

*Dedicado especialmente
a Marta, para que le sea leve
la motuera* CNEA- AC 2/77

Celso

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

NOTAS

SOBRE EL "EFECTO MOSSBAUER"

David St.P. Bunbury

(Departamento de Física, Universidad de Manchester)

Traducción, Recopilación y Ampliación

F.Labenski de Kanter, C.Saragovi de Badler

y

B. Frank⁺

(Departamento de Radiaciones Atómicas y Moleculares)

Buenos Aires

ARGENTINA

1975

⁺ Miembro de la Carrera del Investigador, CONICET.

PREFACE

The lectures on which these notes are based were originally intended for an audience most of whom were already working with the Mössbauer effect. No attempt was made therefore to present a complete or balanced treatment of Mössbauer spectroscopy such as would be appropriate for beginners. The intention was rather to discuss a selection of topics of interest to Mössbauer spectroscopists and to try to emphasize particularly those aspects which are less widely known.

I would like to take this opportunity to thank the staff of C.N.E.A. for their hospitality during the Argentine winter of 1974, and also to express my appreciation of the careful work of my collaborators, who, in translating these notes, also amplified and clarified them where necessary, as well as correcting a number of errors in the original manuscript.

D.St.P.Bunbury

Manchester, January 1976

PREFACIO

Las clases sobre las cuales se basan estas notas fueron pensadas originalmente para una audiencia cuya mayoría ya estaba trabajando con el efecto Mössbauer. Por lo tanto no se trató de presentar un enfoque completo o balanceado de la espectroscopía Mössbauer tal como sería apropiada para novicios. La intención fue, por el contrario, discutir algunos tópicos selectos de interés para el espectroscopista Mössbauer y tratar de enfatizar principalmente aquellos aspectos menos difundidos.

Quisiera aprovechar esta oportunidad para agradecer al personal de la C.N.E.A. por su hospitalidad durante el invierno (argentino) de 1974 y también expresar mi aprecio por el cuidadoso trabajo de mis colaboradores, quienes al traducir estas notas también las ampliaron y las aclararon cuando fue necesario como también corrigieron algunos errores del manuscrito original.

D.St.P.Bunbury

Manchester, Enero 1976

PRESENTACION

Las presentes "Notas" corresponden al curso que dictara el Dr.D.St.P. Bunbury de la Universidad de Manchester en la Comisión Nacional de Energía Atómica y el Departamento de Física de la Universidad de La Plata en el período junio-octubre de 1974, en que visitó dichos Institutos, invitado a través del convenio entre el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y "The Royal Society".

Los integrantes del grupo de Espectroscopía Mössbauer de la Comisión Nacional de Energía Atómica consideraron que este material sería de suma utilidad para otros colegas de habla española por lo cual se efectuó esta traducción, profundizando en algunos puntos, en especial en el uso de los conceptos de la física básica, para hacer el texto accesible a un público más amplio. El propósito de este trabajo no es, en conclusión, el de reemplazar otros textos, sino complementarlos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, como así también a la Royal Society, haber propiciado la estadía del Dr. D. St. P. Bunbury en el laboratorio de Espectroscopía Mössbauer de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Uno de nosotros (E.F.) expresa su especial reconocimiento a la Comisión Nacional de Energía Atómica por el uso de sus laboratorios y equipos, y a la Fundación Sauberan por su apoyo financiero.

Se agradece al Sr. G. Acosta y a la Srta. S. Mulfetti la asistencia técnica en la preparación del manuscrito.

INDICE

| | | |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CAPITULO I | INTRODUCCION | 1 |
| CAPITULO II | TEORIA DEL EFECTO MOSSBAUER | 11 |
| | 1. Distribución de probabilidades de emisión y absorción de rayos γ por un núcleo en una red. | 11 |
| | 2. Función de correlación-Propiedades. | 17 |
| | 3. Regla de suma de Lipkin. | 18 |
| | 4. Cálculo de la fracción sin retroceso. | 19 |
| | 5. Corrimiento térmico. | 24 |
| CAPITULO III | INTERACCIONES HIPERFINAS | 27 |
| | 1. Generalidades. | 27 |
| | 2. Corrimientos Isoméricos. | 31 |
| | 3. Separaciones cuadrupolares. | 33 |
| | 4. Interacciones magnéticas. | 38 |
| | 5. Niveles nucleares y forma de los espectros. | 44 |
| | 6. Interacciones magnéticas y cuadrupolares simultáneas. | 45 |
| | 7. Intensidades relativas de las líneas de absorción y polarización. | 47 |
| | 8. Fenómenos de relajación. | 52 |
| CAPITULO IV | TRATAMIENTO MATEMATICO DEL HAMILTONIANO | 59 |
| | 1. Algunas disgresiones sobre cómputo. | 59 |
| | 2. Interacciones magnéticas y cuadrupolares simultáneas. Polarización. | 61 |

| | | |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CAPITULO V | INTENSIDADES, FORMAS DE LINEA, ASIMETRIAS Y OTRAS DISTORSIONES DE LOS ESPECTROS. | 67 |
| | 1. Observación experimental del espectro Mössbauer. | 68 |
| | 2. Efecto Goldanskii-Karyagin. | 68 |
| | 3. Distorsiones en el espectro. | 70 |
| | 4. Espesor de la muestra. | 71 |
| CAPITULO VI | NOCIONES SOBRE INSTRUMENTACION | 84 |
| | 1. Fundamentos de los analizadores multicanales. | 84 |
| | 2. Teoría de sistemas realimentados. | 93 |
| | 3. Análisis de circuitos. | 105 |
| | 4. Nociones sobre el diseño de un espectrómetro Mössbauer. | 120 |
| | 5. Detección y amplificación de pulsos. | 127 |
| CAPITULO VII | ELABORACION DE DATOS | 140 |

CAPITULO I

INTRODUCCION

Antes del descubrimiento del "Efecto Mössbauer" ya se había observado la absorción resonante de rayos γ en una serie de experimentos de índole diversa. Se sabía ya entonces que - a diferencia del caso óptico - el ancho natural de línea es en general mucho menor que la energía E_R de retroceso de los núcleos emisor y absorbente. Dado que esta energía debe ser restada de la energía del fotón, E_γ , la resonancia es destruida. La solución que se había adoptado usualmente, consistía en incrementar la temperatura de fuente y absorbente para ensanchar las líneas por efecto Doppler, aumentando el área de recubrimiento de las líneas de emisión y absorción ⁽¹⁾ (Fig. I-1, a y b).

Sin embargo si el ancho Doppler es mucho mayor que el ancho natural, la probabilidad de observar absorción resonante será pequeña puesto que dependerá de la coincidencia fortuita de una línea angosta ubicada dentro del espectro ensanchado de emisión, con una línea similar del pico de absorción. (Conviene recordar que el área del espectro se mantiene, de modo que si se ensancha el pico, éste disminuye su altura). Si se toma como ejemplo una transición de 200 keV, en un núcleo de masa atómica M del orden de 100 con una vida media del orden de 10^{-9} s, a temperatura ambiente, la energía de retroceso del átomo libre, $E^2/2Mc^2$ es de 2×10^{-6} eV, siendo el ancho natural de línea de alrededor de 5×10^{-6} eV y el ensanchamiento Doppler aproximadamente 2.5×10^{-2} eV, de modo que para observar resonancia se necesitaría escoger una transición con una vida media corta (ancho de línea considerable) y trabajar a altas temperaturas. Como se sabe estas condiciones difieren marcadamente de las requeridas para observar el efecto Mössbauer, de modo que no debe sorprender entonces que este efecto no fuera descubierto antes.

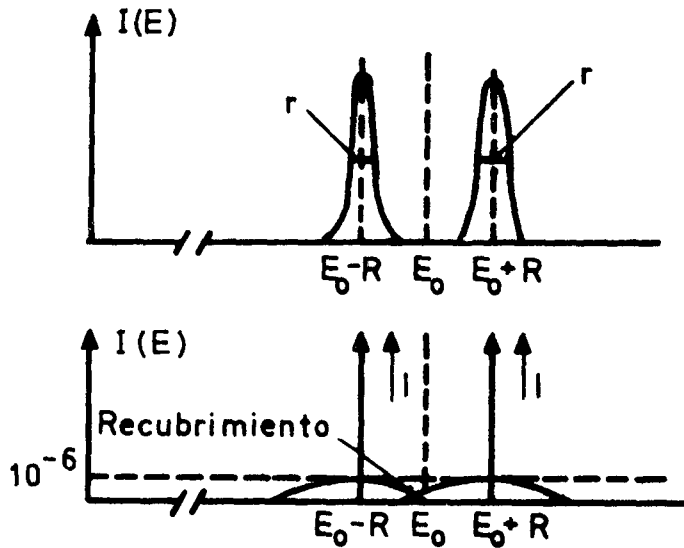


Figura I-1

Líneas de emisión y absorción de rayos gamma; a) con su ancho natural y b) ensanchadas por efecto Doppler térmico.

Dos métodos, además del descrito, fueron usados igualmente para compensar la pérdida de energía del rayo por el retroceso nuclear, para poder observar resonancia. El primero de ellos, usado principalmente por Moon y colaboradores en Birmingham⁽²⁾, utiliza un rotor de alta velocidad con la fuente radiactiva montada en los extremos de su paleta. A una velocidad suficientemente alta el corrimiento Doppler debido al movimiento de la fuente cancela parcialmente al corrimiento debido al retroceso y se encuentra un aumento de la absorción de un absorbente estacionario(*).

El otro método utiliza la velocidad de retroceso del núcleo emisor proveniente de una reacción nuclear anterior, tal como un decaimiento β o una captura protónica⁽³⁾. En estos casos es posible seleccionar la dirección de observación de tal modo que la componente de velocidad en esa dirección es la requerida para compensar el retroceso del átomo.

La energía necesaria para desplazar de su posición de equilibrio a un átomo ligado en un sólido es de varios electrón-volts. Por lo tanto los núcleos emisor y absorbente no pueden retroceder libremente y la pérdida de energía del fotón se deberá a la excitación de las vibraciones reticulares. Dado que estas vibraciones están cuantificadas se

(*) Moon usó el isótopo ^{198}Au , requiriendo una velocidad de 8×10^4 cm/s, que corresponde a velocidades angulares cercanas al máximo que se puede obtener con ultracentrífugas.

debe esperar que la transferencia de energía desde o hacia la red también lo sea. Además cabe esperar una probabilidad no nula de que la transferencia de energía sea cero, es decir sin cambios en el estado de la red. Esta es una de las características fundamentales del efecto Mössbauer. Más adelante se demostrará que la energía promedio transferida es igual a la energía de retroceso del átomo libre. Dada la importancia que tiene la comprensión de este punto, que no será profundizado en este tratamiento, se recomienda la lectura de las referencias (4), (5) y (6).

Se está ahora en condiciones de efectuar predicciones cualitativas de los requisitos necesarios para tener una probabilidad alta de emisión (o absorción) libre de retroceso.

Si la densidad de estados reticulares dentro de un rango del orden de E_R es pequeña, se puede prever que no habrá un cambio en el estado de la red en una proporción importante de los casos totales. Esto se ilustra en las figuras I-2, a y b, que son de índole cualitativa, y representan un sólido según el modelo de Einstein con frecuencia ω y un estado inicial de la red determinado por el número n de fonones. Si E_R es menor que $\hbar\omega$, como se ve en la figura I-2 a, y si la energía promedio transferida ha de ser E_R , la energía transferida a menudo tomará un valor nulo y la probabilidad de los diferentes estados reticulares después de la transición nuclear va a estar dada por las barras verticales. En el segundo caso ($E_R > \hbar\omega$) habrá varios estados finales posibles. Se puede esperar entonces encontrar valores altos de probabilidades de eventos libres de retroceso si se cuenta con: i) transiciones de baja energía (de modo que $E_R < \hbar\omega$), ii) redes rígidas (altas temperaturas de Debye, o sea ω altos) y iii) bajas temperaturas.

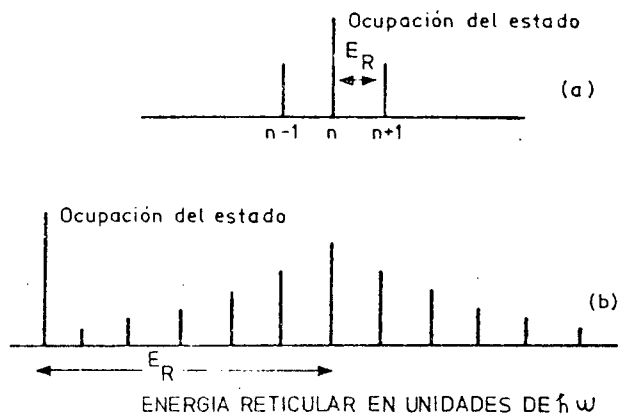


Figura I-2

Densidad de estados reticulares; a) $E_R < \hbar\omega$; b) $E_R > \hbar\omega$.

El efecto que lleva su nombre fue descubierto por R. Mössbauer⁽⁷⁾ al efectuar un experimento con la transición de 129 keV del ^{191}Ir , usando el método del ensanchamiento térmico de líneas descrito más arriba y encontrando que a medida que disminuía la temperatura, la absorción resonante primero disminuía y luego volvía a aumentar.

Este fenómeno podría haber sido predicho teóricamente (pero no lo fue), puesto que una situación similar existe en conexión con la dispersión de neutrones, fenómeno para el cual la teoría ya había sido elaborada totalmente en ese entonces⁽⁸⁾. Mössbauer interpretó sus resultados correctamente y los confirmó construyendo el prototipo del espectrómetro "Mössbauer", mostrando que la absorción extra a bajas temperaturas podía ser eliminada variando la energía del rayo γ por efecto Doppler, obtenido moviendo la fuente.

El descubrimiento de Mössbauer pasó sin ser valorado durante algún tiempo pero cuando se difundió llevó a la realización de una serie de experimentos sobre la naturaleza fundamental del fenómeno. De ellos sólo se mencionarán dos de los más notables. El primero⁽⁹⁾ surgía de la siguiente consideración: una fuente radiactiva unida a un vibrador ultrasónico cuyo período es menor que el tiempo de vida media del estado excitado nuclear emite rayos γ modulados en frecuencia por el efecto Doppler. Usando argumentos clásicos se puede predecir que la distribución de energía observada por el espectrómetro Mössbauer debe consistir de una línea central angosta con pares de bandas laterales espaciadas a intervalos de $c(\hbar\nu)/E$ donde ν es la frecuencia de la vibración ultrasónica y el espaciado está dado en unidades de velocidad. El tratamiento matemático detallado de este fenómeno ya sea desde el punto de vista clásico cómo desde el punto de vista cuántico se puede ver en la referencia (10) (Fig. I-3)

El segundo experimento (11,12) se basa en la idea que si se aumenta artificialmente la vida aparente del estado excitado usando técnicas habituales de coincidencias retardadas para poder seleccionar sólo aquellos fotones que son emitidos un cierto tiempo mínimo después de la excitación del nivel superior, se debiera observar una línea de ancho menor que el natural, acompañada de una "cola" oscilatoria a ambos lados. Un hecho notable de este experimento es que para ciertas combinaciones de retardo y velocidad del movimiento Doppler, el espectro de absorción muestra tasas de conteo superior que en ausencia de absorbente. Este efecto a todas luces sorprendente puede ser explicado suponiendo que al incidir la radiación sobre un absorbente resonante excita oscilaciones a la frecuencia natural del absorbente y la intensidad transmitida es el resultado del batido entre oscilaciones libres y forzadas. Como la frecuencia del batido depende de la diferencia entre la energía incidente y la de resonancia, habrá en un tiempo particular dado un comportamiento oscilatorio correspondiente en el espectro

de energía transmitido. La absorción negativa que se encuen-

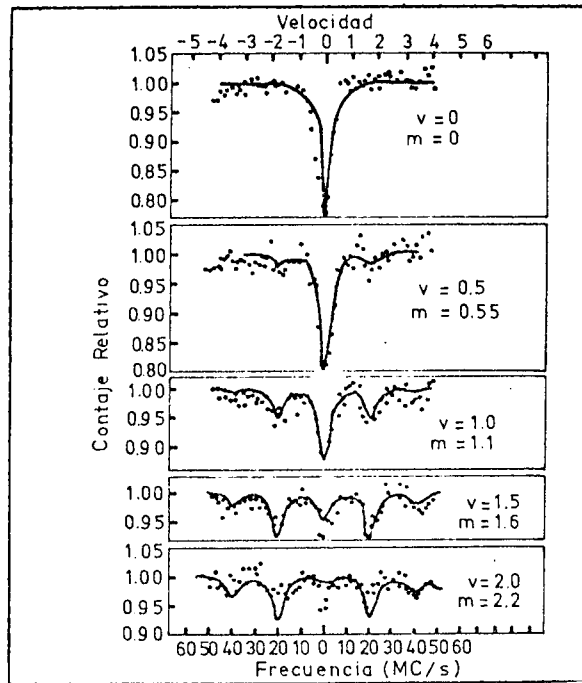


Figura I-3

Efecto Mössbauer con modulación acústica producida por un transductor de cuarzo. La intensidad de la modulación se mide en función del voltaje y aplicado al transductor (Figura tomada de la referencia 9).

tra en algunas partes del espectro no corresponde a una generación de fotones sino a un arracimamiento en el tiempo de los fotones incidentes por el absorbente. El método puede ser descrito equivalentemente en la forma siguiente: el sistema determina el tiempo de formación del segundo rayo γ observando al antecesor. El decaimiento tendrá en general la forma que se indica en la figura I-4. Se selecciona un rango de tiempos δ . Al tomar ese período solamente, la línea de emisión del segundo rayo γ ya no tendrá la distribución espectral natural de una lorentziana sino que será la de la transformada de Fourier de la exponencial de decaimiento tomada en el espacio de tiempo δ . Esto conduce a la forma de línea indicada en la figura I-5 con un pico central más angosto y los laterales como se indicara más arriba. Un corrimiento del período δ a retardos mayores reduce el ancho de la línea central y aumenta el número de picos laterales. Esto tiene como consecuencia que se mejora la resolución lo que se "paga" con la aparición de más picos y la disminución de la intensidad.

A pesar del interés intrínseco de estos experimentos, la importancia del efecto Mössbauer se debe a su aplicación en otros estudios, de modo que es necesario explicitar qué tipo de información se puede obtener mediante su uso.

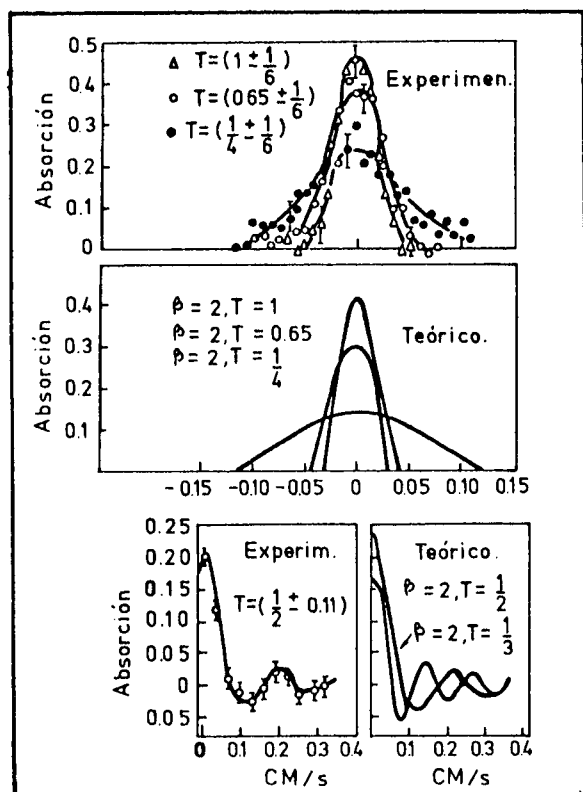


Figura I-5

Formas de línea del espectro Mössbauer obtenido por técnicas de coincidencia retardada. T es el tiempo de retardo medido en unidades de la vida media del ^{57}Fe . $\beta = N \sigma_0 f$ mide el espesor del absorbente (datos de referencia 11). (Datos experimentales y teóricos).

Una aplicación obvia - aunque muy limitada en su perspectiva - es la determinación de vidas medias de estados nucleares excitados a partir del ancho de las líneas. Otra aplicación posible es al estudio de la dinámica reticular, dado que la probabilidad de emisión o absorción sin cambio en la energía de la red depende de los detalles del espectro de fonones. Las primeras suposiciones en el sentido de poder deducir el espectro fonónico a partir de mediciones de efecto Mössbauer solamente, no se han verificado. Sin embargo las mediciones de las fracciones f libres de retroceso en función de la temperatura pueden ser usados en combinación con los corrimientos térmicos (que se describirán más adelante) y otras mediciones como calores específicos para proporcionar un control de la validez de los modelos teóricos. Se han efectuado una gran cantidad de trabajos de este tipo. Cabe mencionar sin embargo que no es nada fácil realizar mediciones precisas de la fracción de eventos libres de retroceso.

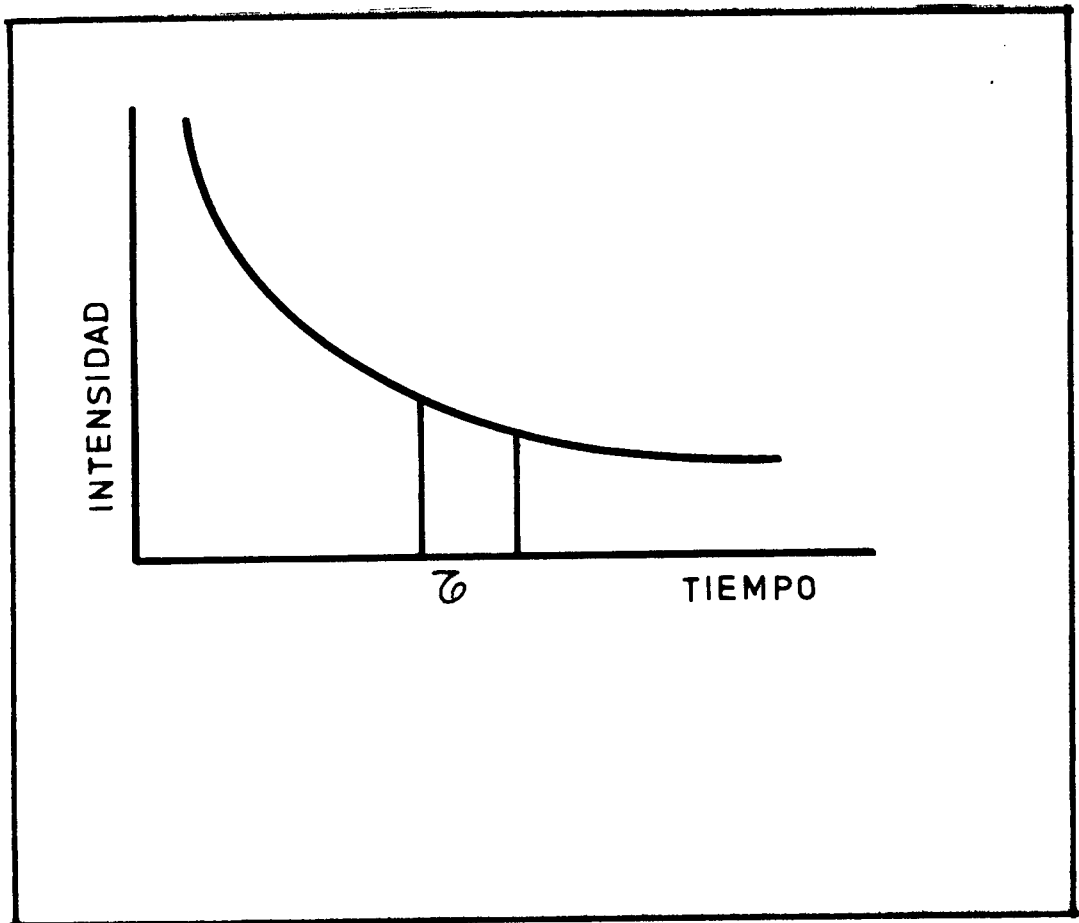


Figura I-4
Curva típica de decaimiento

Las aplicaciones más importantes del efecto Mössbauer en número y consecuencias, han sido aquellas en las cuales se usa para detectar pequeños cambios producidos en las energías de las transiciones nucleares por las influencias externas. La energía de un rayo γ nuclear puede ser cambiada de varias maneras: i) moviendo al núcleo (corrimiento Doppler), ii) sometiendo al núcleo a un campo (electromagnético o gravitatorio). Si los corrimientos que se pueden producir en la práctica son comparables con los anchos de las líneas Mössbauer apropiadas, se podrán medir esos corrimientos. Por ejemplo: el efecto Mössbauer ha sido usado para estudiar el proceso de difusión en sólidos y en líquidos viscosos, mediante la observación del ensanchamiento de la línea producido por el movimiento al azar de los núcleos resonantes. El análisis preciso del fenómeno es bastante más complejo que una aplicación directa de la fórmula de corrimiento Doppler^(43, 44).

Una de las primeras aplicaciones prácticas del efecto Mössbauer fue un experimento diseñado para medir el corrimiento energético de la radiación electromagnética debido a los fenómenos gravitatorios, predicho por la teoría general de la relatividad y que puede ser descrito como un experimento para medir el peso de los fotones^(45, 46). El argumento es como sigue: si un núcleo tiene masa M en su estado fundamental, entonces en un estado excitado de energía E tendrá masa $M+E/c^2$. Si un núcleo en el estado excitado es elevado a través de una altura h , de un punto A a otro B , mientras que otro núcleo similar en su estado fundamental cae de B a A , el trabajo neto efectuado será $gh(M+E/c^2) - ghM = ghE/c^2$. Si ahora el núcleo en B emite un fotón que es absorbido por el núcleo situado a la altura A , se habrá vuelto al estado inicial (núcleo excitado en A , núcleo en estado fundamental en B). El trabajo adicional efectuado (ghE/c^2) debe aparecer como parte de la energía del fotón, de modo que habrá que introducir un corrimiento Doppler para compensar la energía. La velocidad necesaria será: $v = c \Delta E/E = (ghE/c^2) \cdot (c/E) = gh/c$. Si la altura h es de 100 m, la velocidad correspondiente a ese corrimiento será del orden de 3×10^{-3} mm/s, o sea del orden del 1% del ancho natural de la línea del ^{57}Fe . Por lo tanto el experimento es posible aunque muy difícil. El resultado final obtenido caía dentro de unas pocas partes por ciento del valor esperado. El resultado puede ser pensado o bien como la energía ganada por un fotón al caer desde una altura h , o bien como la aceleración aparente de un reloj cuando se lo compara con otro situado en una posición de mayor potencial gravitatorio. Los efectos de un campo electromagnético sobre el núcleo pueden ser considerados bajo tres encabezamientos, correspondientes a los términos monopolar, dipolar y cuadrupolar de una expansión multipolar. El efecto del primer término puede ser comprendido fácilmente si se recuerda que por el teorema de Gauss un casquete esférico de carga produce un campo nulo en su interior, de modo que el potencial en el interior del casquete disminuirá si aumenta el radio, a carga constante. La misma

conclusión es válida para una esfera cargada uniformemente. Si un núcleo está situado en una posición donde hay una densidad de carga finita, debida a los electrones vecinos (lo que en la práctica significa electrones s), habrá una contribución a la energía total del sistema, debida a la energía electrostática en la región donde las distribuciones de carga de los electrones y del núcleo se recubren. Si la relación carga/radio para el núcleo difiere en los estados excitado y fundamental, habrá una diferencia en la energía electrostática que tendrá que ser incluida en la energía del rayo γ . Si dos núcleos idénticos están situados en regiones de diferentes densidades electrónicas, las energías de los respectivos rayos diferirán levemente y su diferencia, si es de la magnitud apropiada, podrá ser detectada con un espectrómetro Mössbauer. Es preciso notar que el corrimiento depende del producto de dos factores, cada uno de los cuales puede ser deducido si se conoce (o se puede estimar) el otro. Esta acotación también es válida para las otras dos partes de la interacción electromagnética. En este caso los dos términos son el cambio entre la relación carga/radio del núcleo y la diferencia entre las dos densidades electrónicas. La magnitud de este efecto fue difícil de predecir inicialmente pero los valores experimentales, llegan hasta los 10^{-5} eV, aunque el rango entre los 10^{-3} y 10^{-7} eV sea más típico.

Los núcleos no pueden tener momento dipolar eléctrico pero sí momentos dipolares magnéticos (que difieren con el estado nuclear). Aquellos pueden interactuar con un campo magnético local y producir un desdoblamiento Zeeman de los niveles que se reflejará en un desdoblamiento de la línea del rayo γ emitido. En este caso el orden de magnitud del desdoblamiento que cabía esperar era conocido por trabajos de Resonancia Magnética Nuclear y de otros tipos. Valores de hasta alrededor de 10^{-7} eV son típicos en campos producidos por imanes externos, pero campos de hasta 100 veces mayores pueden ser producidos por capas incompletas de electrones.

Finalmente, si la distribución de carga nuclear es no-esférica, el núcleo poseerá un momento cuadrupolar y la interacción de éste con cualquier gradiente de campo eléctrico presente en el sitio del núcleo, debido a las cargas que lo rodean, removerá también parcialmente la degeneración de los niveles nucleares y conducirá al desdoblamiento de la línea Mössbauer. Nuevamente aquí, la magnitud del efecto pudo ser estimada a partir de los resultados de otra técnica, Resonancia Cuadrupolar Nuclear, y son típicamente del orden de 10^{-7} a 10^{-6} eV.

Estos efectos deben ser comparados con los anchos naturales de línea, que están relacionados con los tiempos de vida media por el principio de incerteza. A 10^{-5} eV corresponden aproximadamente 5×10^{-11} s, de modo que este valor representa el límite inferior de las vidas medias útiles.

El tiempo de vida media máximo utilizable estará determinado por el ruido en el sentido más general. Se puede prever que la dificultad para observar el efecto Mössbauer aumentará a medida que el ancho natural disminuye respecto al ensanchamiento debido a las pequeñas variaciones en los ambientes de los núcleos individuales y por supuesto frente al ensanchamiento Doppler por ruido en el sentido estricto. La experiencia muestra que el límite superior es de alrededor de $10 \mu s$.

Dentro de los límites anteriores hay muchos núcleos potencialmente útiles para hacer efecto Mössbauer, distribuidos sobre la mayor parte de la tabla periódica, excepto para la región de átomos más livianos que el potasio. Sin embargo hay muchas consideraciones prácticas, tales como la dependencia con la energía de f , disponibilidad y vidas medias de las fuentes, valores reales de los momentos nucleares, etc., que hacen que algunos de estos núcleos sean mucho más fáciles de utilizar que otros. De hecho, la mayor parte de los trabajos aparecidos en la literatura ha sido ejecutada con alrededor de media docena de isótopos solamente.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Malmfors, K.G., Ark.Fysik, 6, 49, (1952).
- 2) Moon, P.B., Proc.Phys.Soc.A, 64, 76, (1951).
- 3) Swann, C.P. y Metzger, F.R., Phys.Rev., 108, 982, (1957).
- 4) Greenwood, N.N. y Gibb, T.C., "Mössbauer spectroscopy", Chapman y Hall Ltd.Londres (1971).
- 5) Lipkin, H.J., Ann Phys., 18, 182, (1962).
- 6) Lipkin, H.J., "Quantum mechanics: new approaches to selected topics", North Holland Publishing Co.Amsterdam (1973).
- 7) Mössbauer, R.L., Z.Phys., 151, 124, (1958).
- 8) Lamb, W.E., Phys.Rev., 55, 190, (1939).
- 9) Ruby, S.L. y Bolef, D.I., Phys.Rev.Letters, 5, 5, (1960).
- 10) Abragam, A., "L'effet Mössbauer et ses applications a l'étude des champs internes", Gordon y Breach Ltd., New York (1964).
- 11) Wu, C.S. et al., Phys.Rev.Letters, 5, 432, (1960).
- 12) Lynch, F.J. et al., Phys.Rev., 120, 513, (1960).
- 13) Craig, P.P. y Sutin, N., Phys.Rev.Letters, 11, 460, (1963).
- 14) Bunbury, D.St.P., et al., Phys.Letters, 6, 34, (1963).
- 15) Pound, R.V. y Rebka G.A., Phys.Rev.Letters, 4, 337, (1960).
- 16) Pound, R.V. y Rebka, G.A., Phys.Rev.Letters, 3, 439, (1959).

CAPITULO II

TEORIA DEL EFECTO MÖSSBAUER

1.-Distribución de probabilidades de emisión y absorción de rayos γ por un núcleo en una red.

El espectro de emisión para un núcleo rígidamente fijo está dado por la fórmula de Breit-Wigner

$$W(K) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{\hbar^2 c^2 (K-K_0)^2 + \Gamma^2/4} = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E-E_0)^2 + \Gamma^2/4}$$

(II-1)

donde $W(K)$ es la probabilidad de emisión de un fotón de número de onda K . Es una lorentziana centrada en $E_0 = \hbar Kc$, de ancho Γ y con un factor de normalización.

Para espectros de absorción se obtiene una expresión similar.

Se necesita encontrar una expresión para el espectro de radiación de un núcleo que no está fijo sino que participa de las vibraciones de la red y luego separar la parte que corresponde a un cambio nulo en la energía reticular. Se puede tratar semiclásicamente la emisión y/o absorción inducidas de la luz por átomos o núcleos por medio de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo.

Una onda electromagnética plana no cuantificada que se propaga en una cierta dirección interactúa con la carga y los momentos magnéticos de un sistema de partículas. Dicha interacción es considerada como una perturbación la que de acuerdo a la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo induce transiciones entre los estados de energía no perturbados del sistema de partículas (1).

El hamiltoniano para nucleones en presencia de un campo de vector potencial \bar{A} es

$$\mathcal{H} = V + \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \left(\bar{p}_{\alpha} - \frac{e_{\alpha} \bar{A}}{c} \right)^2 - \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha} \hbar}{2M_{\alpha} c} \bar{\mu}_{\alpha} \cdot \text{rot} \bar{A} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

con $\mathcal{H}' \approx \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{M_{\alpha} c} (\bar{A} \cdot \bar{p}_{\alpha})$ (II-2)

donde α es el número de orden de la partícula, \bar{A} se computa en la posición r_{α} , V es el potencial no perturbado cuyos autoestados son los niveles del átomo o núcleo en ausencia de radiación; M_{α} , e_{α} , μ_{α} son las masas, cargas y momentos magnéticos respectivamente de las partículas y los otros símbolos tienen su significado usual. Se ha omitido en el hamiltoniano la parte magnética pues conduce a los mismos resultados que los términos eléctricos como así también el término en A^2 pues se supone que \bar{A} produce una perturbación pequeña y se ha elegido un "gauge" tal que $\nabla \cdot \bar{A} = 0$.

Se puede desarrollar \bar{A} como una suma de ondas planas de la forma

$$\bar{E} \cdot \exp(-i\bar{K}\bar{r})$$

con \bar{E} = vector polarización.

Si se reemplaza \bar{r} y \bar{p} por $\bar{R} + \bar{r}_{\alpha}$ y $\bar{P} + \bar{p}_{\alpha}$ donde \bar{R} y \bar{P} se refieren al centro de masa del núcleo y \bar{r}_{α} y \bar{p}_{α} son las coordenadas internas de los nucleones, se obtiene:

$$\mathcal{H}' = - \frac{e}{Mc} \sum_{\alpha} e^{-i\bar{K}(\bar{R} + \bar{r}_{\alpha})} (\bar{P} + \bar{p}_{\alpha}) \cdot \bar{E} \quad (II-3)$$

La función de onda para el sistema es $\Psi = \Psi(\bar{R}) \phi(\bar{r}_{\alpha})$ pues el hamiltoniano no perturbado puede ser separado en términos que dependen de las coordenadas del centro de masa y de coordenadas internas. Entonces los elementos de matriz del hamiltoniano perturbado entre los estados inicial y final son:

$$\langle \Psi_f | \mathcal{H}' | \Psi_i \rangle = \frac{-e}{Mc} \langle \Psi_f | \bar{P} \cdot \bar{E} e^{-i\bar{K} \cdot \bar{R}} | \Psi_i \rangle \langle \Phi_f | \sum_{\alpha} e^{-i\bar{K} \cdot \bar{r}_{\alpha}} | \Phi_i \rangle$$

$$-\frac{e}{Mc} \langle \psi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}} | \psi_i \rangle \langle \phi_f | \sum_{\alpha} e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}_{\alpha}} \bar{p}_{\alpha} \cdot \bar{E} | \phi_i \rangle \quad (\text{II-4})$$

donde $\psi(\bar{R})$ forma un conjunto completo de estados de la red,
y $\phi(\bar{r}_{\alpha})$ forma un conjunto completo de estados nucleares

$$y \quad \sum_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| = 1 = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$$

Omitiendo el signo de sumatoria sobre α , cada término queda

$$\begin{aligned} \langle f | \chi' | i \rangle &= -\frac{e}{Mc} \sum_m \langle \phi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}_{\alpha}} | \phi_i \rangle \langle \psi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \bar{p} \cdot \bar{E} | \psi_i \rangle \\ &- \frac{e}{Mc} \sum_n \langle \phi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}_{\alpha}} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \bar{p}_{\alpha} \cdot \bar{E} | \phi_i \rangle \langle \psi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}} | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-5})$$

Se justificará a continuación la omisión del primer término teniendo en cuenta que como el momento del fotón es mucho mayor que el momento típico de la red, todos los elementos de matriz de la forma $\langle \psi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}} | \psi_m \rangle$

serán del mismo orden de magnitud y no se introduce un gran error si se reemplazan todos ellos por $\langle \psi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}} | \psi_i \rangle$,

el cual se saca fuera de la sumatoria. Análogamente, el momento del fotón es mucho menor que el momento típico del nucleón y se puede reemplazar ϕ_n por ϕ_i en $\langle \phi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}_{\alpha}} | \phi_n \rangle$ sin cambiar el orden de magnitud.

$$\text{Así} \quad \langle f | \chi' | i \rangle \approx \langle \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 \rangle \quad (\text{II-6})$$

$$\text{con} \quad \langle \chi_1 \rangle = -\frac{e}{Mc} \langle \phi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}_{\alpha}} | \phi_i \rangle \langle \psi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}} | \psi_i \rangle \sum_m \langle \psi_m | \bar{p} \cdot \bar{E} | \psi_i \rangle$$

$$\langle \chi_2 \rangle = -\frac{e}{Mc} \langle \phi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}_{\alpha}} | \phi_i \rangle \langle \psi_f | e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}} | \psi_i \rangle \sum_n \langle \phi_n | \bar{p}_{\alpha} \cdot \bar{E} | \phi_i \rangle$$

Por lo tanto:

$$\frac{\langle \chi_1 \rangle}{\langle \chi_2 \rangle} = \frac{\sum_m \langle \psi_m | \bar{p} \cdot \bar{E} | \psi_i \rangle}{\sum_n \langle \phi_n | \bar{p}_{\alpha} \cdot \bar{E} | \phi_i \rangle} \approx \frac{\langle \bar{p} \rangle}{\langle \bar{p}_{\alpha} \rangle}$$

La relación del momento típico de la red al momento típico del nucleón es del orden de 10^{-5} .

Se puede ignorar el primer término en la ecuación II-4 y escribir

$$\langle f | \chi' | i \rangle = - \frac{e}{Mc} \langle \psi_f | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} | \psi_i \rangle \langle \phi_f | \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_k} (\vec{e}_k \cdot \vec{E}) | \phi_i \rangle \quad (\text{II-7})$$

Se ve así que el elemento de matriz de χ' consiste de dos factores, uno que depende de las coordenadas de la red y otro que depende de la parte nuclear. Se supone que las interacciones red-núcleo son débiles e incapaces de mezclar los estados nucleares entre sí por lo que se obvia la parte nuclear en la expresión anterior y se trabaja con la parte reticular(2,3).

Para un núcleo cuyo centro de masa estuviera fijo se habría obtenido solamente el segundo factor. Para este caso ya se ha dado anteriormente la expresión de $W(E)$, ecuación II-1.

Dado que el cálculo siguiente mediante la teoría de perturbaciones utilizando la ecuación II-7 es engorroso, se lo enfoca de otra manera, usando la fórmula de Breit-Wigner(B. W.). El núcleo pertenece a una red cuyo estado $|i\rangle$ no está completamente determinado. La probabilidad de ocupación del estado $|i\rangle$ es P_i y la probabilidad de emisión de un núcleo en una red será el promedio pesado con pesos P_i sobre todos los posibles estados iniciales de todas las probabilidades de emisión $\sum_i \langle f | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} | i \rangle$. B.W. de modo que se obtiene

$$W(E)dE = dE \frac{\Gamma}{2\pi} \sum_i P_i \frac{|\langle f | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} | i \rangle|^2}{(E - E_0 + \epsilon_i - \epsilon_f)^2 + \Gamma^2/4} \quad (\text{II-8})$$

$|i\rangle, |f\rangle$ son ahora autofunciones de la red, P_i es la probabilidad que el estado inicial $|i\rangle$ esté ocupado en equilibrio térmico; ϵ_i, ϵ_f son las energías de la red; E representa la energía del rayo γ y la energía en la ecuación II-1 se reemplaza por $E + \epsilon_f - \epsilon_i$.

Interesa para simplificar, eliminar las energías de la red del denominador de la expresión II-8 antes de sumar y para ello se usa la identidad

$$\frac{1}{a^2 + b^2} = \frac{1}{2ah} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ibt/h} e^{-a|t|/h} dt \quad (\text{II-9})$$

(ver apéndice I)

donde \hbar es cualquier constante y t es una variable. Será conveniente tomar \hbar como \hbar y t como el tiempo; entonces

$$\frac{1}{r^2/4 + (E-E_0 + \epsilon_f - \epsilon_i)^2} = \frac{1}{\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-1(E-E_0 + \epsilon_f - \epsilon_i)t/\hbar} e^{-\frac{r|t|}{2\hbar}} dt$$

o sea

(II-10)

$$W(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{i,f} P_i \langle i | e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} | f \rangle \langle f | e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} | i \rangle \int_{-\infty}^{\infty} e^{-1(E-E_0 + \epsilon_f - \epsilon_i)t/\hbar} e^{-\frac{r|t|}{2\hbar}} dt$$

(II-11)

Si se tiene en cuenta que ϵ_n son autovalores del hamiltoniano de la red

$$e^{i\epsilon_n t/\hbar} | n \rangle = e^{i\chi t/\hbar} | n \rangle$$

(II-12)

Introduciendo los elementos de matriz dentro de la integral queda

$$W(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{i,f} P_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-1(E-E_0)t/\hbar} e^{-\frac{r|t|}{2\hbar}} \langle i | e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} e^{i\chi t/\hbar} | f \rangle \langle f | e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}} e^{-i\chi t/\hbar} | i \rangle dt$$

(II-13)

Teniendo en cuenta la relación de clausura

$$\sum_f | f \rangle \langle f | = 1$$

y si se cambia de notación: $R=r(0)$; entonces

$$e^{i\chi t/\hbar} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}(0)} e^{-i\chi t/\hbar} = e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}(t)}$$

y así II-13 pasa a ser

$$W(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-\frac{r|t|}{2\hbar}} e^{-1(E-E_0)t/\hbar} \sum_i P_i \langle i | e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}(0)} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}(t)} | i \rangle$$

(II-14)

El factor $\sum_i P_i \langle i | e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}(0)} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}(t)} | i \rangle$ se llama término de correlación y se representa $\langle e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}(0)} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}(t)} \rangle_T$

Se usará la relación $\sum_m P_m \langle m | A | m \rangle = \text{Tr}(\rho A)$ donde A es un observable, ρ es la matriz densidad y P_m es la probabilidad

que el sistema se encuentre en el estado $|m\rangle$. Esta ecuación es válida también reemplazando A por una $f(A)$. El factor de correlación resulta

$$\sum_l P_l \langle 1 | e^{iK \cdot \bar{r}(0)} e^{-iK \cdot \bar{r}(t)} | 1 \rangle = \text{Tr} \left\{ \rho e^{iK \cdot \bar{r}(0)} e^{-iK \cdot \bar{r}(t)} \right\}$$

(II-15)

ρ da las probabilidades de ocupación de los estados iniciales a temperatura T. Obsérvese que $r(0)$ y $r(t)$ no conmutan y que en el caso de núcleo fijo la función de correlación es igual a 1, y la ecuación II-14 es la transformada de Fourier de la ecuación de Breit-Wigner. Si la función de correlación difiere de 1, refleja justamente el hecho que el núcleo no está fijo. La ecuación II-14 contiene una descripción completa de la radiación emitida e incluye por supuesto la fracción Mössbauer.

Volviendo a la ecuación II-8 se ve que en su derivación no se tomaron en cuenta otras interacciones que no fueran las fuerzas de la red y el acoplamiento entre los nucleones y el campo de radiación; las otras consideraciones usadas fueron por supuesto la necesidad de conservar energía y momento. Esto no puede ser correcto puesto que ignora las interacciones hiperfinas. De hecho, las fluctuaciones en los campos locales en el núcleo debidas a vibraciones de la red pueden inducir transiciones entre niveles nucleares hiperfinos y en este caso los argumentos usados para separar los elementos de matriz nuclear y reticular fallan. En muchos casos, sin embargo, se pueden usar una de las dos aproximaciones siguientes:

i) Si el tiempo de relajación spin-red es muy corto (comparado con \hbar/E_{hf}) la interacción hiperfina se promediará a cero o al menos a un valor constante.

ii) Si el tiempo de relajación es muy grande (comparado con $1/\nu$) entonces la interacción hiperfina debe ser incluida en la ecuación II-8 con la sumatoria extendida sobre todos los estados hiperfinos iniciales y finales. Los pasos siguientes son análogos hasta la ecuación II-14 en la que aparecerá un factor extra bajo el signo de integral representando la transformada de Fourier de un espectro ideal hiperfino. Es más simple pensar que cada una de las transiciones hiperfinas es una línea separada a la cual se le aplica la ecuación II-14 tal como fue derivada.

iii) En el caso de tiempos de relajación intermedios es necesario generalmente usar, o las técnicas de teoría de perturbaciones o procedimientos estocásticos. Aquí no se harán más consideraciones acerca de los efectos de relajación.

2.- Función de Correlación-Propiedades.

Si se vuelve nuevamente a la ecuación II-14 se ve que salvo por la función de correlación la expresión para $W(E)$ es justamente la transformada de Fourier de una lorentziana de ancho Γ . Esto sigue siendo así también en el caso en que la función de correlación es independiente del tiempo (p.ej. la línea de emisión tiene ancho natural).

Si la función de correlación varía con el tiempo, la forma de la línea de emisión se modificará. Por ejemplo, si se imagina que aquélla decae exponencialmente con una constante de tiempo $2\hbar/w$ entonces la línea de emisión será aún una lorentziana pero de ancho $(\Gamma+w)$. Un conocimiento completo de la dependencia temporal de la función de correlación permitirá calcular la forma exacta del espectro de emisión pero usualmente se está satisfecho si es posible extraer el término independiente del tiempo que es el que corresponderá a la fracción sin retroceso f .

Se dará a continuación una idea cualitativa del comportamiento de la función de correlación. A tiempos muy cortos después de la formación del estado nuclear excitado la función de correlación vale 1 y cae rápidamente. A tiempos largos comparados con los períodos de la mayoría de los modos de la red se irá aproximando a un valor constante. La parte dependiente del tiempo dará lugar al ensanchamiento por retroceso y a la parte térmica del espectro, mientras que la parte constante dará lugar a una línea

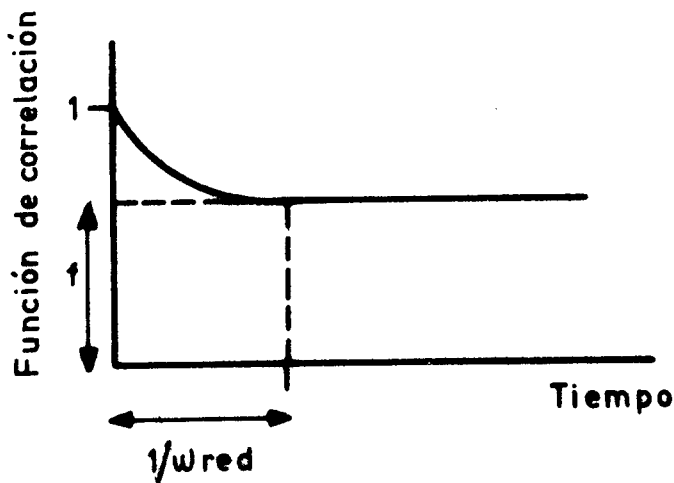


Figura II-1

Función de correlación dependiente del tiempo.

de ancho natural. El valor de esta parte constante es la fracción sin retroceso que es lo que interesa por el momento.

3.-Regla de suma de Lipkin.

En II-8 se ha escrito la probabilidad de transición como $\langle f | e^{-i\bar{K}\cdot\bar{R}} | i \rangle^2$, (donde f e i son, como antes, estados finales e iniciales, respectivamente) multiplicado por un factor nuclear. La energía promedio cedida a la red será

$$E_{ced.} = \sum_{\lambda} \sum_{\mathbf{f}} |\langle i | e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}} | f \rangle|^2 (\epsilon_{\mathbf{f}} - \epsilon_{\mathbf{i}}) \quad (II-16)$$

$$= \sum_{\mathbf{f}} \langle i | e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}} | f \rangle \langle f | e^{-i\bar{K}\cdot\bar{R}} | i \rangle (\epsilon_{\mathbf{f}} - \epsilon_{\mathbf{i}})$$

$$= \sum_{\mathbf{f}} \langle i | e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}} \chi | f \rangle \langle f | e^{-i\bar{K}\cdot\bar{R}} | i \rangle - \sum_{\mathbf{f}} \langle i | e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}} | f \rangle \langle f | e^{-i\bar{K}\cdot\bar{R}} \chi | i \rangle$$

pues $\chi | f \rangle = \epsilon_{\mathbf{f}} | f \rangle$ y $\chi | i \rangle = \epsilon_{\mathbf{i}} | i \rangle$

$$= \sum_{\mathbf{f}} \langle i | e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}} \chi e^{-i\bar{K}\cdot\bar{R}} | i \rangle - \langle i | \chi | i \rangle$$

$$= \sum_{\lambda} - \langle i | [\chi, e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}}] e^{-i\bar{K}\cdot\bar{R}} | i \rangle \quad (II-17)$$

Se puede escribir $[\chi, e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}}]$ como $\frac{1}{2M} [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2, e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}}]$

puesto que como las fuerzas de la red dependen solamente de la posición y no de la velocidad, todos los otros términos del hamiltoniano conmutarán. Esto es cierto en el modelo fenomenológico usual de redes, en el que las fuerzas interatómicas se toman como aproximadamente armónicas y en el modelo real donde las fuerzas entre iones y electrones son coulombianas. La fuerza de Lorentz debida al movimiento del ion en presencia de campos magnéticos es despreciable.

Se trabajará con la componente en x pues las otras tienen un tratamiento similar.

$$\frac{1}{2M} [p_x^2, e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}}] e^{-i\bar{K}\cdot\bar{R}} = \frac{1}{2M} \left\{ p_x [p_x, e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}}] e^{-i\bar{K}\cdot\bar{R}} + [p_x, e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}}] p_x e^{-i\bar{K}\cdot\bar{R}} \right\}$$

Se usan las relaciones $\hat{p}f(\hat{r}) - f(\hat{r})\hat{p} = -i\hbar \nabla f$ (II-18)

$$\left[p_x, e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}} \right] = \hbar/i \frac{\partial}{\partial x} e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}}$$

Entonces

$$\begin{aligned} &= \hbar K_x / 2M (p_x + e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}} p_x e^{-i\bar{K}\cdot\bar{R}}) \\ &= \hbar K_x / 2M (2p_x + e^{i\bar{K}\cdot\bar{R}} [p_x, e^{-i\bar{K}\cdot\bar{R}}]) \\ &= \hbar K_x / 2M (2p_x - \hbar K_x) \end{aligned} \quad (\text{II-19})$$

Análogamente, tomando en cuenta las componentes en y y en z se obtiene para la ecuación II-17

$$\begin{aligned} E_{\text{ced.}} &= \sum_{\lambda} - \langle 1 | \hbar / M \bar{K} \cdot \bar{p} - \hbar^2 / 2M \bar{K}^2 | 1 \rangle \\ &= -\hbar / M \sum_{\lambda} \langle 1 | \bar{K} \cdot \bar{p} | 1 \rangle + \hbar^2 K^2 / 2M \end{aligned} \quad (\text{II-20})$$

Si se supone que en el estado $|1\rangle$ el valor medio de \bar{p} es nulo, o sea que este estado no es un paquete que se propaga se obtiene la regla de Lipkin o sea que la energía promedio cedida a la red es igual a la energía de retroceso clásica. Esto implica que si se tiene una gran fracción sin retroceso entonces aquellos núcleos que dan energía a la red tendrán que transferir mucha más energía que la energía libre de retroceso^(5,6)

4.-Cálculo de la fracción sin retroceso

Hasta aquí se puede llegar sin ningún conocimiento acerca de la naturaleza de las fuerzas de la red. Se puede hacer la hipótesis que éstas son estrictamente armónicas y se mostrará que en este caso^(2,7)

$$f = e^{-K^2 \langle x^2 \rangle_T} \quad (\text{II-21})$$

Se seguirá el desarrollo de Abragam.⁽²⁾ En el caso de fuerzas armónicas siempre se pueden encontrar los modos normales de vibración de la red; para una componente cualquiera se puede escribir

$$\begin{aligned} r_x(0) = x(0) &= \sum_s (q_s a_s + q_s^* a_s^+) \\ r_x(t) = x(t) &= \sum_s (q_s a_s e^{-i\omega_s t} + q_s^* a_s^+ e^{i\omega_s t}) \end{aligned} \quad (\text{II-22})$$

donde a_s^+ , a_s son operadores creación y destrucción de los

diferentes modos y q_s^* , q_s son constantes.

Se verifica que

$$\begin{aligned} [a_s, a_{s'}^+] &= \delta_{ss'} \\ [a_s, a_{s'}] &= [a_s^+, a_{s'}^+] = 0 \end{aligned}$$

Además se usará que ⁽⁴⁾

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]} \quad (\text{II-23})$$

donde A, B son operadores cuyo conmutador es un número; $x(0)$ y $x(t)$ lo verifican y el teorema de Bloch⁽⁴⁾ que dice: Si los diferentes modos de vibración están en equilibrio térmico se verifica

$$\langle e^{iK \cdot x} \rangle_T = \exp -K^2/2 \langle x^2 \rangle_T \quad (\text{II-24})$$

para todo operador hermítico x que sea suma de operadores creación y destrucción.

Se elige como eje la dirección de propagación \bar{k} del fotón. Entonces

$$\begin{aligned} \langle e^{i\bar{k} \cdot \bar{x}(0)} e^{-i\bar{k} \cdot \bar{x}(t)} \rangle_T &= \langle e^{i\bar{k}x(0)} e^{-i\bar{k}x(t)} \rangle = \\ \text{por II-23} \quad &= \langle e^{-i\bar{k}(\bar{x}(t)-x(0))} \rangle_T \exp \left\{ \frac{K^2}{2} [\bar{x}(0), \bar{x}(t)] \right\} \\ \text{por II-24} \quad &= \exp \left\{ -\left[\frac{K^2}{2} \langle \{x(t)-x(0)\}^2 \rangle_T \right] \right\} \cdot \\ &\quad \cdot \exp \left\{ \frac{K^2}{2} [x(0), x(t)] \right\} \end{aligned} \quad (\text{II-25})$$

Por lo ya dicho interesa la parte constante de la función de correlación o sea el límite de la expresión anterior cuando t tiende a infinito. En este caso la correlación entre $r(t)$ y $r(0)$ ha desaparecido (la red habrá "olvidado" el estado inicial) y

$$\begin{aligned} [x(0), x(t)] &= 0 \\ \text{y } \langle \{x(0) - x(t)\}^2 \rangle &= \langle x(0)^2 \rangle_T + \langle x(t)^2 \rangle = 2 \langle x^2 \rangle_T \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\text{la función de correlación} = \exp - \left[\frac{K^2}{2} \cdot 2 \langle x^2 \rangle_T \right]_{t \rightarrow \infty}$$

$$y \quad f = \exp \left\{ -K^2 \langle x^2 \rangle_T \right\} \quad (\text{II-21})$$

Esta fórmula se escribe muchas veces como e^{-2W} para seguir la nomenclatura usada en cristalografía de rayos X donde es conocido como el factor de Debye-Weller.

Hasta aquí la única hipótesis usada respecto a las fuerzas es que éstas sean armónicas. Si se quiere evaluar $\langle x^2 \rangle$ se debe tener un modelo específico. El modelo realista más simple, es por supuesto el modelo de Debye para una red cúbica de Bravais y para este caso se derivará la expresión de f .

Una red simple de Bravais de N átomos de masa M será equivalente a $3N$ osciladores armónicos de frecuencia ω_j cada uno con una energía promedio a temperatura T de

$(\bar{n}_j + \frac{1}{2}) \hbar \omega_j$ donde \bar{n}_j es el número medio de fonones en el modo de energía $\hbar \omega_j$

Para cada modo la energía total es $M \omega_j^2 \langle r_j^2 \rangle$.

Entonces

$$NM \omega_j^2 \langle r_j^2 \rangle = (\bar{n}_j + \frac{1}{2}) \hbar \omega_j \quad (\text{II-26})$$

donde $\langle \bar{r}_j^2 \rangle$ es el valor cuadrático medio del desplazamiento de un átomo en el modo j . Si se suma sobre todos los modos

$$NM \langle \bar{r}^2 \rangle = \sum_j (\bar{n}_j + \frac{1}{2}) \hbar \omega_j \quad (\text{II-27})$$

Recordando que $\hbar^2 K^2 / 2M = E_R$ y que $\langle x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \bar{r}^2 \rangle$ la fórmula anterior queda

$$K^2 \langle x^2 \rangle = \frac{K^2 \langle \bar{r}^2 \rangle}{3} = \frac{2E_R}{3\hbar N} \sum_j \frac{(\bar{n}_j + \frac{1}{2})}{\omega_j} \quad (\text{II-28})$$

Para evaluar la sumatoria anterior se puede usar la aproximación de Debye⁽⁸⁾ por la cual dicha sumatoria se reemplaza por una integral con una densidad de fonones $\rho(\omega)$ tal que si ω_{MAX} es la frecuencia máxima de vibración

$$\rho(w) = \frac{9Nw^2}{3w_{MAX}}$$

donde w_{MAX} cumple $\int_0^{w_{MAX}} \rho(w) dw = 3N$

$$k\Theta_D = \int_0^{w_{MAX}} \rho(w) dw = 3N \quad (II-29)$$

Por la fórmula de Planck

$$\bar{n}_j = \exp(\hbar w_j / kT - 1)^{-1}$$

$$\frac{K \langle \bar{r}^2 \rangle}{3} = \frac{2E_R}{3\hbar N} \frac{9N}{w_{MAX}^3} \int_0^{w_{MAX}} \left\{ \frac{w}{2} + \frac{w}{e^{\hbar w/kT} - 1} \right\} dw$$

y haciendo el cambio de variables $\hbar w / k\Theta_D = x$

$$\begin{aligned} &= \frac{2E_R}{3\hbar N} \frac{9N}{w_{MAX}^3} \left[\frac{w_{MAX}^2}{4} + (kT/\hbar) \int_0^{\Theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \\ &= \frac{3E_R}{2k\Theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \end{aligned}$$

Esta expresión puede ser evaluada fácilmente en los límites de altas y bajas temperaturas.
Para baja temperatura

$$\int_0^{\Theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \rightarrow \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}$$

luego $K^2 \langle \bar{r}^2 \rangle \approx \frac{3E_R}{2k\Theta_D} \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \right]$ para $T \ll \Theta_D$

y $f_T \rightarrow 0 = \exp \left\{ -\frac{3E_R}{2k\Theta_D} \right\}$ (II-30)

para alta temperatura

$$f_{T \rightarrow \infty} = \exp \left\{ -\frac{6E_R T}{k\Theta_D^2} \right\}$$

para $T \gg \frac{1}{2}\Theta_D$
(II-31)

Se ve que la probabilidad del efecto Mössbauer en la aproximación de Debye a baja temperatura decrece rápidamente a medida que E_R / Θ_D aumenta y en particular a temperatura cero no depende de ésta; a alta temperatura decrece exponencialmente con un incremento en la temperatura.

Es bastante común describir la dependencia temporal en redes poliatómicas, a las cuales no se aplica este modelo, en términos de una Θ_M (temperatura Mössbauer) definida como la temperatura de Debye de una red ideal con la que se obtiene el mismo f . En general será dependiente de la temperatura.

Se encuentra que redes más complicadas muestran una fracción sin retroceso mayor a temperaturas altas que la esperada usando la fórmula de Debye con Θ_D tomada de las mediciones de calor específico. Esto es debido a que los modos ópticos, que contribuyen mucho en el calor específico, lo hacen poco en la fracción sin retroceso pues son de frecuencias muy altas.

Se ha mostrado también que si aparece un átomo como una impureza puede dar una Θ_M efectiva que es la misma que se hubiera obtenido si todos los átomos de la red tuvieran la misma masa que la impureza y las fuerzas de cohesión fueran las características de la unión de esta impureza con el cristal real. En este caso hay que tener en cuenta que no hay muchas mediciones (hay algunas con hierro y pocas con estaño).

Hay algunos puntos adicionales que se deben mencionar para completar esta sección.

En un cristal de baja simetría, la fracción sin retroceso puede ser anisotrópica. Este hecho tiene consecuencias importantes que se mencionarán más adelante.

No hay razón para que un núcleo resonante necesite estar ligado a un cristal. Un sólido amorfo o aún un líquido muy viscoso puede ser usado. En este último caso la función de correlación no tiende a un valor constante luego de pocos períodos de vibración sino que tiende a una función que decae lentamente puesto que los átomos continúan difundiéndose de sus posiciones originales. Por lo que ya se ha dicho, se ve que este hecho produce un ensanchamiento del pico Mössbauer central y este ensanchamiento puede ser usado para estudiar el mecanismo de difusión puesto que la relación entre éste y la constante de difusión macroscópica depende del modelo particular usado para la descripción de la difusión. En algunos casos se puede producir difusión en sólidos a suficientemente alta velocidad para ser estudiada por este método. Consideraciones similares se aplican a la dispersión elástica de radiación en líquidos la cual puede ser entonces analizada por el efecto Mössbauer, estudiando autodifusión y no difusión de impurezas.

5.-Corrimiento térmico.

Finalmente, como resultado de correcciones relativistas las vibraciones de la red pueden producir un corrimiento de la línea del rayo γ dependiente de la temperatura. El argumento es el siguiente:

Si un núcleo en un cristal está en un estado excitado de energía E , entonces su masa excederá el valor usual en E/c^2 . Esta masa extra reducirá las frecuencias de todos los modos normales de la red y por lo tanto la energía de la red. Si hay N átomos el cambio en la masa promedio es igual a E/Nc^2 . La energía de un oscilador armónico es proporcional a $m^{-1/2}$, así que la pérdida fraccional de energía para cada modo es

$$\frac{\delta_m}{2m} = \frac{E}{2Nc^2m}$$

y el déficit total de energía para todo el cristal es

$$\frac{E}{2Nc^2m} \int_0^T Nmc_R dT \quad \text{donde } c_R \text{ representa}$$

el calor específico de la red.

Cuando el núcleo irradia sin cambiar el número de fonones, la energía total de la red se incrementa en esta cantidad y por lo tanto la energía debe ser deducida de la del rayo γ emitido. En términos de la velocidad Doppler este corrimiento se reduce a $\frac{1}{2c} \int_0^T c_R dT$.

Así una medición de este corrimiento térmico puede complementar las mediciones de f en estudios sobre dinámica de redes.

Sin embargo se debe tener cuidado al corregir el corrimiento isomérico en su dependencia con la temperatura, debido principalmente a expansiones térmicas. Se puede obtener exactamente la misma expresión considerando al núcleo como un oscilador armónico clásico. El efecto Mössbauer implica que el corrimiento Doppler de primer orden se promedia a cero, pero el término cuadrático en el denominador de la expresión del corrimiento Doppler relativista

$$w = \frac{w_0 (1 + v_x/c)}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad \text{no se anulará.}$$

Por este motivo el corrimiento térmico a menudo es llamado corrimiento Doppler de segundo orden.

BIBLIOGRAFIA

- 1) De Benedetti, S., "Nuclear Interactions", Wiley & Sons New York. (1964)
- 2) Abragam, A., "L'effet Mössbauer et ses applications a l'etude des champs internes", Gordon y Breach Ltd., New York. (1964)
- 3) Lipkin H.J., Ann. of Phys., 2, 332, (1960)
- 4) Messiah A., "Mécanique Quantique" T. 1, Dunod, Paris. (1965)
- 5) Lipkin, H.J., "Quantum Mchanicas. New approches to selected topics", North Holland Publishing Co., Amsterdam (1973)
- 6) Lipkin, H.J., Ann. of Phys., 18, 182, (1962)
- 7) Maradudin, A. A., Rev. Mod. Phys., 36, 417, (1964)
- 8) Seitz, F., "Modern Theory of Solids", Mc. Graw Hill Co., New York, (1940)

CAPITULO III

INTERACCIONES HIPERFINAS

1.-Generalidades

El efecto Mössbauer no fue el primero de los métodos para observar el efecto que producen los cambios en el medio ambiente de un núcleo sobre sus transiciones internas. Sin embargo es de lejos el método más preciso y conveniente. Tanto la captura electrónica como la conversión interna dependen de la superposición de funciones de onda nucleares y electrónicas y se puede esperar poder detectar el efecto de la unión química en núcleos livianos o en el caso de transiciones de muy baja energía (de modo que los electrones implicados estén en las capas más externas o cerca de ellas). Las primeras observaciones de ese tipo fueron hechas en el período 1948-49, encontrándose que había una diferencia del orden del 0.07 % entre la vida media del ^7Be en metal y en $\text{F}_2\text{Be}^{(1)}$. En 1953 se observó una diferencia de 0.3 % entre las vidas medias del estado isomérico de 2 keV (6 horas) de ^{99}Tc en KTcO_4 y TcS_7 .

Recientemente ha habido experimentos similares en los que el cambio de vida media observado ha sido de hasta 3.6 % (en $^{90\text{m}}\text{Nb}$).

Estos experimentos son difíciles y sólo permiten obtener resultados detectables en unos pocos casos favorables; sin embargo, al menos en un caso (^{119}Sn), las mediciones de las intensidades relativas de las líneas de conversión interna de las distintas capas en fuentes en diferentes estados de

valencia, ha permitido resolver una ambigüedad en la interpretación del corrimiento isomérico en espectroscopía Mössbauer⁽²⁾.

También debe mencionarse que los efectos análogos en átomos μ -mesónicos son mucho mayores, e incluso es posible medir el corrimiento isomérico usando técnicas convencionales de espectroscopía γ ⁽³⁾.

La interacción de un núcleo con el campo de las cargas que lo rodean se mencionó brevemente en la Introducción. Formalmente se puede escribir la energía de interacción electrostática como se puede escribir la energía de interacción

$$E = \int \rho_N(r) V(r) d^3r$$

III-1

donde: ρ_N es la densidad de carga nuclear en un punto de radio vector r (dentro del núcleo), V es el potencial debido a todas las cargas que rodean al núcleo, d^3r representa un elemento de volumen. El centro de coordenadas está situado en el centro de simetría de la carga nuclear. En coordenadas cartesianas resulta:

$$E = \int \rho_N(x_1, x_2, x_3) V(x_1, x_2, x_3) d^3r \quad \text{III-2}$$

La integración se efectúa sobre todo el volumen de la carga nuclear dado que la región exterior, donde $\rho_N = 0$, no contribuye a la expresión III-2. Teniendo en cuenta lo anterior, la energía total de un núcleo en una sustancia debe diferir en una cantidad E de la energía del núcleo desnudo. Si el núcleo es de tamaño mucho menor que las distancias características entre núcleos y electrones (o iones en un sólido), $V(x_1, x_2, x_3)$ puede ser desarrollado como la suma de varios términos de una serie de potencias en x_1, x_2, x_3 cerca del punto $x_1 = x_2 = x_3 = 0$.

$$V(x_1, x_2, x_3) = V(0, 0, 0) + \sum_{i=1}^3 (\partial V / \partial x_i)_0 x_i + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j)_0 \cdot$$

$$x_i x_j + \dots \dots$$

III-3

De esta manera se puede escribir que la energía de interacción del núcleo con las cargas que lo rodean está dada por

$$E = V(0) \int \rho_N d^3 r + \sum_1 (\partial V / \partial x_1)_0 \int \rho_N x_1 d^3 r + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j)_0 \int \rho_N x_i x_j d^3 r + \dots \quad \text{III-4}$$

donde se ha reemplazado $V(0,0,0)$ por $V(0)$.

Considerando que $\int \rho_N d^3 r = Ze$, la carga nuclear, resulta que el primer término es la interacción de los iones y electrones de la sustancia con el núcleo considerado puntual. Esta cantidad es independiente del estado energético nuclear y por ende puede ser ignorada.

El segundo término de la ecuación III-4 se anula si ρ_N es una función par de x_i . Esto es así siempre pues los niveles nucleares son autoestados de la paridad por la invariancia de las fuerzas nucleares frente a la inversión temporal o espacial. En otro enfoque, significa que el núcleo tiene momento dipolar nulo.

El tercer término de la ecuación III-4 va a ser tratado con cierto detalle. La contribución de términos de orden superior no ha podido ser observada pues necesariamente deben ser pequeños y por ende enmascarados por el término bajo discusión.

Se va a estudiar el citado término con dos enfoques matemáticos distintos pero equivalentes.

Las magnitudes $(\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j)_0$ en la sumatoria doble forman una matriz simétrica de 3×3 que se puede diagonalizar por rotación del sistema de coordenadas. Entonces resulta:

$$E = \frac{1}{2} \sum_1 (\partial^2 V / \partial x_1^2)_0 \int \rho_N x_1^2 d^3 r \quad \text{III-5}$$

que se puede convertir en:

$$E = \frac{1}{2} \sum_1 (\partial^2 V / \partial x_1^2)_0 \int \rho_N (x_1^2 - r^2/3) d^3 r + 1/6 \int \rho_N r^2 d^3 r \sum_1 (\partial^2 V / \partial x_1^2)_0 \quad \text{III-6}$$

donde se ha sumado y restado $\frac{1}{2} \sum_1 (\partial^2 V / \partial x_1^2)_0 \int \rho_N r^2/3 d^3 r$.

Dado que se cumple la ecuación de Poisson,

$$\sum_i \partial^2 v / \partial x_i^2 = (\nabla^2 v)_0 = -4\pi \rho(0),$$

donde $\rho(0)$ es la densidad de carga extranuclear en el origen.

Se verifica entonces que:

$$E = \frac{-4}{6} \pi \rho(0) \int \rho_N r^2 d^3r + \frac{1}{2} \sum_i (\partial^2 v / \partial x_i^2)_0 \int \rho_N (x_i^2 - r^2/3) d^3r \quad \text{III-7}$$

que se puede escribir de la forma

$$E = E_I + E_Q \quad \text{III-8}$$

Este mismo desarrollo del tercer término de la ecuación III-4 se puede hacer utilizando notación matricial. Se escribe:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \text{Tr} (\partial^2 v / \partial x_i \partial x_j)_0 \text{Tr} (\rho_N x_i x_j d^3r) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\partial^2 v / \partial x_i \partial x_j)_0 - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{Tr} (\partial^2 v / \partial x_i \partial x_j)_0 \left(\int \rho_N (x_i x_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{Tr} x_i x_j) d^3r \right) \quad \text{III-9}$$

donde se sumó y restó $\frac{1}{3} \text{Tr} (\partial^2 v / \partial x_i \partial x_j)_0 \int \rho_N x_i x_j d^3r$ y se resta $\frac{1}{3} \delta_{ij} \text{Tr} x_i x_j$ para evitar la aparición espúrea de términos adicionales. El primer sumando de la ecuación III-9 es un producto de dos escalares que se identifica con E_I y tiene la forma de la interacción de la carga nuclear

forme $\text{Tr} (\int \rho_N x_i x_j d^3r)$ con la densidad de carga uniforme $\text{Tr} (\partial^2 v / \partial x_i \partial x_j)_0 = (\nabla^2 v)_0 = -4\pi \rho(0)$ como

se vio previamente. Se lo denomina "corrimiento isomérico" (isomer shift), IS y la expresión correspondiente puede ser escrita como:

$$E_I = (-1/6) 4\pi \rho_E(0) Z e \langle R_N^2 \rangle \quad \text{III-10}$$

donde $\langle R_N^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \sum_i \int \rho_N x_i x_i d^3r = \frac{1}{Ze} \int \rho_N r^2 d^3r$.

El segundo sumando de la ecuación III-9 corresponde a la interacción de dos tensores irreducibles de traza nula. El primero de ellos es un tensor de gradiente de campo y el segundo corresponde al momento cuadrupolar nuclear, habiéndose efectuado el artificio matemático con el objeto de llevarlos a esa forma.

El momento cuadrupolar tiene componentes

$$Q_{ij} = \int_N \rho (x_i x_j - 1/3 \delta_{ij} r^2) d^3 r \quad \text{III-11}$$

(donde se ha reemplazado $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$)

El tensor gradiente de campo tiene componentes

$$V_{ij} = \frac{1}{2} (\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j - 1/3 \text{Tr} \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j) \quad \text{III-12}$$

y es producido por la distribución de cargas externas. Se trata de un tensor simétrico y corresponde a la interacción cuadrupolar.

2.-Corrimientos isoméricos.

Para un núcleo esférico con distribución de carga uniforme, se puede integrar la expresión del valor medio del radio de la carga nuclear $\langle R_N^2 \rangle$, obteniendo $\langle R_N^2 \rangle = 3/5 R^2$.

Resulta luego:

$$E_I = 2/5 \pi Z e^2 R^2 |\Psi(0)|^2 \quad \text{III-13}$$

donde se ha hecho la sustitución $\rho_E(0) = e |\Psi(0)|^2$ donde $\Psi(0)$ es la función de onda electrónica total en el origen de coordenadas.

El corrimiento observable en un experimento Mössbauer para fuente y absorbente diferentes, es:

$$IS = 2/5 \pi Z e^2 (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_F(0)|^2) (R_{ex}^2 - R_{fn}^2) \quad \text{III-14}$$

donde los subíndices A, F, ex y fn corresponden a: absorbente, fuente, estado excitado y estado fundamental respectivamente.

Esta ecuación se obtiene considerando:

1) la variación de energía del rayo γ al desexcitarse el

núcleo emisor en la fuente, suponiendo que el ambiente químico que rodea al núcleo no difiere en ambos casos:

$$\delta_1 = 2/5\pi Ze^2 |\psi_F(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{fn}^2)$$

ii) una variación de energía similar en el absorbente al pasar el núcleo del estado fundamental al excitado:

$$\delta_2 = 2/5\pi Ze^2 |\psi_A(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{fn}^2)$$

iii) la diferencia de energía entre ambos procesos:

$$IS = \delta_2 - \delta_1$$

La ecuación III-14 se puede reestructurar a:

$$IS = 4/5\pi Ze^2 R^2 (\Delta R/R) (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_F(0)|^2)$$

La función de onda $|\psi(0)|^2$ representa la densidad total de electrones s en el núcleo, dado que sólo los electrones s tienen una densidad de probabilidad no nula en el origen. III-15

Aunque este tratamiento es adecuado para átomos de bajo número atómico Z , para valores más altos del número atómico se deben usar funciones de onda relativistas. Para electrones s éstas divergen en el origen como (4)

$$r^{2p-2} \quad \text{donde } p = (1 - Z^2\alpha^2)^{1/2} \quad (\text{y } \alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137).$$

Esto impide que se pueda usar un desarrollo de Taylor pero conociendo $\psi(r)$ se puede efectuar la integración sobre todo el volumen nuclear para encontrar la energía electrostática. Estos resultados pueden obtenerse en la literatura (5, 6). Es posible, además, incluir el efecto de una distribución radial de carga no uniforme. También se encuentra para átomos pesados que si se usa una aproximación relativista los electrones de funciones de onda $p_{1/2}$ también tienen una probabilidad no nula de encontrarse en el núcleo debiéndose tener esto en cuenta. Sin embargo en las aplicaciones habituales de la espectroscopía Mössbauer esas funciones de onda no se encuentran por lo general.

Por supuesto que el cálculo detallado de la energía de interacción electrostática mencionado más arriba sólo es necesario si se busca determinar $(\Delta R/R)$. Sin embargo es más frecuente buscar solamente un modo de comparar $|\psi(0)|^2$ en distintos ambientes químicos. Para determinar $(\Delta R/R)$ es necesario poder calcular $|\psi(0)|^2$ con exactitud en al menos un caso. La principal dificultad estriba en calcular funciones de onda exactas en el origen, debido a las correcciones por

apantallamiento que es necesario introducir por el cambio de potencial que percibe un electrón externo al agregar o quitar electrones internos. Aún hoy día sigue habiendo grandes incertidumbres en la calibración absoluta de los corrimientos isoméricos, incluso para núcleos tan intensamente estudiados como ^{57}Fe y ^{119}Sn .

Cabe subrayar que el corrimiento isomérico está íntimamente relacionado con el corrimiento isotópico en espectroscopía atómica, siendo idéntico el factor electrónico, $|\psi(0)|^2$ que interviene en sus expresiones pero difiriendo la parte $\Delta R/R$ que en el caso del corrimiento isomérico, se refiere al núcleo en sus estados excitado y fundamental, mientras que en el caso del corrimiento isotópico se refiere a los radios de los diferentes núcleos de los isótopos (r, r').

3.-Separaciones cuadrupolares

El término restante en las expresiones III-7, III-8 y III-9 puede ser escrito como:

$$E_Q = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} \quad \text{III-16}$$

donde $V_{ij} = -(\partial E_1 / \partial x_j)_0 = -(\partial E_j / \partial x_i)_0 = (\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j)_0$ III-16 a

y $Q_{ij} = \int_N (x_i x_j - 1/3 \delta_{ij} r^2) d^3r$ III-16 b

que, como se ha dicho más arriba, son, respectivamente los componentes del tensor de gradiente de campo eléctrico (GCE) y los componentes del momento cuadrupolar nuclear (MCN). Se aprecia aquí que si el núcleo tiene una distribución de carga de simetría esférica, la interacción cuadrupolar es nula.

Si el campo eléctrico es producido por un conjunto de cargas puntuales e_α , situado a distancias r_α , se tendrá como componentes del tensor de GCE, supuesto que las fuerzas sean coulombianas,

$$V_{ij} = \sum_{\alpha} e_{\alpha} (3x_{\alpha i} x_{\alpha j} - \delta_{ij} r_{\alpha}^2) / r_{\alpha}^5 \quad \text{III-17}$$

Debe notarse que dado que el tensor de GCE es simétrico y se verifica la ecuación de Laplace,

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

puesto que los electrones no contribuyen como se verá a

continuación, sólo hay 5 componentes independientes. Se puede notar que si el campo eléctrico en la región del núcleo tiene simetría cúbica ($V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = \text{constante}$), la energía de interacción cuadrupolar es nula. Esto implica que los electrones s (y p_{1/2} relativistas) no contribuyen a esta interacción. Si se toman los orbitales p clásicos esto es cierto si la ocupación de los tres subestados es igual, cosa que sucede para la mayoría de los casos que se estudian por medio del efecto Mössbauer.

A menudo resulta más conveniente una expansión en términos de esféricos armónicos. En este caso la energía E de interacción núcleo-electrónica resulta

$$E = \iiint_N \rho(r_1) \rho_E(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2 / (r_2 - r_1) \quad \text{III-18}$$

donde la integración respecto de r_1 se efectúa sobre la totalidad de la región interna del núcleo y la integración respecto de r_2 sobre el resto del espacio. Esta forma de integración excluye específicamente cualquier recubrimiento (y por ende el corrimiento isomérico) pero permite una expansión de $(r_2 - r_1)^{-1}$ válida para $r_2 > r_1$.

La ecuación III-18 implica describir al núcleo y a la nube electrónica con dos distribuciones de carga clásicas ρ_N y ρ_E . Usando el desarrollo de $(r_2 - r_1)^{-1}$ se tiene:

$$E = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J \iint_N \rho(r_1) \rho_E(r_2) (2J+1)^{-1} r_1^J r_2^{-(J+1)} Y_J^M(2) (Y_J^M(1)) \cdot d^3 r_1 d^3 r_2 \quad \text{III-19}$$

que puede ser reescrita como

$$E = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J (2J+1)^{-1} \int \rho_N(r_1) r_1^J (Y_J^M(1))^* d^3 r_1 \cdot$$

$$\int \rho_E(r_2) r_2^{-J-1} Y_J^M(2) d^3 r_2 \quad \text{III-20}$$

De esta manera las integrales en $d^3 r_1$ para $J=0, 1, 2$ son respectivamente la carga, las 3 componentes del momento dipolar (que deben anularse) y las 5 componentes del momento cuadrupolar nuclear.

3 Por otra parte los términos en $J=2$ de la integral en d^3r_2 corresponden a las componentes del GCE.

También suelen usarse otras expresiones equivalentes usando expansiones similares, p. ej. armónicos tesserales, etc., pero esto constituye meramente una facilidad para el cálculo.

En todos los casos en que la única interacción presente es la cuadrupolar y en muchos otros en que está combinada con la interacción magnética, se puede lograr una gran simplificación escogiendo el sistema de coordenadas de manera tal que coincida con los ejes principales del GCE (es decir aquéllos que hacen que el tensor de GCE sea diagonal). En este caso habrá dos componentes independientes no nulos, pudiéndose escribir:

$$E_Q = \frac{1}{2} (V_{zz}Q_{zz} + V_{yy}Q_{yy} + V_{xx}Q_{xx}) \quad \text{III-21}$$

donde $V_{xx} = -(V_{zz} + V_{yy})$ y $Q_{xx} = -(Q_{zz} + Q_{yy})$.

La notación usual consiste en poner:

$$V_{zz} = eq \quad \text{y} \quad \eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$$

habiéndose elegido los ejes de manera que

$$|V_{zz}| \gg |V_{yy}| \gg |V_{xx}|, \text{ de modo que } 0 \leq \eta \leq 1$$

(También se puede usar la convención: $-1 \leq \eta \leq 1$ con

$$\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz} \quad \text{y} \quad |V_{zz}| > (|V_{xx}|, |V_{yy}|)$$

La ecuación III-21 queda entonces

$$E_Q = 3/4 eqQ_{zz} + 1/4 \eta eq (Q_{xx} - Q_{yy}) \quad \text{III-22}$$

Para pasar a un tratamiento mecánico-cuántico, se define un número Q como el valor más probable de $3Q_{zz}/e$ en el estado $I_z = I$ donde I es el "spin" del núcleo cuya degeneración de orden $2I+1$ es parcialmente removida por el GCE. En fórmulas:

$$Q = 3 e^{-I} \langle II | Q_{zz} | II \rangle \quad \text{III-23}$$

Utilizando el teorema de Wigner-Eckart que establece que dentro de un conjunto múltiple de $2I+1$ niveles, representados por $2I+1$ tensores simétricos a traza nula de

rango dos, éstos sólo difieren entre sí por un factor escalar⁽⁹⁾, y considerando que el tensor

$$T_{ik} = 3/2 (\hat{I}_i \hat{I}_k + \hat{I}_k \hat{I}_i) - \hat{I} (\hat{I} + 1) \delta_{ik} \quad \text{III-24}$$

es del tipo mencionado, se puede escribir que

$$Q_{ij} = A (3/2 (\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i) - \hat{I} (\hat{I} + 1) \delta_{ij}) \quad \text{III-25}$$

Para encontrar el valor de A se sustituye la ecuación III-25 en la III-23, encontrando para $i=j=z$

$$\begin{aligned} Q &= 3 e^{-1} \langle II | A (3 \hat{I}_z^2 - \hat{I} (\hat{I} + 1)) | II \rangle = 3 e^{-1} A [(3I^2 - I(I+1))] \\ &= 3 e^{-1} A I (2I - 1) \end{aligned} \quad \text{III-26}$$

de modo que:

$$A = e Q (3I (2I - 1))^{-1} \quad \text{III-27}$$

Comparando III-22 con III-26 y teniendo en cuenta III-25, se tiene

$$\begin{aligned} E_Q &= 3/4 e q Q_{zz} + 1/4 \eta e q (Q_{xx} - Q_{yy}) \quad \text{e introduciendo operadores} \\ \chi_Q &= 3/4 e q \cdot e Q (3I (2I - 1))^{-1} (3I_z^2 - I(I+1)) + \\ &+ 1/4 \eta e q \cdot e Q (3I (2I - 1))^{-1} (3I_z^2 - 3I_y^2) = 1/4 e^2 q Q (I(2I-1))^{-1} \\ &((3I_z^2 - I(I+1)) + \eta (I_x^2 - I_y^2)) \end{aligned} \quad \text{III-28}$$

Tomando en cuenta que:

$$I_{\pm} = I_x \pm i I_y \quad (\text{operadores desplazamiento}),$$

resulta:

$$\chi_Q = 1/4 e^2 q Q (I (2I - 1))^{-1} (3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + 1/2 \eta (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)) \quad \text{III-29}$$

Es evidente que con esta elección del sistema de coordenadas el hamiltoniano es real y los únicos elementos no nulos son aquéllos que están sobre la diagonal más dos fuera de ella. En caso de ser $\eta=0$ sólo los tres elementos diagonales serán no nulos.

Los elementos diagonales pueden ser calculados inmediatamente. Para los elementos fuera de la diagonal es útil la fórmula siguiente

$$\langle I, M \pm 2 | I \pm 1, M \rangle = ((I(I+1) - M(M \pm 1))(I(I+1) - (M \pm 1)(M \pm 2)))^{\frac{1}{2}} \quad \text{III-30}$$

Si $\eta = 0$ la ecuación III-29 da directamente los niveles de energía pues es inmediato operar sobre las funciones de onda con el hamiltoniano reducido. Se puede apreciar que los niveles:

- i) no cambian su centro de gravedad,
- ii) son degenerados de a pares (pues por cada I_z figura $-I_z$), excepto para I enteros en que el valor $I_z = 0$ es no degenerado,
- iii) los niveles no están igualmente separados (la distancia entre el nivel con $I_z = M$ y el nivel con $M-1$ difiere de la distancia que separa los niveles $M-1, M-2$, etc.)

También es posible mostrar que para $\eta \neq 0$ el centro de gravedad de los niveles se mantiene, aplicando la ecuación III-30 a la parte correspondiente de la ecuación III-29. Además se puede demostrar que:

- i) para "spins" semienteros la degeneración de orden dos no es removida (o sea que los niveles con $I_z = M$ e $I_z = -M$ no se desdoblan).
- ii) para "spins" I enteros la degeneración se remueve completamente.

Cabe mencionar que consideraciones de simetría nuclear requieren que los núcleos de "spin" I menor que uno no tengan un momento cuadrupolar ⁽⁴⁰⁾. Para "spins" nucleares de hasta 2 el hamiltoniano de interacción cuadrupolar para un GCE asimétrico es suficientemente sencillo como para ser diagonalizado explícitamente. Por ejemplo:

Para $I=1$ los autovalores son:

$$E_Q = -\frac{e^2 q Q}{2} ; \frac{e^2 q Q}{4} (1 \pm \eta)$$

Para $I=3/2$

$$E_Q = \pm \frac{e^2 q Q}{4} (1 + \frac{\eta^2}{3})^{\frac{1}{2}}$$

Para $I = 2$

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4} ; \pm \frac{1}{4} e^2 q Q (1 - \frac{\eta^2}{3})^{\frac{1}{2}} ; - \frac{1}{8} e^2 q Q (1 \pm \eta)$$

Nótese que para el caso $I = 3/2$, que es muy importante por corresponder a los isótopos ^{57}Fe y ^{119}Sn , sólo hay una cantidad mensurable, la separación de niveles, siendo insuficiente para determinar ambos parámetros, $e^2 q Q$ y η , de modo que salvo que se sepa que $\eta = 0$, no es posible determinar $e^2 q Q$. Esta ambigüedad puede ser removida aplicando un campo magnético exterior o bien midiendo la distribución angular de las líneas con un absorbente o un emisor que sean cristal único. Para otros valores de I no surge esta dificultad.

Debe tenerse presente que, al igual que en el caso del corrimiento isomérico, la interacción medida es el producto de dos términos, relacionados con una propiedad nuclear uno de ellos y el otro con propiedades del ambiente químico que rodea al núcleo. Para establecer una calibración absoluta para cada una de esas propiedades por separado, se requiere poder medir una de ellas por un método independiente, o bien poder calcular una de ellas exactamente en al menos un caso.

La mayoría de los otros métodos para medir el momento cuadrupolar nuclear tienen dificultades similares y los cálculos de los GCE en casos particulares están sujetos a correcciones muy grandes por apantallamiento (o antiapantallamiento), conocidos como factores de Sternheimer^(4, 12, 13) y que son debidos a la distorsión de las capas electrónicas cerradas del átomo por el GCE.

4.-Interacciones magnéticas

Una distribución arbitraria de corriente, como por ejemplo la del núcleo, puede poseer momentos magnéticos multipolares. Interesa aquí el desarrollo hasta el segundo orden. Dado que la conservación de paridad requiere que el único término no nulo sea el término impar, se tiene⁽¹⁰⁾:

$$\mathcal{M}_1^m = -(4\pi/3)^{1/2} (\bar{\nabla} \cdot \bar{M}_N) r Y_1^m(\theta, \varphi) d^3r$$

siendo \vec{M}_N la densidad de momento magnético, relacionada con la densidad de corriente eléctrica \vec{j}_e por

$$\vec{\nabla} \times \vec{M}_N = 1/c \vec{j}_e$$

Las tres componentes de \mathcal{M}_1^m incluyen integrales de la forma

$$\int (\vec{\nabla} \cdot \vec{M}_N) x_1 d^3r$$

debido a las expresiones de los armónicos esféricos. Además se cumplen las siguientes relaciones:

$$x_1 (\vec{\nabla} \cdot \vec{M}_N) = \vec{\nabla} \cdot (x_1 \vec{M}_N) - \vec{M}_N \cdot \vec{\nabla} x_1 = \vec{\nabla} \cdot (x_1 \vec{M}_N) - M_1$$

La integral de $\vec{\nabla} \cdot (x_1 \vec{M}_N)$ es un flujo que puede anularse si el volumen de integración se hace suficientemente grande quedando entonces que

$$\int (\vec{\nabla} \cdot \vec{M}_N) x_1 d^3r = - \int \vec{M}_N d^3r$$

o sea el momento dipolar magnético, $\int \vec{M}_N d^3r = \underline{\mu}_N$.

El hamiltoniano para la interacción magnética de un núcleo de momento magnético dipolar $\underline{\mu}_N$ y un campo magnético \vec{H}_{ef} será

$$\mathcal{H}_m = \underline{\mu}_N \cdot \vec{H}_{ef} = -g\beta_N \vec{I} \cdot \vec{H}_{ef} \quad \text{III-31}$$

donde g es el factor giromagnético del núcleo de "spin" I , β_N es el magnetón nuclear y \vec{H}_{ef} es el campo efectivo en el sitio del núcleo. Habrá $2I+1$ autovalores dados por la relación

$$-g\beta_N H_{ef} m_I \quad (\text{con } -I \leq m_I \leq I) \quad \text{III-32}$$

Clásicamente se puede tratar la estructura hiperfina como proveniente de la interacción entre el momento magnético nuclear y el momento magnético electrónico. Se la puede visualizar de dos maneras:

- i) que el momento magnético nuclear interactúa con el campo magnético creado por la nube electrónica en la zona del núcleo, o bien
- ii) que el momento magnético electrónico interactúa con el campo magnético.

La energía de interacción va a comprender dos partes: una debida al campo producido por los electrones en movimiento, contribución orbital, dada por

$$e c^{-1} \int r^{-3} \bar{\mu}_N \cdot \bar{r} \times \bar{v} d\tau \quad \text{III-33}$$

y la segunda debida al "spin" de los electrones, que tiene la forma siguiente:

$$\bar{\mu}_N \cdot \bar{\mu}_e \cdot r^{-3} - 3 (\bar{\mu}_N \cdot \bar{r})(\bar{\mu}_e \cdot \bar{r}) \cdot r^{-5} - 8\pi \delta(r) \bar{\mu}_N \cdot \bar{\mu}_e / 3 \quad \text{III-34}$$

La ecuación III-34 debe ser sumada sobre todos los electrones del átomo. Los primeros dos términos de esta ecuación describen la energía clásica de interacción entre dipolos puntuales. Clásicamente se demuestra que el campo magnético de una capa esférica uniformemente magnetizada es nulo en su centro. En esta situación no hay interacción magnética con el momento magnético nuclear. Por lo tanto los dos primeros términos de la ecuación III-34 se anularán para capas cerradas de electrones, para capas semillenas (en el acoplamiento LS) y en particular, para un electrón s. Sin embargo los electrones s en la zona del núcleo interactuarán con el momento magnético nuclear. La inducción magnética B en el centro de una distribución esférica de densidad de magnetización de "spin" M_0 es independiente del radio e igual a

$$B = 8\pi M_0 / 3$$

y si se considera que el momento dipolar nuclear es producido por un pequeño lazo de corriente, de momento μ_N se obtiene la expresión del tercer sumando de la ecuación III-34, siendo $\delta(r)$ la función delta de Dirac. Esta es la llamada interacción de contacto de Fermi, derivada por éste usando la ecuación de Dirac. Tiene un valor no nulo sólo para electrones s.

A las contribuciones electrónicas arriba vistas debe agregarse la interacción $\mu_N \cdot \bar{H}_{loc}$ donde \bar{H}_{loc} es el campo local generado por fuentes alejadas. Los términos más importantes en éste son:

$$\bar{H}_{loc} = \bar{H}_{ext} + 4\pi \bar{M}'/3 - D\bar{M} \quad \text{III-35}$$

donde \bar{H}_{ext} representa un campo externo que induce un campo de desmagnetización $D\bar{M}$ y un campo lorentziano $4\pi \bar{M}'/3$ (\bar{M} es la magnetización, \bar{M}' es la magnetización de dominio tal que $\bar{M}' = \bar{M}$ en un paramagneto). El factor $4\pi/3$ sólo es válido estrictamente para simetría cúbica.

Un análisis mecánico-cuántico del problema da resultados análogos.

Para el término orbital se pueden hacer los siguientes reemplazos: $\bar{r} \times \bar{v}$ por $i \hbar/m_0$; $e \hbar/2 m_0$ por β (magneton de Bohr) y

$$\int d 1/r^3 \quad \text{por} \quad \langle r_1^{-3} \rangle.$$

De allí se deduce que la energía de interacción es:

$$E = \sum_1 2\beta (\mu_N \cdot \bar{i}_1) \langle r_1^{-3} \rangle_1 \quad \text{III-36}$$

Esta suma debería anularse para los electrones en capas cerradas, pudiéndose escribir entonces para las capas incompletas:

$$\mathcal{H} = 2\beta \mu_N I^{-1} \sum_1 (\bar{i} \cdot \bar{i}_1) \langle r_1^{-3} \rangle_1 \quad \text{III-37}$$

donde \bar{i} , \bar{i}_1 son ahora operadores. Si el esquema de acoplamiento LS es válido, la ecuación III-37 se convierte en

$$\mathcal{H} = 2\beta \mu_N I^{-1} \cdot (I \cdot L) \langle r_1^{-3} \rangle \quad \text{III-38}$$

Para el término dependiente de "spin" se puede escribir:

$$\mathcal{H} = 2\beta \mu_N I^{-1} \sum_1 \left[\left\{ -\bar{s} \cdot \bar{i} + 3(\bar{s} \cdot \bar{r})(\bar{r} \cdot \bar{i}) \right\} \langle r_s^{-3} \rangle + 8\pi \delta(\bar{r}) \bar{i} \cdot \bar{s} / 3 \right]$$

III-39

Un tratamiento completo puede ser visto en la referencia 14.

Resulta tentador comparar el término de contacto de la interacción magnética hiperfina con el corrimiento isomérico, puesto que ambos dependen de las densidades de electrones s en el núcleo. Sin embargo debe recordarse que después de sumar sobre todos los electrones el término de contacto dependerá de la diferencia entre las densidades de probabilidad de los electrones con "spins" hacia arriba y con "spins" hacia abajo y no de la densidad total como es el caso del corrimiento isomérico.

La interacción de contacto de un único electrón de capa k es equivalente a un campo magnético efectivo de varios millones de Oersted y la interacción observada experimentalmente es el resultado de una cancelación casi completa de términos de signos opuestos. La contribución de capas cerradas de electrones s se anulará siempre que r^{-3} sea el mismo para todos los electrones en la capa (puesto que la densidad en el origen de coordenadas es inversamente proporcional al volumen accesible al electrón). Esto no es cierto si los electrones s están sujetos a un campo efectivo debido a otros electrones del mismo átomo o exterior (incluyendo electrones de conducción). La interacción con este campo efectivo tendrá como efecto la expansión o contracción de las órbitas electrónicas de acuerdo con la orientación de sus "spins" y esto a su vez producirá un exceso de densidad electrónica con "spins" en una dada dirección. Esta polarización del "core", como se la denomina, contribuye en forma importante a la interacción de contacto en numerosos casos, por ejemplo, en los metales.

La contribución orbital al campo magnético efectivo en el núcleo a menudo es nula en promedio, es decir está bloqueada ("quenched")⁽²⁶⁾ en los átomos ligados de un sólido. Este es el caso cuando la interacción de campo cristalino es mucho más fuerte que el acoplamiento "spin"-órbita, tal como se da en el caso de los elementos de la primera serie de transición (3d). Sin embargo es posible que pueda quedar una pequeña contribución orbital como consecuencia de un bloqueo incompleto. Por otra parte en la serie de elementos lantánidos (4f), el acoplamiento "spin"-órbita es más fuerte que el campo cristalino y en consecuencia las contribuciones de "spin" y órbita (para electrones distintos de los s) son reemplazadas por una única contribución de J_z .

El mecanismo por el cual queda bloqueado el momento angular orbital y el correspondiente momento magnético de un ión 3d, puede ser comprendido en base a los siguientes argumentos: en un átomo libre o en un átomo en un campo de simetría esférica, la componente z del momento angular conmuta con el hamiltoniano \mathcal{H} , L^2 y L_z forman un conjunto de observables que conmutan) y un único electrón d va a dar

lugar a cinco niveles degenerados descritos por los armónicos esféricos

$$Y_2^m \quad (-2 \leq m \leq 2).$$

Esto es lo que se puede observar por espectroscopía óptica cuando se remueve la degeneración aplicando un campo magnético externo.

En un campo cristalino que tenga por ejemplo simetría octahédrica o tetragonal, los autovalores del hamiltoniano ya no son estados con un valor de m definido, es decir éste no es un buen número cuántico. Sin embargo los autoestados pueden ser descritos en función de mezclas de aquellos estados, necesitando tener propiedades de simetría muy sencillas, a saber, cumplir con las operaciones del grupo de simetría que se pretende describir. Un método adecuado para obtenerlas consiste en utilizar las propiedades de inversión según cada eje. Un conjunto adecuado de cinco autofunciones es⁽¹⁵⁾:

$$\begin{array}{ll} 1(2)^{-1/2} & (Y_2^1 + Y_2^{-1}) \\ - (2)^{-1/2} & (Y_2^1 - Y_2^{-1}) \\ -1(2)^{-1/2} & (Y_2^2 - Y_2^{-2}) \\ (2)^{-1/2} & (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \\ Y_2^0 & \end{array} \quad \text{III-40}$$

Cada una de estas funciones es una mezcla de funciones de valores opuestos de m . Más correctamente cada una es un autoestado del operador de inversión temporal (La inversión temporal transforma cada estado en sí mismo). La inversión temporal debe invertir el signo de una componente de momento magnético puesto que invierte el sentido de rotación. Por lo tanto estos estados continúan sin tener ningún sentido privilegiado y las componentes de momento angular y momento magnético deben anularse. Puesto que el acoplamiento "spin"-órbita es débil, éste se destruye y el momento magnético de "spin" no queda afectado.

La situación es bastante diferente en las tierras raras, donde habitualmente el campo cristalino es demasiado débil

para romper el acoplamiento "spin"-órbita, de modo que J es un buen número cuántico. El efecto del campo cristalino es tal que en general los iones con un número impar de electrones tienen los niveles al menos doblemente degenerados (degeneración de Kramer). En los iones con un número par de electrones los niveles son no degenerados. Una manera sencilla de visualizar lo antedicho es considerar por ejemplo para el primer caso un sólo electrón s, que puede estar con su "spin" para arriba o para abajo, siendo ambos estados soluciones del hamiltoniano. Este último es invariante frente a una inversión temporal. Luego como los dos estados posibles deben ser soluciones del hamiltoniano para el mismo autovalor de la energía, se infiere que dicho estado debe ser degenerado. Esto no se aplica al caso de iones con número par de electrones, dado que los "spins" pueden ser apareados de tal forma que cada estado representa la inversión temporal de sí mismo. En ausencia de un campo magnético externo los niveles no degenerados no tienen momento dipolar magnético, es decir $\langle |\mu| \rangle = 0$ puesto que si se aplica el operador inversión temporal a $\langle |\mu| \rangle$ da como resultado $-\langle \mu \rangle$ y simultáneamente debe satisfacerse que

$$-\langle \bar{\mu} \rangle = \langle \mu \rangle. \quad (16)$$

En la literatura es posible encontrar las contribuciones separadas a la interacción magnética hiperfina agrupadas de varias maneras diferentes. En general por supuesto uno nunca tiene un conocimiento suficientemente preciso de las funciones de onda electrónicas que permita hacer cálculos absolutos de los campos efectivos en el núcleo. Sin embargo una gran cantidad de trabajos experimentales ha sido hecha con el objeto de separar las diferentes contribuciones. A diferencia de los casos de la separación cuadrupolar y del corrimiento isomérico, donde la energía de interacción es un producto de dos cantidades desconocidas, en el caso de la estructura hiperfina magnética, existen otras formas de determinar los momentos nucleares (del estado fundamental) con precisión. Esto permite realizar mediciones absolutas de campos magnéticos en el sitio nuclear y de los momentos magnéticos nucleares en el estado excitado. Incluso en el caso cuando el momento del estado fundamental es nulo (como en el caso de los núcleos con estado de "spin" nulo), es posible, a menudo, medir el campo efectivo en un isótopo de número másico impar del mismo elemento y por lo tanto deducir el momento del estado excitado.

5.-Niveles nucleares y forma de los espectros

En un experimento de espectroscopía Mössbauer lo que se hace es medir las transiciones entre los $(2I_{ex} + 1)$ subesta-

dos del núcleo excitado y los $(2I_{fn} + 1)$ subestados del nivel fundamental. El espectro consistiría entonces de $(2I_{ex} + 1)(2I_{fn} + 1)$ líneas, de las cuales usualmente habrá algunas prohibidas por reglas de selección. Para transiciones dipolares eléctricas o magnéticas sólo se permiten cambios en el número cuántico magnético de $\Delta m = 0, \pm 1$. Para transiciones cuadrupolares están permitidas las transiciones con

$$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2.$$

Si ambos, fuente y absorbente, tienen sus niveles desdoblados, el espectro será consecuentemente más complejo, de modo que habitualmente se hace lo indecible por obtener ya sea la fuente o el absorbente con una sólo línea de ancho no mucho mayor que el natural.

Si se ignora la relación de los momentos del estado excitado al fundamental, no se puede predecir la forma del espectro y si los "spins" de los niveles son grandes, aquél puede ser muy complicado. Sin embargo, como se puede ver claramente de la figura III-1, que representa las transiciones dipolares entre niveles $5/2$ y $7/2$, divididos por una interacción cuadrupolar pura, ciertos pares de líneas tendrán un espaciado igual, que corresponde a la separación de subniveles de uno de los estados. Existen varios métodos para simplificar el análisis de tales espectros^(17,18,19)

También resulta claro de la figura que para "spins" mayores que $3/2$, a diferencia de los casos del ^{57}Fe y ^{119}Sn (transiciones $3/2 \rightarrow 1/2$), es posible determinar la magnitud y el signo de la interacción cuadrupolar en ambos estados. Esto es así puesto que el espectro resultante no es simétrico y las posiciones relativas de las líneas van a cambiar si el ordenamiento de los niveles es invertido en un dado estado.

6.-Interacciones magnéticas y cuadrupolares simultáneas

El hamiltoniano para una interacción magnética y cuadrupolar simultáneas, es la suma de los hamiltonianos de las interacciones separadas:

$$\mathcal{H} = -g\beta_N \bar{I}'_z \bar{H} + e^2 q Q (3I_z^2 - \bar{I}(\bar{I}+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)) / (4I(2I-1))$$

III-41

(donde I'_z e I_z están referidos a dos sistemas de ejes diferentes). En general los autovalores no serán la suma de los autovalores de cada hamiltoniano, salvo que, ambas partes del hamiltoniano sean simultáneamente diagonales en el

mismo sistema de coordenadas. Esto significa que los autovalores surgen en forma inmediata sólo para el caso de un GCE de simetría axial cuyo eje coincida con la dirección del campo magnético, en cuyo caso

$$E_m = -g\beta_N H m_I + E_Q$$

donde E_Q está dada por la ecuación III-29 y $\eta = 0$. Debe notarse que en este caso en la presencia de interacción magnética es posible encontrar el signo de la interacción cuadrupolar incluso para el caso de $I = 3/2$.

En muchos casos, sin embargo, la interacción cuadrupolar es mucho menor que la magnética, en cuyo caso se puede usar la ecuación siguiente para los autovalores aproximados:

$$E_m = -g\beta_N H m_I + e^2 q Q (3m_I^2 - I(I+1))(3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\varphi) \cdot (8I(2I - 1))^{-1} \quad \text{III-42}$$

donde θ y φ son los ángulos polares que definen la dirección de H respecto de los ejes cristalinos⁽¹⁰⁾.

Se puede apreciar que en esta aproximación no es posible deducir $e^2 q Q$ a partir del desdoblamiento salvo que los ángulos θ y φ entre los ejes del campo sean conocidos.

En particular la contribución cuadrupolar se anula para ciertas combinaciones de η , θ y φ , tales como $\eta = 0$, $\theta = \arccos(3^{-1/2})$.

En el caso especial en que el campo magnético está a lo largo de uno de los ejes principales del tensor de GCE, el hamiltoniano para $I = 3/2$ puede ser diagonalizado explícitamente dando los siguientes autovalores:

$$g\mu_N H/2 \pm e^2 q Q ((1 + 4g\mu_N H/e^2 q Q)^2 + \eta^2/3)^{1/2} \mu_4$$

$$-g\mu_N H/2 \pm e^2 q Q ((1 - 4g\mu_N H/e^2 q Q)^2 + \eta^2/3)^{1/2} \mu_4$$

III-43

En algunos casos en los que las aproximaciones consideradas previamente (es decir interacción cuadrupolar menor que la interacción magnética y campo magnético paralelo al eje principal del GCE) no son apropiadas, puede resultar útil aplicar la teoría de perturbaciones de segundo orden. En el caso general se requerirá una diagonalización numérica. Este problema será discutido a continuación.

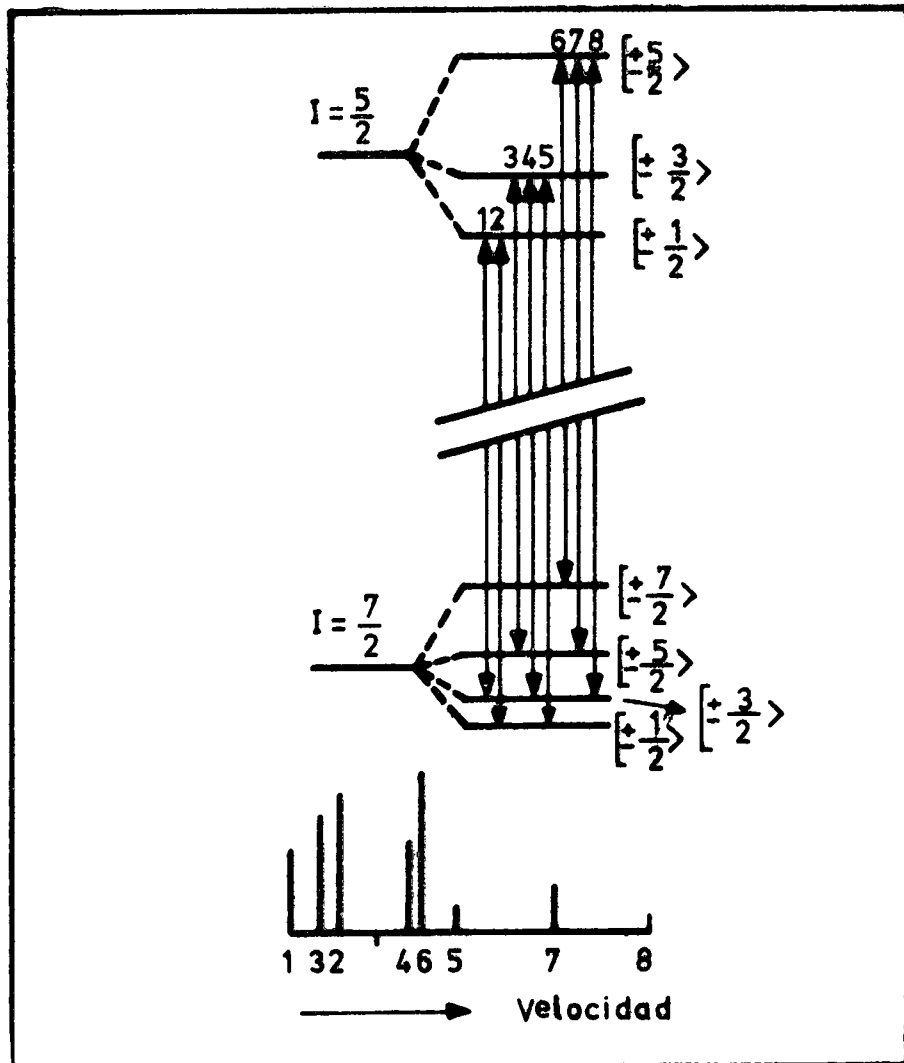


Figura III-1

Transiciones dipolares entre niveles $5/2$ y $7/2$ divididos por una interacción cuadrupolar pura.

En ocasiones es útil poder calcular un espectro aproximado cuando el desdoblamiento magnético es una pequeña perturbación del desdoblamiento cuadrupolar. Si se reduce progresivamente un campo magnético que actúa a lo largo del eje de un GCE simétrico entonces las dos líneas externas del espectro van a desaparecer formando una de las componentes del doblete cuadrupolar ($m = \pm 3/2 \rightarrow m = \pm 1/2$) mientras que las otras cuatro líneas se combinan para formar la otra componente ($m = \pm 1/2 \rightarrow m = \pm 1/2$ y $m = \pm 1/2 \rightarrow m = \pm 1/2$). El orden de las líneas depende del signo de la interacción cuadrupolar. Por lo tanto es posible determinar el signo de esta interacción aplicando un campo magnético pequeño, lo suficientemente intenso como para resolver las líneas. Un caso más importante es cuando el campo magnético es aplicado a un absorbente policristalino. Mediante un cálculo por teoría de perturbaciones, seguido de una integración sobre todas las direcciones posibles, se ha mostrado que también en este caso las dos líneas pueden ser distinguidas puesto que una de ellas va a estar dividida en dos componentes, mientras que la otra va a estar dividida en cuatro, aunque dos de ellas sin resolver totalmente y mostrando el aspecto de un triplete. Estos resultados sólo son válidos cuando el parámetro η de asimetría es pequeño⁽⁴¹⁾. Esta es la técnica más sencilla para encontrar el signo de la interacción cuadrupolar para el caso de $I = 3/2$ cuando no se dispone de monocristales alineados, habiendo sido usada ampliamente.

7.-Intensidades Relativas de las Líneas de Absorción y Polarización.

En general las intensidades relativas de las líneas de un espectro Mössbauer pueden ser determinadas con mucha menor precisión que sus posiciones puesto que hay varios efectos que pueden alterar las intensidades relativas y que son difíciles de tomar en consideración, como se discutirá más adelante. Las conclusiones que dependen fuertemente de la comparación de intensidades de línea medidas y calculadas deben ser tomadas, en consecuencia, con precaución. Por lo tanto no es necesario en general calcular las intensidades de las líneas con la misma precisión como las posiciones, lo que es afortunado, dado que el método perturbativo no predice fácilmente las intensidades.

Respecto de la radiación en sí, esta puede ser clasificada según haya o no cambio de paridad del estado nuclear. Si no hay cambio durante el decaimiento puede ser dipolar magnéticas (M1) o cuadrupolar eléctrica (E2). Si hay cambio de paridad se trata de una radiación dipolar eléctrica (E1). En general la mayoría de los isótopos usados en efecto Mössbauer decaen por transición dipolar, principalmente

magnética, aunque también existe mezcla de radiación dipolar y cuadrupolar. (Debe puntualizarse que no se han tomado en cuenta las numerosas transiciones de orden igual o superior a tres, pues sus vidas medias son demasiado largas y/o sus energías muy elevadas para resultar de interés en la Espectroscopía Mössbauer).

Cuando m es un buen número cuántico el cálculo de las intensidades de línea es inmediato. La distribución angular de la radiación multipolar pura, al igual que su polarización depende sólo de la diferencia Δm entre los números cuánticos magnéticos.

La intensidad relativa de una línea particular en un espectro hiperfino es el producto de la probabilidad f de la transición Mössbauer por la probabilidad de transición entre el par de subniveles implicados por un factor que representa la distribución angular. Este último término, $\Theta(J, m)$ está tabulado más abajo para transiciones dipolares y cuadrupolares. Por supuesto en numerosos casos se trabaja con una muestra policristalina distribuida al azar, (que no está situada en un campo magnético externo), de modo que el factor angular va a estar promediado sobre todas las orientaciones posibles ($\overline{\sin^2 \theta} = 2/3$). Los factores angulares $\Theta(J, m)$, mencionados más arriba, están tabulados en la tabla III-1, siendo θ el ángulo entre el eje principal del campo magnético (o del tensor de campo eléctrico) y la radiación y $J = 1$ para radiación dipolar y 2 para radiación cuadrupolar.

A veces es posible usar el hecho que las transiciones con $\Delta m = 0$ y $\Delta m = \pm 2$ tienen intensidad nula a $\theta = 0^\circ$ (tanto para $J = 1$ como para $J = 2$) y además que para $J = 2$ la transición con $\Delta m = 0$ es nula a $\theta = 90^\circ$, para simplificar los espectros.

La probabilidad de transición entre dos niveles de spin nuclear I_1 e I_2 y subestados de I_z , m_1 y m_2 , son proporcionales al cuadrado de los coeficientes de Clebsch-Gordan apropiados, es decir, que

$$\text{Intensidad} \propto \langle I_{fn}, m_{fn}, J, m_{ex} - m_{fn} \mid I_{ex}, m_{ex} \rangle^2$$

donde I representa como antes el spin nuclear, m es el número cuántico magnético, fn el estado fundamental, ex el estado excitado y J el campo de radiación que acopla I_{ex} e I_{fn} , tal que

$$(\text{pero } J \neq 0). \quad |I_{ex} - I_{fn}| \leq J \leq |I_{ex} + I_{fn}|$$

La multipolaridad de la radiación es 2^J , como se ha visto más arriba. Una restricción adicional es que

$$|m_{ex} - m_{fn}| \leq J.$$

Además se puede demostrar que cuanto menor es J , tanto mayor es la intensidad de la transición (10).

Los coeficientes C de Clebsch-Gordan son fáciles (pero tediosos) de calcular, debiendo tenerse cuidado con la convención de signos. Están relacionados con los coeficientes de Wigner. Se encuentran tabulados o se presenta una fórmula para la evaluación numérica en las siguientes referencias (22, 23, 24, 25).

En la tabla III-2 se presentan las probabilidades relativas para una transición dipolar $3/2 \rightarrow 1/2$ ($J=1$).

En el caso de una transición dipolar de un nivel $3/2$ a uno $1/2$, las probabilidades de transición entre los subniveles $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ y $\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2$ están en relación 2:1. Dado que los subniveles $m = \pm 3/2$ sólo pueden decaer de una manera (a niveles $m = \pm 1/2$), se tiene que las líneas están en relación

$$\begin{aligned} & -3/2 \rightarrow -1/2 : -1/2 \rightarrow -1/2 : +1/2 \rightarrow -1/2 : -1/2 \rightarrow +1/2 : \\ & : +1/2 \rightarrow +1/2 : +3/2 \rightarrow +1/2 : : 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3, \end{aligned}$$

siempre que se suponga que los subniveles del estado excitado están igualmente poblados. Esto casi siempre es cierto pero a muy bajas temperaturas el desdoblamiento hiperfino del estado excitado puede ser del orden de kT , en cuyo caso se debe tener en cuenta la distribución de Boltzman de poblaciones de los niveles hiperfinos. Esto constituye la base del uso de la espectroscopía Mössbauer como termómetro de muy bajas temperaturas. Incluso a $4.2^\circ K$ el efecto no es despreciable en núcleos tales como ^{161}Dy , cuyo desdoblamiento hiperfino es grande. También es posible usar técnicas de coincidencia para simular una distribución no uniforme de poblaciones, seleccionando una dirección particular de emisión para la radiación precedente. Estas técnicas han tenido algún uso.

Si se define una dirección preferida usando cristales orientados o un campo magnético externo es necesario tener en cuenta estos factores.

Tomando nuevamente como ejemplo el caso del ^{57}Fe se pue-

de ver que puesto que las líneas con $\Delta m = \pm 1$ tienen la misma distribución angular, sólo la intensidad relativa de las líneas con $\Delta m = 0$ va a depender del ángulo. Es fácil ver que las intensidades relativas variarán de 3:0:1:1:0:3 para la observación a lo largo del eje del campo magnético a 3:1:4:1:1:4:3 para la observación a ángulo recto con el campo. La simplificación del espectro que resulta de la remoción de las líneas con $\Delta m = 0$ puede llevar a una gran mejora en la precisión de la determinación de la interacción magnética en los casos en que el espectro está parcialmente resuelto. Esta simplificación es aún mayor en el caso de transiciones cuadrupolares. Este método ha sido aplicado con gran éxito en ^{119}Sn y en varias de las tierras raras.

Se puede mencionar al pasar que el mismo dispositivo experimental puede ser usado para determinar la dirección del campo hiperfino respecto de la dirección de magnetización de la muestra. En este caso se debe poner especial cuidado en asegurar que la muestra está siempre magnéticamente saturada.

En el caso del desdoblamiento cuadrupolar puro del ^{57}Fe (con $\eta = 0$) se ha señalado que una de las líneas proviene de las transiciones con $\Delta m = \pm 1$ de modo que tiene una distribución angular que varía como $3(1 + \cos^2\theta)/2$ mientras que la otra es una mezcla de 2 partes con $\Delta m = 0$ y el resto con $\Delta m = \pm 1$, de modo que su distribución angular es $1 + 3(\sin^2\theta)/2$. Se puede llegar a este resultado a partir de los datos de la tabla III-2 para espectros con interacción magnética y suponiendo que se está en el límite de un campo magnético infinitamente pequeño. En este caso se debe tomar la dependencia angular de las líneas con un factor de peso equivalente al factor de Clebsch-Gordan al cuadrado. Los datos correspondientes están reunidos en la tabla III-3.

En general los picos tendrán pues, diferentes intensidades. Esto, junto con un conocimiento del ángulo θ permitirá decidir la identidad de cada pico, y por ende determinar cuál es el signo de la interacción cuadrupolar. La relación de intensidades puede variar entre 3:1 para el caso de dirección axial y 3:5 en la dirección transversal. En ningún caso un pico desaparece completamente.

Para observar el efecto precedente no es indispensable que la muestra esté en la forma de un cristal único. Los microcristalitos en una muestra policristalina pueden no estar orientados al azar. Por el contrario es muy frecuente encontrar una orientación preferencial simplemente por el hecho de dispersar una muestra pulverulenta en una capa delgada. Dado que existen varios otros factores que pueden afectar la relación de intensidades en un doblete cuadrupolar (tales como fracción anisotrópica de eventos libres de retroceso, saturación, relajación), los resultados deben

TABLA III-1

Factor angular de probabilidad Θ (J,m)

| Δm | J = 1 | J = 2 |
|------------|---------------------------|-----------------------------------------------------|
| 0 | $3(\text{sen}^2\theta)/2$ | $3(\text{sen}^2\theta)/8$ |
| ± 1 | $3(1 + \cos^2\theta)/4$ | $(\cos^2\theta + \cos^2 2\theta)/4$ |
| ± 2 | — | $(\text{sen}^2\theta + (\text{sen}^2 2\theta)/4)/4$ |

TABLA III-2
 Probabilidades relativas para una transición dipolar 3/2, 1/2
 Espectros magnéticos (M1)

| m_{ex} | m_{fn} | Δm | c^2 (1) | c^2 (2) | c'^2 (2) | $c'^2 \Theta$ (3) | $\Theta = 90^\circ$ (4) | $\Theta = 0^\circ$ (4) |
|----------|----------|------------|----------------|--------------|---------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| +3/2 | +1/2 | 1 | $(3/4)^{1/2}$ | 3/4 | 3 | $9(1 + \cos^2 \Theta)/4$ | 3 | 6 |
| +1/2 | +1/2 | 0 | $(1/2)^{1/2}$ | 1/2 | 2 | $3 \sin^2 \Theta$ | 4 | 0 |
| -1/2 | +1/2 | -1 | $(1/4)^{1/2}$ | 1/4 | 1 | $3(1 + \cos^2 \Theta)/4$ | 1 | 2 |
| -3/2 | +1/2 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| +3/2 | -1/2 | +2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| +1/2 | -1/2 | 1 | $-(1/4)^{1/2}$ | 1/4 | 1 | $3(1 + \cos^2 \Theta)/4$ | 1 | 2 |
| -1/2 | -1/2 | 0 | $-(1/2)^{1/2}$ | 1/2 | 2 | $3 \sin^2 \Theta$ | 4 | 0 |
| -3/2 | -1/2 | -1 | $-(3/4)^{1/2}$ | 3/4 | 3 | $9(1 + \cos^2 \Theta)/4$ | 3 | 6 |

(1) Coeficiente de Clebsch-Gordan

(2) Probabilidad independiente del ángulo. c'^2 está normalizada respecto de la transición $1/2 \rightarrow \pm 1/2$

(3) Producto de las partes independiente y dependiente del ángulo.

(4) Intensidades relativas observadas a 90° y 0° del eje principal. Normalización arbitraria.

TABLA III-3

Probabilidades relativas para una transición dipolar $3/2, 1/2$

Espectros cuadrupolares (M1)

| $(I_z)_{ex}$ | $(I_z)_{fn}$ | D^2 (1) | $D^2 \Theta$ | $\Theta = 90^\circ$ (2) | $\Theta = 0^\circ$ (2) |
|--------------|--------------|--------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| $\pm 3/2$ | $\pm 1/2$ | 1 | $3(1 + \cos^2 \Theta)/2$ | 3 | 3 |
| $\pm 1/2$ | $\pm 1/2$ | 1 | $(2 + 3 \sin^2 \Theta)/2$ | 5 | 1 |

(1) D y Θ son la probabilidad independiente y dependiente del ángulo normalizadas arbitrariamente.

(2) Intensidades relativas observadas a 90° y 0° respecto del eje principal. Normalización arbitraria.

ser interpretados con precaución. De ser posible se debe verificar el efecto del cambio de orientación. Se debe tener en cuenta también que este efecto corre el centroide del doblete, y salvo que se tenga en cuenta correctamente, puede tener como consecuencia una asignación errónea del corrimiento isomérico.

En las expresiones dadas más arriba para las intensidades relativas de las líneas de un espectro Mössbauer se presupone que no se observa polarización en el haz incidente y por lo tanto se ha efectuado una integración sobre todas las direcciones de polarización. Cada componente de un espectro de emisión tendrá una polarización característica y la transición correspondiente en un absorbente será preferencial para radiación de igual polarización.

Aquí sólo se describirán en forma muy somera las principales características de la radiación dipolar entre estados Zeeman puros. Para transiciones dipolares eléctricas (E1) las transiciones con $\Delta m = 0$ son plano polarizadas, con el vector eléctrico en el plano que contiene al eje z. Sólo en el caso en que la dirección de emisión esté en el plano xy este vector es paralelo al eje z. Para transiciones con $\Delta m = \pm 1$ la polarización varía con el ángulo θ . Si la dirección de observación es perpendicular al eje z la radiación es plano polarizada con el vector eléctrico perpendicular al eje z, mientras que a lo largo del eje z está circularmente polarizada con sentidos opuestos de rotación para $\Delta m = -1$ y $\Delta m = +1$.

Para la radiación dipolar magnética la descripción precedente se aplica al vector campo magnético.

Al utilizar esta descripción para elaborar el aspecto de un espectro producido por cualquier combinación particular de orientaciones de fuente y absorbente, no se debe olvidar que la radiación linealmente polarizada puede ser considerada como una combinación de radiaciones polarizadas circularmente a derecha y a izquierda y viceversa.

La medición de la polarización puede conducir a una simplificación considerable de un espectro hiperfino y puede dar a menudo información adicional. Sin embargo debido a las complicaciones experimentales adicionales y a la inevitable pérdida de tasa de conteo, junto con el hecho que la distribución de polarización descrita arriba sólo vale para transiciones entre niveles Zeeman puros, la técnica no ha sido extensamente usada.

Una discusión más detallada, junto a las referencias de trabajos originales, se halla en el texto de Greenwood y Gibb(5).

En el caso más general de interacciones magnéticas y cuadrupolares mezcladas o en presencia de un parámetro de asimetría grande, el espectro Mössbauer sólo puede ser predicho realizando la diagonalización del hamiltoniano de los niveles nucleares implicados, lo que en general tiene que ser efectuado en forma numérica con una computadora. Los autovalores del hamiltoniano diagonal corresponderán a los niveles de energía pero si se desea calcular las intensidades también se necesitará obtener los autovectores.

8.- Fenómenos de Relajación

Se ha supuesto hasta el momento que los campos eléctricos y magnéticos pueden ser representados por valores "efectivos" constantes. De hecho se ha reemplazado los operadores correspondientes por sus valores más probables. En realidad la parte de los campos hiperfinos que es debida a las contribuciones electrónicas va a estar fluctuando. Por ejemplo la dirección del campo magnético, que está relacionada con el "spin" electrónico resultante del átomo, puede variar bruscamente ("flip") después de un cierto período de tiempo por la acción de ciertos mecanismos que se mencionarán más adelante. Esto es lo que se llama fenómeno de relajación.

Como se ha visto anteriormente la principal contribución al campo magnético efectivo, al menos en el caso de un núcleo de ^{57}Fe en sus compuestos, surge como resultado de una interacción de intercambio entre los electrones 3d y los electrones s de las capas cerradas, lo que origina diferencias en las densidades de los electrones s de diferente orientación de "spin",

$$|\psi_{s\uparrow}(0)|^2 \quad \text{y} \quad |\psi_{s\downarrow}(0)|^2$$

en el núcleo. A través del mecanismo de la interacción de contacto de Fermi se crea un campo efectivo H_e paralelo a S , el vector de "spin" resultante para los electrones 3d, siendo $|H_e|$ del orden de 500 kOe.

→ La interacción entre el núcleo y el ión es de la forma $A\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}$ y para los propósitos de la discusión todas las demás interacciones entre el núcleo y sus vecindades pueden ser despreciadas, así como también la influencia del spin nuclear I sobre la dirección de S .

Se debe subrayar que el campo visto por un núcleo dado está determinado por el "spin" iónico correspondiente y no por ejemplo por la magnetización que es una propiedad de volumen. Es decir el origen de \vec{H}_e en el núcleo de un material paramagnético es igual al de un material con ordenamiento magnético. Las propiedades específicas del sistema de "spins" iónicos entran tan sólo indirectamente en el desdoblamiento hiperfino de los espectros Mössbauer, en la medida que determinan la dependencia temporal o el valor medio del "spin" \vec{S} del ión. De lo dicho se desprende que cualquier fluctuación en las componentes del "spin" del ión se transmiten directamente al núcleo vía las fluctuaciones de las componentes correspondientes de \vec{H}_e . Si el valor de \vec{S} se mantiene constante durante un período de tiempo τ_S que es grande en comparación con el de la precesión de Larmor nuclear,

$$\omega_L^{-1}, \text{ es decir } \tau_S > \omega_L^{-1} \text{ (o bien } \omega_L \tau_S > 1)$$

y si además el período de precesión del spin nuclear es grande en comparación con la duración del decaimiento nuclear

($\omega_L t_{1/2} < 1$), entonces se puede esperar encontrar un desdoblamiento hiperfino. Si $\tau_S < \omega_L^{-1}$ ($\omega_L \tau_S < 1$) el núcleo

vé un valor promedio del campo magnético que en el caso particular de un estado electrónico degenerado es nulo. Es decir que en el caso de tiempos de relajación largos hay que considerar al núcleo y al sistema de "spins" con que interactúa como una unidad. En ese caso el núcleo vé un campo verdaderamente constante y el espectro Mössbauer consta de una superposición de espectros debidos a cada nivel electrónico poblado. A menudo sólo estará poblado un doblete de Kramer y un absorbente paramagnético da lugar a un espectro desdoblado, igual al que daría una muestra ferromagnética.

Sea un compuesto paramagnético de hierro sujeto a un campo magnético aplicado \vec{H}_a , a una temperatura T. Se supone que la frecuencia de precesión de los "spins" iónicos alrededor de \vec{H}_a es grande en comparación con ω_L , de modo que el núcleo sólo ve la componente z de \vec{S} . Esto será cierto si

$$|H_a| \gg 10^2 - 10^3 \text{ Oe.}$$

La influencia de \vec{I} sobre \vec{S} se desprecia, como se generalizó anteriormente, pues corresponde a un campo efectivo de aproximadamente 10 Oe.. El campo magnético efectivo \vec{H}_e en el núcleo es, a cada instante, proporcional a $m_S(t)$, donde m_S

es, como siempre, el número cuántico de momento magnético del "spin" electrónico.

Si se tiene un sólido paramagnético que contiene iones con $S=1/2$, existen dos orientaciones posibles de S_z , $+1/2$ y $-1/2$, que forman un doblete degenerado de Kramers. Ambas configuraciones generan un campo magnético \vec{H} en el núcleo, pero de signo opuesto, no existiendo sentido preferido de S_z en contraposición

$$(m_I)_{fn} = -1/2 \quad \text{a} \quad (m_I)_{ex} = -3/2.$$

Si \vec{H}_e es positivo corresponde a una línea de frecuencia ω_1 en la figura III-2. Si \vec{H}_e cambia de signo la nueva transición nuclear produce una absorción de frecuencia ω_6 pues cambiar de signo a \vec{H}_e es equivalente a cambiar de signo a todos los números cuánticos magnéticos de la Figura III-2. Este problema es muy similar al del angostamiento por movimiento en Resonancia Magnética Nuclear y se remite a la bibliografía correspondiente⁽²⁰⁾, con la salvedad que en el caso presente las probabilidades estadísticas para ω_1 y ω_6 difieren por la presencia del campo magnético H_a y la existencia de dos niveles Zeeman $2\mu_B m_S H_a$ para el "spin" iónico.

En el caso del Fe^{3+} los dobletes de Kramers para $S_z = \pm 5/2$, $\pm 3/2$ y $\pm 1/2$, generados por influencia del campo cristalino sobre el término fundamental del ión libre, están todos muy cercanos entre sí y poblados por encima de $1^{\circ}K$, de modo que en principio pueden generarse tres espectros hiperfinos. Sin embargo los tiempos de relajación "spin"-red, que se describen más abajo, no son iguales para los tres dobletes, siendo el del estado $\pm 5/2$ el más prolongado, mientras que los estados $\pm 1/2$ y $\pm 3/2$ habitualmente están relajados.

Los dos principales procesos físicos que ocasionan las fluctuaciones de "spins" de iones paramagnéticos, son las interacciones "spin"- "spin" (electrónicos) entre iones vecinos y las interacciones "spin"-red.

Los procesos "spin"- "spin" implican transferencia de energía entre los "spins" que interactúan a través de mecanismos dipolares y de relajación de intercambio de "spin". El tiempo de relajación "spin"- "spin" T_1 es usualmente extremadamente pequeño para un sólido magnéticamente concentrado pero aumenta rápidamente a medida que la distancia entre los iones paramagnéticos aumenta, es decir con la "dilución" magnética ($J S_1 \cdot S_2$ pequeño).

La relajación "spin"-red implica la transferencia de energía Zeeman del sistema de "spins" a los fonones de la red a través del acoplamiento "spin"-órbita. El tiempo de relajación T_2 "spin"-red aumenta al disminuir la temperatura mientras que el mecanismo "spin"- "spin" es independiente

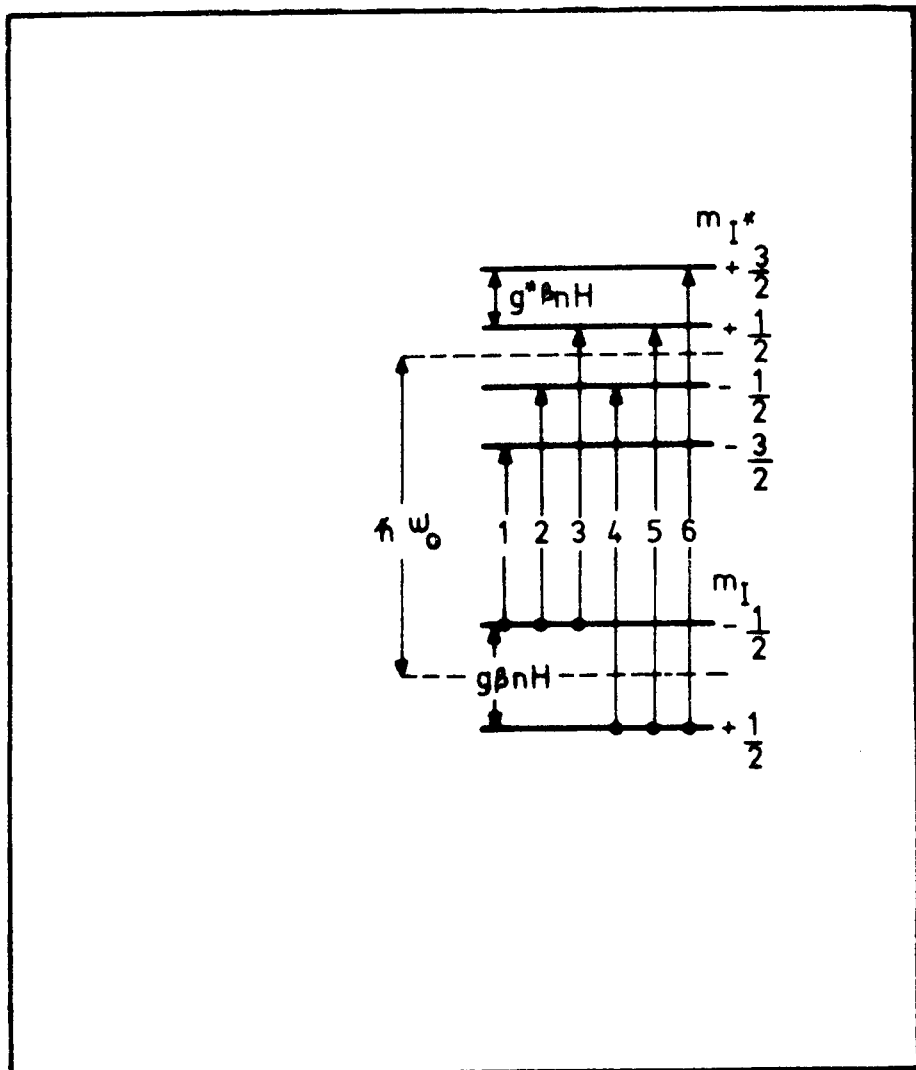


Figura III-2

Transiciones dipolares entre niveles $3/2$ y $1/2$ divididos por una interacción magnética.

de la temperatura. En el caso de una impureza paramagnética en un metal es evidente que las interacciones de "spin" con los electrones de conducción del metal son importantes.

Un tercer tipo de relajación de "spin", conocido como de relajación cruzada, implica variaciones de "spin" mutuas, de modo que se conserva la energía.

El colapso de un espectro de seis líneas con la disminución del tiempo de relajación se muestra en los espectros calculados por Blume⁽²⁷⁾ que se muestran en la figura III-3 y corresponden a un núcleo de ^{57}Fe en un campo magnético fluctuante y un gradiente de campo eléctrico fijo para diferentes valores del tiempo de relajación electrónico. En el cálculo se supuso para simplificar que el ión tiene $S = 1/2$ y $g_{\perp} = 0$. Como ya se ha visto si la velocidad de fluctuación es lenta comparada con la frecuencia de precesión del núcleo en el campo \bar{H} ($\omega_S \ll \omega_L$), se observa el espectro hiperfino completo. Si la fluctuación es extremadamente rápida ($\omega_S \gg \omega_L$), el núcleo sólo ve el campo promedio en el tiempo, que es nulo y se ve un desdoblamiento cuadrupolar simétrico. A frecuencias intermedias los espectros reflejan el hecho que las transiciones $|\pm 3/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$ que forman la componente de baja velocidad del doblete cuadrupolar, relajan a frecuencias mayores que las $|\pm 1/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$ y $|\pm 1/2\rangle \rightarrow |\mp 1/2\rangle$ que forman la componente de alta velocidad, debido a que difieren las frecuencias de precesión Zeeman. Así para un valor del tiempo de relajación electrónico de 3×10^{-9} s. la componente de alta velocidad ya se ha convertido en una línea angosta, mientras que la componente de baja velocidad aún es ancha y sólo comienza a resolverse a medida que el tiempo de relajación se acerca a 10^{-10} s..

Un caso especial -que es recíproco del anterior- y que puede conducir a errores en la interpretación de los espectros Mössbauer, surge cuando hay un doblete cuadrupolar, en el cual el tiempo de relajación es casi tan pequeño -pero no exactamente- como para que el promedio del campo magnético hiperfino sea nulo. En este caso la componente $|\pm 3/2\rangle$ se ensancha antes que la otra línea. Dado que las áreas de las líneas deben permanecer iguales, la intensidad de los picos varía y el doblete tiene aspecto asimétrico.

Para los fenómenos cooperativos, talas como ferro, ferri o antiferromagnetismo, las interacciones entre "spins" son tan fuertes que crean una dirección preferida de S_z , de modo que conviene usar un tratamiento de ondas de "spin"^(28, 29). La frecuencia angular de ondas de "spin", ω_{sp} es mucho mayor que ω_L , es decir que las fluctuaciones de "spin" son tan rápidas que el núcleo ve un promedio temporal de S_z o sea que el campo es constante durante un período de la precesión de Larmor del núcleo. Valores típicos para una onda

térmica de "spin" de frecuencia $\omega_{sp} = kT/\hbar$ son del orden de 10^{11} rad/s. para $T=1^\circ K$, mientras que la frecuencia de Larmor típica es del orden de 10^8 rad/s. Incluso para el caso en que $S > 1/2$ sólo se vé un espectro hiperfino sin ensanchamiento, siempre que todos los sitios sean químicamente equivalentes. El campo efectivo se obtiene tomando un promedio de Boltzmann sobre los estados electrónicos poblados. Es por esta razón que el desdoblamiento hiperfino de un ferro o antiferromagneto casi siempre sigue la magnetización de la subred al variar la temperatura. Más cerca de la temperatura de la transición magnética es necesario reemplazar el modelo de ondas colectivas de "spin" por un modelo de campo molecular de Weiss que considera el comportamiento de un "spin" en el campo promedio producido por sus vecinos.

Las contribuciones iónicas al GCE se comportan en general en forma similar a los fenómenos de relajación de las interacciones magnéticas, excepto que, debido a que la interacción cuadrupolar varía con I_z^2 , la separación cuadrupolar debida a un dado multiplete se promedia a un valor finito no nulo.

De las discusiones previas resulta que hay una gran similitud entre los espectros hiperfinos de sustancias magnéticamente ordenadas y sustancias magnéticas desordenadas. Los campos hiperfinos se originan de manera similar y las propiedades angulares son idénticas. La principal diferencia radica en el efecto de las ondas de "spin" en el caso ordenado.

Para tiempos de relajación intermedios los espectros pueden ser muy complicados y contener muchas más líneas que el espectro en un campo constante. Usualmente mostrarán dependencia con la temperatura, determinada por la dependencia térmica del tiempo de relajación.

Las referencias (30), (31), y (32) presentan un excelente resumen de la literatura.

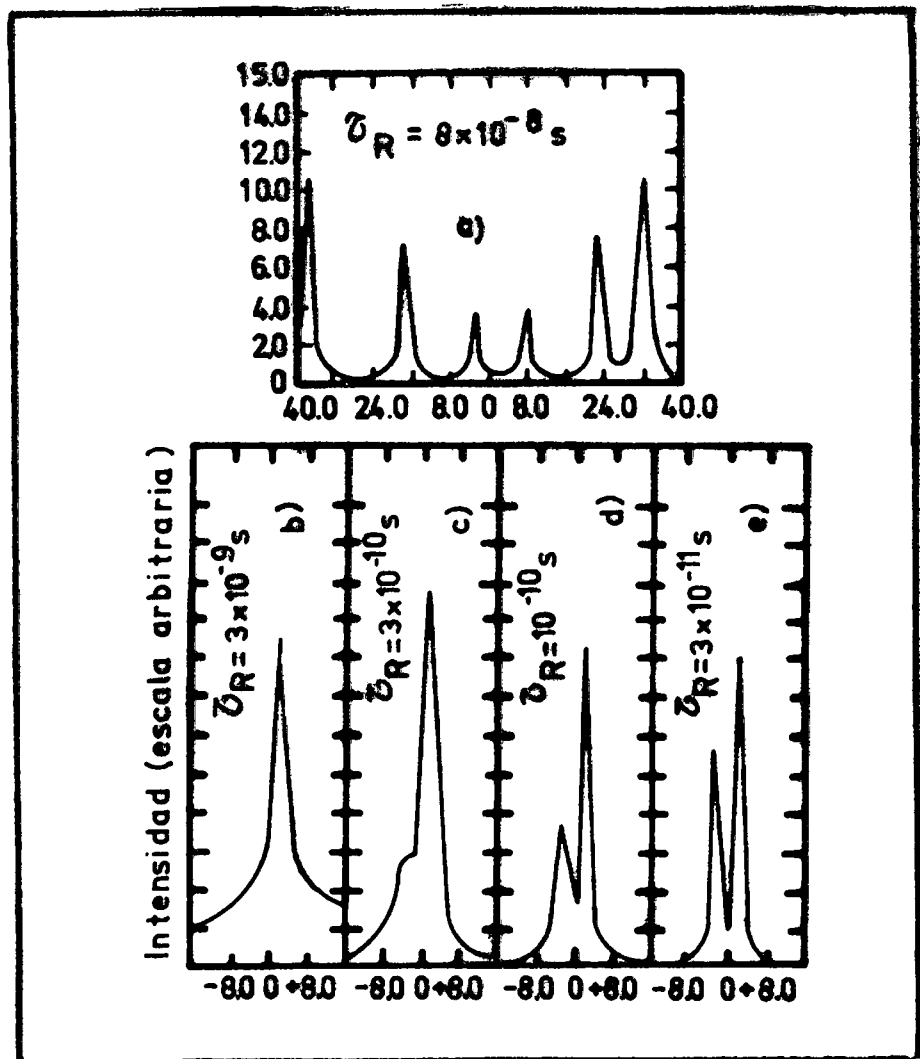


Figura III-3

Formas de línea para un núcleo de ^{57}Fe en un campo magnético fluctuante y con un gradiente de campo eléctrico fijo, para diferentes valores del tiempo de relajación electrónico τ_R .

BIBLIOGRAFIA

- 1) Kraushaar, J. J., Wilson, E. D., Brainbridge, K. T., Phys.Rev., 90,610,(1953)
- 2) Bocquet, J. P., Chu, Y.Y., Kistner, O.C., Perlman, M.L., Emery, C.T., Phys.Rev.Letters, 17,809,(1966)
- 3) Schalow, A.L, Townes, C.M., Science, 115, 284,(1952)
- 4) Shirley, D.A., Rev. Mod. Phys., 36,339,(1964)
- 5) Greenwood, N.N., Gibb, T.C., "Mössbauer Spectroscopy", Chapman & Hall, London.(1971)
- 6) De Benedetti, S., et al., Ann.Rev.Nucl.Sci., 16,42,(1966)
- 7) Bartlett, J.H., Nature, 128,408,(1931)
- 8) Racah, G., Nature, 129,723,(1932)
- 9) Edmonds, A.R., "Angular momentum in quantum mechanics" Princeton Univ.Press, Princeton(1957)
- 10) De Benedetti, S., "Nuclear Interactions", Wiley & Sons, New York.(1964)
- 11) Sternheimer, R., Phys.Rev., 80,102,(1950)
- 12) Sternheimer, R., Phys.Rev., 84,244,(1951)
- 13) Sternheimer, R., and Foley, M. M., Phys.Rev., 102,731,(1956)
- 14) Bleaney, B., "Hyperfine Structure and Electron Paramagnetic Resonance" en "Hyperfine Interactions", Freeman, A.H and Frankel, R. B., eds., Academic Press, N.Y. (1967)
- 15) Ballhausen C., "Introduction to Ligand Field Theory", Mc. Graw Hill Book Co. Inc., N. Y.(1962)
- 16) Mössbauer, R. L. y Clauser, H. J., "Recoilless absorption of rays" en "Hyperfine Interactions", Freeman, A. H. y Frankel, R. B., eds., Academic Press, N. Y.,(1967)
- 17) Hafemeister, Phys.Rev., 135B,1089,(1964).
- 18) Goldanskii, V. I. y Makarof, E. F. en "Chemical Applications of Mössbauer spectroscopy", Goldanskii, V. I. y Herber, R. H. eds. Academic Press, N. Y.(1968)

- 19) Dabrowski, L., Piekoszewski, J. y Suwalski, J. "Evaluation of the hyperfine parameters of ^{57}Fe from Mössbauer Spectra", Report "P", No 1259/II/PS, Institute of Nuclear Research, Varsovia (1971)
- 20) Abragam, A., "The principles of Nuclear Magnetism" Clarendon Press, Oxford, (1961)
- 21) Collins, R. L., J. Chem. Phys., 42, 1072, (1965)
- 22) Racah, G., Phys. Rev., 62, 438, (1942)
- 23) Condon, E.V. y Shortley, G. H., "The theory of Atomic Spectra", University Press, Cambridge, (1935)
- 24) Rose, M. E., "Elementary theory of angular momenta", Wiley & Sons Inc. N. Y., (1957)
- 25) Rose, M. E., "Multipole Fields", Chapman & Hall Inc., Londres (1955)
- 26) Abragam, A. y Bleaney, B., "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press, Oxford, (1970)
- 27) Blume, M., Phys. Rev. Letters, 14, 96, (1965)
- 28) Van der Woude, F. y Dekker, A. J., Phys. Stat. Sol., 9, 775, (1965)
- 29) Van der Woude, F. y Dekker, A. J., Solid State Comm., 3, 319, (1965)
- 30) Wickman, H. H. y Wertheim, G. K., en "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", V. I. Goldanskii y R. H. Herber, eds. Academic Press, New York, (1968)
- 31) Wickman, H. H., "Mössbauer effect Methodology", Vol. 2, I. J. Gruverman, ed., Plenum Press, New York, (1966)
- 32) Dekker, A. J., en "Hyperfine Interactions", A. J. Freeman y R. B. Frankel eds., Academic Press, New York, (1967)

CAPITULO IV

TRATAMIENTO MATEMATICO DEL HAMILTONIANO

1.-Algunas disgrecciones sobre cómputo.

Para comenzar quizá convendría dar una prevención en el sentido que, debido a la precisión finita de los cálculos numéricos, no es posible confiar en ninguna técnica de operaciones matriciales si no ha sido previamente sujeta a un cuidadoso análisis de errores. Virtualmente todos los métodos clásicos para diagonalizar matrices (exceptuando el de Jacobi) son inútiles excepto para las matrices más pequeñas. Por esta razón sólo se debe usar subrutinas de computación bien estudiadas. La mayor parte de las librerías de subrutinas contienen rutinas basadas en el método QR o en el de Householder, que son satisfactorias. Algunos de los métodos más modernos de diagonalización tienen problemas al trabajar con autovalores degenerados. Aquéllos pueden ser evitados en el caso de espectros con interacción cuadrupolar pura mediante la remoción de la degeneración, obtenida agregando una interacción magnética demasiado pequeña como para aparecer en el resultado final (por ejemplo 10^{-6} del término cuadrupolar).

El hamiltoniano a diagonalizar será a menudo complejo, siendo posible que no se disponga fácilmente de una subrutina de diagonalización de matrices complejas. En tal caso se puede recurrir a un método que utiliza matrices reales y que se describe a continuación.

La ecuación:

$$Z = E Z \quad \text{IV-1}$$

donde E es una matriz de $n \times n$ y Z un vector columna, ambos complejos, puede ser escrita como:

$$(A + iB) (X + iY) = E (X + iY) \quad \text{IV-2}$$

de donde se obtiene:

$$\begin{aligned}
 AX - BY &= EX \\
 AY + BX &= EY
 \end{aligned}
 \quad \text{IV-3}$$

Si se define la matriz real de dimensión $2n \times 2n$ y el vector columna de dimensión $2n$ y se efectúa la multiplicación, se obtiene

$$\begin{array}{|c|c|} \hline A & -B \\ \hline B & A \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline Y \\ \hline \end{array}
 =
 \begin{array}{|c|} \hline AX-BY \\ \hline BX+AY \\ \hline \end{array}
 \quad \text{IV-4}$$

De las ecuaciones IV-3 y IV-4 se desprende que:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline A & -B \\ \hline B & A \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline Y \\ \hline \end{array}
 = E
 \begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline Y \\ \hline \end{array}
 \quad \text{IV-5}$$

De modo que si se diagonaliza la matriz real ampliada que se ha mostrado, tendrá autovalores iguales que la matriz compleja original (pero en pares degenerados)⁽¹⁾. Sin embargo la dificultad a la que se ha aludido más arriba no se presenta en este caso y lo que se obtiene son autovectores formados por la parte real de los autovectores deseados en su primera mitad y por las partes imaginarias en la segunda mitad. Los autovectores redundantes pueden ser descartados sin problemas.

2.-Interacciones magnéticas y cuadrupolares simultáneas. Polarización.

El procedimiento completo para el caso de coexistencia de ambas interacciones se opera de la siguiente manera: se escriben los hamiltonianos de las interacciones magnética y cuadrupolar en el mismo sistema de coordenadas. Esto se puede hacer o bien expresando la interacción magnética en el sistema de ejes principales del GCE o el GCE en el sistema que posee el eje z coincidente con la dirección del campo magnético y al que se llega a través de rotaciones según sólo dos ángulos de Euler. La elección, se subraya, es un problema de conveniencia.

En el primer caso se tiene:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}'_Q + \mathcal{H}'_M$$

$$\mathcal{H}'_Q = e^2 q Q (3 I_z^2 - I(I+1) + \eta (I_x^2 - I_y^2)) / 4I (2I-1) \quad \text{IV-6}$$

$$\mathcal{H}'_M = -g \mu_N H (I_z \cos \Theta + (I_x \cos \varphi + I_y \sin \varphi) \sin \Theta)$$

En el segundo caso, por ejemplo cuando la interacción cuadrupolar es pequeña frente a la magnética, se toma un sistema en que ésta última es diagonal.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M$$

$$\mathcal{H}_M = -g \mu_N H I_z \quad \text{IV-7}$$

\mathcal{H}_Q se obtiene como sigue:

Si el campo magnético está en una dirección $(-\theta, -\varphi)$ con respecto a los ejes principales del GCE, entonces éste debe ser rotado a través de un ángulo (θ, φ) . La transformación será:

$$V = R V' R^{-1} \quad \text{IV-8}$$

donde:

$$R = \begin{vmatrix} \cos\theta \cos\varphi & \cos\theta \sin\varphi & -\sin\theta \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ \sin\theta \cos\varphi & \sin\theta \sin\varphi & \cos\theta \end{vmatrix}$$

$$V' = \begin{vmatrix} -(1-\eta) eq/2 & 0 & 0 \\ 0 & -(1+\eta) eq/2 & 0 \\ 0 & 0 & eq \end{vmatrix}$$

El resultado que se obtiene es:

$$\chi_Q = eq \left((3I_z^2 - I(I+1)) V_{zz} + ((V_{zx} + V_{zy})(I_z I_- + I_- I_z) + (V_{zx} - V_{zy}) \right.$$

$$\left. (I_z I_+ + I_+ I_z) \right) + ((V_{xx} - V_{yy})/2 + iV_{xy}) I_- + ((V_{xx} - V_{yy})/2 - iV_{xy}) I_+ \Big/ 4I(2I-1)$$

IV-9

Habiendo diagonalizado el hamiltoniano como se describió previamente, se debe calcular ahora las intensidades de las líneas. Los coeficientes de Clebsch-Gordan dan las probabilidades de transición entre los estados Zeeman puros (ver Capítulo III) y los elementos de cada autovector dan las contribuciones de los estados Zeeman a cada uno de los autoestados del hamiltoniano transformado. Es decir que ya no se trabaja con estados "puros" por lo que se debe sumar sobre todas las transiciones posibles. La situación difiere de lo que se encuentra en la discusión de correlaciones angulares en el sentido que en esta última se suma sobre transiciones entre niveles para los que m es un buen número cuántico, pesados de acuerdo a alguna distribución de población, de modo que se suman intensidades, mientras que en el caso presente se está tratando con niveles que se des-

criben como mezclas, de modo que se deben sumar las amplitudes, tomando en cuenta entre otras cosas la posible mezcla entre radiación dipolar y cuadrupolar y un factor de fase entre ellos. Entonces, si el elemento de orden m' en el autovector i -ésimo del estado excitado es $C^{m'}(ex, i)$ y el elemento m'' del j -ésimo autovector del estado fundamental es $C^{m''}(fn, j)$ y los autovectores están normalizados, de modo que

$$\sum_m (C^m(g, k))^2 = 1 \quad \text{IV-10}$$

la intensidad relativa en la dirección (α, β) es, para cada tipo de radiación:

$$\sum_{m, m'} C^{m''}(fn, j) C^{m'}(ex, i) \langle I_{fn, m'', J, \Delta m} | I_{ex, m'} \rangle \left| \frac{x_m}{J} \right|^2 \quad \text{IV-11}$$

donde

$$\langle I_{fn, m'', J, \Delta m} | I_{ex, m'} \rangle$$

es el coeficiente de Clebsch-Gordan que acopla I_{fn} , I_{ex} y J ; $\Delta m = m' - m''$ y X es un vector en el plano perpendicular a la dirección de emisión que da la polarización. Para radiación dipolar ($J=1$) sus componentes en las direcciones de α y β crecientes son:

$$\Delta m = 1 \quad \begin{aligned} x_{\alpha}^1 &= 1 (2)^{-1/2} \cos \alpha e^{i\beta} \\ x_{\beta}^1 &= - (2)^{-1/2} e^{i\beta} \end{aligned}$$

$$\Delta m = 0 \quad \begin{aligned} x_{\alpha}^0 &= 1 \operatorname{sen} \alpha \\ x_{\beta}^0 &= 0 \end{aligned}$$

$$\Delta_m = -1 \quad \begin{aligned} x_{\alpha}^{-1} &= -1(2)^{-1/2} \cos\alpha \quad e^{-i\beta} \\ x_{\beta}^{-1} &= - (2)^{-1/2} \quad e^{i\beta} \end{aligned}$$

IV-12

Para radiación cuadrupolar se puede encontrar expresiones similares (que figuran en el texto de De Benedetti⁽²⁾ en otras coordenadas).

Debe notarse que en este caso de mezcla de estados no habrá transiciones prohibidas y el número de líneas en el espectro será:

$$(2I_{fn} + 1)(2I_{ex} + 1)$$

que para el ^{57}Fe es 8.

La ecuación IV-11, que es extremadamente complicada y se resuelve generalmente por técnicas de cómputo, da simultáneamente la distribución angular y la polarización de la radiación multipolar. Una descripción relativamente elemental de la radiación multipolar se da en el texto de De Benedetti arriba citado⁽²⁾, quien trabaja con las componentes cartesianas del vector polarización, que son menos convenientes.

Si no se requiriera la polarización, se pueden sumar las componentes incoherentemente. Si la muestra es policristalina se deben promediar las intensidades sobre todo los ángulos, integrando el cuadrado de las amplitudes, lo que puede ser hecho explícitamente.

Un caso más engorroso se presenta cuando existe un campo magnético externo aplicado a una muestra policristalina, dado que en este caso habrá un hamiltoniano diferente para cada cristalito. Además los autovalores también dependerán del ángulo, es decir cada cristalito tendrá su propio espectro, lo que ensancha las líneas. El promedio sobre los ángulos debe ser hecho numéricamente, calculando el espectro completo para cada ángulo.

Para el caso del ^{57}Fe se han efectuado cálculos mediante el uso de computadoras para diferentes orientaciones relativas de los campos. Los resultados se presentan gráficamente. Las intensidades correspondientes son para muestras policristalinas⁽³⁾.

El procedimiento recién descrito se puede aplicar al

caso de radiación multipolar pura. Para el caso de radiación que sea una mezcla de multipolos, caso que se presenta en algunas pocas transiciones utilizadas en espectroscopía Mössbauer, el procedimiento a seguir es similar pero algo más complicado. En la literatura hay varias discusiones generales de este problema, siendo una de las mejores la de Misra⁽⁴⁾.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Zurmühl, R., "Matrizen und ihre technischen anwendungen", Springer Verlag, Berlin, (1961).
- 2) De Benedetti, S., "Nuclear Interactions", Wiley & Sons, New York, (1964).
- 3) Kundig, W, Nucl. Instr, & Methods, 48, 219, (1967).
- 4) Misra, S. K., Nuovo Cimento, 59B, 152, (1969).

CAPITULO V

INTENSIDADES, FORMAS DE LINEA, ASIMETRIAS Y OTRAS DISTORSIONES DE LOS ESPECTROS

1.-Observación experimental del Espectro Mössbauer.

Si los rayos γ provenientes de una fuente que tiene una fracción libre de retroceso apreciable, pasan a través de un absorbente constituido por un material igual, la transmisión de los rayos en la dirección del haz va a ser menor que lo que cabría esperar, por la reabsorción resonante y subsecuente reemisión sobre un ángulo sólido de 4π . Paradójicamente esta resonancia sólo puede ser demostrada destruyéndola, por ejemplo -como se ha visto anteriormente- calentando el absorbente, de modo que la fracción de eventos libres de retroceso disminuye y la transmisión aumenta. La técnica principal de la espectroscopía Mössbauer es sin embargo más sutil. Se demostrará en V.4 que la disminución de la transmisión depende de la energía aparente del rayo γ . El valor de E puede ser modificado imprimiendo un movimiento relativo entre fuente y absorbente, es decir aplicando un efecto Doppler. Si los valores de E de fuente y absorbente coinciden a una cierta velocidad Doppler, la resonancia presentará un máximo y la tasa de conteo un mínimo. A cualquier velocidad mayor o menor la resonancia disminuirá hasta llegar a cero a velocidades alejadas de la que define la resonancia máxima.

Esta es la forma básica de un espectro Mössbauer: un gráfico de transmisión versus velocidad relativa fuente/absorbente, es decir, energía aparente del rayo γ . La línea de absorción es en primera aproximación lorentziana, con un ancho a media altura de 2Γ .

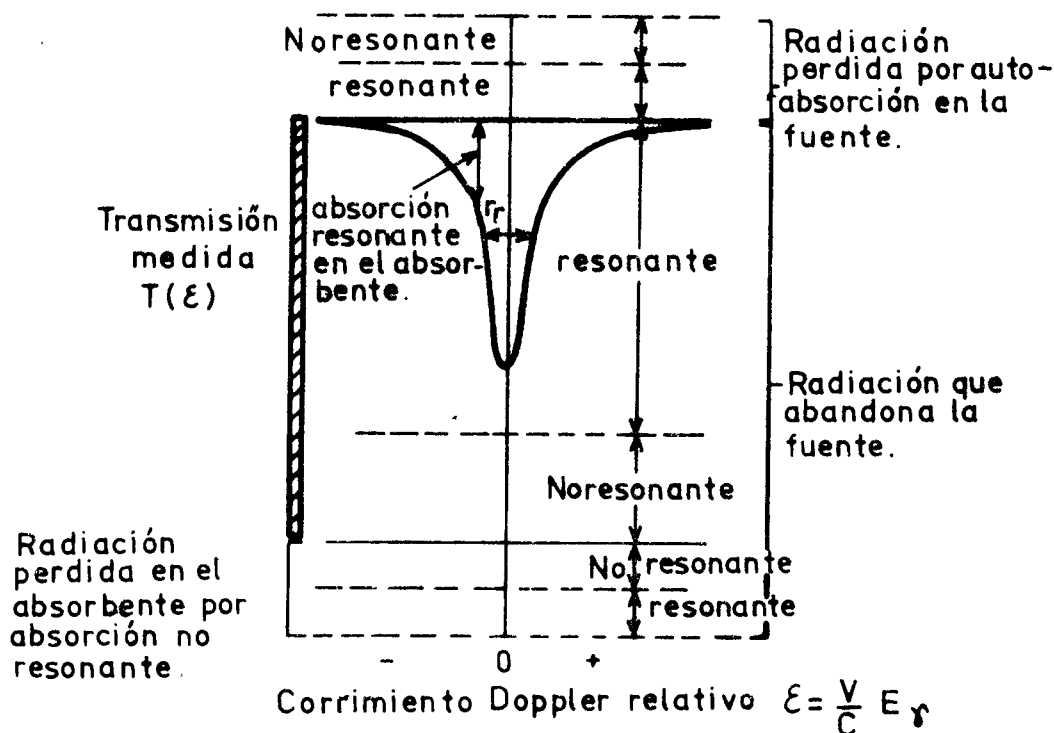


Figura V-1

Factores que influyen en un espectro Mössbauer de transmisión.

Los diferentes factores que influyen en un espectro de transmisión se muestran en la figura V-1. No debe olvidarse que los núcleos absorbentes excitados reemiten el rayo γ en un período de 10^{-7} s. Sin embargo si el coeficiente de conversión interna es alto (ver Capítulo III), se reemitirán menos rayos γ . La reemisión no es direccional sino que se efectúa sobre el ángulo sólido de 4π . En consecuencia el número de eventos secundarios registrados por el detector en un experimento colimado de transmisión es despreciable.

2.-Efecto Goldanskii-Karyagin.

En capítulos anteriores se mencionaron dos de las causas de asimetría de los picos de un doblete cuadrupolar. Otra causa que ha sido observada en algunos casos es la anisotropía de la fracción de eventos libres de retroceso. Este e-

fecto, conocido como efecto Goldanskii-Karyagin, surge de la siguiente manera: (1,2)

En un absorbente policristalino distribuido al azar, si el factor f es igual para todos los cristales, la relación de intensidades de ambos picos (para una transición $3/2 \rightarrow 1/2$) será:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\int_0^\pi (3 (1 + \cos^2\theta)/2) \text{sen}\theta \, d\theta}{\int_0^\pi (1 + (3 \text{sen}^2\theta)/2) \text{sen}\theta \, d\theta} = 1$$

V-1

de acuerdo con la dependencia angular vista en III-7.

Pero si f es una función de θ , lo cual es intuitivo dado que depende de las fuerzas de unión en el cristal, entonces la relación

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\int_0^\pi (3 (1 + \cos^2\theta)/2) \cdot f(\theta) \text{sen}\theta \, d\theta}{\int_0^\pi (1 + (3 \text{sen}^2\theta)/2) f(\theta) \text{sen}\theta \, d\theta}$$

V-2

va a ser en general diferente de 1. Obviamente la relación se encontrará en el rango entre 1 y el valor extremo calculado para un monocristal y en el caso de distribuciones razonables de los cristalitas el efecto puede ser más bien pequeño.

Se han mencionado tres fuentes de asimetría en dobletes cuadrupolares: factores f anisotrópicos, relajación y orientación privilegiada de cristalitas. A esto se debe agregar la superposición accidental de un singulete (quizás debido a una impureza) con uno de los picos de un doblete.

Todas estas modalidades han sido observadas: las dos primeras son mucho menos frecuentes que las dos últimas. Muchos de los espectros publicados que pretendían ser ejemplos de

las dos primeras, casi con certeza corresponden realmente a alguno de los otros dos casos. Los recaudos necesarios para distinguir entre todos estos casos, tales como verificación de la dependencia con la temperatura y el ángulo, mayor cuidado en la preparación de la muestra, etc., son bastante obvios pero tediosos.

3.-Distorsiones en el espectro.

Como primera aproximación se puede considerar un espectro Mössbauer como una convolución de un espectro ideal consistente de líneas infinitamente angostas, cuyas posiciones corresponden a diferencias entre los centros de los subniveles implicados en la transición y alturas apropiadas con una función que representa la forma de una única línea. La información sobre la estructura hiperfina está contenida en la primer parte y usualmente el problema de analizar los espectros Mössbauer consiste en buena medida en separar el primer factor del segundo. Desgraciadamente la situación real a menudo es más complicada. Si el espectro no está resuelto, usualmente no se conocerá la forma exacta de las líneas, que puede no ser la misma para todas ellas.

Además existen varias formas de distorsionar el espectro; algunas de las cuales se considerarán a continuación.

Cualquier falta de linealidad en el movimiento obviamente distorsiona el espectro pero la consideración de esto va a ser pospuesta hasta más tarde.

La variación del ángulo sólido subtendido por el contador con la posición de la fuente, produce una curvatura de la línea de base. Esta puede ser eliminada moviendo el absorbente, siempre que su área sea tan grande que no delimite el ángulo de aceptación del contador. La deficiencia por curvatura puede ser corregida almacenando el espectro durante todo el ciclo de una onda triangular simétrica y sumando las dos mitades. Esto cancela casi exactamente la curvatura.

Más complicado de tratar es el efecto de la dispersión del ángulo entre la dirección de desplazamiento de la fuente y la dirección de propagación de los fotones (puesto que el corrimiento Doppler es $E_{\gamma}v (\cos \Theta)/c$). Este efecto por supuesto tendrá poca importancia cerca del centro del espectro pero las líneas a altas velocidades van a estar corridas hacia afuera, aumentando su área y tornándose asimétricas. Para Θ pequeños el corrimiento Doppler puede expresarse como $v(1 - \Theta^2/2)/c$ y un criterio apropiado es ele-

gir un ángulo tal que $\Theta^2/2$ sea del orden del 1%. En general este valor es suficiente para que el efecto quede enmascarado por el ancho de línea.

Si se conocen los detalles de la geometría fuente-absorbente-contador, se puede calcular su efecto sobre un espectro Mössbauer efectuando una integración doble sobre fuente y absorbente (o apertura del contador). El programa de cálculo requerido es simple. Sin embargo sigue siendo difícil resolver el problema inverso de corregir un espectro experimental y es usual restringir el ángulo sólido de manera que no sea necesario corregir el espectro a pesar que esto implica una pérdida de la tasa de contaje. Por supuesto que la distorsión tolerable depende de la resolución del espectro.

4.-Espesor de la muestra.

Dado que la fuente (idealmente) emite una línea lorentziana y la línea de absorción (ideal) también lo es, la forma de un espectro Mössbauer de una única línea será una convolución de éstas dos^(3,4). Se verá que ésta también es una lorentziana con el ancho de línea aumentado.

Sin embargo como se puede ver analizando la expresión de la sección eficaz resonante $\sigma(E)$ (vide infra) si el absorbente no es delgado, a medida que la radiación pasa a través de él, la distribución espectral varía, dado que el centro de la línea va a ser absorbido más rápidamente que sus colas (σ es máxima para $E=E_0$). Esto va a reducir y ensanchar la absorción en capas siguientes^(5,6,7). Esto produce un efecto de saturación que hace que la relación de intensidades de los picos tienda hacia 1. Obviamente para un absorbente infinitamente grueso, todas las líneas van a tener igual absorción, 100%⁽⁷⁾. También puede haber un corrimiento aparente en las posiciones de las líneas no resueltas⁽⁸⁾.

Sea el caso más simple de fuente y absorbente, con una única línea ambos. La forma es lorentziana. La distribución de energía del rayo γ emitido por la fuente será (ver Capítulo II)

$$W(E) dE = (2\pi)^{-1} \Gamma_f ((E-E_0)^2 + \Gamma_f^2/4)^{-1} dE$$

V-3

La sección eficaz resonante efectiva del absorbente es:

$$\sigma(E) = \Gamma_a^2 \sigma_0 f_a ((E-E_0)^2 + \Gamma_a^2)^{-1} \quad V-4$$

donde

$$\sigma_o = 2\pi\lambda^2(2I_{ex} + 1) \Gamma_\gamma / (2I_{fn} + 1) \Gamma_a \quad V-5$$

es la sección eficaz máxima. La notación usada es: f_a , fracción de transiciones libres de retroceso en el absorbente, I_{ex} e I_{fn} "spins" nucleares del estado excitado y fundamental respectivamente;

$$\Gamma_\gamma / \Gamma_a = (1 + \alpha)^{-1}$$

donde α es el coeficiente de conversión interna. No todas las transiciones nucleares γ producen un rayo γ detectable; algunas excitan electrones de los orbitales atómicos dando rayos X y éstos dan lugar a electrones de conversión interna. El coeficiente de conversión interna es la relación del número de electrones de conversión al número de rayos γ emitidos. Γ_γ es el llamado ancho de radiación parcial del estado excitado(2) y Γ_a es el ancho medio de línea del absorbente.

Por supuesto que idealmente Γ_a y Γ_γ debieran ser iguales. Además si hay ensanchamiento experimental la línea puede ser no lorentziana. Sin embargo, como se verá más adelante, se puede tomar como primera aproximación lorentziana de diferente ancho.

El área subtendida por la curva V-3 está normalizado a uno por la inclusión del factor $\Gamma_\gamma / 2\pi$.

El número de transiciones "Mössbauer", $N(E)$, con energía entre $E-E_0$ y $E-E_0 + dE$, está dado por:

$$N(E)dE = f_f \Gamma_f (2\pi)^{-1} ((E-E_0)^2 + (\Gamma_f/2)^2)^{-1} dE$$

V-6

y se muestra en la figura V-2.

Cualquier corrimiento relativo en las energías de la líneas de la fuente y del absorbente ha sido ignorado, pero puede ser incorporado fácilmente, reemplazando $E-E_0$ por $E-E_0 + vE/c$ que es aproximadamente igual a $E-E_0 + vE_0/c$.

Una radiación de una dada energía E que atraviesa un absorbente de espesor d y n núcleos resonantes por unidad de volumen será atenuada(9) por un factor $\exp(-nd \sigma(E'))$, donde $E' = E(1 + v/c)$.

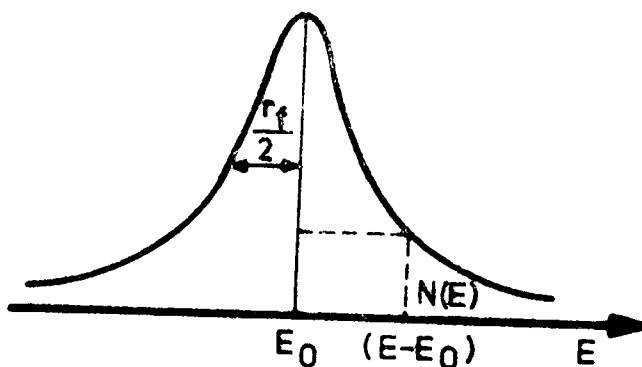


Figura V-2

Espectro de emisión.

Para cualquier cálculo de la radiación absorbida por un absorbente conviene considerar que el contador detecta todo el espectro transmitido.

La radiación sin retroceso que fue emitida por la fuente y luego atenuada en el absorbente, es (10,11)

$$T'(v) = f_f \int_0^{\infty} W(E) \exp(-nd\sigma(E')) dE$$

V-7

La magnitud de la absorción máxima, y por ende de la transmisión mínima, $T'(v)_{\min} = T'(0)$, ha sido calculada por Mössbauer y Wiedemann⁽¹²⁾ para un caso particular ($\Gamma_a = \Gamma_f$) en base a esas consideraciones y suponiendo que el corrimiento Doppler de la fuente respecto del absorbente mencionado más arriba es nulo. Resulta ser (ver Apéndice II):

$$T'(0) = f_f (\exp(-1/2 t_a) \cdot J_0(1/2 it_a))$$

V-8

donde $t_a = nd\sigma_0 f_a$ y $J_0(it_a/2)$ es una función de Bessel de orden cero de argumento imaginario.

La expresión V-8 es válida para fuentes que no autoabsorben resonantemente, es decir donde $t_f \ll 1$ y siempre que $\Gamma_a = \Gamma_f$, aunque difieran del ancho natural. Nótese que la expresión V-8 es independiente de Γ_a . El área S de la curva de absorción se calcula por integración sobre todos los posibles valores de v de la expresión V-7, como se verá más adelante en detalle⁽¹³⁾.

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} T'(v) dv = f_f \bar{\Gamma} t_a \exp(-t_a/2) (J_0(it_a/2) + J_1(it_a/2))$$

V-9

donde J_1 es la función de Bessel de primer orden de argumento imaginario.

Las ecuaciones V-8 y V-9 muestran que, debido a la naturaleza de la absorción resonante T' y S no decrecen exponencialmente con el espesor del absorbente, sino que por el contrario muestran un comportamiento de saturación.

La ecuación V-9 no es exacta puesto que evalúa la integral en forma aproximada, aunque cerrada. Además parte de la hipótesis de anchos iguales para fuente y absorbente, no teniendo en cuenta el ensanchamiento experimental de la línea.

Un enfoque aproximado que permite evaluar este tipo de integrales es el siguiente: los únicos valores que contribuyen en forma significativa a la integral V-7 serán aquellos que se hallan próximos a E_0 y por lo tanto no habrá diferencia alguna si se extiende la integral hasta $-\infty$. Además es conveniente reemplazar $(E + vE/c)$ por $(E + vE_0/c)$ y correr el origen a E_0 , es decir $E - E_0$ se reemplaza por E . Con estas aproximaciones V-7 se convierte en:

$$T'(v) = 2 \Gamma_f \Gamma_f \bar{\Gamma}^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} (4E^2 + \Gamma_f^2)^{-1} \exp(-\Gamma_a^2 t_a (4(E + vE_0/c)^2 + \Gamma_a^2)^{-1}) dE \quad V-10$$

donde $t_a = nd \Gamma_0 f_a$ es como antes el espesor adimensional y se refiere solamente a la absorción Mössbauer.

Esta es la integral de transmisión que relaciona el espectro que se mide $T'(v)$ con el espectro sin distorsionar del absorbente que es el que se busca.

Si la absorción es pequeña ($t_a \ll 1$) se puede desarrollar la ecuación V-7 (o V-10 para el caso de una sola línea) y despreciar los términos cuadráticos superiores:

$$T'(v) = 2 \Gamma_f \Gamma_f \bar{\Gamma}^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} (4E^2 + \Gamma_f^2)^{-1} (1 - nd \Gamma_0 (E + vE/c)) dE \quad V-11$$

La diferencia entre esta expresión y la V-7, es decir entre el valor exacto y el valor aproximado, corresponde físicamente al efecto de saturación que causa distorsiones en el

espectro Mössbauer obtenido con absorbentes gruesos. La expresión V-11 puede ser evaluada explícitamente si la dependencia funcional de T con E es lorentziana, como se ha supuesto antes. Se obtiene, como se muestra en el apéndice III, mediante el uso del cálculo complejo, o bien usando una expansión en una serie infinita de la función completa y luego utilizando la aproximación para $t_a \ll 1$, que $T'(v)$ está dada por:

$$T'(v) \cong f_f (1 - t_a \Gamma_a (\Gamma_a + \Gamma_f) (4v^2 E_0^2 / c^2 + (\Gamma_a + \Gamma_f)^2)^{-1})$$

V-12

es decir que la convolución de dos lorentzianas de ancho Γ_a y Γ_f es otra lorentziana de ancho $(\Gamma_a + \Gamma_f)$.

De este modo las intensidades y las posiciones de los picos en el espectro experimental serán los mismos que los correspondientes en el verdadero espectro de absorción. El suponer un absorbente como delgado, aún cuando no lo sea rigurosamente, lleva implícita esta última aproximación. Por el otro lado si t_a no es mucho menor que 1, la ecuación V-7 debe ser evaluada explícitamente. Un cierto número de publicaciones recientes^(8,14) señalan, con ejemplos, los errores, que pueden aparecer por el uso injustificado de la aproximación de "absorbente delgado". La integral V-7 en general no puede ser calculada explícitamente en forma cerrada, ni tampoco pueden darse expresiones generales para una evaluación aproximada. Se pueden obtener muchos resultados útiles si se utiliza el enfoque de Mössbauer y Wiedemann⁽¹²⁾ que supone que tanto la fuente como el absorbente tienen igual ancho de línea ($\Gamma_a = \Gamma_f = \Gamma$). En forma más general Margulies y Ehrman mostraron que la transmisión de rayos γ a través de un absorbente resonante uniforme puede ser representada por⁽¹⁵⁾:

$$T^{\#}(\mathcal{E}) = e^{-\mu_a x} \delta_a ((1 - f_f) \int_0^{\infty} \rho(x) e^{-\mu_f x} dx + f_f \Gamma (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-f_a n_a a_a \sigma_0 \delta_a (\Gamma/2)^2 ((E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2)^{-1} \cdot dE \cdot (\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) ((E - E_0 + \mathcal{E})^2 + (\Gamma/2)^2)^{-1} \cdot \exp(-f_f n_f a_f \sigma_0 (\Gamma/2)^2 ((E - E_0 + \mathcal{E})^2 + (\Gamma/2)^2)^{-1} - \mu_f) x) dx)$$

V-13

para el caso de emisor y absorbente con una sola línea. El cálculo fue posteriormente extendido para el caso de emisor y absorbente desdoblados por interacciones hiperfinas⁽¹⁶⁾. ($\mathcal{E} = vE_0/c$)

En la ecuación V-13 \mathcal{E} es el desplazamiento entre los máximos de la distribución de energía de fuente y absorbente, n_f y n_a son el número de átomos en cuestión por cm^3 en fuente y absorbente respectivamente, a_f y a_a la abundancia fraccional del isótopo resonante; μ_f y μ_a son los coeficientes másicos de absorción (cm^{-1}) para fuente y absorbente evaluados a la energía E_0 . ζ_a es el espesor del absorbente en cm y x es la profundidad del átomo emisor normal a la superficie de la fuente como se ve en la figura V-3.

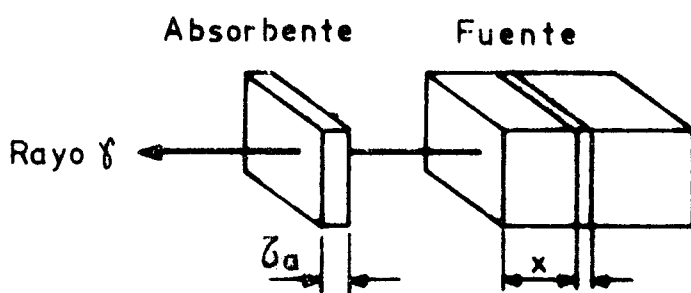


Figura V-3

Esquema de la geometría de absorción

$\rho(x)$ es la distribución de los átomos emisores a lo largo de la dirección x en la fuente. El primer término de la expresión V-13 es la transmisión de la radiación no resonante y es independiente de \mathcal{E} . La primera parte del segundo término es la absorción resonante en el absorbente y la segunda parte es la absorción resonante en la fuente. El factor $\exp(-\mu_a \zeta_a)$ da cuenta de la dispersión no resonante en el absorbente. Los citados autores resolvieron aquella ecuación para ciertos casos simplificados de interés. Si la fuente y el absorbente tienen un espesor que tiende a cero, es decir son idealmente delgados, se obtiene que la disminución de la transmisión en función de v está dada por una lorentziana de ancho $\Gamma_{\text{obs}} = 2\Gamma$, es decir el problema se reduce a lo ya visto.

El problema real es mucho más complejo, puesto que la forma de la línea puede no ser lorentziana y el ancho distinto al natural⁽¹⁷⁻²¹⁾.

Para absorbentes de ancho efectivo t_a y suponiendo una línea de absorción lorentziana superpuesta con una de emisión también lorentziana se producirá un pico en el espec-

tro, de forma aproximadamente lorentziana con un ancho Γ_{obs} (22) dado por:

$$\Gamma_{obs} = 2 \Gamma (1 + 0.135 t_a) \quad 0 < t_a < 5$$

$$\Gamma_{obs} = 2 \Gamma (1 + 0.145 t_a - 0.0025 t_a^2) \quad 4 < t_a < 10$$

V-14

Estas fórmulas no pueden ser aplicadas a líneas superpuestas (pobremente resueltas).

Resumiendo: en el caso general se debe efectuar una integración numérica completa. Sin embargo la mayoría de las veces el problema práctico que se necesita resolver es el problema inverso, de modo que la solución del problema planteado formará parte de un procedimiento iterativo de ajuste. Un método práctico de realizar esto se debe a Cranshaw(23). Alternativamente si se conoce la forma de línea de la fuente, f_f y la corrección del fondo del espectro (vide infra), el espectro puede ser "desconvolucionado" para dar el espectro como debiera aparecer si la forma de línea de la fuente fuese una función δ (24). Resulta obvio a partir de la ecuación V-7 que en este último caso el efecto de saturación puede ser removido simplemente tomando el logaritmo del espectro experimental.

Se ha definido $T'(v)$ como la fracción transmitida de fotones emitidos sin retroceso. Sin embargo el contador también registra fotones emitidos con retroceso, que contribuirán a formar un fondo independiente de la velocidad. Además habrá también un fondo constante, debido a radiaciones que no sean la de resonancia, por ejemplo las líneas de 123 y 137 keV del ^{57}Fe .

La tasa de conteo total que se observa será proporcional a(25):

$$T(v) = 1 - \beta (f_f - T'(v))$$

V-15

donde β está definida de modo que en ausencia de absorción resonante una fracción β se deberá a la transición Mössbauer y $(1 - \beta)$ a otras radiaciones. Estas pueden ser: rayos γ de alta energía y rayos X, cuya degradación por dis-

persión Compton o por radiación de frenado (bremsstrahlung) se produce fuera del detector y que entran por la ventana de 14.4 keV, o bien degradados en el mismo detector. Además puede haber rayos X que por azar entran por la ventana citada. Otras radiaciones que contribuyen al fondo son los rayos γ de 14.4 keV que han perdido su calidad de libres de retroceso por dispersión Compton antes o durante su pasaje por el absorbente. Debido a su longitud de onda relativamente larga, 0.86 Å, esa radiación sigue apareciendo en el pico de 14.4 keV, y como ya se mencionara anteriormente, es reemitida.

La expresión "en ausencia de absorción resonante" usada más arriba no quiere decir en "ausencia de Absorbente", puesto que también existe un proceso de absorción no resonante, sino que significa en realidad "con el absorbente moviéndose rápidamente para evitar resonancia".

La fracción β puede ser estimada a veces insertando un absorbente no resonante^(7,17). Este es el caso del ^{57}Fe en que un absorbente cuidadosamente elegido (por ejemplo una lámina de bronce de 0.1 mm. de espesor) puede remover toda la radiación de 14.4 keV (98%) sin atenuar (no más de 4%) la línea de 123 keV. Este método es totalmente impracticable con ^{119}Sn , donde la radiación que se desea evitar consiste primariamente de un rayo X de energía aproximadamente igual a la del rayo γ de la transición Mössbauer.

Si se sustituye la ecuación V-12 en la V-15 se vé que un experimento con un absorbente delgado permite obtener $\beta f_f f_a$ pero no f_f y f_a por separado.

El valor de f_a puede ser determinado usando una serie de absorbentes de diferentes espesores^(7,26). Es más correcto usar los valores de las áreas que los de las intensidades de los picos de absorción, dado que en este caso los resultados no dependerán de que $\Gamma_f = \Gamma_a$. Una forma de visualizar lo anterior es considerar lo que sucede con los fotones tomados individualmente. Cualquier fotón con una distribución arbitraria de radiación sin retroceso de la fuente, experimentará todos los valores posibles de transmisión dado que la velocidad varía durante un experimento completo con corrimiento Doppler y cada fotón contribuirá por lo tanto con igual área bajo la curva de absorción⁽¹⁰⁾:

Usando la ecuación V-7 y V-15 se obtiene que el área S es^(7,26)

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} (1-T(v)) dv$$
$$S = N \beta \int_{-\infty}^{\infty} (f_f - T'(v)) dv$$

$$S = N\beta f_f \int_{-\infty}^{\infty} dv (1 - \int_{-\infty}^{\infty} W(E) \exp(-nd \sigma(E')) dE)$$

V-16

donde N es el fondo a altas velocidades, es decir sin absorción resonante. Teniendo en cuenta la normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(E) dE = 1$$

se obtiene

$$S = N\beta f_f \int_{-\infty}^{\infty} dv \left(\int_{-\infty}^{\infty} W(E) (1 - \exp(-nd \sigma(E'))) dE \right)$$

V-17

Dado que interesa solamente la velocidad relativa fuente-absorbente, se puede escribir la ecuación V-17 como:

$$S = N\beta f_f \int_{-\infty}^{\infty} dv \int_{-\infty}^{\infty} W(E - vE_0/c) (1 - \exp(-nd \sigma(E))) dE$$

V-18

Como las funciones del segundo integrando tienen un buen comportamiento matemático, se puede invertir el orden de integración:

$$S = N\beta f_f \int_{-\infty}^{\infty} (1 - \exp(-nd \sigma(E))) dE \int_{-\infty}^{\infty} W(E - vE_0/c) dv$$

$$S = cN\beta f_f E_0^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} (1 - \exp(-nd \sigma(E))) dE$$

V-19

de modo que el área es independiente de la forma de línea del emisor, lo que implica que dos líneas de emisión pueden ser comparadas para obtener valores relativos de f independientemente de sus formas de línea o de la forma de línea del absorbente.

Para una forma de línea lorentziana del absorbente:

$$S = cN\beta f_f E_0^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} (1 - \exp(-\Gamma_a^2 t_a (4E^2 + \Gamma_a^2)^{-1})) dE$$

V-20

que es de la forma (13):

$$\int_{-\infty}^{\infty} I_0(\lambda, x) dx = \pi K(\lambda)$$

con $I_0(\lambda, x) = (1 - \exp(-\lambda/(1+x^2)))$ y $\lambda = t_a$, $x = 2E/\Gamma_a$

y $K(\lambda) = \lambda \exp(-\lambda/2) \cdot (J_0(i\lambda/2) + J_1(i\lambda/2))$ donde como ya se ha visto J_0 y J_1 son las funciones de Bessel de argumento imaginario y de orden cero y uno respectivamente.

$$S = N \beta f_f \Gamma_a c (2E_0)^{-1} \mathcal{W} K(t_a)$$

V-21

En la ecuación V-21 la energía está expresada en unidades de velocidad. Como se dijo más arriba ésta es independiente de la forma de la línea de emisión.

Se puede encontrar σ_{of_a} (10) midiendo el área S como función del espesor del absorbente y escogiendo el valor de σ_{of_a} que proporciona el mejor ajuste a esta expresión. Para eliminar σ_0 del resultado y obtener f_a , se debe conocer el coeficiente de conversión interna. Desgraciadamente, a medida que se cambia el espesor del absorbente, β no permanece constante, de modo que debe ser medido para cada absorbente. Un método preciso para efectuar este tipo de determinaciones se debe a Heberle⁽²⁷⁾. El método para obtener el f_a de un dado absorbente es el siguiente: entre la fuente y el contador se colocan dos absorbentes, con la geometría que se demuestra en la figura V-4. El absorbente adi-

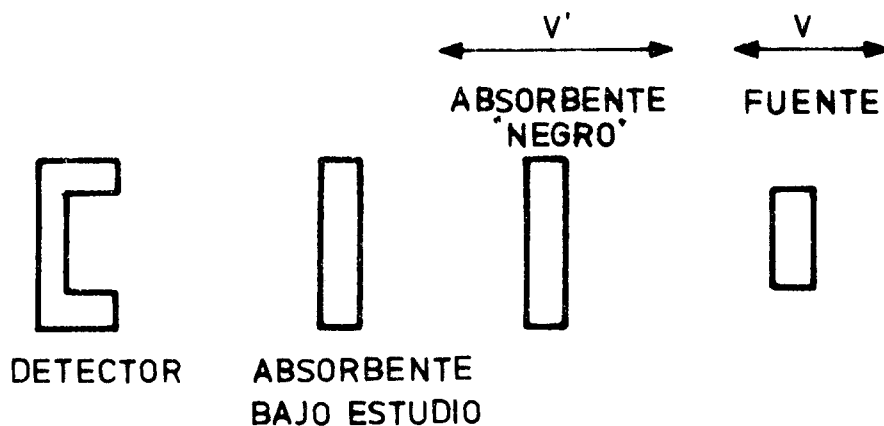


Figura V-4

Geometría para el uso de un absorbente negro.

cional que se coloca en el camino óptico es un absorbente negro, que consiste en una capa gruesa de un material seleccionado de manera de tener varias líneas de absorción superpuestas, de modo que en conjunto prácticamente absorben toda la radiación Mössbauer. En general se usa una mez-

cla de fluoferratos de litio y amonio. Este absorbente actúa como un diafragma para la radiación resonante (28). Cuando el absorbente negro está estacionario respecto de la fuente impide el paso de radiación resonante, absorbiéndola en forma prácticamente completa. Si se lo mueve a una velocidad alta, mucho mayor que su ancho de línea, el diafragma se abre, dejando paso a la radiación resonante.

Se efectúan dos espectros con la disposición arriba mencionada, uno para cada una de las condiciones del absorbente negro, de modo que se necesitan dos vibradores. El espectro que se obtiene con el absorbente negro estacionario consiste idealmente sólo de fondo no resonante. La diferencia entre los dos espectros se deberá solamente a aquellos fotones que son absorbidos por el absorbente negro cuando está estacionario pero no cuando está en movimiento, es decir fotones Mössbauer emitidos sin retroceso. De este modo se eliminan los efectos de fondo y de f_r .

La integral de absorción puede ser evaluada incluso si el absorbente negro no es perfecto. Además puede haber un pequeño error adicional, debido a los fotones dispersados hacia dentro del contador.

Una vez que f_a ha sido determinado para un dado absorbente, se puede deducir f_r . Se debe conocer previamente una estimación del valor de f_r , para poder efectuar las correcciones por saturación mencionadas más arriba.

Un método para determinar los valores de f_r mediante el uso de absorbentes negros ha sido descrito por Dash (7,28).

Vale la pena mencionar que la absorción fotoeléctrica en el absorbente puede reducir la intensidad del pico Mössbauer al aumentar la intensidad de la radiación de fondo, en especial en aquellos casos en que el isótopo resonante está muy diluido en la muestra. Este problema a veces implica un límite para el espesor del absorbente que difiere de las condiciones enunciadas por consideración de los efectos de saturación.

Siempre es importante tratar de reducir la radiación de fondo, ya sea mejorando la resolución en energía del contador o diseñando un blindaje apropiado. En algunos casos el uso de un absorbente crítico puede ser útil. Por ejemplo para ^{119}Sn es prácticamente imprescindible el uso de un absorbente crítico de Pd para remover el rayo X del Sn, como ya se dijo más arriba.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Karyagin, S.V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 148, 1102, (1963)
- 2) Goldanskii, V.I. y Makarov, E. F. en "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", Academic Press, N. Y., (1968)
- 3) Mössbauer, R.L., Z. Physik, 151, 124, (1958)
- 4) Wertheim, G. K., "Mössbauer effect: Principles and applications", Academic Press, N. Y. (1969)
- 5) Heberle, J. y Franco, S., Z. Naturforsch., 23a, 1439, (1968)
- 6) Franco S. y Heberle J., Z. Naturforsch., 25a, 134, (1970)
- 7) Housley, R. M., Erickson, N. E. y Dash, J. G., Nucl. Instr. and Methods, 27, 29, (1964)
- 8) Meads, R. E., Place, B. M. Woodhams, F. W. D. y Clark, R. C., Nucl. Instr. and Methods, 98, 29, (1972)
- 9) Evans, R. D., "The Atomic Nucleus", Mc. Graw Hill Book Co, N. Y. (1955)
- 10) Cotton, E. J. Phys, Radium, 21, 23, (1960)
- 11) Shirley, D. A., Kaplan, M. A. y Axel, P., Phys. Rev., 123, 816, (1961))
- 12) Mössbauer, R. L. y Wiedemann, W. H., Z. Physik, 159, 33, (1960)
- 13) Bykov, G. A. y Zuy Hien, P., Soviet Phys. JETP, 16, 646, (1963)
- 14) Gerdau, E., Rath, W. y Winkler, H., Z. Physik, 257, 29, (1972)
- 15) Margulies, S. y Ehrman, J. R., Nucl. Instr. and Methods, 12, 131, (1961)
- 16) Margulies, S., Debrunner, P., y Frauenfelder, H., Nucl. Instr. and Methods, 21, 217, (1963)
- 17) Ruby, S. L. y Hicks, J. M., Rev. Sci. Instr., 33, 27, (1962)

- 18) O'Connor, D. A., Nucl. Instr. and Methods, 21, 318, (1963)
- 19) Heberle, J., Nucl. Instr. and Methods, 58, 90, (1968)
- 20) Cleveland, B. T., y Heberle, J., Phys. Lett., 36A, 33, (1971)
- 21) Cleveland, B. T., y Heberle, J., Phys. Lett., 40A, 13, (1972)
- 22) Vischer, , Notas no publicadas, ver ref. 2 y 4
- 23) Cranshaw, T., J. Phys. E., 2, 122, (1974)
- 24) Ure, C. y Flinn, P., en "Mössbauer effect methodology", Vol. 7, I. Gruverman, ed, Plenum Press, N. Y. (1971)
- 25) Shimony, U., Nucl. Instr. and Methods, 32, 348, (1965)
- 26) Lang, G., Nucl. Instr. and Methods, 24, 425, (1963)
- 27) Heberle, J., Bull. Amer Phys. Soc., 9, 634, (1964)
- 28) Dash, J. G., "Mössbauer Effect Methodology", Vol. 1, I. J. Gruverman ed., Plenum Press, N. Y., (1965)

CAPITULO VI

NOCIONES SOBRE INSTRUMENTACION

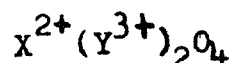
1.-Fundamentos de los analizadores multicanales.

Puesto que prácticamente todos los espectrómetros Mössbauer usan un analizador multicanal de altura de pulsos para acumular datos y que virtualmente todos ellos trabajan de la misma forma se considerará ahora los principios sobre los que se basa su operación.

a) Memoria magnética.

Como la cantidad de información que debe ser almacenada es bastante grande, el requisito más importante es la posesión de una memoria de tamaño adecuado que sea también barata y permita un acceso rápido. En la actualidad el tipo de memoria más conveniente es la de almacenaje por núcleos magnéticos usada en la mayoría de las computadoras y que se describe a continuación.

Si se toma un anillo (llamado núcleo) de un material (en general ferritas que son compuestos del tipo



donde Y=Fe y X=Ni, Co,

Mn, etc.), con un lazo de histéresis magnética casi rectangular y se lo magnetiza a saturación, puede lograrse que la dirección de magnetización represente un dígito binario o sea un "bit" de información. Entonces se puede escribir cualquier número en forma binaria en una línea de núcleos llamando a una de las direcciones de magnetización "1" y a la otra "0" y magnetizando los núcleos en forma conveniente. Por ejemplo, 20 núcleos son suficientes para representar todos los números en el rango entre 0 a $(2^{20} - 1)$ o sea de 0 a 1048575; y si se necesita guardar 256 números, cada uno de ellos en este rango, se usan 5120 núcleos.

La selección de los núcleos requeridos para leer y escribir está simplificada por el hecho que siempre se trata con un grupo de núcleos simultáneamente. En el ejemplo de más arriba el grupo será siempre de 20 núcleos (se lo llama palabra o canal) y habrá 256 palabras o canales. Las conexiones requeridas para seleccionar una de las 256 palabras serían bastante complicadas si no fuera por el hecho que se puede hacer que los núcleos magnéticos mismos formen parte del mecanismo de conexión.

Se puede imaginar el almacenaje anterior como 20 planos horizontales, conteniendo cada uno de ellos 256 núcleos de tal forma que una palabra se forma con una columna vertical de núcleos (uno en cada plano).

Supóngase que cada plano contiene 16 alambres en la dirección x y 16 en la dirección y, y que los núcleos se hallan en los puntos de intersección, cada uno de ellos enlazado por un alambre de la dirección x y otro de la dirección y. Entonces si se hace pasar una corriente I a través de los alambres x_2 e y_1 en un plano (Figura VI-1), solamente un núcleo en ese plano, aquél situado en (x_2, y_1) estará recorrido por una corriente $2I$.

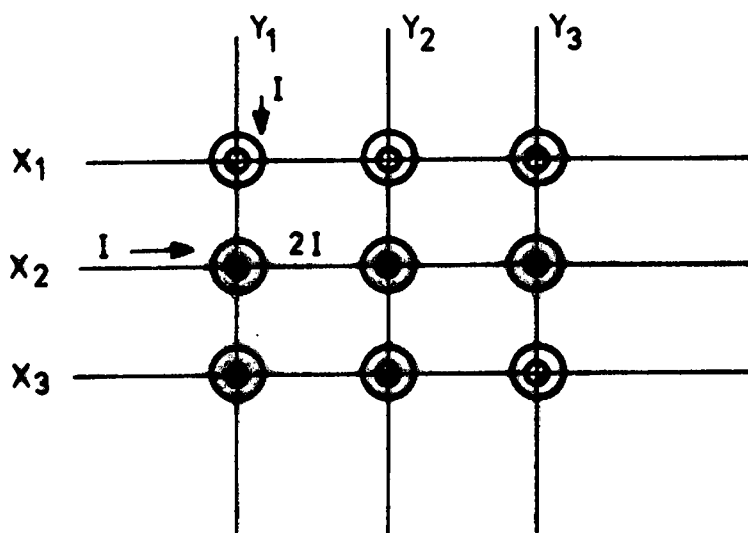


Figura VI-1

Plano de una memoria de ferrites

Los núcleos magnéticos tienen 2 arrollamientos, uno primario y otro secundario (Figura VI-2). Si se hace pasar una corriente eléctrica por el arrollamiento primario el núcleo recibirá un flujo magnético cuyo sentido dependerá del sentido de la corriente. Las propiedades de aquél dependerán de su ciclo o lazo de histéresis. Este lazo está representado en forma idealizada en la figura VI-3. Se le asigna al punto A el valor "1" y al punto E el valor "0".

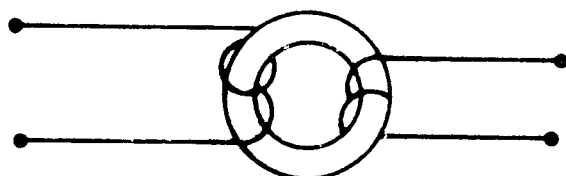


Figura VI-2

Esquema de un núcleo magnético

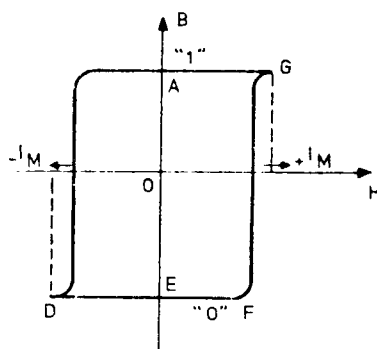


Figura VI-3

Lazo de histéresis de un núcleo magnético

Si se quiere escribir "1" en un dado núcleo es suficiente hacer pasar una corriente I_M que produzca un campo \overline{OG} y el núcleo conservará el valor A aún cuando desaparezca la corriente. Si el núcleo hubiera estado en el punto A al aplicarle el campo \overline{OG} habría pasado al estado G y luego vuelto a su posición inicial o sea al estado "1". Para pasar al estado "0" se hace circular una corriente $-I_M$ que produce el campo \overline{OD} y lleva el núcleo al estado D y de éste pasa al E ó sea al estado "0".

El arrollamiento secundario en el núcleo magnético se utiliza para leer el contenido del núcleo o sea determinar si

su estado es "0" ó "1". Si el núcleo está en el estado "1" y se aplica una corriente $-I_M$ que produce el campo \overline{OD} el punto de trabajo del núcleo se desplaza hacia D mientras que si el núcleo hubiera estado en el estado "0" el punto se habría desplazado desde E hacia D.

En el primer caso la variación de flujo magnético (\overline{B}) es importante mientras que en el segundo caso no lo es. Esta variación de flujo inducirá en el segundo arrollamiento (llamado línea sensora) una fuerza electromotriz o f.e.m. por la ley de Lenz. En el primer caso se produce en las líneas sensoras una fuerza electromotriz importante que indica la existencia del estado "1" mientras que en el segundo caso la fuerza electromotriz inducida es débil lo que indica que el núcleo está en el estado "0". De esta forma puede leerse el contenido del núcleo magnético pero notando que la información se pierde al leerse, pues se ha visto que un núcleo en el estado "1" después de su lectura pasa al estado "0". Si la información debe permanecer en el núcleo hay que volver a restituirla.

Si a la corriente I que se hizo circular en el plano de los núcleos (Figura VI-1) se le da el valor $I_M/2$ el núcleo de la posición (x_2, y_1) podrá pasar al estado "1" si se supone que todos los núcleos de esa matriz están inicialmente en "0". Los núcleos en la fila (x_2, y_1) $i \neq 1$ y los de la columna (x_1, y_1) $j \neq 2$ están recorridos por una corriente $I_M/2$ que no es suficiente para cambiarlos de estado, o sea permanecen en el estado "0". Se tiene ahora el método para seleccionar un núcleo entre todos los del plano. Si se hace circular una corriente $I_M/2$ en la fila x_1 y en la columna y_1 se selecciona el núcleo ubicado en la intersección (x_1, y_1) . Si éste estaba en el estado "1" permanecerá en el mismo, por el contrario si estaba en el "0" pasará al "1". Inversamente si se le aplica una corriente $-I_M/2$ a la fila x_1 y a la columna y_1 se está seleccionando nuevamente el núcleo (x_1, y_1) . Si estaba en el estado "1" pasará al "0" mientras que no cambiará si se hallaba en éste.

Un cambio de estado "0" \rightleftharpoons "1" hace que el núcleo sufra una variación de flujo muy importante que se traduce en una f.e.m. inducida sobre el alambre sensor.

Se lee un núcleo cuando se lo hace pasar del estado "1" al estado "0". Los núcleos que no cambian de estado o sea permanecen en el estado "0" provocarán una f.e.m. inducida muy débil. Se está en condiciones de leer los núcleos por la f.e.m. inducida que se provoca sobre el cable sensor. Este cable pasa por todos los núcleos de un plano. En la figura VI-4 se ve un ejemplo de una matriz de 4×4 núcleos (por simplicidad) alineados de tal manera de compensar las tensiones parásitas y recorridos por el cable sensor.

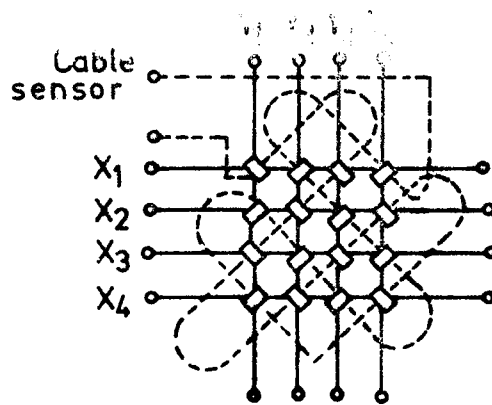


Figura VI-4

Cable sensor en una memoria de ferrites de 4 x 4 núcleos.

Se analizará ahora la memoria tridimensional. Se recordará que en el caso presente ésta está formada por 20 planos horizontales colocados uno arriba del otro. Todas las filas x_i y columnas y_j de los diferentes planos horizontales están conectados en serie de tal modo que si se aplica una corriente a la fila x_3 o a la columna y_4 , por ejemplo, del primer plano todas las filas x_3 o columnas y_4 de los planos restantes están recorridas por la misma corriente. En el ejemplo elegido cada impulso de corriente recorrerá $20 \times 16 = 320$ núcleos.

A los cables x_i se los denomina cables de dirección ("address wires") en X y a los correspondientes y_j cables de dirección en Y.

Si se hace pasar una corriente $I_M/2$ por el cable de dirección x_3 e $I_M/2$ por el cable de dirección y_2 (por ejemplo), todos los núcleos en las posiciones (x_3, y_2) recibirán una corriente I_M que los lleva al estado "1". Se supone que inicialmente están todos en "0". Si la palabra ubicada en (x_3, y_2) requiere algún "0" en uno de los planos horizontales es suficiente hacer circular en ese plano la corriente $-I_M/2$ por lo cual el núcleo que está en (x_3, y_2) recibe una corriente total de $I_M/2$ y no logra cambiar de estado. El cable por el cual se hace circular esta corriente se lo denomina de "inhibición". Todos los núcleos de un plano están recorridos por este cable según muestra la figura VI-5.

En la figura VI-6 puede visualizarse el ejemplo antedicho.

Habrán tantos cables de inhibición como planos tenga la memoria, en el presente ejemplo son 20.

Cada núcleo está entonces recorrido por cuatro cables: dos de selección o de dirección, el X y el Y, uno que es el sensor y el último que es el inhibidor.

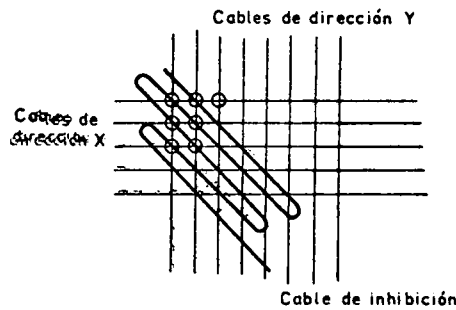


Figura VI-5

Cable de dirección y de inhibición en una memoria de ferritas.

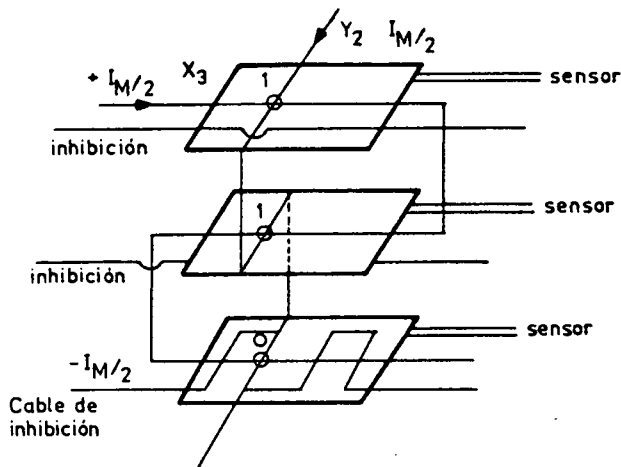


Figura VI-6

Esquema de una memoria tridimensional

Para resumir si se quiere escribir un número para almacenar en la memoria se pone en la palabra seleccionada todos "0", luego se pasan las corrientes convenientes a través de los cables de inhibición en los planos donde se requieren "0" y a través de los dos cables de dirección requeridos para escribir los "1".

Los cables de inhibición estén normalmente controlados por el registro de datos que consta de 20 circuitos biestables ("flip-flops"). Análogamente los cables de dirección están controlados por otro registro, el de dirección, que contiene la dirección requerida. El ejemplo precedente consiste en un par de registros de 4 "bits", cada uno con un decodificador que seleccione uno de los 16 cables para cada una de las direcciones posibles.

En un análisis de palabras los registros están asociados como escalímetros de modo que el número contenido pueda ser incrementado o disminuido en uno por medio de un pulso aplicado a la primera etapa.

En la lectura, en el momento que un pulso de lectura ubique un "1" en la posición de una palabra, aparecerá un pulso en el cable sensor correspondiente a esa posición. El valor "0" no provoca ningún pulso. La información anterior se guarda en la etapa correspondiente del registro de datos.

Puesto que la operación de leer una palabra provoca su desaparición es necesario reescribirla. El conjunto completo de operaciones requerido para leer y reescribir en la memoria se conoce como ciclo de memoria y usualmente tarda de 1 a 3 μ s. Por supuesto la memoria misma no tiene una estructura, ella simplemente pasa al registro de datos cualquier estructura de "bits" que haya sido escrita previamente en ella.

Para obviar la necesidad de hacer la conversión binario a decimal durante la impresión, generalmente se conecta el registro de datos como escalímetro decimal. En este caso como algunos de los estados posibles no son usados se requieren 24 núcleos para almacenar 10^6 cuentas. Muchas veces el registro de dirección también está organizado en forma codificada del "binario al decimal" (binary-coded decimal form).

Un diagrama en bloques de lo anterior, se muestra en la figura VI-7.

b) Funcionamiento de la memoria en los distintos modos.

El ciclo de memoria normal para el modo análisis de altura de pulsos es:

Leer; Sumar 1 al registro de datos; Escribir

Para los modos presentación de imagen ("display") e impresión, es:

Leer; Escribir

Para el modo de borrado ("clear"):

Leer; Borrar el registro de datos; Escribir.

y para el modo de escalímetro multicanal, el ciclo es:

Escribir; Sumar 1 al registro de dirección; Leer.

Entonces en el modo de escalímetro multicanal el registro de datos contará como un escalímetro durante el tiempo que dure el período del canal antes de recibir el siguiente pulso de avance de canal, y el número que se reescribe en la memoria será el número leído previamente más el número de cuentas recibidas.

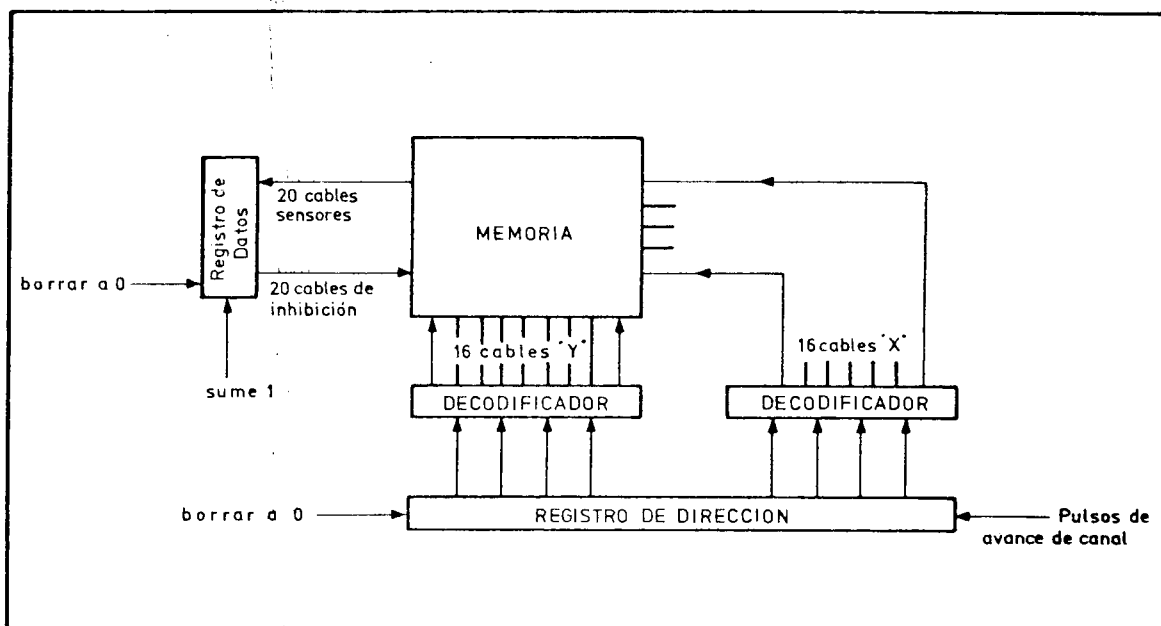


Figura VI-7

Diagrama de bloques del funcionamiento de la memoria de un multicanal

En el modo de altura de pulsos, es necesario convertir la altura del pulso en número de canal. Usualmente esto se hace convirtiendo la altura del pulso en tiempo y luego usando este tiempo para disparar un oscilador que luego es contado por el registro de dirección. Este se pone previamente a cero. Al final del período de contaje, el número en el registro de dirección será proporcional a la altura del pulso original. Es entonces necesario iniciar solamente el ciclo de memoria (leer, incrementar el registro de datos, escribir).

Por ejemplo en el circuito de la figura VI-8. un pulso positivo en el punto A va a ser alargado y almacenado en el capacitor de B. Si ahora se hace circular una corriente constante I, el capacitor se descargará a una velocidad I/C y el voltaje llegará a cero después de un tiempo proporcional al voltaje del pico. El comparador da una salida en el punto C durante el tiempo de descarga del capacitor. Durante este tiempo (t o t' para los pulsos de entrada mostrados) aparecen en D, n o n' pulsos los que son contados por el registro direccional. Al finalizar este tiempo se inicia el ciclo de memoria. La forma de los pulsos arriba mencionados se muestra en la figura VI-9.

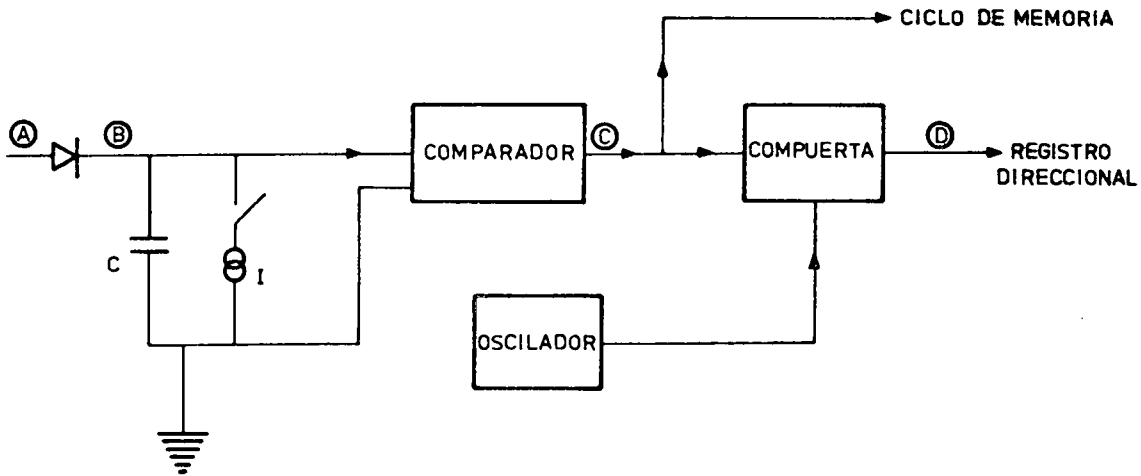


Figura VI-8
Esquema del modo de altura de pulsos

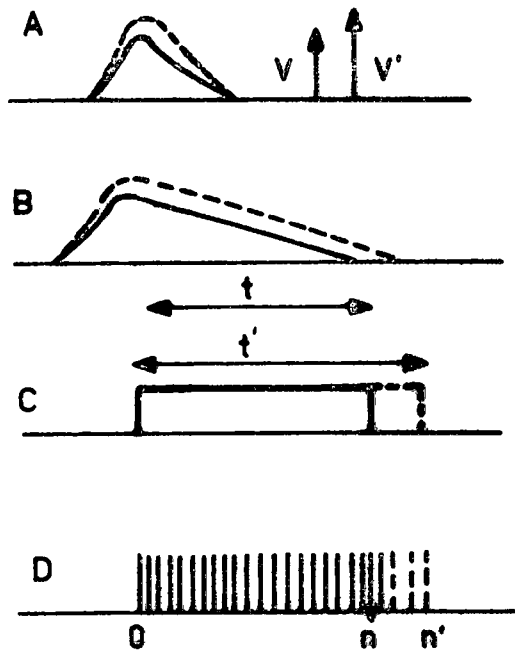


Figura VI-9

Forma de los pulsos en el modo de altura de pulsos

El registro de dirección se pone en cero y el sistema queda preparado para recibir el siguiente pulso de entrada.

Por supuesto se debe tener cuidado y aislar la entrada durante el tiempo en que trabaja cada pulso y por lo tanto el tiempo muerto depende del tiempo del ciclo de memoria, de la frecuencia del oscilador y de la altura del último pulso. En el modo multiescalímetro el tiempo muerto sólo depende de la velocidad de contaje del registro de datos y del ciclo de memoria necesaria para avanzar una dirección.

2.-Teoría de sistemas realimentados.

Para poder discutir el diseño de los espectrómetros Mössbauer es necesario referirse brevemente a la teoría de sistemas realimentados y más específicamente a amplificadores con realimentación(2.3).

Se dice que un amplificador está realimentado cuando parte de su señal de salida es sumada a la señal que está siendo amplificada. Cuando la señal de salida es realimentada de tal manera que la señal de entrada se ve aumentada, el sistema amplifica la señal de entrada aumentada. La señal de entrada es "regenerada" por el amplificador para incrementar su efectividad. Por supuesto, un amplificador con realimentación regeneradora tiene mayor ganancia que uno sin realimentación. Si la señal de salida es realimentada de tal manera que se opone a la de entrada, ésta se degenera y el amplificador disminuye su ganancia normal. Es fácil ver la relación cuantitativa entre la realimentación y la ganancia en el circuito de la figura VI-10 que representa un amplificador realimentado por tensión.

En el circuito de la figura VI-10 una fracción β de la tensión de la señal de salida $V_{sal.}$ es realimentada y agregada a la de entrada $V_{en.}$ de tal forma que la tensión interna $V_{in.}$ allí definida es

$$V_{in.} = V_{en.} + \beta V_{sal.}$$

VI-1

Para un amplificador se cumple la relación $V_{sal.} = A V_{in.}$ (donde A es la amplificación), de modo que

$$\frac{V_{sal.}}{V_{en.}} = \frac{A}{1 - A\beta} = G$$

VI-2

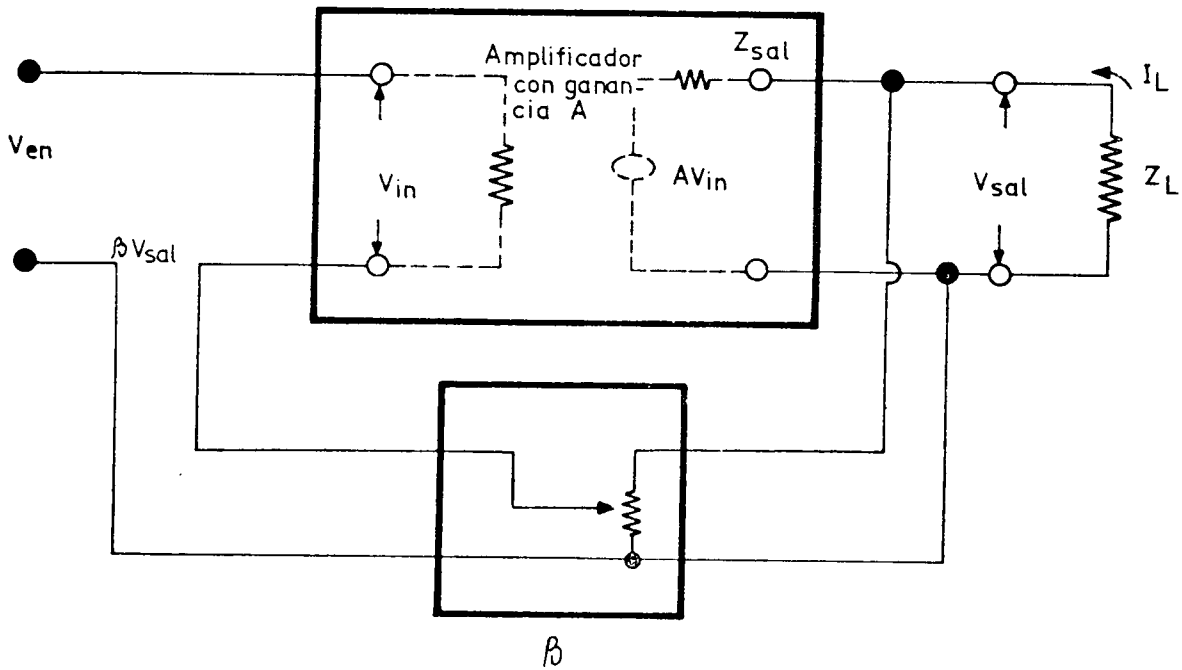


Figura VI-10

Amplificador realimentado por tensión

Cuando βA es positiva (y menor que 1) $G > A$ y se está en la realimentación regeneradora o positiva pero a pesar del incremento de la ganancia se disminuyen otras características deseables. Si βA es negativa $G < A$ y se está en la realimentación degenerada o negativa y en este caso a pesar que se pierde ganancia se mejoran otras características. βA se conoce como la ganancia del lazo pues si éste se abre en cualquier punto y se mide la ganancia su valor será βA .

Se puede obtener inmediatamente

$$\frac{A}{G} \frac{dG}{dA} = \frac{1}{1 - \beta A}$$

VI-3

o sea el efecto de cualquier cambio de la amplificación sobre la ganancia consiste en reducir esa variación en el mismo factor que lo hace la ganancia, $(1 - \beta A)$. (Usualmente es más fácil obtener un atenuador estable β que un amplificador con A estable). Para el caso que βA sea grande, se aplican las mismas conclusiones no sólo al cambio de A con el tiempo, o con la temperatura, etc., sino también a

la dependencia con la frecuencia. Esto último se verá más adelante.

En la aproximación antedicha o sea $A\beta \gg 1$

$$G \approx - 1/\beta$$

VI-4

en este caso la ganancia es independiente de las características del amplificador.

Se ha tomado β como un número, que representa un simple atenuador pero de hecho podría ser un operador y se ve que la operación G realizada por el sistema realimentado es la inversa de la operación representada por β . Frecuentemente este hecho es muy útil pero no se debe olvidar que puesto que A debe aproximarse a cero mientras la frecuencia de la señal lo hace a ∞ y quizá también cuando lo hace a cero, la aproximación $A\beta \gg 1$ no es válida para estas frecuencias.

La impedancia de entrada Z_{en} . de un amplificador puede calcularse a partir de Z_{in} .

$$Z_{in} = V_{in} / i_{in}.$$

Si el amplificador no estuviera realimentado $V_{in} = V_{en}$. y se las podría intercambiar, pero en este caso

$$V_{in} = V_{en} + \beta A V_{in}.$$

$$V_{in} = \frac{V_{en}}{1 - \beta A}$$

y la impedancia de entrada Z'_{en} al amplificador realimentado es

$$Z'_{en} = \frac{V_{en}}{i_{in}} = \frac{V_{in}(1 - \beta A)}{i_{in}} = Z_{in} (1 - \beta A)$$

VI-5

La impedancia de entrada se incrementa en una realimentación negativa en el factor $(1 - \beta A)$ siendo βA negativo para este tipo de realimentación, como se mencionara anteriormente. Debe señalarse que hay textos que usan la convención opuesta.

Si se mira la salida se ve que

$$V_{sal.} = A V_{in.} - I_L Z_{sal.}$$

y como $V_{in.} = V_{en.} + \beta V_{sal.}$

$$V_{sal.} = \frac{A}{1 - \beta A} V_{en.} - I_L Z_{sal.} \frac{1}{1 - \beta A}$$

VI-6

o sea el sistema se comporta como un amplificador de ganancia $A/(1 - \beta A)$ y con una impedancia de salida $Z_{sal.}/(1 - \beta A)$.

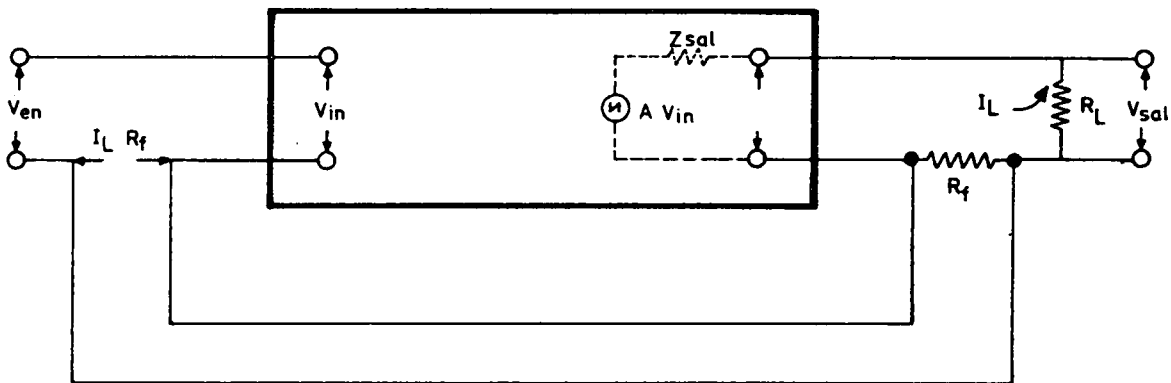


Figura VI-11
Amplificador realimentado por corriente

La realimentación por tensión, que es lo que se está estudiando utiliza una parte de la tensión de salida para realimentar la tensión de entrada. En el caso que la señal realimentadora sea proporcional a la corriente de salida se tiene un amplificador con realimentación por corriente (Figura VI-11).

$$\text{Se ve que } V_{\text{sal.}} = A V_{\text{in.}} - I_L (Z_{\text{sal.}} + R_f)$$

$$\text{y } V_{\text{in.}} = V_{\text{en.}} - I_L R_f$$

y resolviendo

$$V_{\text{sal.}} = A V_{\text{en.}} - I_L (Z_{\text{sal.}} + R_f (1-A)) \quad \text{VI-7}$$

De la ecuación anterior se ve que la realimentación por corriente no afecta la ganancia de tensión del amplificador. Sin embargo, la impedancia de salida es

$$Z_{\text{sal.}} + R_f (1-A)$$

o sea cambia en $-R_f A$ respecto del amplificador sin realimentación. En el caso de realimentación negativa la impedancia de salida resulta incrementada. Las otras características son similares a las de realimentación por tensión o sea que la realimentación negativa por corriente incrementa la impedancia de entrada y reduce el ruido y la distorsión en la corriente de salida. Si se nota que

$$V_{\text{sal.}} = I_L R_L$$

queda
$$I_L = \frac{A V_{\text{en.}}}{R_L + Z_{\text{sal.}} + R_f - R_f A} \approx -V_{\text{en.}} / R_f$$

VI-8

Si R_f y A son grandes y A es negativa, resulta que I_L es independiente de la ganancia del amplificador y es función lineal del voltaje de entrada.

Un amplificador que es muy usado es el llamado amplificador operacional, que es aquél que tiene alta impedancia de entrada, baja impedancia de salida y una buena respuesta para altas frecuencias. En combinación con resistencias, condensadores, etc., los amplificadores operacionales realizan operaciones matemáticas.

Se los representa esquemáticamente como en la Figura VI-12.

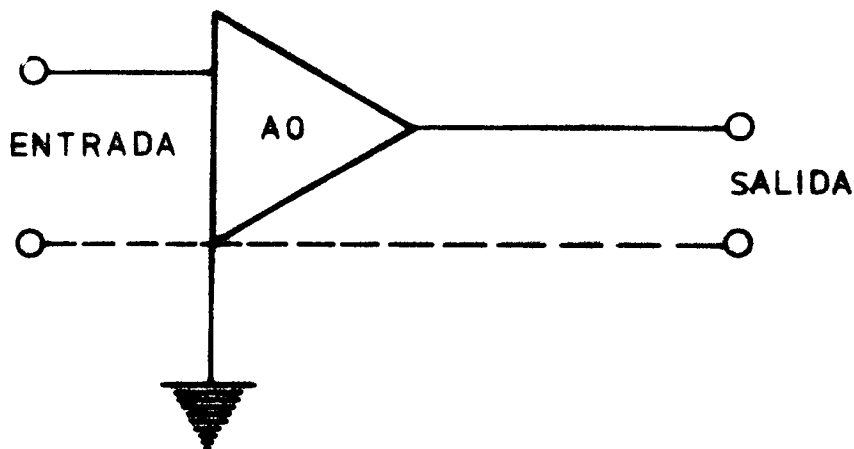


Figura VI-12

Esquema de un amplificador operacional

La línea punteada indica la conexión común entre la entrada, la salida y la fuente de potencia. Por simplicidad esta conexión se omite. Cabe señalar que un circuito del tipo de la Figura VI-12 no resulta útil por sí sólo y es el uso de la realimentación lo que convierte al sistema en un elemento conveniente para las aplicaciones prácticas.

Se usan tres circuitos de realimentación con los amplificadores operacionales. El primero es el convencional realimentado por tensión, que se ha visto en la Figura VI-10 y que con la convención explicada anteriormente se representa en la Figura VI-13. El segundo es el convencional realimentado por corriente que se ha visto en la Figura VI-11 y que representado con la convención actual se muestra en la Figura VI-14.

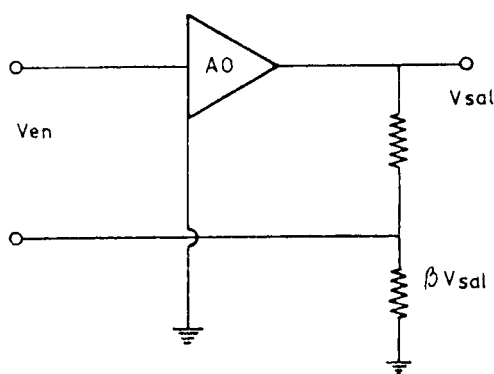


Figura VI-13

Circuito de realimentación con un amplificador operacional (realimentado por tensión)

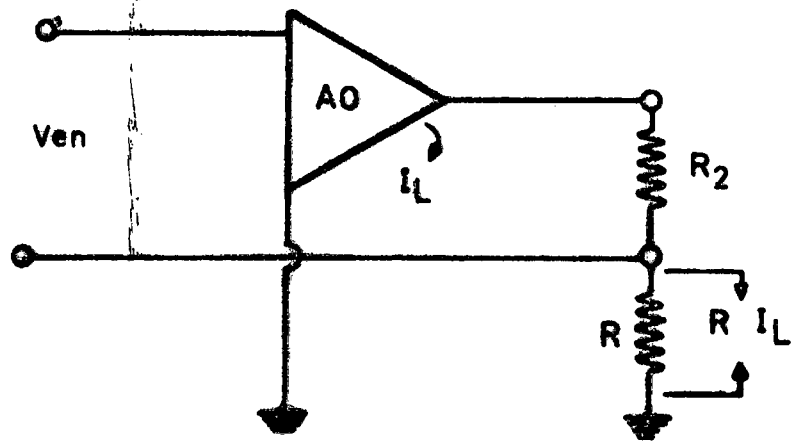


Figura VI-14

Circuito de realimentación con un amplificador operacional (realimentado por corriente)

El tercero (Figura VI-15) es una especie de circuito realimentado por tensión. La tensión de salida está conectada a la entrada del amplificador, a través de la impedancia R_2 en el punto S en paralelo con la señal de entrada. Es llamado circuito con realimentación operacional.

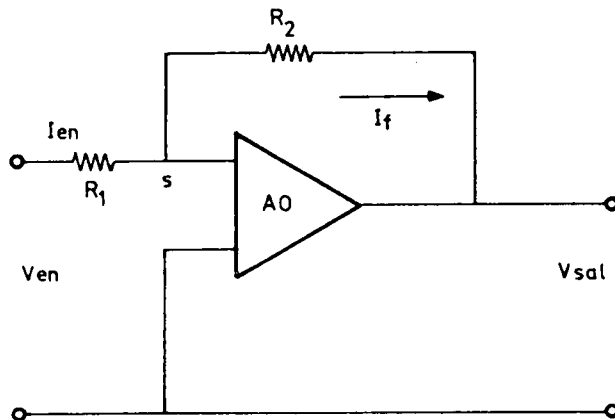


Figura VI-15

Circuito con realimentación operacional

Este circuito posee todos los beneficios del circuito normal realimentado por tensión excepto que la impedancia de entrada es muy baja. Esto se debe a que la señal de entrada está conectada al voltaje de salida a través de R_2 y éste es A veces mayor que el de entrada y de signo opuesto

$$V_{sal.} = -A V_{en.}$$

$$I_f = \frac{V_{sal.} - V_{en}}{R_2} = \frac{V_{en} (1+A)}{R_2}$$

Como la impedancia de entrada del amplificador es alta, resulta que $I_{en} = I_f$ y por lo tanto la impedancia de entrada es

$$R_S = V_{en} / I_{en} = \frac{V_{en} R_2}{V_{en} (1+A)} = R_2 / (1+A)$$

VI-9

y cuando $A \gg 1$

$$R_S \approx R_2 / A$$

VI-10

o sea cuanto mayor sea la amplificación y menor R_2 , el valor de la resistencia de entrada irá disminuyendo. El valor de R_S puede llegar a ser de algunos pocos ohms y por eso el punto S es conocido como tierra virtual.

De las ecuaciones anteriores se deduce que

$$V_{en} = \frac{R_2 I_{en}}{1+A}$$

$$V_{sal} = -A V_{en} = \frac{-A}{1+A} R_2 I_{en}$$

y para A grandes

$$V_{sal} \approx -R_2 I_{en}$$

VI-11

Dos ejemplos del uso común de los amplificadores operacionales son las dos configuraciones siguientes: La primera, llamada configuración "no inversora", está representada en la Figura VI-16 y la segunda, llamada configuración "inversora", en la Figura VI-17.

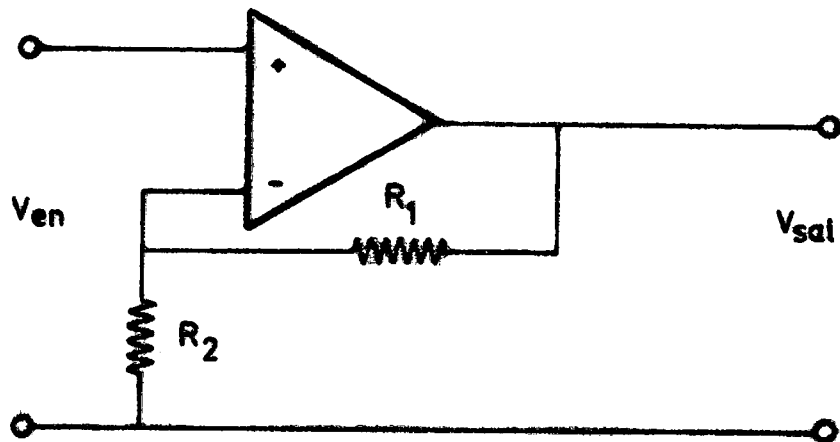


Figura VI-16

Uso del amplificador operacional
Configuración no inversora

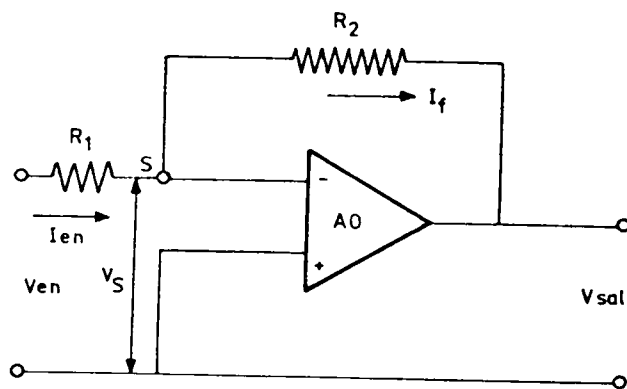


Figura VI-17

Uso del amplificador operacional
Configuración inversora

Si se observa la Figura VI-16 y se usan las ecuaciones VI-4 y VI-5, se ve que para A grandes la ganancia de este circuito es aproximadamente

$$\frac{R_1 + R_2}{R_2}$$

y que la impedancia de entrada es $Z_{en} \left(1 + \frac{A R_2}{R_1 + R_2}\right)$

La Figura VI-17 representa el circuito de la Figura VI-15 con el agregado de una impedancia necesaria para evitar sobrecargas en la fuente de voltaje. En este caso se cumplen las siguientes relaciones:

$$i_{en} = i_f$$

$$i_{en} = \frac{V_{en} - V_S}{R_1}$$

$$I_f = \frac{V_S - V_{sal}}{R_2}$$

y como $V_S = -V_{sal}/A$, queda

$$\frac{V_{sal}}{V_{en}} = \frac{-A R_2}{(1+A)R_1 + R_2}$$

VI-12

En el caso de A grande

$$\frac{V_{sal}}{V_{en}} \approx \frac{-R_2}{R_1}$$

VI-13

Para completar a grandes rasgos el tema se estudiará el comportamiento de A con la frecuencia. Esto se entiende más fácilmente usando un diagrama vectorial. Para simplificar se supone que β es real y constante. En primer lugar se puede considerar el caso de una frecuencia tal que A es real, representado por la Figura VI-18a.

Si el vector unitario \overline{OP} representa V_S y el \overline{OQ} a $A\beta V_S = \beta V_{sal}$, luego \overline{QP} representará V_{en} .

Para otras frecuencias en las cuales A se hace complejo el diagrama vectorial será como el de la Figura VI-18b y c.

Obsérvese que aún cuando θ exceda el valor 90° el efecto de la realimentación es conservar $\overline{QP} \rightarrow \overline{OQ}$. En otras palabras la ganancia es constante ($\sim 1/\beta$) y el corrimiento de fase θ' es pequeño. Esto se cumple solamente si $|A\beta| \gg 1$ y como $|A| \rightarrow 0$ a muy altas frecuencias (y quizás también a bajas) cabe preguntarse bajo qué circunstancias el sistema se tornará inestable, (por ejemplo, tener una salida \overline{OQ} sin tener entrada \overline{QP}).

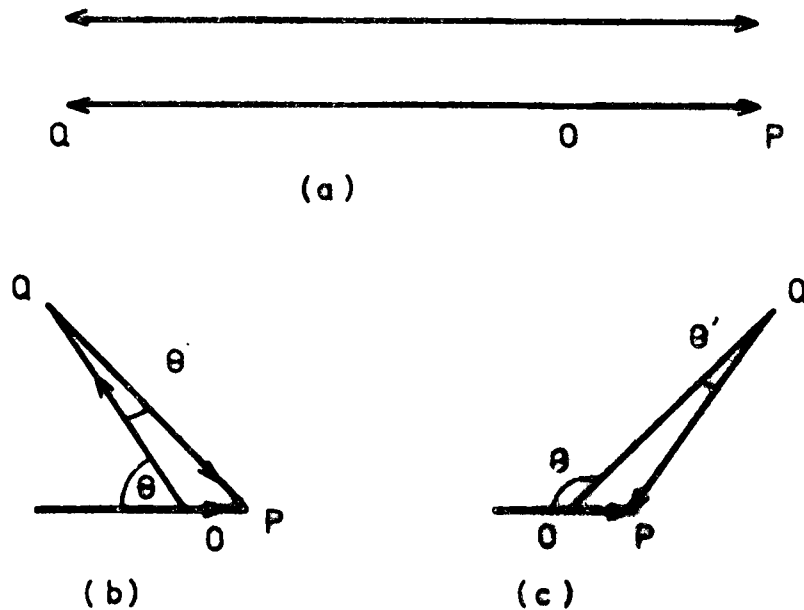


Figura VI-18

Diagrama vectorial de realimentación
a) A real; b) y c) A complejos

Obviamente, éste será el caso cuando $|A/\beta|=1$ y $\theta=\pi$ para las mismas frecuencias, lo que corresponderá a un sistema con salida sinusoidal de amplitud constante. Este es el estado en el que todas las oscilaciones lineales se hallan presentes.

La condición más general de estabilidad puede expresarse como sigue. Si se dibuja el "locus" del punto Q a medida que se varía la frecuencia desde $-\infty$ a $+\infty$, se obtendrá una curva cerrada conocida como el diagrama de Nyquist para el sistema. Si la curva encierra al punto P el sistema es inestable, de lo contrario es estable. Aunque el diagrama c) de la Figura VI-19 representa a un sistema estable, este caso no es conveniente en la práctica y entonces se adopta una condición más restrictiva que dice que el diagrama de Nyquist debe excluir la región sombreada de la Figura VI-20.

Existen diversas razones para esta elección pero se mencionará aquí solamente la conveniencia de tener un adecuado margen de seguridad para el caso de variaciones en los valores de las componentes, etc.. Se debe notar que es irrelevante haber elegido β con un valor real. El diagrama de Nyquist es simplemente un gráfico de (A/β) .

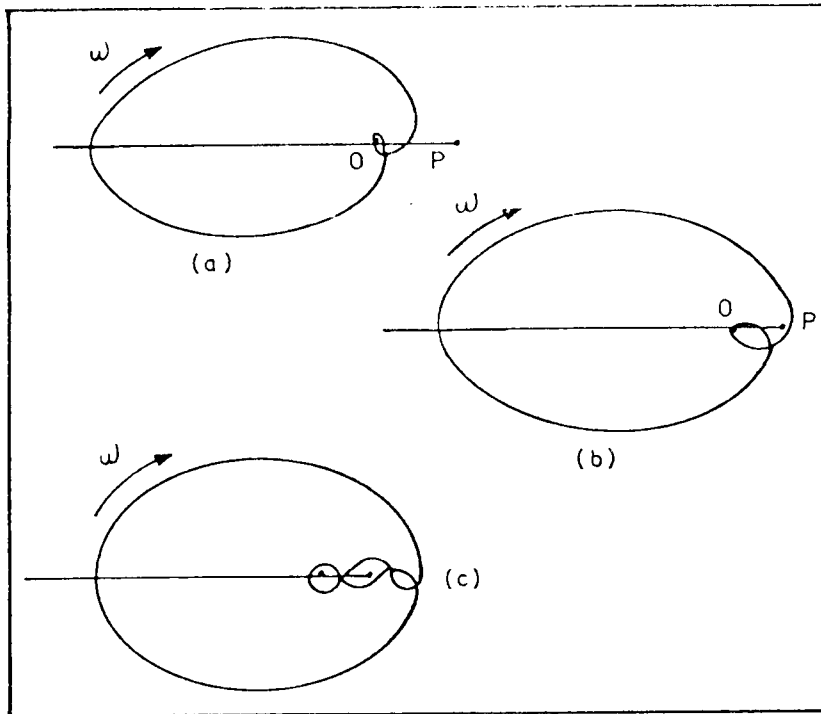


Figura VI-19

Diagrama de Nyquist
a) estable; b) inestable; c) estable condicional

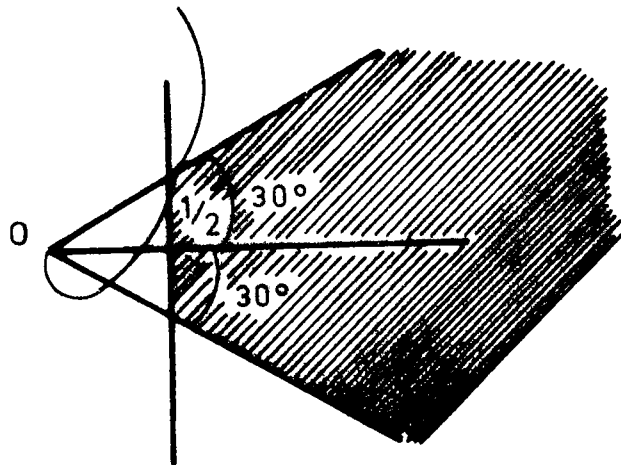


Figura VI-20

Condición restrictiva sobre el diagrama de Nyquist

3.-Análisis de circuitos

Antes de continuar se revisarán brevemente los procedimientos convencionales para describir la respuesta de un circuito general a una señal arbitraria.

Las ecuaciones generales para las intensidades de las corrientes en una red se expresan en base a la segunda ley de Kirchoff como

$$\begin{aligned}
 i_1 Z_{11} - i_2 Z_{12} \dots - i_n Z_{1n} &= e_1 \\
 -i_1 Z_{21} + i_2 Z_{22} &= \dots = e_2 \\
 \dots & \dots
 \end{aligned}$$

VI-14

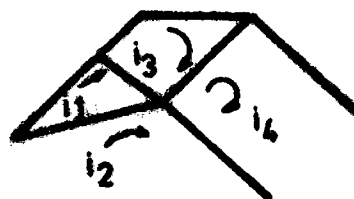


Figura VI-21

Esquema de un circuito general

donde i_r , Z_{rr} , e_r son la corriente, la suma de las impedancias y la fuerza electromotriz respectivamente en la r -ésima malla; y Z_{rs} es la impedancia común a las r -ésima y s -ésima mallas. Si se hace un análisis empleando la primera ley de Kirchoff se obtiene un conjunto de ecuaciones similares. Si las fuerzas electromotrices son constantes las ecuaciones pueden ser fácilmente resueltas para obtener las intensidades pero si aquéllas son funciones del tiempo las ecuaciones serán ecuaciones diferenciales simultáneas dado que las impedancias tendrán la forma

$$\left(L \frac{d}{dt} + R + \frac{1}{c} \int dt \right).$$

El procedimiento usual es utilizar las transformadas de Laplace ⁽⁴⁾, las que están definidas de la siguiente forma: si y es una función de t , su transformada de Laplace \bar{y} satisfará la relación siguiente:

$$\bar{y}(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} y(t) dt$$

VI-15

En la Tabla VI-1 se dan algunas transformadas y propiedades necesarias para resolver la mayoría de los circuitos simples. Obsérvese la 14) y la 15). Las mismas permitirán aplicar las transformadas de Laplace a ambos miembros de las ecuaciones diferenciales (VI-14) resultando

$$\bar{i}_1 \bar{Z}_{11} + \bar{i}_2 \bar{Z}_{12} + \dots + \bar{i}_n \bar{Z}_{1n} = \bar{e}_1$$

.....

VI-16

donde \bar{Z} tiene la forma $pL + R + \frac{1}{pC}$. Por simplicidad se supone que para $t=0$ todas las intensidades son nulas. Cabe señalar que aún cuando se las tomara en cuenta no causarían problema alguno.

Se tiene entonces un conjunto de ecuaciones lineales en las " \bar{i} -es" que puede ser resuelto por los métodos convencionales.

A menudo es posible considerar todas las f.e.m. iguales a cero salvo una de ellas (la señal de entrada) y sólo se desea conocer una " i " (la corriente de salida, de donde se obtiene inmediatamente la tensión de salida).

En este caso resulta ser

$$\bar{e}_{sal} = F(p) \bar{e}_{en}$$

VI-17

donde $F(p)$ tiene la forma de un cociente de dos polinomios en p . (el orden del denominador es en general superior al del numerador) y cuyos coeficientes son combinaciones conocidas de las impedancias de la malla. O sea $F(p)$ sólo depende del circuito bajo estudio.

El método para calcular la respuesta de un circuito a una señal de entrada arbitraria (con valores iniciales para las corrientes y tensiones nulos) es:

- 1) Encontrar la función de transferencia, $F(p)$, del circuito.

- 2) Multiplicar por la transformada de Laplace de la señal de entrada.
- 3) Tomar la antitransformada del producto. (En muchos casos puede ser reducido a una suma de formas conocidas como las dadas en la Tabla VI-1.

Frecuentemente es innecesario resolver ecuaciones simultáneas para encontrar $F(p)$ puesto que todos los teoremas habituales de circuitos pueden ser usados para simplificar el problema. La semejanza entre la expresión para Z y la impedancia compleja $j\omega L + R + \frac{1}{j\omega C}$ indica que si el cociente e_{sal}/e_{en} para una onda sinusoidal y una frecuencia ω puede ser encontrado, entonces la función de transferencia $F(p)$ se halla simplemente reemplazando $j\omega$ por p (el porque se verá más adelante). Más aún a menudo sucede que el circuito puede ser dividido en partes separadas por etapas amplificadoras no bilaterales tales que la corriente en la primera red no es afectada por la corriente en la siguiente. En ese caso las pequeñas redes pueden ser consideradas independientes sirviendo la salida de cada una de ellas como entrada a la siguiente. De modo que la función transferencia del conjunto es justamente el producto de las funciones transferencia de las respectivas secciones individuales.

Por ejemplo, si se toma un circuito simple LRC (Figura VI-22)

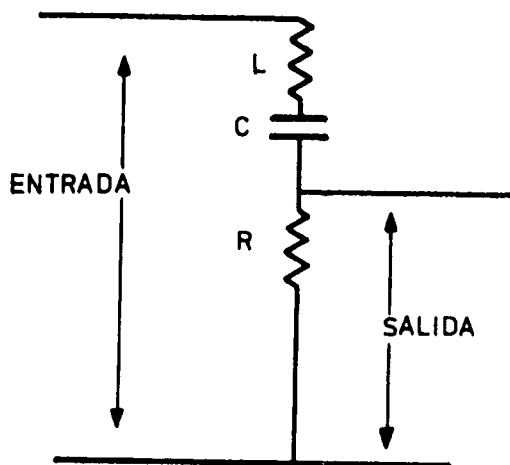


Figura VI-22
Circuito simple LRC

la función transferencia es, aplicando las ecuaciones VI-14, 16 y 17

$$F = \frac{R}{pL + R + 1/pC} = \frac{pCR}{CLp^2 + pCR + 1}$$

Para encontrar la respuesta transitoria se hace

$$e_{en} = \delta(t)$$

y de esa forma

$$\bar{e}_{en} = 1;$$

luego

$$\bar{e}_{sal} = \frac{pCR}{p^2CL + pCR + 1}$$

Para poder utilizar la Tabla VI-1 se escribe la expresión anterior en la forma

$$\bar{e}_{sal} = \frac{2\alpha p}{(p + \alpha + \sqrt{\alpha^2 - \omega^2})(p + \alpha - \sqrt{\alpha^2 - \omega^2})}$$

donde $\alpha = \frac{R}{2L}$ y $\omega^2 = \frac{1}{LC}$ y

reordenando resulta

$$\bar{e}_{sal} = \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 - \omega^2}} \left[\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 - \omega^2}}{p + \alpha + \sqrt{\alpha^2 - \omega^2}} - \frac{\alpha - \sqrt{\alpha^2 - \omega^2}}{p + \alpha - \sqrt{\alpha^2 - \omega^2}} \right]$$

Si se usa la propiedad 6) de la Tabla VI-1

$$\bar{e}_{sal} = \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 - \omega^2}} e^{-\alpha t} \left[(\alpha + \sqrt{\alpha^2 - \omega^2}) e^{-\sqrt{\alpha^2 - \omega^2} t} - (\alpha - \sqrt{\alpha^2 - \omega^2}) e^{\sqrt{\alpha^2 - \omega^2} t} \right]$$

Dado que $F(p)$ tiene la forma de un cociente de polinomios en p , siempre puede ser factorado:

$$F(p) = \frac{(p - Z_1)(p - Z_2)\dots}{(p - P_1)(p - P_2)\dots} \quad \text{VI-17}$$

Así siempre se puede encontrar la respuesta transitoria ($e_{en}=1$) pues en ese caso $\bar{e}_{sal}=F$.

F puede ser expresada en términos de fracciones simples:

$$\bar{e}_{sal} = F = \sum_r \frac{1}{(p - P_r)} \frac{(P_r - Z_1)(P_r - Z_2)\dots}{(P_r - P_1)(P_r - P_2)\dots(P_r - P_{r-1})(P_r - P_{r+1})\dots} \quad \text{VI-18}$$

entonces para una señal de entrada que sea una función δ

$$e_{sal} = \sum_r A_r \exp(P_r t) \quad \text{VI-19}$$

Para una señal de entrada exponencial se obtiene (usando la ecuación 6 de la Tabla VI-6)

$$\bar{e}_{en} = \frac{1}{p - \alpha}$$

Siendo $\bar{e}_{sal} = F \bar{e}_{en}$; antitransformando se obtiene

$$e_{sal} = \text{antitransf. } (F \bar{e}_{en})$$

y en este caso habrá un término extra en la expresión de e_{sal} :

$$\frac{(\alpha - Z_1)(\alpha - Z_2)\dots}{(\alpha - P_1)(\alpha - P_2)\dots} \exp(\alpha t)$$

Si $\alpha = j\omega$ (señal de entrada sinusoidal) la última expresión queda:

$$\frac{(j\omega - Z_1)(j\omega - Z_2)\dots}{(j\omega - P_1)(j\omega - P_2)\dots}$$

Comparándola con la expresión de F se ve la razón ya mencionada para calcular F simplemente reemplazando $j\omega$ por p en la respuesta sinusoidal.

Mucho puede aprenderse acerca de la respuesta de un circuito dibujando los polos y los ceros de su función transferencia en el plano complejo (P_1, Z_1 de ecuación VI-17).

En el ejemplo anterior del circuito LCR hay un cero en el origen y un par de polos que se mueven como se muestra en la Figura VI-23 a medida que se varía C manteniendo R y L constantes.

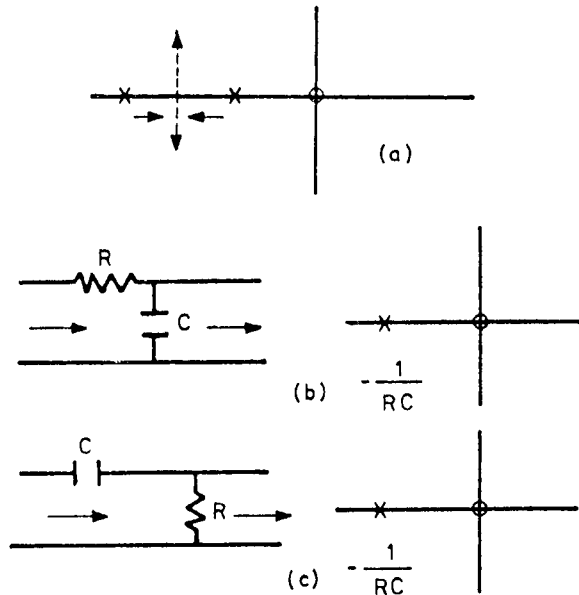


Figura VI-23

a) Diagrama de ceros y polos de un circuito LRC; b) circuito integrador "lag" y su diagrama de polos; c) circuito diferenciador "lead" y su diagrama de ceros y polos

Para un circuito integrador ("lag")

$$F = \frac{1/pC}{R + 1/pC} = \frac{1}{1 + pCR}$$

hay un solo polo (Figura VI-23b); y para un circuito diferenciador ("lead")

$$F = \frac{R}{R + 1/pC} = \frac{pCR}{1 + pCR}$$

VI-21 Bis

hay un polo y un cero (Figura VI-23c).

Pueden hacerse las siguientes generalizaciones:

- i) Los polos y ceros complejos aparecen en pares conjugados.
- ii) La respuesta transitoria de la red consiste en una suma de exponenciales de la forma e^{pt} . (Para un par de polos coincidentes será proporcional a te^{pt}).
- iii) Las amplitudes relativas de los términos pueden ser estimadas tomando el producto de las distancias desde todos los ceros dividida por el producto de las distancias desde todos los otros polos. En particular si un polo y un cero coinciden se anulan.

Análogamente la respuesta a una señal de entrada exponencial puede ser estimada y en particular para una señal de entrada sinusoidal la amplitud de la señal de salida es proporcional a FZ/FP con un corrimiento de fase igual a $(\theta_Z - \theta_P)$ (ver Figura VI-24).

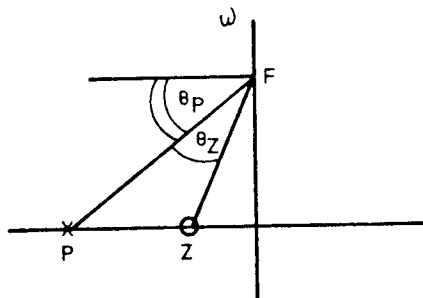


Figura VI-24
Respuesta a una señal de entrada sinusoidal
(corrimiento de fase)

Se deduce que asintóticamente a alta frecuencia la amplitud de la función transferencia es proporcional a $\omega^{-(n_p - n_z)}$ y que el corrimiento de fase es igual a

$$-\pi(n_p - n_z)/2$$

donde n_p y n_z son el número de polos y ceros respectivamente.

En el límite de muy bajas frecuencias la amplitud es proporcional a $\omega^{n_{z0}}$ y el corrimiento de fase es igual a $(\pi/2)n_{z0}$ siendo n_{z0} el número de ceros en el origen.

Una red pasiva -es decir una que no tiene fuentes de energía- no puede tener polos en la mitad derecha del plano complejo y para un sistema de realimentación la condición de estabilidad es justamente la que dice que todos los polos se encuentran en la mitad izquierda. Por otro lado, los ceros pueden hallarse en cualquiera de las dos mitades. La relación entre amplitud y corrimiento de fase no es única puesto que dos redes que sólo difieran en el signo de la parte real de uno o más ceros tendrán la misma respuesta en amplitud pero distinto corrimiento de fase. Por ejemplo la función transferencia del circuito de la Figura VI-25a es

$$F(p) = \frac{1}{1 + pRC} - \frac{1}{2} = \frac{1 - pRC}{2(1 + pRC)}$$

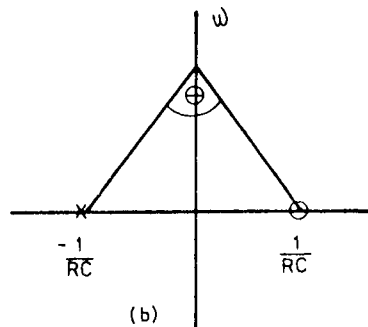
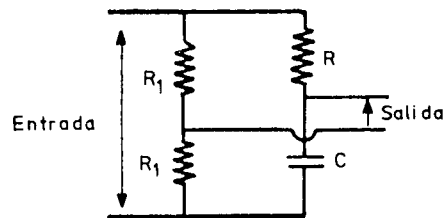


Figura VI-25

a) circuito y b) su función transferencia

y su diagrama de ceros y polos está representado en la Figura VI-25b. Se ve que la amplitud es independiente de la frecuencia ($\frac{1}{2} V_{en}$) pero el corrimiento de fase es θ . Este circuito es conocido como filtro "pasa-todo".

De todos los circuitos que tienen una dada respuesta en amplitud el que tenga todos sus ceros en la mitad izquierda del diagrama tendrá el menor corrimiento de fase, y se lo conoce como circuito de corrimiento de fase mínimo (C.F.M.). En general los circuitos de tipo escalera ("ladder-type") son C.F.M. mientras que aquéllos que pueden ser representados como puentes pueden no serlo. El circuito C.F.M. que corresponde al ejemplo anterior es el de la Figura VI-25c.

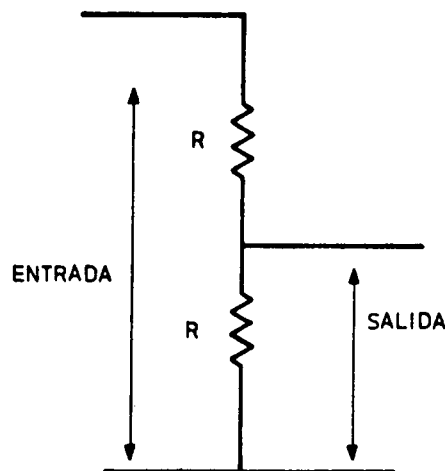


Figura VI-25c

Circuito C.F.M. correspondiente

De consideraciones sobre el diagrama de Nyquist es claro que los lazos de realimentación normalmente contienen sólo circuitos C.F.M. Aquéllos que no lo son usualmente son indeseables, en los lazos de realimentación.

La ecuación VI-22 que relaciona la magnitud de la razón de transferencia para una onda sinusoidal con su corrimiento de fase es válida sólo para los circuitos C.F.M.

$$\varphi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\omega} (\ln(A(\omega')) - \ln(A(\omega)) / (\omega'^2 - \omega^2)) d\omega'$$

VI-22

En general esta integración no puede hacerse explícitamente pero resulta claro que la mayor contribución al valor de la integral en ω proviene de las frecuencias próximas a ω y esto permite hacer una aproximación útil en el caso en que la pendiente de $\ln(A)$ vs $\ln(\omega)$ es lineal para un ran-

go razonable de frecuencias. En el medio de tal región lineal el corrimiento de fase es proporcional a la pendiente con una constante de proporcionalidad tal que para cada 6db/octava hay un corrimiento de fase de 90°.

Si se tiene un sistema que es inestable y se lo modifica de tal manera de convertirlo en uno estable, se logra que un polo (o un par de polos conjugados complejos) se mueva desde el lado derecho hacia el lado izquierdo del plano complejo. Pero si el sistema es apenas estable el polo debería ubicarse muy próximo al eje imaginario y esta situación corresponde a una respuesta transitoria con un tiempo de decaimiento muy largo.

Se ve, entonces, que la adopción de condiciones en el diagrama de Nyquist que son más restrictivas que las realmente necesarias para que un sistema sea estable, se debe a la necesidad de tener un margen de seguridad como así también para evitar la respuesta indeseable transitoria de un sistema casi inestable.

Si se aplican estas ideas a un sistema realimentado se tiene:

$$G(p) = \frac{A(p)}{1 - \mathcal{L}(p)}$$

VI-23

siendo $\mathcal{L}(p) = A(p)\beta(p)$.

Los ceros de A son ceros de G pero los polos de A no son polos de G, éstos se obtienen haciendo $1 - \mathcal{L}(p) = 0$. En el circuito integrador simple ("lag") de la Figura VI-26 si se llama $RC = T$, \mathcal{L} tiene un polo en $-1/T$ pues $A(p) = A_0/(1 + pT)$ y $G(p) = -A_0/(1 + A_0\beta + pT)$ donde A_0 corresponde al módulo.

El polo de G(p) está en $\frac{-(1 + A_0\beta)}{T}$

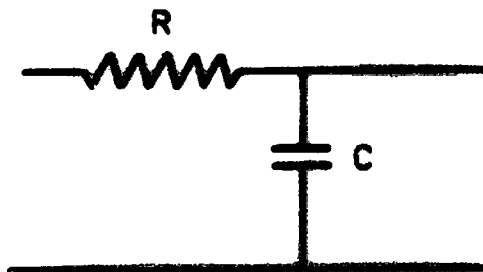


Figura VI-26

Circuito integrador simple "lag"

Nótese que la realimentación extendió el ancho de banda en un factor $(1+A_0/\beta)$. Este polo está siempre del lado izquierdo del plano complejo así que el sistema es siempre estable.

Si el circuito tiene dos etapas integradoras ("lag") habrá 2 polos de \mathcal{L} , uno en $-1/T$ y el otro en $-K/T$. Para el lazo abierto

$$\mathcal{L}(p) = \pm \frac{\mathcal{L}_0}{(1+pT)(1+pT/K)}$$

donde los signos \pm corresponden a la realimentación positiva y negativa respectivamente. Así los polos de G están dados, en el caso de realimentación negativa, por

$$(1+pT)(1+pT/K) + \mathcal{L}_0 = 0$$

$$P_1, P_2 = \frac{1}{2T} \left\{ -(1+K) \pm \left[(1-K)^2 - 4K\mathcal{L}_0 \right]^{1/2} \right\}$$

VI-24

De la ecuación anterior se ve que los polos están siempre en el lado izquierdo y que si $K < 2\mathcal{L}_0 + 1 - 2(\mathcal{L}_0(\mathcal{L}_0 + 1))^{1/2}$ son complejos. Si K se mantiene constante y se varía \mathcal{L}_0 los polos se mueven como se muestra en la Figura VI-27a.

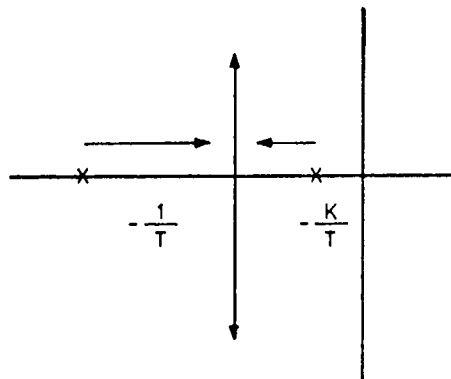


Figura VI-27a
Polos del circuito de la Figura VI-26

Se ve que hay semejanza con el circuito RCL de un ejemplo anterior (Figura VI-22). De hecho este sistema es equivalente a un circuito resonante con

$$Q \cong \mathcal{L}_0^{1/2} / (K^{1/2} + K^{-1/2})$$

Análogamente es posible diseñar filtros activos los cuales reproducen el comportamiento de filtros pasivos más complicados pero sin usar inductores reales.

Para realimentaciones positivas los polos se deben mover como indica la Figura VI-27b al incrementarse \mathcal{L}_0 y el sistema en este caso tiende a ser inestable. (Esto representa un multivibrador). Si ahora se agrega otra etapa o sea se tienen 3 circuitos integradores o "lag" con las mismas constantes de tiempo se tiene que los polos de $G(p)$ son las soluciones de

$$\mathcal{L}_0 + (1 + pT)^3 = 0$$

$$\text{Estas son } \frac{1}{T} \left\{ -\mathcal{L}_0^{1/3} - 1 \right\} \text{ y } \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\pm 1 \pm j\sqrt{3}}{2} \right) \mathcal{L}_0^{1/3} - 1 \right\}$$

El movimiento de los polos a medida que \mathcal{L}_0 se incrementa se ve en la Figura VI-27c.

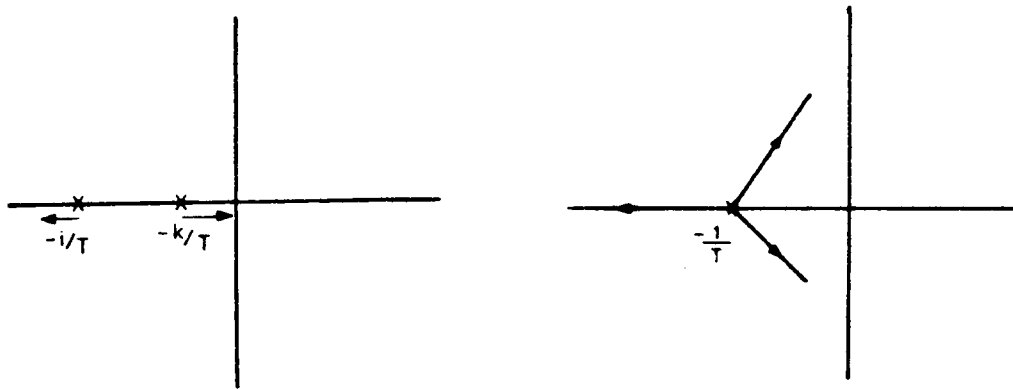


Figura VI-27

b) caso de realimentación positiva; c) movimiento de los polos con el agregado de tres circuitos integradores

La condición de estabilidad es que \mathcal{L}_0 sea menor que el valor que haga imaginario puro a cualquier polo. ($\mathcal{L}_0 < 8$). El resultado anterior, hace que un amplificador realimentado en estas condiciones no sea muy útil así que se verá lo que sucede si se hace una de las constantes de tiempo muy distinta. En este último caso los polos de $G(p)$ son soluciones de

$$\mathcal{L}_0 + (1 + pT)^2 (1 + npT) = 0 = n(pT)^3 + (2n + 1)(pT)^2 + (2 + n)pT + 1 + \mathcal{L}_0 = 0$$

La condición para tener raíces imaginarias puras ó sea polos que justo cruzan el eje es

$$n(pT)^3 + (2+n)pT = 0$$

y

$$(2n+1)(pT)^2 + 1 + \mathcal{L}_0 = 0$$

y da un valor crítico para \mathcal{L}_0

$$\mathcal{L}_0 \text{ crit} = 2(2+n+1/n)$$

VI-25

De la ecuación anterior se ve que se puede tener un valor grande arbitrario de \mathcal{L}_0 incrementado n apropiadamente.

Este método de estabilizar un sistema realimentado usando la "constante de tiempo dominante" dá un buen resultado pero hay que tener presente que viene acompañado por la reducción del ancho de banda de \mathcal{L}_0 y por lo tanto del rango de frecuencias sobre el cual la realimentación es realmente efectiva.

Se debe hacer la hipótesis que se ha comenzado usando las constantes de tiempo de los circuitos integradores o "lag" tan pequeños como es posible; por lo tanto la frecuencia característica del lazo abierto tendrá la forma de la Figura VI-28.

El corrimiento de fase se puede estimar con las reglas aproximadas ya dadas y está dibujado en la parte inferior de la Figura VI-28. Claramente la magnitud de la ganancia del lazo cuando el corrimiento de fase llega a 180° no es mucho menor que su valor máximo. Si ahora se incrementa una de las constantes de tiempo en un factor n, el resultado es la curva punteada. Los diagramas de Nyquist para los dos casos tendrán una forma análoga a la de las Figuras VI-29 a y b.

Obviamente la constante de tiempo dominante dá un margen de seguridad innecesariamente grande. Se puede incrementar la pendiente de 6db/oct a 10 db/oct, lo cual con el corrimiento de fase correspondiente de 150° , satisfará la regla antedicha (Figura VI-20) y permite una mayor ganancia de lazo a frecuencias bajas para el mismo ancho de banda o un mayor ancho de banda para la misma ganancia del lazo.

Como ya se puntualizó, las pendientes asintóticas son siempre múltiplos de 6 db/oct y los valores intermedios pueden ser obtenidos con el uso de una serie de redes avanzadoras de fase o retardadoras, cada una de las cuales

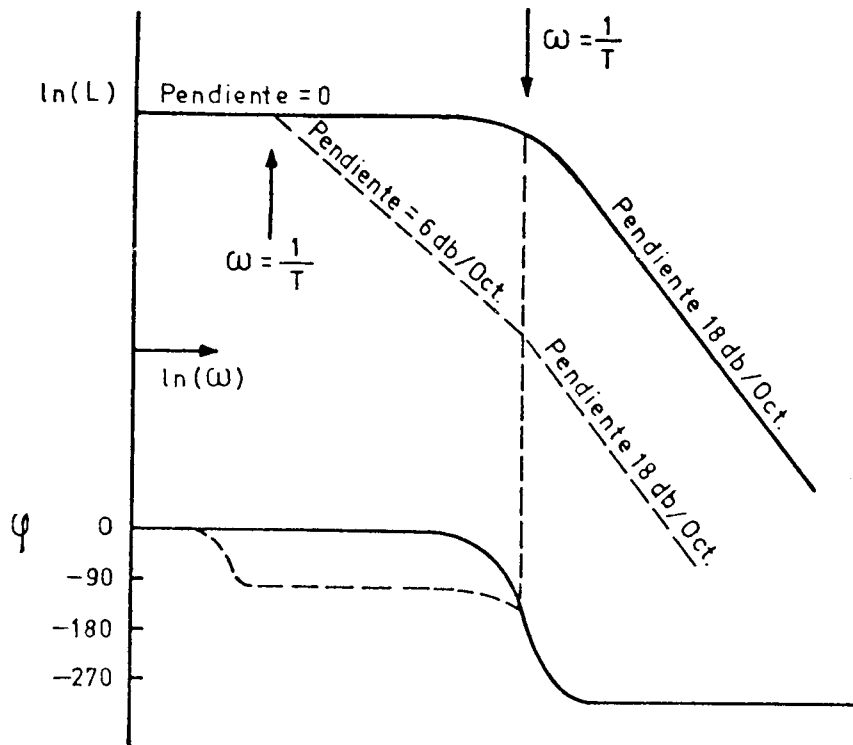


Figura VI-28

Variación de la ganancia del lazo y del corrimiento de fase con la frecuencia para un circuito con constante de tiempo dominante

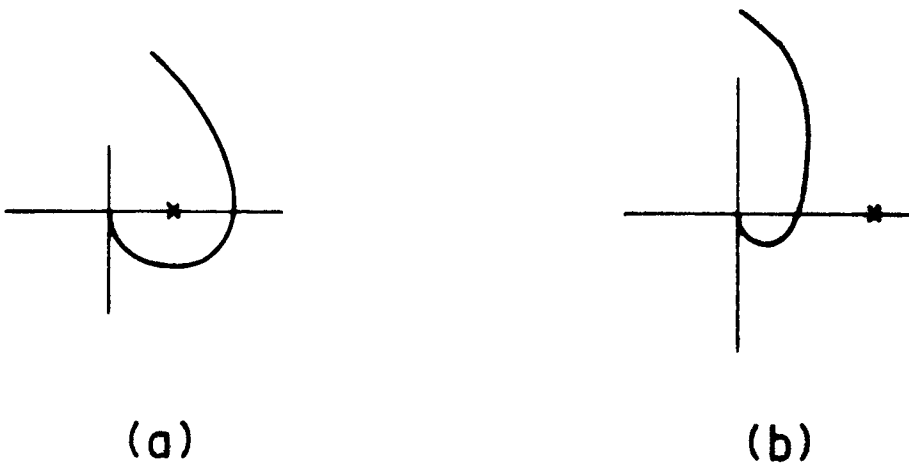


Figura VI-29

Diagramas de Nyquist correspondientes a los circuitos descritos más arriba

hace una contribución pequeña a la pendiente sobre un rango limitado de frecuencias. Aquellas redes pueden tomar la forma de la Figura VI-30 a y b para el caso del retardador de fase y de la Figura VI-31 a y b para el caso del avanzador de fase.

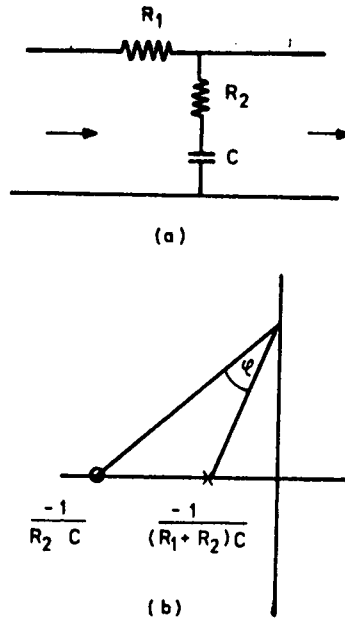


Figura VI-30

a) Red retardadora de fase y b) su diagrama de ceros y polos

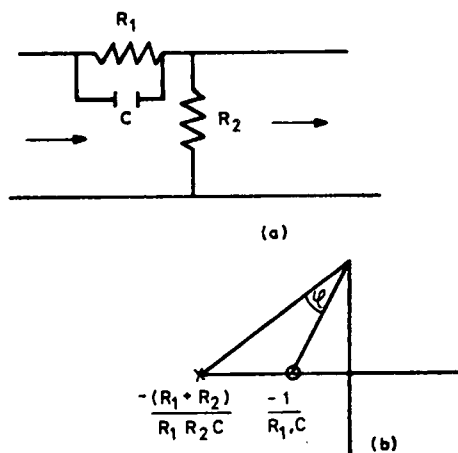


Figura VI-31

a) Red avanzada de fase y b) su diagrama de ceros y polos

Hasta aquí la condición de estabilidad ha sido discutida exclusivamente para la zona del extremo de altas frecuencias del diagrama de Nyquist, pero un sistema acoplado por C.A. tendrá un diagrama que tiende al origen para la frecuencia cero y todo lo que se ha dicho también se aplica a este extremo. De hecho la curva de respuesta logarítmica y el diagrama de Nyquist para un sistema con varias constantes de tiempo de avance todas ellas en una cierta relación, son justamente las imágenes especulares de aquellos para un sistema con constantes de tiempo retardadoras con la misma relación.

Es claro por lo dicho, que, si se quiere una gran ganancia de lazo, las características del lazo abierto deben ser controladas sobre un ancho de banda mucho mayor que el que se requeriría para que la cantidad total de realimentación sea efectiva.

Además debe notarse que la realimentación no tiene un efecto directo sobre la relación señal/ruido, puesto que ambos son reducidos siempre en la misma proporción.

4.-Nociones sobre el diseño de un espectrómetro Mössbauer.

Se puede aplicar ahora las ideas anteriores al diseño de servo sistemas usados para controlar la velocidad en un espectrómetro Mössbauer.

El lazo de realimentación es parcialmente eléctrico y parcialmente mecánico. La parte mecánica del sistema puede representarse de una manera simplificada como se muestra en la Figura VI-32.

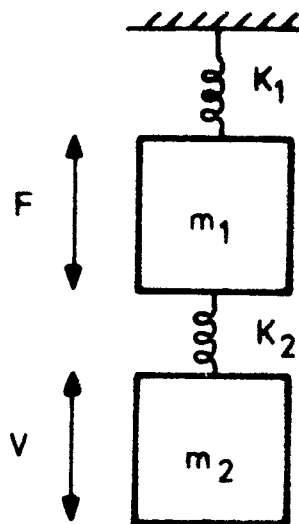


Figura VI-32

Análogo mecánico del vibrador

Las dos masas M_1 y M_2 representan la bobina impulsora y la bobina sensora (o imán según el modelo de vibrador usado) respectivamente. La barra que las une tiene una cierta elasticidad y se representa por un resorte k_2 . Todo este sistema está montado en un resorte débil k_1 . Puesto que k_1 y k_2 son muy diferentes los dos modos normales de vibración del sistema tendrán frecuencias aproximadas ω_1 y ω_2

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{k_1}{(M_1 + M_2)}} \quad \text{y} \quad \omega_2 \approx \sqrt{\frac{k_2 (M_1 + M_2)}{M_1 \cdot M_2}}$$

VI-26

La frecuencia ω_1 corresponde a la resonancia fundamental con M_1 y M_2 moviéndose juntos y la frecuencia ω_2 es una resonancia interna correspondiente al caso de las dos masas moviéndose en direcciones opuestas. Si se recuerda que la fuerza impulsora se aplica a M_1 y se la hace proporcional al voltaje aplicado y si se hace la hipótesis que el voltaje de salida es proporcional a la velocidad de M_2 ; es posible dibujar un diagrama de ceros y polos para la función transferencia del sistema.

A muy bajas frecuencias el desplazamiento es proporcional a la fuerza y entonces la velocidad decrece directamente como la frecuencia. Hay un cero simple en el origen. Cada resonancia dará un par de polos cuyas partes imaginarias son $\pm \omega_1$ y $\pm \omega_2$ y cuyas partes reales dependen del amortiguamiento (Figura VI-33).

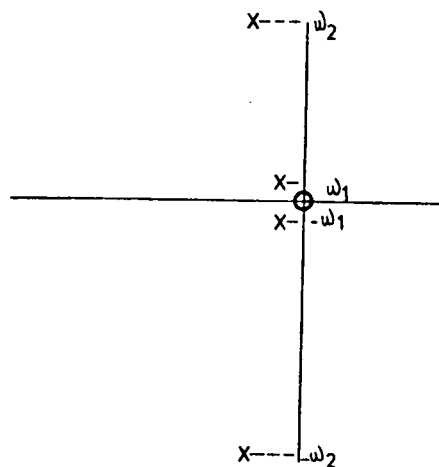


Figura VI-33

Diagrama de ceros y polos para el vibrador

Esta última es probablemente menor para ω_1 . Un gráfico de la magnitud y fase de la función transferencia será como el que se muestra en la Figura VI-34.

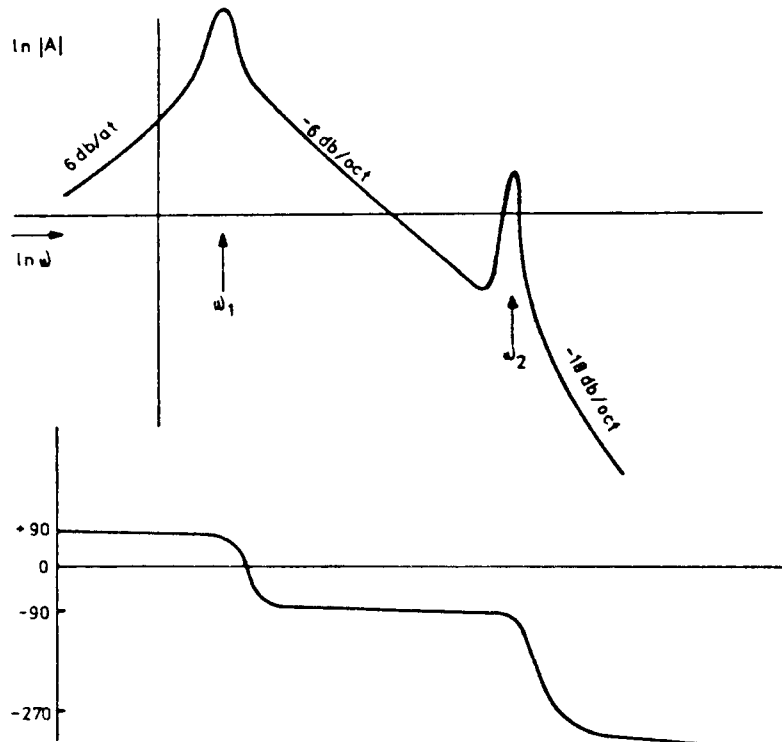


Figura VI-34

Magnitud y fase de la función de transferencia para el vibrador

El gran corrimiento de fase para frecuencias superiores a ω_2 indica que el diseño debe asegurar que la magnitud de la ganancia de lazo ha disminuido a 1 para alguna frecuencia por debajo de ω_2 para que el sistema sea estable. Esto último conjuntamente con el valor de la pendiente entre ω_1 y ω_2 determinará la ganancia del lazo a frecuencias bajas (donde la señal impulsora presenta las primeras componentes de Fourier significativas). Obviamente se debe hacer ω_2 tan grande como se pueda⁵⁾. Para ello los valores de M_1 y M_2 deberán ser pequeños; esto se logra montándolas lo más cerca posible y empleando una barra rígida como vínculo entre ellas (más correctamente, una barra tal que la velocidad del sonido en el material utilizado sea grande, dado que la mayor parte de la masa, en realidad se halla distribuida y no concentrada en M_1 y M_2).

En principio deberá ser posible usar la parte electrónica del lazo para desplazar la resonancia superior hacia frecuencias más altas (superponiendo los ceros sobre los polos). Dado que ésto requeriría un ajuste muy crítico no es utilizado en la práctica.

Sin embargo es posible mejorar las características globales del sistema por debajo de ω_2 , aplanando la curva característica por debajo de ω_1 , como también aumentando la pendiente entre ω_1 y ω_2 hasta un valor de alrededor de -10 db/oct. La primera de estas mejoras puede ser lograda agregando un polo sobre el eje en $-\omega_3$ donde ω_3 es menor que la frecuencia fundamental de la señal de referencia (Figura VI-35 a y b).

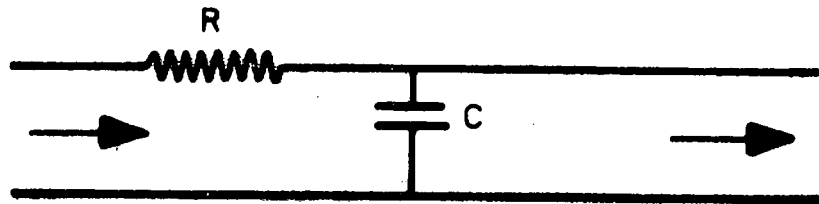


Figura VI-35a

Circuito de avance de fase

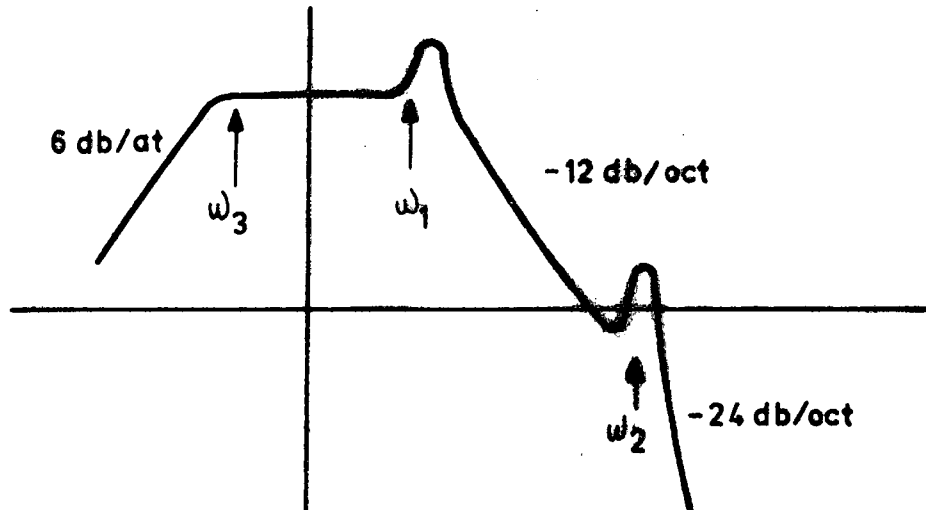


Figura VI-35b

Función de transferencia mejorada para el vibrador

Por supuesto será necesario aumentar la ganancia del amplificador para llevar otra vez a su valor original la ganancia total del lazo en ω_2 . La pendiente entre ω_1 y ω_2 ahora es demasiado grande y no deja margen de estabilidad debiéndose introducir una pendiente adicional de +2 db/oct en esta región para reducirla a -10 db/oct. Como ya se ha descrito esto puede ser hecho por medio de una serie de redes de avance de fase. En la práctica será difícil llevar ω_2 muy por encima de aproximadamente 3 a 5 kHz. Esto conjuntamente con una función transferencia ideal permitiría una ganancia del lazo de más de 2000 para la región de los 30 Hz.

Sin embargo, puesto que las características del vibrador no son realmente tan simples como se ha supuesto, y puesto que va a estar afectado por el peso y por el método de montaje de la fuente, usualmente uno se va a conformar con condiciones menos restrictivas si se quiere evitar la necesidad de ajustes complicados. Se pueden obtener ganancias del lazo del orden de 400 sin mucha dificultad. Se debe señalar también que el vibrador puede ser no lineal a grandes amplitudes. En otras palabras la ganancia del lazo a altas frecuencias varía durante un ciclo. Las consideraciones de estabilidad limitarán la ganancia máxima del lazo mientras que la distorsión de la forma de onda impulsora va a depender de su valor mínimo. Debido al hecho que se realimenta velocidad y no posición existe un cero en el origen en la función transferencia del lazo abierto y esto significa que cualquier desbalance ("offset") en las terminales de entrada del amplificador electrónico será amplificado por toda la ganancia de C.C. El valor de la ganancia usada en cualquier caso particular dependerá de la sensibilidad del elemento sensor ("pick-up"). Por lo tanto tendrá que haber un control manual para ajustar la posición media del vibrador, pero aún así es probable que la tensión de deriva del desbalance de entrada debido al tiempo o a la temperatura será suficiente para causar un desplazamiento no aceptable. A velocidades altas se puede querer barrer sobre todo el rango lineal del vibrador. Hay dos maneras de subsanar esta dificultad, una es usando uno o más acoplamientos de C. A. y la otra es usando un camino de realimentación subsidiario en el cual la realimentación dependa del desplazamiento. Es decir, moviendo el cero lejos del origen. El primer método introduce un cero adicional en el origen por cada acoplamiento C. A. De lo ya dicho es claro que para evitar inestabilidad a muy bajas frecuencias, la pendiente de 6 db/oct introducida por el sensor de velocidad ("pick-up") debe ser tratada como una constante de tiempo dominante y las otras constantes de tiempo deben hacerse muy largas (del orden de 100s. o más). Aún para un simple acoplamiento C. A. esto es aún deseable si se quiere una respuesta transitoria bien amortiguada. (Es improbable

que sea necesario más de un acoplamiento C. A. siempre que se tenga cuidado de minimizar las derivas). Las constantes de tiempo del orden antedicho no son difíciles de obtener ahora con las componentes modernas. Sin embargo, el sistema requerirá ese tiempo largo para equilibrarse luego de ser encendido y eso causa un gran inconveniente. También habrá que hacer consideraciones cuidadosas respecto al comportamiento probable del sistema en caso de sobrecargas.

El segundo método requiere que se mezcle una señal proporcional a la posición media de salida con la señal realimentadora de velocidad de tal manera que el desplazamiento se oponga a la deriva. Esta señal puede provenir de un segundo transductor tal como un sensor fotoeléctrico ("pick-up" fotoeléctrico) pero en general es suficiente usar el voltaje a través de la bobina impulsora. Puesto que esta señal debe ser mezclada con la señal realimentadora de velocidad pero que tendrá distinta forma de onda, debe ser filtrada para remover la componente de C. A. Tomando en cuenta únicamente consideraciones de estabilidad se llega a la conclusión que se puede usar un filtro de primer orden siempre que tenga la constante de tiempo lo suficientemente larga como para reducir la componente en C. A. a un valor menor que el del error normal (amplitud realimentadora de velocidad/ganancia del lazo).

En la Figura VI-36 se sugieren dos circuitos posibles con la realimentación aplicada en serie con la entrada (Figura VI-36 a) o en paralelo (Figura VI-36 b). En ambos casos A se supone que incluye las redes compensadoras como así también un control de ganancia variable el cual será usado para establecer la ganancia del lazo en el mayor valor estable posible.

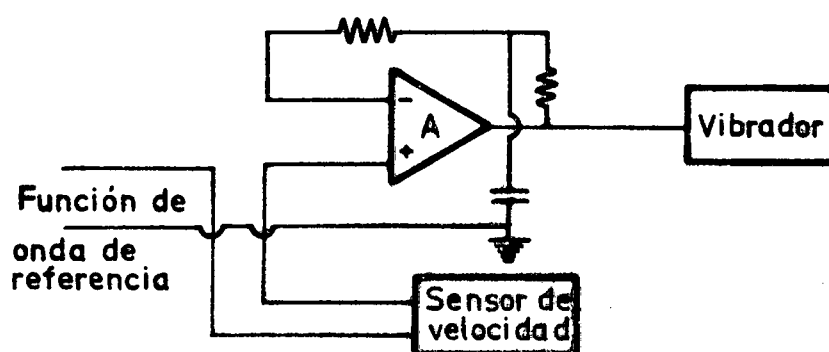


Figura VI-36a

Circuito de alimentación y realimentación del vibrador con realimentación aplicada en serie

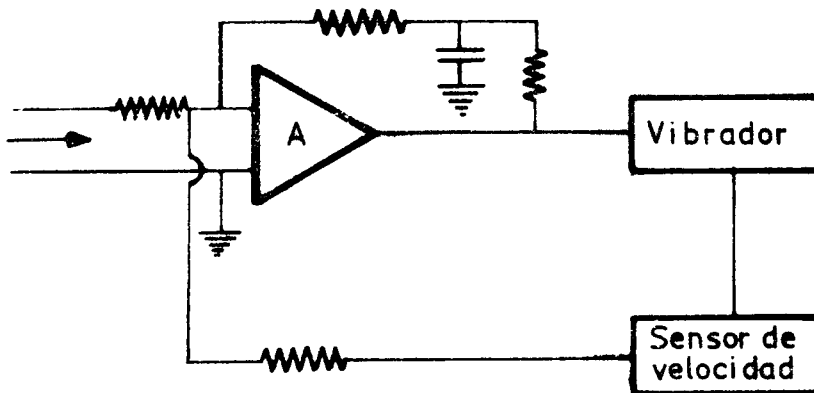


Figura VI 36b

Idem en paralelo

La precisión y exactitud con la que el vibrador seguirá a la forma de onda de referencia dependerá directamente de la linealidad del sensor ("pick-up"). Si se hace la hipótesis que éste es del tipo electromagnético su linealidad dependerá principalmente de la uniformidad en el devanado de la bobina y de la ausencia de efectos de bordes. Esto último requiere o que el campo magnético sea uniforme sobre una longitud mayor que la longitud de la bobina más el desplazamiento máximo o que la bobina sea larga comparada con la región sobre la cual se extiende el campo.

Una segunda fuente de error proviene del hecho que la ganancia del lazo del sistema es finita puesto que si la ganancia del lazo fuera inadecuada no sería reducida suficientemente la alinealidad del vibrador y amplificador y sus respuestas en frecuencia no uniformes. Puesto que la señal en las terminales de entrada del amplificador es la diferencia entre las señales de referencia y la de realimentación se tiene una medición directa del error debido a esta causa y el cociente entre la amplitud de la señal de referencia y la señal de error es una medida de la ganancia del lazo.

Nótese, sin embargo, que la señal espúrea que aparezca en la entrada del amplificador o que se agregue al punto sumante, será reproducida en el movimiento del vibrador. Aquellas pueden incluir ruido del amplificador, detección de señales espúreas y cualquier componente de C. A. en la señal realimentadora de la posición media. La primera es

usualmente despreciable, salvo que la sensibilidad del sensor ("pick-up") sea baja y por lo tanto necesite una gran ganancia del amplificador electrónico; las segundas son en general de 50 Hz. Debe evitarse que esas señales sean sensadas magnética o electrostáticamente.

5.-Detección y amplificación de pulsos.

Los tres tipos de detectores de radiación que se usan más frecuentemente en experiencias de Espectrometría Mössbauer son: contadores de centelleo, contadores proporcionales con gas y contadores semiconductores. Las propiedades de los diferentes tipos de contadores están descriptos en detalle en la literatura⁽⁶⁻¹¹⁾, de modo que acá se hará hincapié en la selección de las características más apropiadas para los amplificadores electrónicos asociados con ellos. La señal de cualquier contador consistirá de pulsos cortos de corriente, de modo que si se supone por el momento que la única carga del contador es su propia capacidad, la forma de onda del voltaje de salida se parecerá a una función escalón irregular. La misión del amplificador es la de convertir esta forma irregular en una función en la cual los eventos individuales puedan ser medidos y almacenados con la menor pérdida posible de la resolución del contador.

Aparte del efecto de no linealidad en el amplificador y la variación de la ganancia con el tiempo, factores que deben ser minimizados, usando una realimentación negativa adecuada, los efectos principales que deben ser evitados en el diseño y ajuste del amplificador de pulsos, son el ruido al azar y los efectos dependientes de la tasa de conteo, debidos a la superposición parcial de pulsos sucesivos. Se verá más adelante que estos dos últimos requisitos se contraponen parcialmente. Si se usa un contador de centelleo en principio será siempre posible incrementar la ganancia del fotomultiplicador⁽¹⁰⁾ hasta el punto que la señal sea mucho mayor que cualquier ruido del amplificador, de modo de poder usar un amplificador de baja ganancia e ignorar su ruido cuyo origen puede ser diverso⁽⁹⁾.

Con un contador semiconductor la señal es pequeña (alrededor de 0,3-0,5 pares iónicos por eV.)⁽¹¹⁾ y la resolución intrínseca es alta, por lo que el ruido del amplificador puede ser la principal limitación de la resolución. Las características del amplificador van a estar determinadas por este hecho, aunque puede ser necesario efectuar algún compromiso para tasas de conteo elevadas. Los contadores proporcionales representan un caso intermedio puesto que siempre es posible aumentar la amplificación del gas aumentando el voltaje en el ánodo hasta que

la señal sea demasiado grande como para ser afectada por el ruido. Esto se realiza a expensas de una acentuada disminución en la vida útil del contador, que depende de la carga total que lo atraviesa y también aumenta la dependencia de la altura del pulso con la tasa de conteo puesto que los iones positivos (cuyo movimiento es lento) en el gas producen un efecto de apantallamiento que reduce el campo cerca del alambre central. La impedancia del contador no es una capacidad pura como se supuso más arriba, puesto que debe haber una resistencia a través de la cual la carga pueda fluir a través de la cual se aplica el voltaje de alta tensión. Por consiguiente cada escalón es seguido por un decaimiento exponencial con constante de tiempo RC (2). Se puede pensar que el contador es un generador de voltaje de onda escalera seguido por una constante de tiempo RC de diferenciación (Figura VI-37). Nótese que si la constante de tiempo es grande en comparación con la separación media de los pulsos, el nivel medio (C.C.) estará desplazado y fluctuará con la tasa de conteo.



Figura VI-37

a) Voltaje generado por el contador; b) voltaje de salida después de ser diferenciado con una constante de tiempo RC .

Si el amplificador contiene redes diferenciadoras adicionales (tales como acoplamiento de C.A.) entonces a la salida la integral de la corriente que circula por R durante un período de tiempo prolongado, debe ser cero. Por lo tanto la forma de onda de salida debe tener igual área por encima y por debajo del nivel cero y en general cada cero agregado en el origen del diagrama de polos y ceros, contribuirá con un cruce adicional del eje de los tiempos (Figura VI-38)



Figura VI-38
Forma de la onda de salida

Además los amplificadores contendrán constantes de retardo (de integración) o bien debido al ancho de banda finito de cada etapa o bien agregadas deliberadamente. El tiempo finito de subida del pulso proveniente del contador puede ser pensado como equivalente a un retardo adicional.

La forma de la respuesta de un sistema con una distribución arbitraria de polos y ceros a una función de entrada escalón (función de Heavyside) puede ser calculada fácilmente por los métodos ya descriptos, subrayándose aquí solamente algunas conclusiones generales.

- 1) La forma de la respuesta a una diferenciación con constante de tiempo T_2 conjuntamente con un tiempo de integración T_1 será idéntica a la que se produce si se intercambia T_1 y T_2 (dibújese el diagrama de polos y ceros) pero la amplitud de la respuesta decae si la constante de tiempo diferenciadora es menor que la constante de tiempo integradora. Por lo tanto hay muy pocas oportunidades en que se justifique efectuar ésto.
- 2) Si todas las constantes de tiempo (diferenciadoras) se hacen muy grandes, excepto una, entonces el nivel medio de corriente (C.C.) será un promedio de los excesos de desplazamiento ("overshoots") de muchos pulsos, de modo que cada pulso está situado sobre una línea de base constante pero desplazada. La magnitud del corrimiento de la línea de base está determinada por el requisito de áreas iguales por encima y por debajo de cero (Figura VI-39).



Figura VI-39

Tren de pulsos

El corrimiento resultante de la línea de base con la tasa de conteo puede ser minimizado haciendo que la constante de tiempo pequeña lo sea tanto como fuera posible. Esto también ayuda a minimizar el ensanchamiento del espectro de pulsos debido a la superposición de los mismos con las colas de los pulsos precedentes.

- 3) Si dos de las constantes de tiempo diferenciadoras son pequeñas y todas las demás grandes, entonces las áreas por encima y por debajo de la curva estarán casi completamente igualadas por el primer exceso de desplazamiento y por lo tanto habrá poco corrimiento de la línea de base con la tasa de contaje. Sin embargo el tiempo requerido por el pulso de salida para volver a caer dentro de un cierto rango de su valor asintóticamente va a ser mayor que en el caso anterior de modo que los efectos de "apilamiento" van a ser mayores (Figura VI-40).



Figura VI-40
Efecto de apilamiento

- 4) Cualquier otra distribución de constantes de tiempo de diferenciación (es decir constantes de tiempo de valor intermedio o más de dos constantes de tiempo pequeñas) simplemente aumentarán los efectos de apilamiento extendiendo el tiempo requerido para que el efecto de un pulso sea "olvidado" sin ofrecer ninguna ventaja compensadora.

Debe notarse que el amplificador necesariamente contendrá acoplamientos de C.A. para poder bloquear cambios en el nivel de C.C. producidos por la "deriva" ("drift") en las primeras etapas que de otra manera sobrecargarían las etapas posteriores.

De lo anterior se desprende que hay dos métodos alternativos para tratar el exceso de desplazamiento: o bien el tiempo de decaimiento se hace muy grande de modo que el exceso se promedia sobre muchos pulsos o bien se lo hace corto como para que desaparezca lo antes posible. El segundo método puede ser mejorado si se conforma al pulso con una línea de retardo en lugar de usar un circuito diferenciador puesto que de esta manera es posible eliminar prácticamente en forma total la cola exponencial. Si se retarda e invierte el pulso y luego se lo suma al original, se obtiene finalmente un pulso cuadrado de corta duración (Figura VI-41). Una segunda etapa similar lo convertirá en un pulso bipolar. Es necesario que la constante de tiempo diferen-

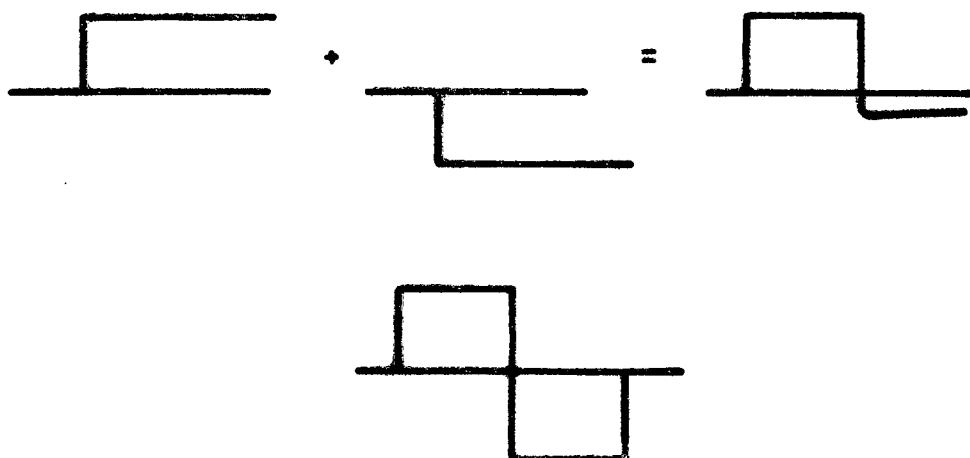


Figura VI-41

Conformación por línea de retardo y conversión a un pulso bipolar

ciadora más pequeña sea mucho mayor que el retardo. Cuando se tiene en cuenta el tiempo de subida finito del pulso junto con los efectos de cualquier integración, la salida tendrá el aspecto de la Figura VI-42.

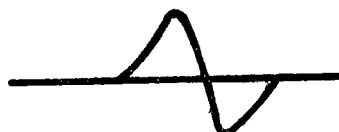


Figura VI-42

Aspecto del pulso de salida

Este dispositivo dá la recuperación más rápida posible de los efectos de un pulso, compatible con el mantenimiento de la altura de pulso. Por ello debe ser preferido para tasas de contaje altas siempre que el ruido sea poco importante. Sin embargo, dado que la salida es la suma de varias señales parcialmente incoherentes, el nivel de ruido va a ser considerablemente mayor que el que se puede obtener conformando los pulsos por medio de circuitos diferenciadores.

Hay que recordar que lo que importa es la tasa de contaje total y no solamente el contaje en la transición Mössbauer.

Puesto que las transiciones no deseadas a menudo son de mayor energía, el efecto de apilamiento con las colas de esos pulsos es consecuentemente más serio.

La conformación por línea de retardo puede ser lograda usando una línea de retardo cortocircuitada con una fuente de alta impedancia, (Figura VI-43), pero una cancelación más exacta se obtiene usando caminos separados para la señal, uno de los cuales contiene el retardo y recombina la señal con polaridades opuestas en un mezclador apropiado.

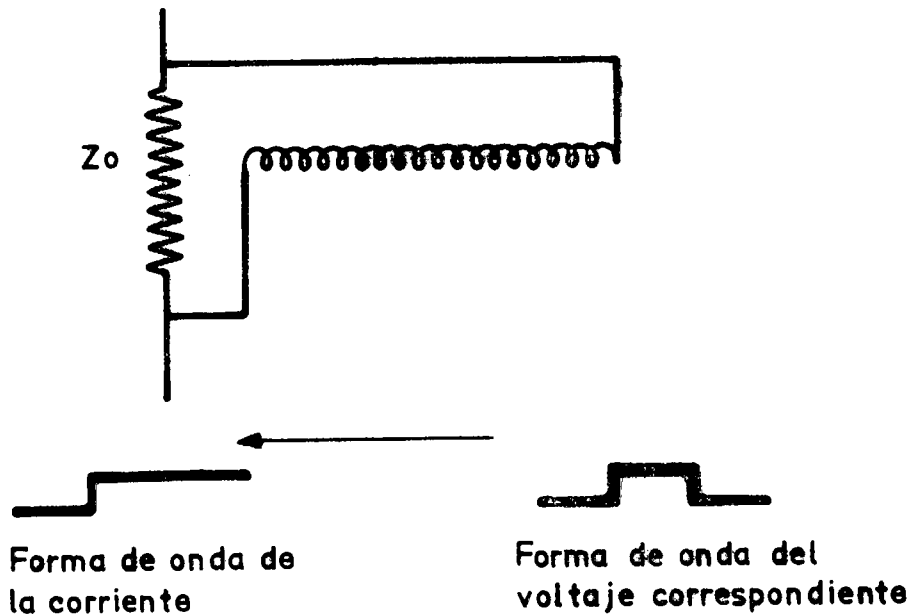


Figura VI-43

Línea de retardo y formas de onda de la corriente y el voltaje

Como primera aproximación es posible considerar sólo 3 contribuciones al ruido al azar en un sistema consistente en un contador más su amplificador:

- 1) ruido de Johnson (térmico) en la resistencia de entrada (incluyendo la resistencia a través de la cual se aplica la alta tensión al contador).
- 2) ruido debido a fluctuaciones de la corriente en la terminal de entrada (es decir corrientes de pérdidas en el contador más corrientes que fluyen de o hacia la entrada desde el primer transistor).

- 3) ruido de fritura ("shot") en la primera etapa del amplificador (suponiendo que la ganancia de la primera etapa sea lo suficientemente alta como para despreciar el ruido en la segunda etapa).

El ruido de Johnson puede ser reemplazado por un generador de ruido en serie con la resistencia y que dá un espectro de ruido aplanado con un voltaje cuadrático medio a temperatura T dado por $4kTR \cdot df$ donde df es el ancho de banda. El voltaje de ruido en el capacitor ha sido filtrado por la función transferencia (Figura VI-44) cuya expresión es $1/(1+pCR)$. Integrando el voltaje cuadrático medio a lo largo del capacitor C en todo el rango de frecuencias se encuentra que el valor cuadrático medio del voltaje es independiente de R (como debe ser dado que la energía media almacenada en el capacitor debe ser $\frac{1}{2}kT$). Sin embargo la distribución de frecuencias dependerá de R y el ruido

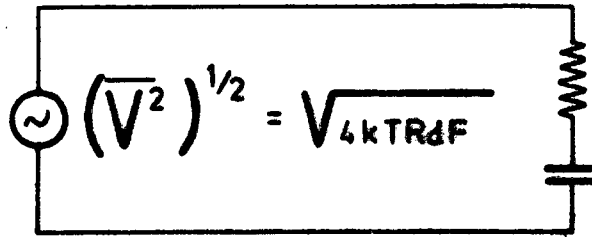


Figura VI-44

Generador de ruido
Circuito equivalente al ruido de Johnson

puede ser corrido hacia frecuencias bajas aumentando la resistencia R. En otras palabras es posible hacer el espectro del ruido muy diferente de la transformada de Fourier de los pulsos de la señal. Por estas razones la resistencia de entrada se hace en general tan grande como sea posible usando un transistor de efecto de campo en la etapa de entrada. El valor de la resistencia a través de la cual se proporciona la alta tensión estará limitada por la corriente de pérdida ("leakage") en el contador pero para un detector semiconductor puede estar en el rango de $10^8 - 10^9$ ohms. Nótese que no hay ventaja alguna en usar realimentación negativa para aumentar la impedancia de entrada puesto que no altera la relación señal/ruido.

El ruido de la corriente de entrada también tiene un espectro de frecuencias aplanado pero dado que la impedancia vista por la fuente de corriente es un capacitor C derivado ("shunt") por una resistencia R , el ruido del voltaje resultante decaerá a frecuencias por encima de $1/RC$.

Puesto que se ha debido dar al amplificador una frecuencia de corte inferior más bien alta (por medio de la pequeña constante de tiempo diferenciadora o la línea de retardo) para evitar el apilamiento ("pile up") estas dos fuentes de ruido pueden ser despreciadas habitualmente siempre que se use un preamplificador con alta resistencia de entrada y bajo ruido en la corriente de entrada, tal como un transistor de efecto de campo (FET).

El tercer tipo de ruido es aproximadamente equivalente a un generador de voltaje en serie con la conexión de emisor ("source") del transistor de efecto de campo (FET) de entrada. El espectro del ruido es también aplanado pero esta vez el ruido no está afectado por la impedancia de la fuente. Sin embargo, la altura del voltaje pico en la entrada dependerá de la capacidad total del contador, de la entrada del preamplificador y del cable que los conecta. Por lo tanto es de suma importancia mantener esta capacidad tan baja como sea posible si la relación señal/ruido es crítica.

Dado que la capacidad de los contadores semiconductores varía en cada unidad e incluso para un dado contador no es un parámetro muy estable pues depende del voltaje de polarización ("bias") es usual dar al preamplificador una capacidad de entrada suficientemente alta como para hacer despreciable la capacidad del contador.

Esto no contradice la regla que expresa que la capacidad total debe ser pequeña. La alta capacidad de entrada se obtiene por el uso de realimentación, la que como ya se visto, no afecta directamente la relación señal/ruido (para calcular la relación señal/ruido se debe usar la capacidad medida con el amplificador apagado y dado que el valor de la capacidad de realimentación es usualmente del orden de 0.5 pF su contribución al total es despreciable (Figura VI-45).

Un amplificador de este tipo es llamado, por razones obvias, un amplificador "sensible a carga". Con contadores semiconductores se usa casi invariablemente estos preamplificadores "sensibles a carga".

A menudo también se los usa con contadores proporcionales aunque en este caso las ventajas no son tan obvias.

Dado que la principal fuente de ruido en un amplificador de pulsos útil va a ser el ruido de fritura, que tiene un espectro de potencia aplanado, la raíz cuadrada del voltaje

cuadrático medio del ruido a la salida será proporcional a la raíz cuadrada del ancho de banda, por lo que se debe evitar usar anchos de banda innecesariamente grandes pero la elección ya está restringida por la necesidad de evitar la superposición de diferentes pulsos. El efecto de cualquier combinación de constantes de tiempo de conformación en la amplitud de la señal del pico y en la amplitud del ruido puede ser calculado usando los métodos previamente descritos pudiéndose encontrar las condiciones para optimizar el compromiso entre apilamiento y ruido.

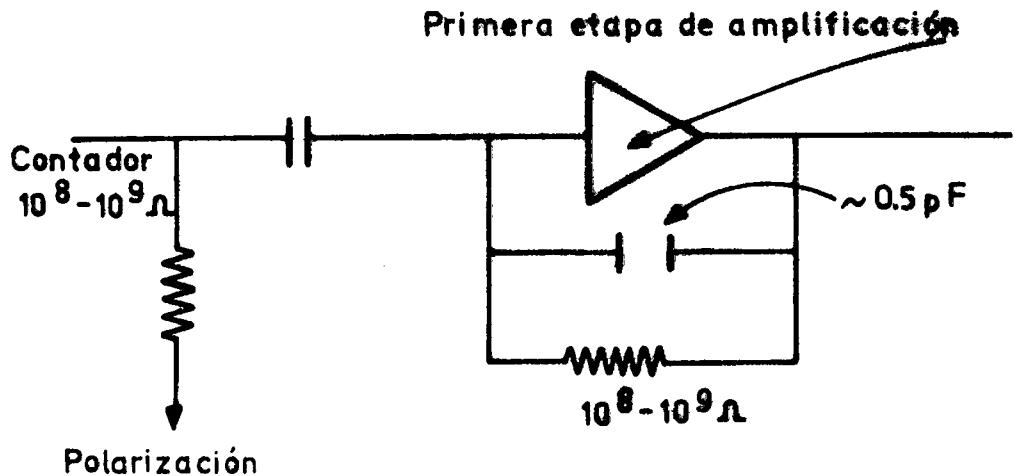


Figura VI-45

Diagrama de un amplificador sensible a carga

Resulta que para una única constante de tiempo diferenciadora y una única constante de tiempo integradora los dos tiempos deben ser iguales o aproximadamente iguales. Sin embargo se puede mostrar que se obtiene una relación señal/ruido mayor aún si se usan circuitos de conformación que den a cada pulso una forma gaussiana. Esto no es totalmente posible pero una aproximación grosera a la forma gaussiana puede ser obtenida reemplazando la única constante de tiempo integradora por varias constantes de tiempo iguales. En la práctica es más usual utilizar un filtro activo donde la función transferencia requerida es simulada por un lazo de realimentación local.

Puesto que las constantes de tiempo de la conformación de pulsos también sirven para definir el ancho de banda del ruido es importante ubicarlas hacia el final del amplificador para asegurar que cualquier ruido generado después de estas constantes de tiempo sea siempre despreciable. Por el otro lado no deben estar ubicadas tan hacia el final como para que la etapa que las precede pueda quedar

sobrecargada por la señal. Se puede ver que ásto puede suceder muy fácilmente si se recuerda que hasta la primera constante de tiempo diferenciadora la señal consiste de una señal escalonada con un decaimiento exponencial muy lento de modo que el desplazamiento medio es mucho mayor que el tamaño de cada paso. Incluso después del primer acoplamiento de C.A. y hasta la constante de tiempo diferenciadora pequeña, la señal contiene una componente grande de baja frecuencia, producida por una tasa de conteo fluctante y su consiguiente apilamiento. Las primeras etapas del amplificador deben ser lineales en todo el rango si se quiere evitar variaciones de la ganancia total. Los mismos comentarios se aplican a la ubicación de los atenuadores o controles de ganancia incorporados al amplificador.

Los problemas que presenta diseñar un amplificador realimentado que reúna una combinación de ganancia y factor de realimentación altos en un rango que incluya frecuencias altas ya han sido mencionados. Es usual evitar este problema usando varios lazos de realimentación bastante independientes, cada uno diseñado con una ganancia relativamente pequeña (40 db o menos). Por lo tanto es conveniente distribuir las constantes de tiempo de conformación y los atenuadores de modo que formen los acoplamientos entre lazos sucesivos de alimentación.

Los preamplificadores sensibles a carga usados con los detectores de estado sólido presentan frecuentemente una dificultad. Se ha visto ya que la capacidad de realimentación debe tener un valor bajo debido a consideraciones sobre la relación señal/ruido. Por otra parte la resistencia está limitada a unos pocos centenares de megohms por corrientes de pérdidas. La constante de tiempo diferenciadora resultante es típicamente del orden de 50 a unos pocos cientos de microsegundos. Esto no es lo suficientemente largo como para satisfacer el requisito que todas las constantes de tiempo excepto una (o dos) sean muy largas. Por lo tanto se producirá un exceso ("overshoot") no deseado. Es usual eliminar este exceso usando una red de retardo de fase ajustada de tal manera que el cero cancela el polo real, mientras que el nuevo polo está cerca del origen. Esto es equivalente a mover el polo del lugar donde se lo desea evitar a uno donde no molesta. Este circuito de "cancelación de cero-polo" se hace habitualmente ajustable de modo que el cero puede ser apareado con el polo del preamplificador. Dado que atenúa la señal, debe ser colocado de modo que haya suficiente ganancia antes del citado circuito, para evitar problemas de ruido. En la Figura VI-46 se muestran los diversos tipos de pulsos que pueden ser obtenidos.

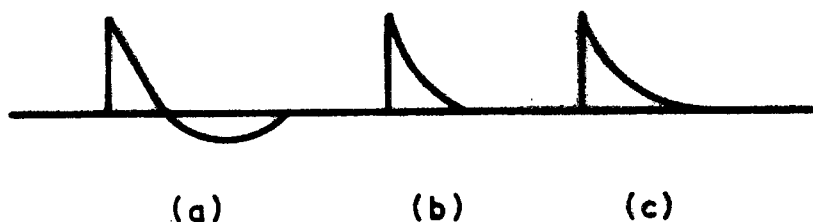


Figura VI-46

Tipos de pulsos obtenibles en un preamplificador
a) compensación incorrecta por defecto;
b) correcto; c) compensación incorrecta por exceso

Una característica importante de cualquier amplificador de pulso es el tiempo que tarda en recuperarse de una fuerte sobrecarga. Si una sobrecarga tiene como consecuencia un cambio en la polarización de una capacidad de acople, el tiempo de recuperación puede ser del orden de 1 segundo, de modo que si se tiene por ejemplo una tasa de conteo de 10.000 cuentas/s un sólo pulso grande cada 10.000 es suficiente para mantener al amplificador sobrecargado durante la mayor parte del tiempo. La mayoría de las mejoras recientes en el diseño de amplificadores han sido efectuadas teniendo en cuenta este problema. Se puede esperar que un amplificador bien diseñado se recupere en unos pocos microsegundos de una sobrecarga de varias veces la amplitud de su señal lineal máxima.

Cuando se usa conformación de pulsos unipolares (es decir sólo una constante de tiempo corta), el corrimiento de la línea de base producida por tasas de conteo altas puede ser removido usando un circuito de restauración de corriente continua. Este debe tener constantes de tiempo diferentes para variaciones de tensión positivas y negativas de modo que las áreas por encima y por debajo de cero ya no necesitan seguir siendo iguales. Un circuito idealizado se muestra en la Figura VI-47, mientras que un circuito aplicable en la práctica necesita ser más complicado que el anterior.

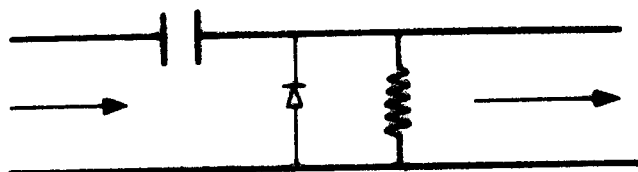


Figura VI-47

Circuito de restauración de corriente continua

Dos puntos que hay que hacer notar son:

- i) que si la señal contiene excesos con tiempos de recuperación intermedios (por ejemplo debido a un ajuste incorrecto de polos y ceros), la resolución de altura de pulsos empeora en lugar de mejorar con la restauración de C.C., y
- ii) que ésta es absolutamente inútil si existe algún acoplamiento de C.A. que viene después del circuito restaurador. Pocos analizadores monocanales tienen entrada acoplada en C.C. aunque algunos multicanales la poseen.

Para la discusión detallada de estos tópicos se sugiere consultar el texto de Herbst⁽¹²⁾ y una serie de artículos de Fairstein y Hahn⁽¹³⁻¹⁷⁾

BIBLIOGRAFIA

- 1) Petitclerc, A., "Traité des ordinateurs", tomo 2, Dunod, Paris, (1970).
- 2) Brophy, J.J., "Electrónica fundamental para científicos", Reverté, (1969).
- 3) Malmstadt, H.V., Enke C.G., "Electronic for Scientist", W.A.Benjamin Inc., New York, (1963).
- 4) Wylie, C.R., "Advanced Engineering Mathematics", Mc Graw Hill Books Co. Inc., New York, (1960).
- 5) Bunbury, D.St.P., J.Sci. Instrum. 43, 783, (1966).
- 6) Korff, S.A., "Electron and Nuclear Counters", D. Van Nostrand Co.Inc, (1949).
- 7) Sharpe, J. y Taylor, D., "Mesure et détection des rayonnemens nucléaires", Dunod, Paris, (1958).
- 8) Blanc, D., "DéTECTEURS de particules", Masson et Cie., Paris, (1959).
- 9) Price, W.J., "Nuclear Radiation Detection", Mc Graw Hill, New York, (1964).
- 10) Birks, J.B., "Scintillation Counters", Pergamon Press, Oxford, (1960).
- 11) Coprin R, T.C., "DéTECTEURS semiconducteurs", La Radio-technique, Paris, (1966).
- 12) Herbst, L.J., "Electronics for Nuclear Particle Analysis", Oxford University Press, Oxford, (1970).
- 13) Fairstein, E. y Hahn, J., Nucleonics, 23, 7, 56, (1965)
- 14) Fairstein, E. y Hahn, J., Nucleonics, 23, 9, 81, (1965).
- 15) Fairstein, E. y Hahn, J., Nucleonics, 23, 11, 50, (1965).
- 16) Fairstein, E. y Hahn, J., Nucleonics, 24, 1, 54, (1966).
- 17) Fairstein, E. y Hahn, J., Nucleonics, 24, 3, 68, (1966).

CAPITULO VII

ELABORACION DE DATOS

La interpretación de los espectros Mössbauer experimentales generalmente se efectúa a través de las siguientes etapas: 1) selección de un modelo teórico; 2) fijación de algunos parámetros en base a razones teóricas y 3) ajuste de los valores de los parámetros restantes, de modo de obtener el mejor acuerdo posible entre el modelo y los puntos medidos experimentalmente. Este último paso se efectúa usualmente siguiendo el criterio de Gauss de los "cuadrados mínimos"⁽¹⁾ y para este paso es esencial el uso de una computadora.

Como ejemplo de parámetros que se fijan antes del comienzo del proceso de ajuste se puede mencionar el número de picos y a menudo también la forma de los picos, por ejemplo, lorentziana. También puede haber vínculos entre los parámetros en el procedimiento de ajuste que no pueden ser expresados fácilmente fijando sus valores sino que se expresan como relaciones entre los parámetros. Por ejemplo si se dispone de valores confiables para la relación de los momentos de los estados excitado y fundamental, no se debe permitir que la computadora obtenga valores de los parámetros inconsistentes con esa relación.

Un buen acuerdo entre los puntos experimentales y el espectro calculado (que estará dado por alguna función que hay que optimizar) no implica necesariamente que el modelo sea correcto o siquiera razonable. Siempre es posible mejorar un ajuste aumentando el número de los parámetros utilizados. En el límite, cuando el número de parámetros es igual al número de puntos, la curva ajustada puede pasar a través de todos los puntos, pero el modelo carecerá totalmente de sentido físico. Igualmente cualquier omisión en aplicar condiciones conocidas a los espectros mejorará la calidad aparente del ajuste y la precisión estadística de los parámetros obtenidos, aunque en realidad los errores reales de los parámetros aumenten.

En la práctica no siempre es posible incluir todas las condiciones conocidas pero es necesario realizar todos los esfuerzos posibles para usar todo el conocimiento previo que se pueda extraer de la problemática física o química. Por ejemplo a menudo es posible resolver ambigüedades en la interpretación de espectros Mössbauer haciendo mediciones sobre un rango de temperaturas y luego exigiendo que los parámetros varíen suavemente con la temperatura⁽²⁾. La forma correcta de efectuar esto es ajustar todos los espectros simultáneamente con un modelo simple (por ejemplo una recta) para la variación con la temperatura de cada parámetro. Sin embargo las dificultades prácticas son tales que a menudo no es posible seguir este método ideal.

A pesar de estos problemas el método de ajuste por cuadrados mínimos⁽³⁾ es el único modo de extraer información de un espectro Mössbauer complicado, pero debe ser usado con discreción como una herramienta útil y no como una varita mágica infalible⁽⁴⁾.

Se describen a continuación someramente las matemáticas básicas implicadas en el método.

Supóngase que se ha medido una cantidad y para m valores diferentes de x (en este caso velocidad)⁽⁵⁾. Además se piensa que esos resultados deben ser ajustados con una función $A(x)$ con n parámetros b_1, \dots, b_n .

La condición para que la curva pase a través del punto k -ésimo es que:

$$f_k(\bar{b}) = y_k - A_k(b_1, \dots, b_n) = 0$$

VII-1

donde $\bar{b} = \{b_1, \dots, b_n\}$

Hay m ecuaciones de este tipo que deben ser resueltas para obtener los n parámetros \bar{b} . Dado que los puntos están sujetos a errores estadísticos, las ecuaciones no serán consistentes ($m > n$) y se debe usar el método de cuadrados mínimos para obtener los valores de b que minimizan la suma de los cuadrados de los residuos, es decir:

$$\partial F / \partial b_i = 0 \quad (i = 1, \dots, n)$$

VII-2

con

$$F(\bar{b}) = \sum_{k=1}^m (f_k(\bar{b}))^2 \cdot w_k$$

donde w_k es un factor de peso proporcional a la inversa del error estadístico del k -ésimo punto.

Para simplificar se lo va a ignorar en lo que sigue. Si se sustituye VII-3 en VII-2 se obtiene:

$$\partial F / \partial b_i = \sum_{k=1}^m 2(f_k(\bar{b})) \cdot \partial f_k(\bar{b}) / \partial b_i = 0$$

VII-4

Si se efectúa una expansión de Taylor de la función f alrededor de los valores f^0 , dados por un conjunto de estimaciones iniciales para los valores de \bar{b} y se ignoran las derivadas segundas y de orden superior, se obtiene:

$$\sum_{k=1}^m (f^0(\bar{b}) + \sum_{j=1}^n (f_k^0(\bar{b}) / \partial b_j \cdot d_j^0)) \cdot \partial f_k^0(\bar{b}) / \partial b_i = 0$$

VII-5

donde d_j^0 es la diferencia entre el valor predicho y el estimado inicialmente de b_j , es decir:

$$b_j^1 = b_j^0 + d_j^0$$

VII-6

Por lo tanto resulta:

$$\sum_{k=1}^m \partial f_k^0(\bar{b}) / \partial b_1 \cdot f_k^0(\bar{b}) + \sum_{j=1}^n \left(\sum_{k=1}^m \partial f_k^0 / \partial b_1 \cdot \partial f_k^0 / \partial b_j \right) d_j^0 = 0$$

VII-7

Hay n ecuaciones de este tipo para los n parámetros b_1, \dots, b_n que pueden ser resueltas para encontrar el conjunto \bar{d} . Si la forma de F fuese la de un paraboloides de n dimensiones, las soluciones serían exactas, pero en general como se desprecian las segundas derivadas de f, \bar{b}^1 va a estar más cerca del valor exacto que \bar{b}^0 pero no será exacta. Por lo tanto, se usa como valor de partida para otra iteración y se continúa el proceso hasta que el vector \bar{b} converja a un valor constante.

La ecuación VII-7 puede ser escrita en forma matricial. Si $G = M^T M$ y $\bar{g} = M^T(\bar{b})$ (con el supraíndice T para indicar la matriz transpuesta) y $M_{ik} = \partial f_k / \partial b_i$, entonces la citada ecuación se convierte en:

$$\bar{g} + G \bar{d} = 0$$

VII-8

Después de la q-ésima iteración:

$$\bar{b}^{q+1} = \bar{b}^q - (G^{-1})^q \bar{g}^q$$

VII-9

El valor \bar{b}^{q+1} no es realmente el mejor, probablemente ni sea el mejor en la recta del espacio de n dimensiones definido por la dirección de \bar{b} . Por ello usualmente es provechoso buscar el mínimo de F sobre esta línea entre ciertos límites (cercanos a \bar{b}). Esto puede ser hecho más rápidamente que una iteración nueva completa que requiere recalculas todas las derivadas. En lugar de la ecuación VII-9 se escribe (5):

$$\bar{b}^{q+1} = \bar{b}^q - \lambda (G^{-1})^q \bar{g}^q$$

VII-10

donde a λ se le da un valor del orden de uno, que minimiza a F. Además de acelerar la convergencia, esta modificación a menudo salva un cálculo que de otras maneras divergiría como resultado de una selección errónea de los valores estimados inicialmente o de una anomalía en el espacio de las funciones.

La combinación particular de parámetros y vínculos que se decide usar va a depender del espectro Mössbauer que se considere. Por ello es esencial que se planifique el programa de ajuste de modo tal que sea innecesario reescribir partes sustanciales del programa cada vez que se lo utilice con otro tipo de espectros. El siguiente método permite aplicar vínculos en forma muy sencilla la mayoría de las veces.

Aquellas partes del programa que dependen de la naturaleza exacta de los parámetros (cálculo del espectro predicho y de la matriz M de las derivadas) se escriben en términos de un conjunto fijo de parámetros (habitualmente: posición, altura y ancho de cada pico) que se denominan parámetros internos, mientras que aquéllas partes que no dependen de la naturaleza exacta de los parámetros (la solución de las ecuaciones normales) se pueden usar sin cambios en cualquier sistema de coordenadas pero serán usados en el espacio subtendido por los parámetros externos que son aquéllos que interesan conocer. Esto significa que la única parte del programa que necesita ser modificada en cada oportunidad es la que transforma los dos sistemas de parámetros entre sí.

Esta conversión puede tomar la forma simple de una multiplicación matricial y en el caso que se ve comunmente en que los parámetros internos pueden ser expresados como combinación lineal de los externos, los elementos de la matriz de conversión serán constantes y pueden formar parte de la entrada del programa, junto con los datos. Si hay igual número de parámetros internos como de externos la ventaja reside sólo en la simplicidad. Si hay menos parámetros externos que internos, implica un conjunto de vínculos en aquéllos últimos, que estarán incorporados automáticamente, dado que la idea central del procedimiento de ajuste (la solución de las ecuaciones normales) está en función de los parámetros externos. Por ejemplo: las posiciones de las líneas en un espectro de seis líneas del ^{57}Fe pueden ser descriptas o bien especificando la posición de cada pico (6 parámetros) o bien dando el corrimiento isomérico, la separación cuadrupolar, el desdoblamiento magnético del estado excitado y del fundamental (4 parámetros). En el segundo caso las correlaciones entre las posiciones de los picos están incluídas automáticamente. Si también se conoce con precisión la relación de los momentos del estado excitado

al fundamental, es decir un vínculo adicional, se puede reducir los parámetros que fijan las posiciones a tres. En forma similar se puede reducir en cinco los parámetros necesarios, exigiendo que los anchos sean iguales. En el ejemplo anterior los vínculos serán lineales (de modo que la matriz de conversión será constante) si la posición de los picos puede ser expresada como una combinación lineal del corrimiento isomérico, la separación cuadrupolar y la separación magnética. Este será el caso si el GCE es axialmente simétrico con su eje de simetría paralelo al campo magnético o es lo suficientemente pequeño como para ser tratado como una perturbación de primer orden.

Los principales pasos que debe efectuar el programa en cada iteración serán:

- i) Encontrar el conjunto \bar{b} correspondiente a los valores actuales de \bar{p} (donde \bar{b} contiene los parámetros internos y \bar{p} los externos).
- ii) Generar la matriz M de las derivadas con respecto a \bar{b} .
- iii) Encontrar la matriz Q de conversión para los valores actuales de los parámetros (si Q no es constante).
- iv) Formar el producto MQ.
- v) Encontrar la matriz de covariancia G^{-1} , ahora en función de \bar{p} , y encontrar los incrementos predichos.
- vi) Encontrar el incremento correspondiente en \bar{b} .
- vii) Buscar el mínimo a lo largo de la dirección predicha.

El uso de un programa de este tipo es particularmente simple si Q es constante y si la forma de la línea es igual para todas ellas. Sin embargo, salvo que el absorbente sea realmente delgado o el espectro bien resuelto, se puede incurrir en errores considerables en los valores de los parámetros ajustados por el uso injustificado de la aproximación de absorbente delgado. En este caso el espectro debe ser computado no como una suma de picos independientes sino evaluando la integral de absorción en cada paso, lo que requiere el conocimiento de una estimación de la fracción libre de retroceso⁽⁶⁾. Esto tiene como consecuencia un aumento considerable del tiempo de computación.

También habrá casos en los que el hamiltoniano no puede ser diagonalizado con suficiente precisión usando teoría de perturbaciones de primer orden y será necesario recurrir a perturbaciones de segundo orden o incluso a diagonalización

numérica exacta. Los vínculos en este caso son evidentemente no lineales.

Un método alternativo para aplicar los vínculos consiste en el uso del método de Lagrange de los multiplicadores indeterminados⁽¹⁾. Este método puede ser usado para vínculos lineales o no lineales siempre que el vínculo pueda ser expresado explícitamente como $\varphi(b_1, b_2, \dots) = 0$.

El término $\lambda\varphi$ es sumado a F y la suma se minimiza respecto a \bar{b} y a λ . En este método cada vínculo agrega una ecuación normal suplementaria, mientras que con el método anterior cada vínculo disminuye su número.

En algunas oportunidades puede parecer tentador ignorar los vínculos no lineales durante el ajuste y luego ajustar los resultados para satisfacer aquellos vínculos. Esto puede conducir a errores considerables en algunos casos y puede llevar a que sea imposible separar espectros superpuestos en forma no ambigua. Supóngase por ejemplo que la Figura VII-1 muestre líneas de nivel de la función F y que el mínimo absoluto se halle en O . Si se aplica el vínculo que los parámetros ajustados deben satisfacer la expresión representada por la línea AD , entonces el mínimo condicional resultante se halla en B . Pero si se toma primero el mínimo sin vínculos y luego se toma el punto más cercano sobre AD , se escogería el punto C que en este caso incluso ni siquiera es cercano al verdadero mínimo con vínculos que es B .

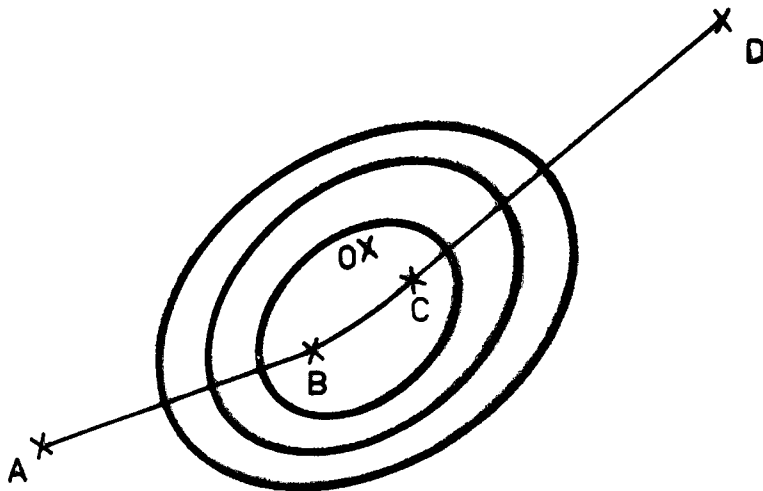


Figura VII-1

Líneas de nivel para la función F

Se debe señalar que en ciertas oportunidades los intentos de ajustar un espectro con demasiados parámetros pueden

diverger puesto que la matriz de coeficientes de las ecuaciones normales puede ser singular. Un ejemplo simple sería la situación que surgiría si los parámetros incluirían los ángulos polares Θ y Ψ y el mejor valor de Θ estuviera próximo a cero. En ese caso el espectro predicho sería independiente o cuasi independiente de Ψ . En forma más general si los parámetros fueran aquéllos apropiados para un hamiltoniano escrito en un sistema de coordenadas definido por los tres ángulos de Euler, entonces habrá un grado de libertad redundante y el procedimiento de ajuste fallaría salvo que se incluya un vínculo que exprese el hecho que para radiación no polarizada el espectro no se verá afectado por una rotación alrededor de la dirección de observación.

En forma similar si se escribe la expresión más generalizada del hamiltoniano para el ^{57}Fe , se encontrará que contiene más parámetros que los requeridos para describir completamente las posiciones de todas las líneas del espectro. Por lo tanto es imposible encontrar todos los parámetros a partir de un único espectro y un programa de ajuste fracasaría en su convergencia salvo que se apliquen suficientes vínculos adicionales. Para núcleos de "spins" superiores estas dificultades usualmente no surgen.

De lo que se ha dicho se verá que un programa de aplicaciones múltiples que siga los lineamientos antes descritos será adecuado a menudo, pero que también habrá casos en los que se necesita disponer de técnicas más elaboradas, donde los detalles de la estrategia a seguir para obtener el máximo de información útil de un espectro Mössbauer, deben ser pensados para cada caso individual (7,8,9).

BIBLIOGRAFIA

- 1) MARGENAU, K. y MURPHY, G.M., "Las Matemáticas de la Física y de la Química", E.P.E.S.A., Madrid, (1952)
- 2) FRANK, E. y BUNBURY, D.St.P., J.Inorg.Nucl.Chem., 36, 1725, (1974)
- 3) MARQUARDT, D.W., J. Soc. Ind. Appl. Math., 11, 431, (1963)
- 4) PFEIFFER, L. y LICHTENWALNER, C.P., Rev.Sci.Instr., 45, 803, (1974)
- 5) DUKE, B.J. y GIBB, T. C., J.Chem.Soc. (A), 1478, (1967)
- 6) CRANSHAW, T.E., J. Phys.E., 2, 122, (1974)
- 7) ARIF, S.K., BUNBURY, D.St.P., BOWDEN, G.J. y DAY, R.K., J.Phys. F. 5, 1037, (1975)
- 8) ARIF, S.K., BUNBURY, D.St.P., BOWDEN, G.J. y DAY, R.K., J.Phys. F. 5, 1048, (1975)
- 9) SHENOY, G.K., FRIEDT, J.M., MALETTA, H., y RUBY, S.L., en "Mössbauer Effect Methodology", Vol. 9, Eds. I.J. Gruverman, O.W. Seidel y O.K. Dieterly, Plenum Press, N.Y. (1974)

APENDICE I

Desarrollo de la fórmula II-9

$$\frac{1}{2ah} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{ibt}{h}} e^{-\frac{a|t|}{h}} dt = \frac{1}{2ah} \left[\int_0^{\infty} e^{-\frac{(a+ib)t}{h}} dt + \int_{-\infty}^0 e^{-\frac{(a-ib)t}{h}} dt \right]$$

$$= \frac{1}{2a} \left[\frac{1}{h} \int_0^{\infty} e^{-\frac{(a+ib)t}{h}} dt + \frac{1}{h} \int_0^{\infty} e^{-\frac{(a-ib)t}{h}} dt \right] \text{ (cambiando$$

t por -t)

$$= \frac{1}{2a} \left[\frac{1}{a+ib} + \frac{1}{a-ib} \right] = \frac{1}{a^2+b^2}$$

APENDICE II

Evaluación de la integral de transmisión para $\Gamma_a = \Gamma_f = \Gamma$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_f (2\pi)^{-1} ((E - E_0 + E_0 v/c)^2 + \Gamma^2/4)^{-1} \exp(-f_a n d \sigma_0 (1 + (2(E - E_0)/\Gamma)^2)^{-1}) dE$$

$$((E - E_0 + vE_0/c)^2 + \Gamma^2/4)^{-1} = (2/\Gamma)^2 (1 + (2(E - E_0 + vE_0/c)/\Gamma)^2)^{-1}$$

Se hacen las siguientes sustituciones:

$$x = 2(E - E_0)/\Gamma \quad y = 2vE_0/c\Gamma \quad dx = 2 dE/\Gamma$$

$$\lambda = \sigma_0 n f_a d (=t_a)$$

de modo que queda

$$I = f_f (\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\lambda/(1+x^2)) (1+(x+y)^2)^{-1} dx$$

Si y es pequeño frente a x , es decir que las velocidades v son pequeñas, lo que equivale a despreciar el corrimiento Doppler necesario para superponer los máximos de las curvas de emisión y absorción,

$$I = f_f (\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\lambda/(1+x^2)) (1+x^2)^{-1} dx$$

Como $f(x) = f(-x)$

$$I = 2f_f (\pi)^{-1} \int_0^{\infty} \exp(-\lambda/(1+x^2)) (1+x^2)^{-1} dx$$

APENDICE III

Convolución de dos curvas lorentzianas

Se desea resolver

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2 + a^2)^{-1} ((x-t)^2 + b^2)^{-1} dx$$

Se utiliza el teorema de Parseval, que establece⁽¹⁾:

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(h) G(h) dh = \int_{-\infty}^{\infty} f(-\eta) g(\eta) d\eta$$

donde F y G son las transformadas de Fourier de las funciones f y g, respectivamente. Se hace

$$F(K) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i x K} (x^2 + a^2)^{-1} dx = \begin{cases} \pi e^{2\pi a K/a} & \text{si } K < 0 \\ \pi e^{-2\pi a K/a} & \text{si } K > 0 \end{cases}$$

$$= \pi e^{-2\pi a |K|/a}$$

$$G(K) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i x K} ((x-t)^2 + b^2)^{-1} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i (x'+t)K} \cdot (x'^2 + b^2)^{-1} dx'$$

donde se efectuó la sustitución $x' = x - t$.

$$G(K) = e^{-2\pi i t K} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i x' K} (x'^2 + b^2)^{-1} dx'$$

$$= \pi e^{-2\pi i t K} e^{-2\pi b |K|/b}$$

de modo que

TABLA VI-1

Tabla de Transformadas de Laplace útiles

Se define a $\bar{y}(p)$ como la transformada de Laplace de $y(t)$ si

$$y(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} y(t) dt$$

| Si $y =$ | entonces $\bar{y} =$ |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1) $a (= \text{constante})$ | a/p |
| 2) $\delta(t)$ | 1 |
| 3) $H(t)$ (=función escalón) | $1/p$ |
| 4) t | $1/p^2$ |
| 5) t^n | $\frac{n!}{p^{n+1}}$ |
| 6) $\exp(-at)$ | $1/(p+a)$ |
| 7) $t^n \exp(-at)$ | $n!/(p+a)^{n+1}$ |
| 8) $\text{sen } at$ | $a/(p^2 + a^2)$ |
| 9) $\text{cos } at$ | $p/(p^2 + a^2)$ |
| 10) $y_1(t) + y_2(t)$ | $\bar{y}_1(p) + \bar{y}_2(p)$ |
| 11) $\frac{\partial}{\partial a} f(t, a)$ | $\frac{\partial \bar{f}}{\partial a}(p, a)$ |
| 12) $f(t/a)$ | $a \bar{f}(ap)$ |
| 13) $\exp(-at) f(t)$ | $\bar{f}(p+a)$ |
| 14) $\int_0^{\infty} f(t') dt'$ | $\bar{f}(p)/p$ |
| 15) $\frac{d}{dt} f(t)$ | $-f(0) + p \bar{f}(p)$ |

$$= e^{-\lambda} f_f (\pi)^{-1} \int_0^1 e^{\lambda q} q^{-1/2} (1-q)^{-1/2} dq$$

$$= e^{-\lambda} f_f (\pi)^{-1} F(1/2, 1, \lambda) = f_f e^{-\lambda/2} (\pi)^{-1} J_0(1 \lambda/2)$$

Referencias

- 1.- Watson, G.N., "A treatise on the theory of Bessel functions", Cambridge University Press, Cambridge, 1952.
- 2.- Endélyn, A., Magnus, W., Oberhettinger, F., y Tricomi, F.G., "Higher transcendental functions", Vol.1, Mc Graw Hill Book Co.N.Y. 1953.

Haciendo la sustitución $t = (1+x^2)^{-1}$ que implica que $dt/dx = -2x/(1+x^2)^2$ y que $x = (1-t)^{1/2} t^{-1/2}$, se obtiene que

$$I = f_f(\pi)^{-1} \int_{t(x=0)}^{t(x=\infty)} (1-t)^{-1/2} t^{-3/2} e^{-\lambda t} t dt$$

$$I = f_f(\pi)^{-1} \int_0^1 (1-t)^{-1/2} t^{-1/2} e^{-\lambda t} dt \quad \text{que es una}$$

función hipergeométrica confluyente ^(1,2)

Usando las definiciones:

$$\int_0^1 e^{\lambda t} t^{-1/2} (1-t)^{-1/2} dt = F(1/2, 1, \lambda)$$

$$F(1/2, 1, -\lambda) = e^{-\lambda} F(1/2, 1, \lambda)$$

$$F(1/2, 1, \lambda) = e^{\lambda/2} \cdot J_0(\lambda/2)$$

resulta

$$\begin{aligned} I &= f_f(\pi)^{-1} \int_0^1 (1-t)^{-1/2} t^{-1/2} e^{-\lambda t} dt \\ &= e^{-\lambda} f_f(\pi)^{-1} \int_0^1 (1-t)^{-1/2} t^{-1/2} e^{\lambda(1-t)} dt \end{aligned}$$

Haciendo $q=1-t$ se obtiene

$$I = e^{-\lambda} f_f(\pi)^{-1} \int_{q(t=0)}^{q(t=1)} q^{-1/2} (1-q)^{-1/2} e^{\lambda q} dq$$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} F(K) G(K) dK = \pi^2 (ab)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi|K|} (a+b)^{-2} \pi^2 t K dK$$

que se divide en dos partes para su integración.

$$I = \pi^2 (ab)^{-1} \left(\int_0^{\infty} e^{-2\pi K(a+b+it)} dK + \int_{-\infty}^0 e^{-2\pi K(it-a-b)} dK \right) =$$

$$= \pi^2 (ab)^{-1} (a+b) ((a+b)^2 + t^2)^{-1}$$

Referencias

- 1.- Sneddon, I.N., "Fourier transforms", Mc.Graw Hill Book Co. N.Y., 1951.