, -I$). O campo magnético então, **desdobra** o nível nuclear em $(2I+1)$ níveis.

A **regra de seleção** para as transições é $\Delta m_z = 0, \pm 1$.

Interação quadrupolar (elétrica)

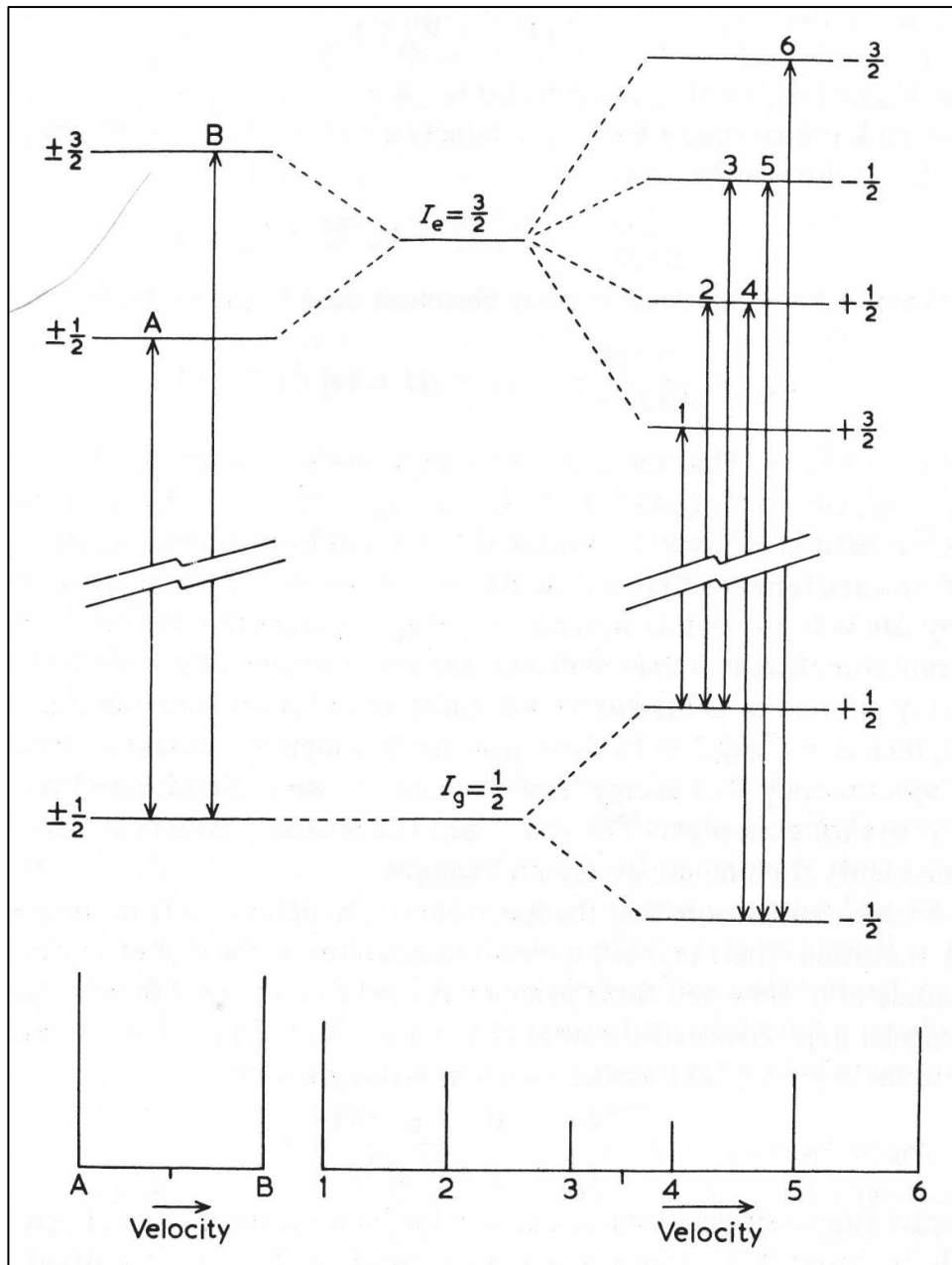
Se um núcleo tem spin nuclear $I > \frac{1}{2}$, ele tem **momento quadrupolar** (eQ). Como a distribuição de carga eletrônica em torno do núcleo geralmente não é esférica e se estabelece um gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo definido em termos do potencial eletrostático V_{ij} . O hamiltoniano que descreve a interação do momento de quadrupolo nuclear com o gradiente de campo elétrico é:

$$H = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{zz} \hat{I}_z^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + V_{xx} \hat{I}_x^2]$$

No caso de $I = 3/2$, os níveis de energia são: $E_Q = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I-1)]$

onde $I_z = \pm 3/2, \pm 1/2$. Esta interação quadrupolar **desdobra** o nível nuclear em dois níveis, um com $I_z = \pm 3/2$, e outro com $I_z = \pm 1/2$.

A **regra de seleção** para as transições é $\Delta m = 0, \pm 1$.



Interação hiperfina

A regra de seleção para as transições é $\Delta m_z = 0, \pm 1$.

O espectro Mossbauer para um estado excitado com $I = 3/2$ e um estado fundamental com $I = 1/2$ tem **seis linhas** de ressonância.

Interação quadrupolar

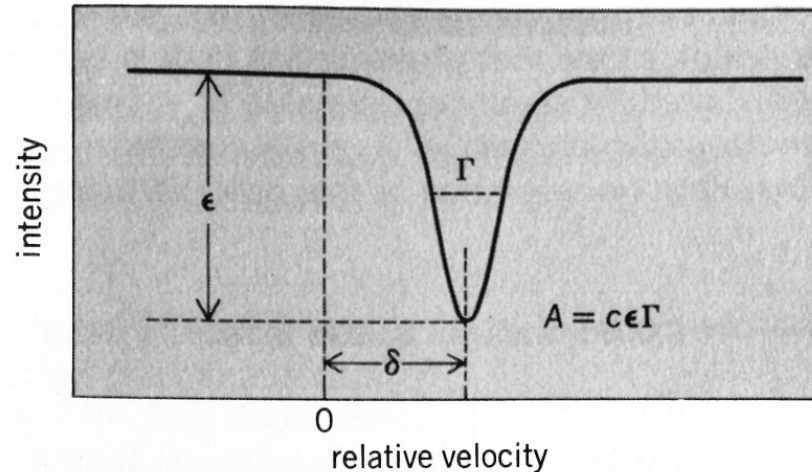
A regra de seleção é $\Delta m = 0, \pm 1$. O espectro Mossbauer para um estado excitado com $I = 3/2$ e um estado fundamental $I = 1/2$ tem **duas linhas**, com separação $\Delta = e^2qQ/2$ (*quadrupole splitting*)

Table 5.1 Nuclear parameters for selected Mössbauer transitions

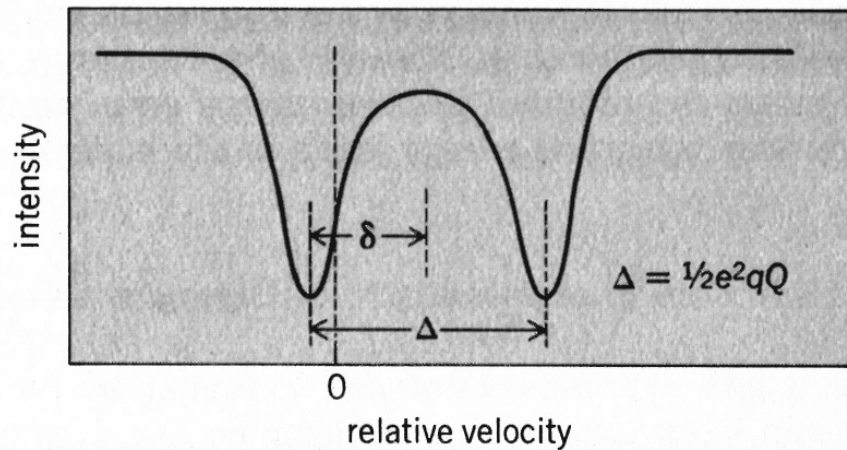
Isotope	E_γ (keV)	Γ_r (mm s ⁻¹)	I_g	I_e	Natural abundance (%)	Nuclear decay
⁵⁷ Fe	14.41	0.192	1/2-	3/2-	2.17	⁵⁷ Co(EC 270d)
⁹⁹ Ru	90	0.147	5/2+	3/2+	12.63	⁹⁹ Rh(EC 16d)
¹¹⁹ Sn	23.87	0.626	1/2+	3/2+	8.58	^{119m} Sn(IT 250d)
¹²¹ Sb	37.15	2.1	5/2+	7/2+	57.25	^{121m} Sn(β^- 76y)
¹²⁵ Te	35.48	5.02	1/2+	3/2+	6.99	¹²⁵ I(EC 60d)
¹²⁷ I	57.60	2.54	5/2+	7/2+	100	^{127m} Te(β^- 109d)
¹²⁹ I	27.72	0.59	7/2+	5/2+	Nil	^{129m} Te(β^- 33d)
¹²⁹ Xe	39.58	6.85	1/2+	3/2+	26.44	¹²⁹ I(β^- 1.7 × 10 ⁷ y)
¹⁵¹ Eu	21.6	1.44	5/2+	7/2+	47.8	¹⁵¹ Gd(EC 120d)
¹⁶¹ Dy	25.65	0.37	5/2+	5/2-	18.88	¹⁶¹ Tb(β^- 6.9d)
¹⁶⁹ Tm	8.40	9.3	1/2+	3/2+	100	¹⁶⁹ Er(β^- 9.4d)
¹⁸² W	100.10	2.00	0+	2+	26.4	¹⁸² Ta(β^- 115d)
¹⁹³ Ir	73.0	0.60	3/2+	1/2+	61.5	¹⁹³ Os(β^- 31h)
¹⁹⁷ Au	77.34	1.87	3/2+	1/2+	100	¹⁹⁷ Pt(β^- 18h)
²³⁷ Np	59.54	0.073	5/2+	5/2-	Nil	²⁴¹ Am(α 458y)

Straughan + Walker (eds.): *Spectroscopy*

Espectro Mossbauer



O espectro Mossbauer de um absorvedor é caracterizado pela posição da linha (δ), a largura de linha (Γ) e a área (A)



Quando um núcleo quadrupolar está localizado num sitio no qual a distribuição de carga elétrica não é cúbica, o espectro aparece desdobrado. A separação das linhas fornece o valor da constante de acoplamento quadrupolar (Δ)

Espectro Mossbauer de Fe_2O_3

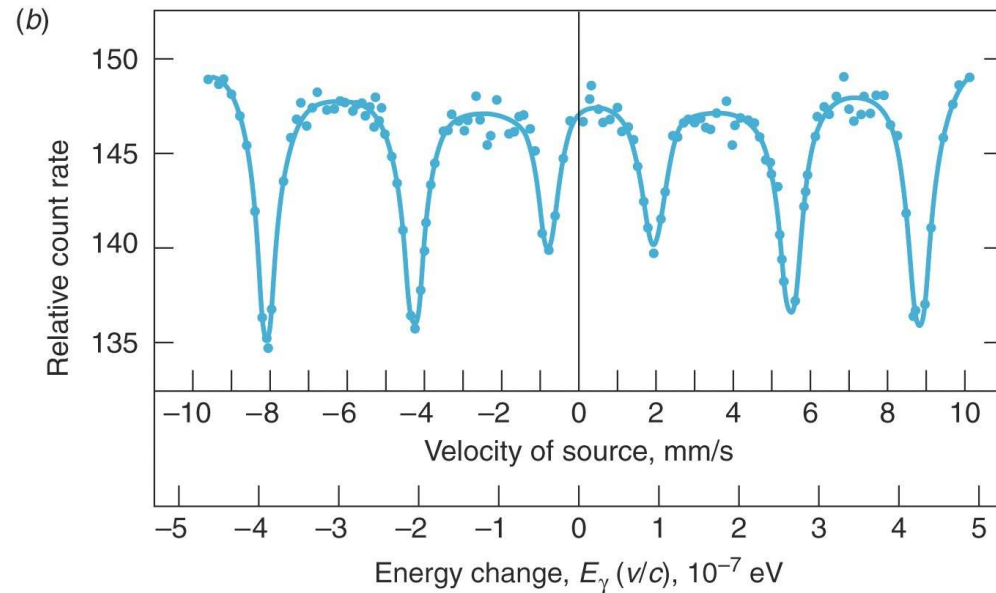
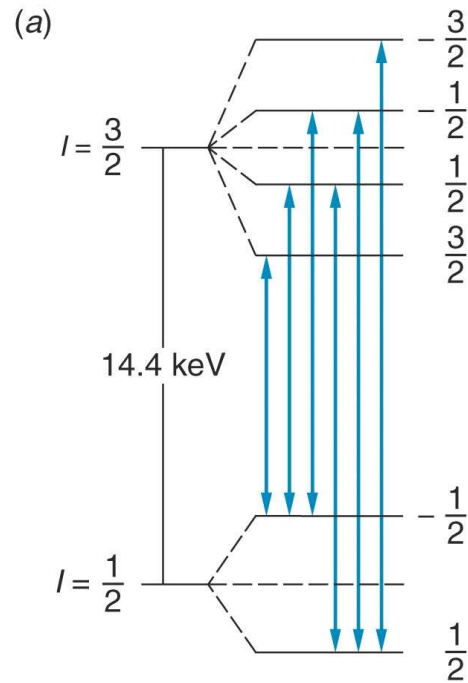
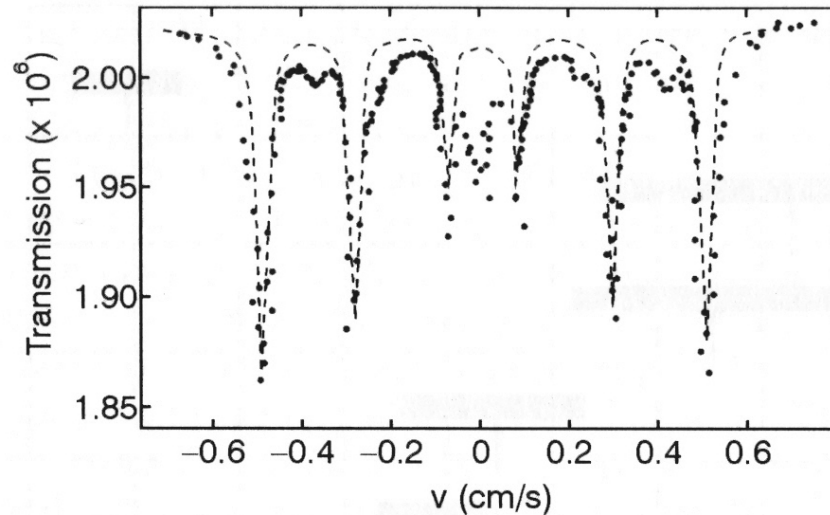


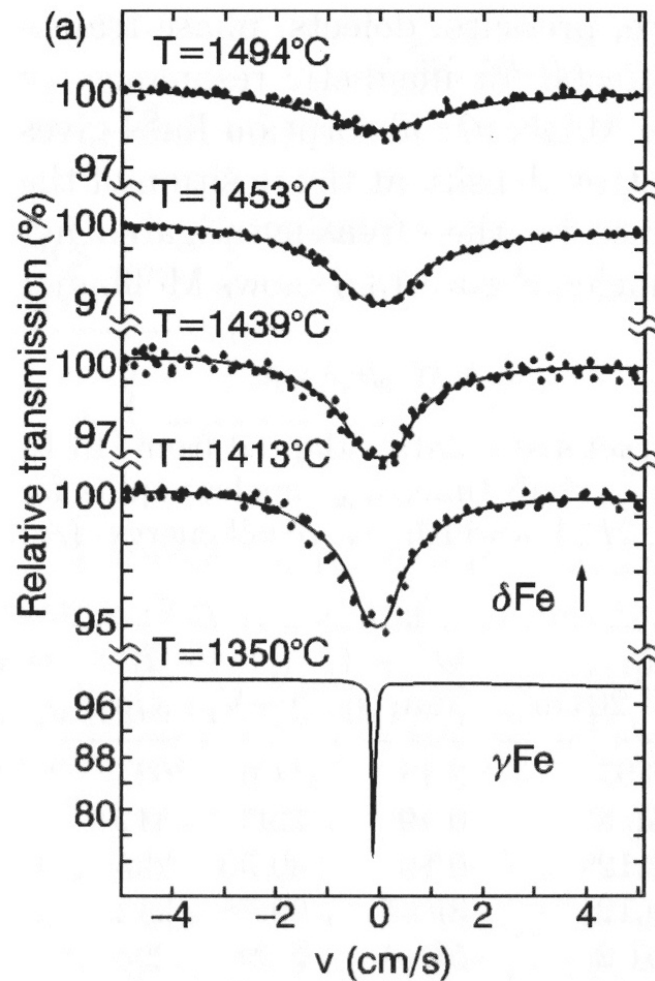
Diagrama de níveis de energia do núcleo ^{57}Fe , mostrando os desdobramentos hiperfinos do estado excitado ($I = 3/2$) e o estado fundamental ($I = 1/2$). O **espectro Mossbauer** registra a absorção da raios γ emitidos pelo ^{57}Fe por núcleos de ^{57}Fe pertencentes ao cristal em função da velocidade relativa fonte absorvedor.

Aplicações da Espectroscopia Mossbauer



Espectro Mossbauer do Fe puro (—) e de um aço, Fe : 4.2%C (....) após um *quenching* a 830 °C.

As seis linhas equidistantes resultam do desdobramento hiperfino do núcleo de Fe. A linha central da amostra tratada vem de uma **fase austenítica** (estrutura FCC, estável a altas T). A concentração desta fase depois de esfriada a amostra constitui um importante parâmetro na produção de aços.



Kuzmani: *Solid-State Spectroscopy*

Largura de linha da absorção ressonante do Fe- δ para varias temperaturas, e depois de esfriado para a fase austenita (Fe- γ). Na região de altas T , a largura de linha Γ resulta do desvio Doppler causado pelo **movimento de difusão dos átomos**:

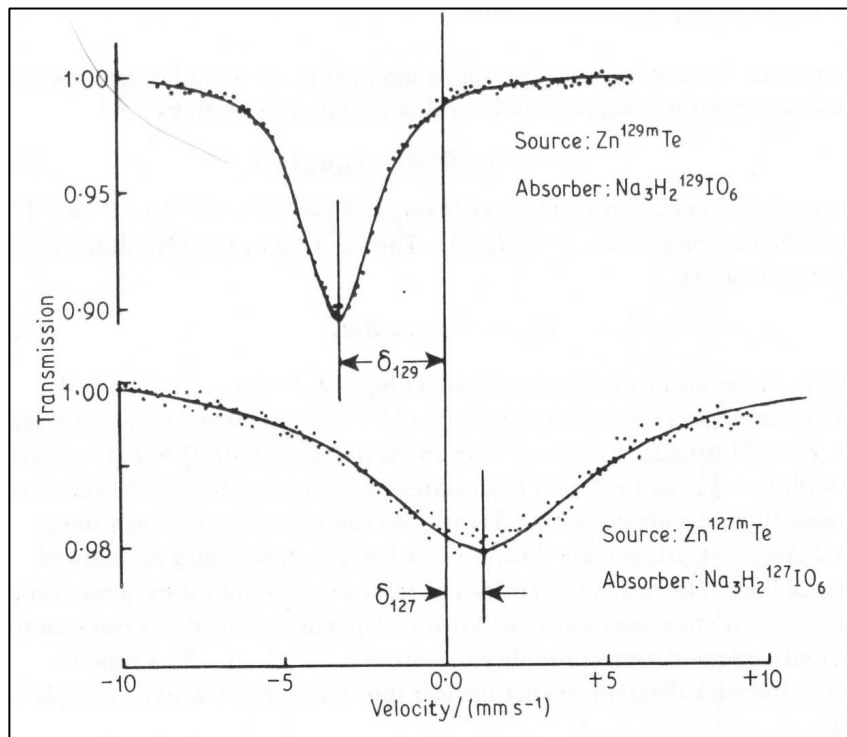
$$\Gamma \propto \frac{\hbar}{\tau} = \frac{6\hbar D}{a^2}$$

onde D é o **coeficiente de difusão**, $1/\tau$ é a taxa de “saltos” e a é a distância de “saltos”. Estas experiências permitem determinar o coeficiente de difusão numa escala microscópica.

Chemical isomer shift (δ)

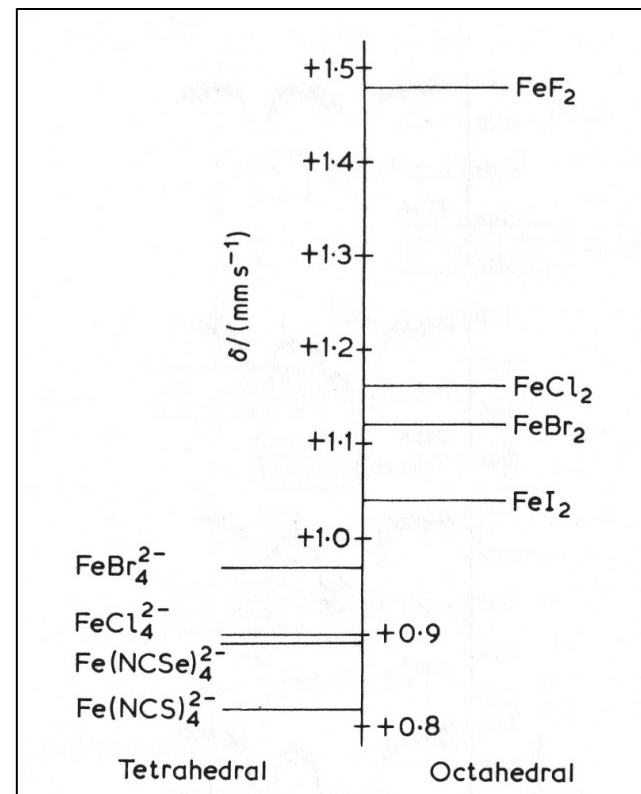
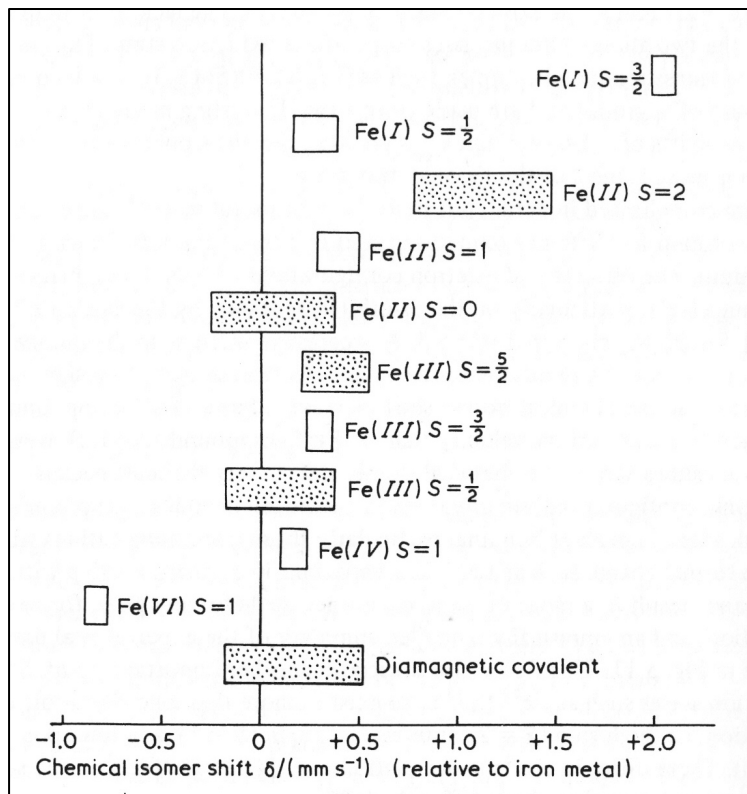
$$\delta = \frac{Ze^2}{5\epsilon_0} R^2 \frac{\delta R}{R} \left\{ |\psi_S(0)_A|^2 - |\psi_S(0)_B|^2 \right\}$$

R é o raio nuclear; δR é a mudança no raio nuclear quando o núcleo está em outro estado; o termo $\{...\}$ representa a diferença na densidade eletrônica *no núcleo*; A e B são a fonte e o absorvedor.

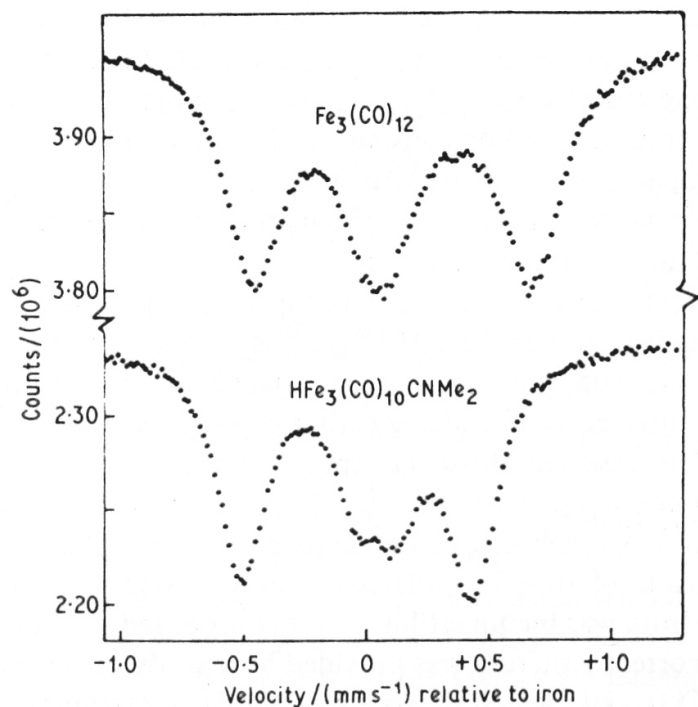


O efeito do **Chemical isomer shift** no espectro Mossbauer é deslocar a linha de ressonância. Um exemplo é a comparação do espectro do ^{127}I e ^{129}I em $\text{N}_3\text{H}_2\text{IO}_6$. As ressonâncias ocorrem em lados opostos do zero de velocidade porque $\delta R/R$ é **negativo** para o isótopo ^{127}I , e **positivo** para o ^{129}I . Além disso, as larguras de linha são diferentes: $\Gamma(^{127}\text{I}) = 2.54 \text{ mm/s}$ e $\Gamma(^{129}\text{I}) = 0.59 \text{ mm/s}$

Estados de oxidação em metas de transição



As diferentes configurações eletrônicas 3d do **Fe**, e seus estados de spin, tem um efeito de blindagem considerável, sobre o orbital 3s, afetando o **Chemical shift**. Por outra parte, o aumento no caráter covalente da ligação diminui essa blindagem. Compostos tetraédricos de Fe(III) são mais covalentes que os correspondentes compostos octaédricos.



Um dos primeiros sucessos da espectroscopia Mossbauer foi estabelecer a estrutura do $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. O espectro mostrou três linhas da mesma intensidade. As **linhas externas** foram atribuídas ao desdobramento quadrupolar de dois átomos de Fe idênticos, e a **linha central** foi atribuída a um Fe num sítio simétrico. A chave na determinação da estrutura foi o $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}]^-$ que tem um espectro semelhante

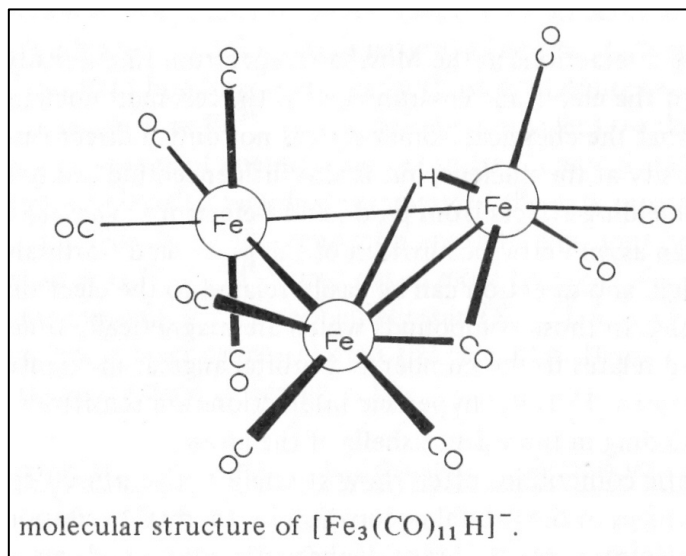


Table 5.2 Mössbauer parameters[†] for derivatives of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ at 80 K

Compound	Outer doublet		Inner doublet	
	Δ	δ	Δ	δ
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	1.13	+0.11	~0	+0.05
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{H}]^-$	1.41	+0.04	0.16	+0.02
$\text{HFe}_3(\text{CO})_{10}\text{CNMe}_2$	0.94	-0.04	0.16	+0.04

[†] Values in mm s^{-1} . δ is given relative to iron metal at room temperature.

Straughan + Walker (eds.): *Spectroscopy*

Espectroscopia Mossbauer em sistemas magnéticos: LiFe_2F_6

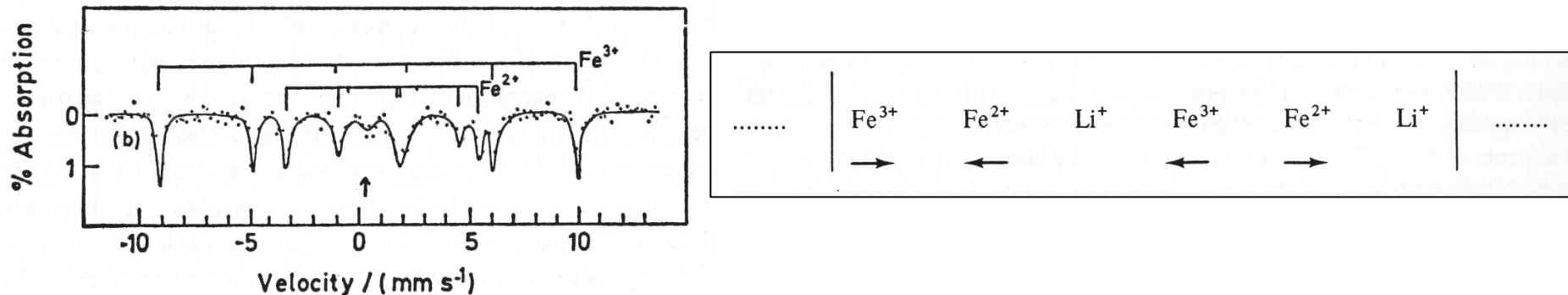
A T abaixo da transição ferromagnética, as ressonâncias são desdobradas pela interação magnética hiperfina. O valor do campo magnético aumenta ao descer a T , até atingir um valor de saturação.

Para o ^{57}Fe a 0 K, o campo é de 11 Tesla por elétron desemparelhado, de forma que para o íon Fe^{3+} ($3d^5$) o campo esperado é de 55 Tesla. Este valor se reduz por covalência. A dimensão e a direção deste campo é de fundamental importância no estudo da **interação de *spin-exchange*** nestes sistemas.

Quando a interação quadrupolar também está presente, as propriedades das duas interações podem ser determinadas. Um exemplo é o composto **LiFe_2F_6** , onde a **espectroscopia Mossbauer** permitiu determinar o eixo de spin, o tensor gradiente de campo elétrico e toda a estrutura magnética.

LiFe_2F_6 (antiferromag. abaixo de 105 K)

Acima de 105 K, o espectro tem dois dubletos quadrupolares, atribuídos as configurações de alto spin do Fe^{2+} e do Fe^{3+} dando o $\text{LiFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$. A análise de raios-x não pode distinguir Fe^{2+} de Fe^{3+} e se pensava que estes íons em estavam desordem na fase antiferromagnética.



O espectro Mossbauer a 4.2 K mostra os desdobramentos hiperfinos do Fe^{2+} e do Fe^{3+} . A análise do espectro permitiú determinar a natureza da ordem magnética no eixo c, um acoplamento ferromag. forte entre Fe^{2+} e Fe^{3+} via camadas de Li^+ , e um acoplamento antiferro mais fraco através dos íons fluor entre camadas de Fe^{2+} e Fe^{3+} adjacentes.

Espectroscopias de Ressonância Magnética

- 1 - RMN e Mossbauer são fenômenos de ressonância nuclear, mais Mossbauer *não* é necessariamente uma ressonância magnética
- 2 - o *chemical shift* em RMN é um efeito magnético. Na espectroscopia Mossbauer o *chemical isomer shift* resulta do fato do núcleo ter um tamanho definido e da densidade eletrônica no núcleo ser apreciável para os elétrons s
- 3 - Em RPE e na espectroscopia Mossbauer, as medidas diretas sobre um íon paramagnético fornecem informações sobre o enlace e a *simetria local*.
- 4 - Em ambas técnicas, RPE e Mossbauer, as *interações hiperfinas* podem ser determinadas.
- 5 - A espectroscopia Mossbauer e a NQR (*nuclear quadrupole resonance*) permitem determinar o *quadrupolar splitting* de núcleos quadrupolares
- 6 - Na espectroscopia Mossbauer se mede o campo magnético efetivo no núcleo devido aos elétrons. Em RPE se observa o campo magnético efetivo nos elétrons devido aos núcleos.

Referências Bibliográficas

Tipler & Llewellyn, *Física Moderna* – Capítulo 11

Mellissinos, *Experiments in Modern Physics* – Chap. 4

Straughan & Walker (eds.): *Spectroscopy* – Volume 1, Chap. 5

Kuzmani, *Solid – State Spectroscopy* – Chap. 13

Armstrong, *Journal of Chemical Education* 58 (6) 515 (1981)

Eyges, *American Journal of Physics* 33, 790 (1965)

Lusting, *American Journal of Physics* 29 (1) 1 (1961)

Herber, *J. Chem. Education* 42 (4) 180 (1965)