Espectroscopia Mössbauer no Instituto de Física da Universidade de Brasília

Vijayendra K. Garg*

Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília, DF, Brasil.

Apresentamos neste trabalho uma breve revisão bibliográfica sobre a espectroscopia Mössbauer. Partindo dos conceitos de ressonância em diferentes contextos físicos, discutimos o efeito Mössbauer e suas aplicações. Por fim, apresentamos de forma sucinta a estrutura física e os trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer da Universidade de Brasília.

Keywords: espectroscopia Mössbauer.

I. INTRODUÇÃO

O fenômeno de ressonância acústica ou elétrica, por exemplo, que nos é tão familiar, tem seu análogo em óptica (fenômenos da camada eletrônica do átomo) e na dispersão e absorção de raios gama (nuclear). Assim, esse fenômeno do mundo macroscópico, tem seus paralelos no mundo microscópico, dos átomos e dos núcleos atômicos. Entretanto, a percepção desse paralelismo é, muito freqüentemente, prejudicada, por diferenças quantitativas em jogo. Embora a ressonância acústica seja conhecida desde o século XVI e a ressonância óptica tenha sido predita por Lord Rayleigh e demonstrada experimentalmente por R. W. Wood, em 1904, bem antes da grande descoberta da ressonância nuclear, por Rudolf Mössbauer, em 1957-58, até então não era possível observar ressonância de raios gama com a mesma facilidade com que se observavam as ressonâncias não nucleares.

A descoberta de Rudolf Ludwig Mössbauer consistiu na idéia de que se os átomos que emitem e absorvem fazem parte de uma rede cristalina, o fenômeno de ressonância poderia, com certa probabilidade, ocorrer sem recuo. Com a descoberta, Mössbauer recebeu o Prêmio Nobel de Física, em 1961. O segredo do fenômeno está no fato de que se a energia de recuo nuclear é grande, comparada com a largura de linha de raios gama, mas é pequena, se comparada com a energia de vibração térmica ($1-10$ eV; $1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19}\text{J}$), dos átomos na rede cristalina. Isto significa que os átomos não sofrem recuo, a ponto de romperem as ligações químicas; sofrem apenas deslocamentos de sua posição média de equilíbrio. Com isso, geram-se ondas de vibração no interior da rede, que carregam a energia da vibração térmica total dos átomos da rede cristalina. Mas essas ondas de vibração (fónons) são quantizadas. Com tal sistema, é possível

que, em determinadas circunstâncias, não haja emissões de fónons e o momento do recuo nuclear seja distribuído por toda a rede. Isso implica emissão/absorção de radiação gama sem recuo ou, como é usualmente chamado, efeito Mössbauer. Porém, para entendermos mais claramente, começaremos discutindo, um pouco mais detalhadamente, a física do fenômeno de ressonância.

II. ABSORÇÃO RESSONANTE - RESSONÂNCIA ACÚSTICA

A ressonância acústica é conhecida desde os tempos de Galileu, século XVI, e pode ser facilmente demonstrada com dois diapasões, ambos capazes de vibrar na mesma faixa de freqüência. Se um deles é posto para vibrar, o outro, inicialmente em repouso, também começará a vibrar, porque é impulsionado pelas ondas sonoras emanadas do primeiro diapásão. Se, porém, os dois diapasões não forem bem sintonizados na mesma freqüência (isto pode ser verificado fazendo ambos vibrarem e ouvindo a nota de batimento), a ressonância será tão pequena que não poderá ser observada. Agora, se um dos diapasões for colocado fora do tom, acrescentando-se a um de seus braços um pedaço de cera (Figura 2), verificaremos que sua freqüência característica diminuirá, por influência da carga extra, de cera, que também deverá ser movimentada, e os diapasões não entrarão mais em ressonância. Pode-se, no entanto, reestabelecer a ressonância colocando-se o diapásão de menor freqüência (o diapásão com cera) em um trem, que se move em direção ao diapásão normal, com uma velocidade tal que o efeito Doppler aumente a freqüência até que se atinja o ponto de ressonância (o trem necessitará de uma velocidade de aproximadamente 50 km/h se a queda na freqüência for de 256 Hz para 246 Hz).

* garg@unb.br

Figura 1: Frequência de fonte/emissor tem que ser igual ao Frequência natural de receptor/observador.

Figura 2: Experimento de ressonância acústica.

III. RESSONÂNCIA ÓPTICA

No final do século passado, Lord Rayleigh foi o primeiro a sugerir que a dispersão ressonante deveria ocorrer em sistemas atômicos, e em 1904, R. W. Wood demonstrou experimentalmente esse fato. Ele usou a luz amarela emitida pelos átomos de sódio, correspondendo às linhas D, obtidas pela introdução de sal de cozinha (NaCl) numa chama. Cada uma dessas linhas, de comprimento de onda e frequência definidos, correspondem a uma frequência natural de vibração dos átomos, ou, mais precisamente, dos elétrons mais externos de sódio. Para demonstrar a ressonância, é necessário usar outros átomos de sódio, só que desta vez estes não ficam sujeitos à excitação eletrônica na chama. Wood usou um bulbo de vidro contendo uma pequena quantidade do sódio metálico, fazendo vácuo, em seguida. Quando o bulbo é aquecido até um pouco acima da temperatura do ambiente, ficará cheio de vapor de sódio, devido à sua pressão de vapor, necessário para o experimento (Figura 3).

Quando a luz da chama de sódio é focalizada no bulbo, observar-se nele um tênue brilho. Os átomos de sódio do bulbo comportam-se de maneira análoga à do segundo diapasão: absorvem energia do feixe incidente de luz amarela e irradiam em todas as direções. Se outros átomos que não são "sintonizados" às linhas D do sódio forem colocados no bulbo, nenhum brilho será observado. A comparação entre a luz que passou pelo bulbo e aquela que veio diretamente da fonte (chama + sal) mostra que o resultado da passagem pelo vapor de sódio não foi simplesmente enfraquecer as linhas D do sódio, mas reduziu a intensidade de seus picos sem afetar suas larguras. Esse efeito acontece por causa da diferença na temperatura entre os átomos na chama e os no bulbo. Como os átomos

na chama movem-se muito rapidamente, a luz que emitem é alargada pelo efeito Doppler. Os átomos mais frios no bulbo absorvem apenas a porção central da linha (este experimento demonstra a alta seletividade do processo de ressonância). Do ponto de vista da mecânica quântica, a luz emitida pelos átomos de sódio é o resultado de uma transição eletrônica do átomo de sódio de um estado excitado para o estado fundamental. A diferença de energia entre estes dois estados é irradiada como um fóton de energia $E = h\nu$, onde o "h" é a constante de Planck e ν é a frequência característica de uma das linhas D do sódio. O processo de absorção ressonante ocorre porque o fóton incidente tem justamente a energia necessária para levar os átomos de sódio no vapor do estado fundamental ao estado excitado.

Figura 3: (a) Montagem simples para demonstrar a ressonância óptica; (b) emissão e absorção em sistemas atômico e nuclear.

IV. RESSONÂNCIA NUCLEAR

Primeiramente, consideremos a emissão de raios gama por um átomo livre. Assumiremos um sistema constituído por um átomo de massa M movendo-se com uma velocidade V e emitindo um fóton de raio gama. O momento linear do sistema é MV (Figura 4). Tomando a direção X como aquela em que ocorre a emissão de raios gama, o momento linear do sistema, após a emissão do fóton, deverá ser MV , o momento inicial. O momento do fóton de raio gama, E/c , deverá ser equilibrado por uma mudança na velocidade do núcleo

Igualando-se os componentes do momento antes e depois da emissão de raios gama, tem-se:

$$MV_x = \frac{E}{c} + M(V_x + v), \quad (1)$$

$$MV_y = MV_y, \quad (2)$$

$$MV_z = MV_z. \quad (3)$$

Da equação (1) tira-se que v (velocidade de recuo) é igual a $-E/Mc$ e é independente de V , a velocidade inicial do

Figura 4: Conservação do momento na emissão de raios gama por um átomo livre.

átomo. Agora, antes da emissão dos raios gama, o núcleo encontra-se em um estado excitado com energia E_0 e possui energia cinética

$$K = \frac{1}{2}M(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2). \quad (4)$$

Após a emissão dos raios gama de energia E_v , a energia cinética será

$$K = \frac{1}{2}M[(V_x + v)^2 + V_y^2 + V_z^2]. \quad (5)$$

Logo, considerando-se a conservação de energia

$$E_0 + \frac{1}{2}M(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) = E_\gamma + \frac{1}{2}M[(V_x + v)^2 + V_y^2 + V_z^2], \quad (6)$$

$$E_0 - E = \delta E = E + \frac{1}{2}Mv^2 + MV_x v, \quad (7)$$

onde $E_0 - E$ é a diferença entre a energia de transição nuclear e a energia do fóton emitido. Substituindo o valor de v obtido da eq. (1) na eq. (7) temos:

$$\delta E = \frac{E^2}{2Mc^2} - \frac{EV_x}{c}. \quad (8)$$

O primeiro termo do membro direito da igualdade é a energia de recuo, E_r , (porque envolve a velocidade de recuo) e é independente da velocidade inicial; o segundo termo se deve ao efeito Doppler. Portanto, δE será:

$$\delta E = E_r - \frac{EV_x}{c}. \quad (9)$$

A fração da energia disponível que é perdida devido ao recuo é pequena, mas esta perda de energia será significativa quando comparada com a largura de raios gama, isto é, a precisão com que a energia é definida depende das propriedades do núcleo. A largura depende do tempo, usualmente caracterizado pela vida média do estado, em que o núcleo se mantém no estado excitado. A incerteza na energia é devido a largura de linha Γ do estado nuclear. Enquanto que a incerteza no tempo corresponde

ao tempo de vida médio, τ , do estado nuclear. Eles estão relacionados na equação (Princípio de Incerteza de Heisenberg)

$$\Gamma_r = \hbar \quad \text{ou} \quad \Gamma = \frac{0.693\hbar}{\tau^{1/2}}, \quad (10)$$

onde $\tau^{1/2}$ é a vida média. Logo, de acordo com a eq. (10), para uma vida média de 10^{-7} segundos, a largura de linha Γ será 10^{-9} eV, a qual é bem menor que a energia perdida devido ao recuo nuclear. Como resultado, a linha de emissão de raios gama não se sobrepõe à linha de absorção e nenhuma absorção nuclear é observada (fig. 5). No caso de radiações atômicas, ou seja, luz resultante de transições eletrônicas, a energia do quantum emitido é 3×10^4 vezes menor, enquanto que as larguras de linhas são da mesma ordem de grandeza que no caso nuclear. Logo, a energia de recuo é menor que a largura de linha, e então a dispersão ressonante é observada.

Figura 5: A absorção ressonante não é possível se a energia perdida no recuo exceder a largura de linha.

Os núcleos sempre se encontram sob algum tipo de movimento térmico o que provoca o alargamento da radiação gama (linhas de emissão e absorção) devido ao efeito Doppler. A largura de linha devido ao efeito Doppler, Δ , é igual a $2\sqrt{E_r kT}$, proporcional a velocidade térmica média; onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A distribuição de energia permanece concentrada no valor $E = E_\gamma + E_r$, mas se torna gaussiana (fig. 6). Este tratamento é estritamente válido para gases e apenas quando a largura de linha natural é bem menor que a largura Doppler, $\Gamma \ll \Delta$. A condição para ressonância é $\Delta \gg 2E_r$, a qual é sempre satisfeita nos casos atômicos onde usualmente $E_r \leq \Gamma \leq \Delta$. No caso nuclear temos $E_r \gg \Gamma \gg \Delta$. Portanto, devido ao alargamento Doppler, a fluorescência atômica é possível, mas apenas em alguns casos a fluorescência nuclear o será. Esta é a razão porque o fenômeno de fluorescência ressonante em sistemas atômicos foi notado bem antes que em sistemas nucleares. Apesar de Kuhn, em 1929, prever a possível existência da fluorescência nuclear, foi apenas em 1951 que P. B. Moon pôde experimentalmente observá-la. Moon colocou um isótopo de Au em uma centrífuga, com o objetivo de compensar a perda de energia devida ao recuo por deslocamento causado pelo efeito Doppler, fazendo com que as linhas de emissão e absorção coincidisse. A velocidade necessária foi o dobro da velocidade

Figura 6: Distribuição de energia por emissão e absorção nuclear. (a) distribuição de energia dos fótons emitidos na transição de A para B, (b) distribuição de energia dos fótons necessários para excitar a transição de A para B, (c) superposição de A e B; absorção ressonante na região de superposição.

de recuo, E_r/Mc , e neste caso, a velocidade para compensar tanto emissão como absorção foi de $8 \times 10^4 \text{ cm/s}$. Outro método consiste em aquecer a fonte ($\cong 1000^\circ \text{C}$) para aumentar o alargamento Doppler da linha de raios gama até que se atinja as condições de ressonância.

V. A DESCOBERTA DE MÖSSBAUER

No Max Planck Institute for Medical Research, enquanto estudava a dispersão do $^{191}_{77}\text{Ir}$, com uma energia de 129 eV, através de um cristal de irídio (abundância isotópica natural de 37,3 % $^{191}_{77}\text{Ir}$), Rudolf Ludwig Mössbauer verificou um aumento inesperado na dispersão para baixas temperaturas. O resultado surpreendente foi que, embora a largura de linha calculada, $\Gamma \cong 5 \times 10^{-8} \text{ eV}$, fosse bem menor que a energia de recuo do núcleo do Ir^{191} , $E_r \cong 0,05 \text{ eV}$, Mössbauer obteve uma significativa quantidade de absorção ressonante sem compensar a perda de energia devido ao recuo, E_r . Na verdade, o resfriamento e não o aquecimento aumentou o efeito, ao contrário do que era esperado. Mais tarde, imprimindo pequenas velocidades da ordem de alguns cm/s, ele obteve uma linha de absorção com aproximadamente o dobro da largura de linha natural. Isto estava de acordo com o fenômeno de emissão e absorção sem recuo. O aumento em duas vezes se deve ao fato de que a absorção obtida é o resultado da soma do espectro de emissão com o de absorção, cada um com uma largura Γ . Por essa descoberta ele ganhou o Prêmio Nobel de Física de 1961, com 32 anos de idade, pouco tempo depois de ter defendido sua tese de doutorado.

VI. ÁTOMOS PRESOS EM CRISTAIS

Quando um átomo está preso a um cristal a situação é diferente de um gás, pois, agora ele não estará livre para recuar. Na verdade, o momento do recuo se distribui

pelo cristal. A expressão para a energia de recuo E_r tem agora a massa M de todo o cristal no denominador e, por isso, ela se reduz a um valor insignificante. Além disso, na rede cristalina o átomo está vibrando com a energia quantizada; por exemplo, um átomo está livre para emitir nenhum, um ou vários fônons, mas não é capaz de recuar com um valor de energia arbitrário. Por causa dessa quantização da energia de recuo, haverá uma certa possibilidade de que nenhum fônon seja emitido (em consequência, não haverá energia de recuo). Para entender a idéia de Mössbauer com relação à emissão e absorção de raios gama pelos átomos presos em cristais, teremos que distinguir três casos :

1. Se a energia de recuo do átomo livre é grande, quando comparada à energia de ligação do do átomo no cristal, o átomo se deslocará de sua posição. A energia mínima necessária para deslocar um átomo é conhecida de experiências de irradiação, geralmente, de 15 a 30 eV. Sob estas condições a análise do átomo livre dada acima é aplicável.
2. Se a energia de recuo do átomo livre é maior que a energia de vibração de rede do cristal em que está preso o átomo, porém, menor que a energia de deslocamento, o átomo ficará no seu lugar e dissipará energia na forma de calor, aquecendo a rede cristalina.
3. Se a energia de recuo é menor que a energia de vibração mínima da rede, um novo efeito aparecerá porque a rede não vibra com energia arbitrária, mas somente com energias bem definidas e de maneira que as energias dos níveis de vibração são múltiplas uma das outras (chamamos a este fenômeno de quantização da energia). Em baixas temperaturas a rede cristalina pode ser considerada um conjunto de osciladores. Se a energia de recuo do átomo não é suficiente para elevar um oscilador do estado vibracional fundamental para o primeiro estado vibracional excitado, então nenhuma energia pode ser transferida aos graus de liberdade internos da rede e sim para a rede como um todo, e falamos da emissão sem recuo. Esse efeito é responsável pelo aumento não esperado no espalhamento de raios gama a baixas temperaturas, tendo sido primeiramente observado por Mössbauer.

O momento que é transferido à rede como um todo, pode ser calculado, mas a massa que recebe este momento (a massa do cristal) é, para fins práticos, infinita e, portanto, praticamente nenhuma energia é entregue a rede.

Para que haja emissão sem recuo, precisa ser válida a expressão

$$E_v \gg E_r, \quad (11)$$

onde E_v é uma energia vibracional característica da rede. Nos cristais a energia de vibração é da ordem de 10^{-2} eV .

Vejamos com um exemplo quando acontece o efeito Mössbauer: um bom exemplo é o núcleo de Fe^{57} preso num cristal de ferro de massa $M = 1$ g. O estado excitado do Fe^{57} emite raios gama de energia $E = 14,4$ KeV e vida média $\tau = 1,4 \times 10^{-7} s$. Dado $M = 1$ g, $\tau = 1,4 \times 10^{-7} s$, $E = 14,4$ keV e $E_v = 10^{-2} eV$ e utilizando as eqs. (10) e (8) teremos, então

- $\Gamma = 4,6 \times 10^{-9} eV$;
- $E_r = 2,0 \times 10^{-25} eV$ (veja que a energia de recuo é desprezível);
- $2E_r \ll \Gamma$ (ressonância possível);
- $E_v \gg E_r$ (emissão e absorção sem recuo).

Por outro lado, a precisão da sintonização na ressonância é dada pelo fator de qualidade, Q , ou seja

$$Q = \frac{E}{\Gamma} = \frac{14,4 \times 10^3}{4,6 \times 10^{-9}} \cong 10^{13}$$

isto é equivalente afirmar que a energia do raio gama no efeito Mössbauer é definida em uma parte em 10^{13} , o que resulta mais precisão que a radiação produzida por um laser, correspondendo também, a um detector altamente seletivo de raios monocromáticos.

VII. OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS

Quando a fonte e o absorvedor tem ambientes quimicamente idênticos, a energia de transição Mössbauer é exatamente igual a energia necessária para levar o absorvedor do estado fundamental para o estado excitado e assim ocorrerá a absorção ressonante. Felizmente, este caso é raro de acontecer. Temos, então, que modificar a energia de transição da fonte para obtermos ressonância. Assim, em um experimento do efeito Mössbauer, uma velocidade v é introduzida entre a fonte e o absorvedor para modificar as energias dos raios gama através do deslocamento Doppler de primeira ordem; este é dado por:

$$\Delta E = \pm \left(\frac{v}{c} \right) E. \quad (12)$$

É importante notar que a velocidade da fonte relativa ao observador é usada para a ressonância e não com algum propósito como a compensação da energia de recuo. Um esquema básico para um experimento Mössbauer típico esquematizado na figura 7. A absorção ressonante ocorrerá quando a energia do raio gama, emitido pela fonte, coincidir com a diferença de energia entre dois níveis do absorvedor. Assim, um nível de energia ou grupo de níveis excitados num absorvedor podem ser estudados medindo-se a absorção ressonante em função da velocidade. Um gráfico da intensidade do raio gama transmitido, $I_{exp}(v)$, em função da velocidade relativa, v , recebe o nome de espectro de Mössbauer.

Figura 7: Esquema básico do efeito Mössbauer, linhas de emissão e absorção, espectro de velocidade em experimento de transmissão.

Figura 8: Fonte Co^{57} em matriz de Rh montada sobre parte móvel de Transdutor.

A velocidade Doppler (velocidade relativa) necessária depende da largura de linha natural, da energia do raio gama e da energia dos níveis de excitação (para o Fe^{57} temos velocidade de fração de milímetro a aproximadamente 1 cm/s, esta última modifica energia por $\Delta E = 4,8 \times 10^{-7} eV$). Assim, uma maneira muito precisa de medir uma pequena diferença de energia é obtida; essa precisão é tomada no sentido relativo e não de medidas absolutas de energia.

O espectrômetro Mössbauer é constituído dos seguintes componentes:

1. Fonte para emissão de raios gama sem recuo (emissor);
2. Amostra capaz de absorver os raios gama sem recuo;
3. Transdutor de velocidade;
4. Detector de raios gama;
5. Armazenador eletrônico para gravar, armazenar e fornecer dados da transmissão e da intensidade do feixe associado.

Sistemas auxiliares adicionais, como por exemplo criogenia, fornos, equipamentos para variação de pressão, etc., poderão ser necessários para fazer um determinado experimento.

Os elementos isotópicos de energias de transição onde o efeito Mössbauer foi observado até hoje são mostrados na figura 11.

Figura 9: Detetor Scintilador.

Figura 10: Diagrama de bloco de um espectrômetro Mössbauer.

VIII. EFEITOS E PARÂMETROS DO EFEITO MÖSSBAUER

A maioria das medidas disponíveis no estudo do efeito Mössbauer envolvem interações do núcleo com os campos elétrico e magnético no quais estas medidas são feitas. Estas interações são chamadas de interações hiperfinas e as principais a serem consideradas são:

1. Interações de monopolo elétrico (ou de Coulomb) entre as cargas eletrônicas e nucleares, cujas mudanças se devem a diferença de tamanho do núcleo que está emitindo e o que está absorvendo. Esta mudança aparece como um deslocamento da origem (velocidade zero) da linha de absorção e é geralmente chamada de deslocamento isomérico (mas algumas vezes chamado de deslocamento químico ou deslocamento do centro), sendo representado pelo símbolo δ .
2. Interações de quadrupólo elétrico entre o quadrupolo nuclear momentâneo e o tensor de gradiente do campo elétrico local no núcleo. Isto resulta em um espectro múltiplo.
3. Interações de dipolo magnético entre o momento magnético do núcleo e um campo magnético. O último pode ter origem interna ou externa ao átomo. O resultado é um espectro múltiplo conhecido como desdobramento hiperfino magnético.

Agora, vamos discutir estes três parâmetros.

[illegible]

Figura 11: Transições Mössbauer Uma tabela periódica Mössbauer (adaptada da figura publicada na face interna da capa de Mössbauer Effect Reference and Data Journal, 23(6), junho de 2000).

A. Deslocamento Isomérico (I.S. - Isomer Shift)

Deslocamento eletrostático da energia nuclear devido à interação de monopolo entre cargas nucleares e densidades de cargas eletrônicas no núcleo, dado por

$$\delta E_I = \left(\frac{2\pi}{5}\right) Ze^2 |\psi_{(0)}|^2 R^2, \quad (13)$$

onde R é o raio do núcleo de carga Ze e $-e|\psi_{(0)}|^2$ representa a densidade de carga eletrônica no núcleo. A diferença de tamanho do núcleo nos estados fundamental e excitado resulta em um aumento na energia de separação entre os dois estados, dada por ΔE , quando comparada com um núcleo descoberto. Se as densidades de cargas eletrônicas nos núcleos de emissão e absorção são diferentes, teremos, então diferentes valores de ΔE para os dois núcleos. Isto é observado como um deslocamento em relação ao ponto de velocidade zero da linha, ou absorção, dado por

$$\delta = \left(\frac{4\pi}{5}\right) Ze^2 [|\psi_{(0)}|_a^2 - |\psi_{(0)}|_s^2] R^2 \frac{\delta R}{R}, \quad (14)$$

onde os limites a e s se referem respectivamente ao núcleo de absorção (estado fundamental) e núcleo da fonte (excitado) e $\delta R = R_s - R_a$, $R = 1/2(R_s + R_a)$, a eq. (12) mostra que I.S. depende de *R nuclear assim como dos parâmetros atômicos (densidade eletrônica no núcleo).

B. Desdobramento Quadrupolar (Q.S. - Quadrupole Splitting)

Se o núcleo não é esférico e a densidade de campo elétrico no núcleo não é cúbica, então haverá desdobramento dos níveis ao invés de deslocamento; e uma linha de absorção se desdobrará em duas (fig. 9). A separação

Figura 12: Interação monopólio nuclear. (A) Mudança de nível nuclear sem elevamento(?) de spin degenerado (B) Medida de deslocamento isomérico em um espectrômetro Mössbauer.

entre os dois picos de absorção é chamado de desdobramento quadrupolar (Q.S.) e é representado por ΔE_Q . Mais precisamente, o desdobramento quadrupolar é devido à interação do momento quadrupolar do núcleo Q com o gradiente do campo elétrico no núcleo por causa de outras cargas.

Matematicamente esta interação pode ser representada pela Hamiltoniana

$$H = \frac{e^2 q Q}{[4I(2I-1)]} \left[3I_x^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right], \quad (15)$$

onde $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ é chamado parâmetro de assimetria, com $0 \leq \eta \leq 1$, e V_{xx} ($= \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$), V_{yy} e V_{zz} são os componentes do gradiente do campo elétrico ao longo das direções x, y e z. I é o spin nuclear, I_+ e I_- são os operadores levantador e abaixador, respectivamente.

Esta equação tem os autovalores dados por:

$$E_{Q(1)} = \frac{e^2 q Q}{[4I(2I-1)]} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (16)$$

É evidente que o nível excitado do $Fe^{57}_{(I=3/2)}$ se desdobrará em 2 níveis (B e C) considerando que o estado fundamental ($I = 1/2$) permanecerá degenerado (A). O espectro observado possuirá então linhas de absorção correspondendo às transições $A \rightarrow B$ e $A \rightarrow C$, sendo que a separação será dada pela eq. (16),

$$\Delta E_Q = E_{Q(3/2)} - E_{Q(1/2)} = \frac{e^2 q Q}{2} \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]$$

Pode ser enfatizado que no caso do Fe^{57} , o efeito Mössbauer mede a interação quadrupolar nuclear, pois os métodos convencionais falham, já que não existem isótopos de ferro apropriados com um spin de estado fundamental $I > 1/2$.

Como os valores de I.S., os valores Q.S. também são característicos de compostos ferrosos e férricos com maiores diferenciações em relação aos baixo spin e alto spin.

Figura 13: Interação quadrupolar nuclear (A) Mudança de níveis nucleares na presença de gradiente de campo magnético (B) Medida de desdobramento quadrupolar num espectro Mössbauer.

C. Desdobramento Magnético Hiperfino

A terceira importante interação hiperfina nos mostra o desdobramento Zeeman. Isto ocorre devido a interação entre o momento de dipolo m e um campo magnético H . O campo magnético H pode ter origem tanto no campo magnético interno como ser resultado da colocação do composto em um campo magnético externo.

Devido a esta interação, o espectro Mössbauer apresenta ressonância mínima, como mostrado na figura 12. A Hamiltoniana H_m da interação entre μ e H pode ser escrita como

$$H_m = -\mu H = -g H_m I \mu_n, \quad (17)$$

e portanto os níveis de energia são dados por

$$E_{m(mI)} = -\frac{\mu H_m I}{I} = -g H_m I \mu_n, \quad (18)$$

onde μ_n é o magneton nuclear e g é o fator g nuclear.

É óbvio da eq. (17) para o Fe^{57} que:

1. o estado fundamental se desdobra em níveis correspondendo a $m_I = \pm 1/2$;
2. o estado excitado se desdobra em 4 níveis correspondendo a $m_I = \pm 3/2$ e $\pm 1/2$.

Então, de acordo com o critério de seleção para radiação dipolar magnética, $\Delta m_I = 0, \pm 1$, tem-se 6 linhas de absorção (fig.12). O desdobramento entre linhas adjacentes é $g \mu_n H$. Logo, através da observação do desdobramento hiperfino pode-se achar o campo magnético interno. Isto também proporciona uma técnica para o estudo de materiais magneticamente ordenados, magnetização de sub-redes, temperaturas de Curie e Néel e momentos magnéticos atômicos. Além disto, a aplicação do campo magnético externo fornece a direção do campo magnético interno. A figura 14 fornece os efeitos e causas observados ou previstos.

*

Definição e unidades utilizadas	Corresp. com onda ou partic. respect.	Parâmetro físico	Causa de Efeito	Efeito observado ou previsto
E_γ é a energia de radiação em unidade de energia	Comprimento de onda e energia do raio gama	Diferença de energia de raio- γ	Interação da distribuição de carga nuclear com a densidade eletrônica nos núcleos da fonte e do absorvedor (interação de monopólo elétrico)	Deslocamento Isomérico
			Interação do dipólo magnético com um campo magnético no núcleo (interação de dipólo magnético)	Efeito Zeeman
			Dependência angular de efeito Zeeman	Mudança da intensidade relativa da linha, polarização da radiação gama
			Simetria no decaimento gama (invariância do tempo de reversão, conservação da polaridade)	Mudança nas intensidades relativas de linha
			População Boltzmann de subníveis hiperfinos a baixas temperaturas (aprox. 1K)	Desdobramento quadrupolar
			Interação do momento quadrupolar com EFG no núcleo (interação quadrupolar elétrica)	
			Dependência angular da interação quadrupolar. Mudança na temperatura, pressão, submissão em campo gravitacional	Mudanças na intensidade da linha, polarização da radiação gama, deslocamento vermelho gravitacional
Γ , largura de linha a meia altura em unidade de energia.	Largura de linha ou expansão no comprimento de onda. Incerteza em expansão em energia.	Vida média do estado excitado. Vida média aparente do estado excitado. Processo de relaxação atômica, magnética e elétrica.	Não há efeitos que possam ser atribuídos a uma mudança na vida média do estado excitado. Pico térmico. Medidas de coincidência de atraso. Difusão e Browniano de átomos e moléculas.	Estreitamento de linha. Estreitamento de linha. Alargamento de linha.
f , número de emissões ou absorções sem recuo de raios gama dividido pelo número total de ocorrências (emissões ou absorções), adimensional	Intensidade relativa de linhas não deslocadas.	Probabilidade de anulação ou criação de fóton pelo átomo de emissão ou pelo quadrado mínimo da amplitude vibracional.	Processos de spin-flip, supermagnetismo, flutuações próximas a temperatura crítica onde ocorre relaxação paramagnética. Modos de vibração dos átomos ressonantes (como função da temperatura e pressão, em diferentes fases de rede, próximo a temperaturas críticas, em superfícies e próximo a outros defeitos de rede). Modos vibracionais de átomos ressonantes com simetria não cúbica em um único cristal, materiais orientados e materiais policristalinos.	Alargamento de linha. Dependência de intensidade. Mudança na intensidade relativa de linha dos espectros desdobramentos hiperfinos.

Figura 14: Parâmetros Mössbauer e efeitos.

IX. APLICAÇÕES

Uma das grandes atrações do efeito Mössbauer é sua aplicabilidade a uma grande escala de diversos problemas. O isótopo mais importante é Fe^{57} , o qual é difícil de ser estudado por métodos de radiofrequência, mas que forma vários compostos e ligações, além de possuir várias possibilidades de valências. As aplicações do efeito Mössbauer podem ser classificadas em duas categorias; geral e industrial.

Após a primeira publicação de Rudolf Mössbauer, em 1958, o método experimental de espectroscopia que

leva seu nome tem sido intensamente utilizado nas mais diversas áreas de pesquisa científica e tecnológica. Aproximadamente um ano após sua divulgação, outros laboratórios, particularmente nos Estados Unidos da América, começaram a repetir e expandir os experimentos de Mössbauer. No Brasil, pouco tempo depois de sua descoberta, esta espectroscopia foi utilizada em estudos de materiais no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, no Rio de Janeiro. A instrumentação necessária em espectroscopia Mössbauer é relativamente simples e de baixo custo, enquanto que seus resultados podem ser rotineiramente obtidos com uma resolução de uma

Figura 15: Desdobramento magnético hiperfino do Fe (A) Desdobramento Magnético hiperfino puro dos níveis nucleares (B) Espectro Mössbauer de Ferro natural.

parte em 1013. Existem na literatura teoria detalhada e aplicações da espectroscopia Mössbauer (BANCROFT, 1973; GARG, 1989; GIBB, 1976; KUZMANN, NAGY, VERTÉS, WEISZBURG & GARG, 1998; Mitra, 1992).

Atualmente, no Brasil, existem laboratórios Mössbauer em funcionamento, em diferentes Centros de Pesquisas. Estão eles situados em Belo Horizonte (UFMG- Química, Física (2) e CDTN), Brasília (UnB), Fortaleza (UFCE), Florianópolis (UFSC), Porto Alegre (UFRGS), Rio de Janeiro (CBPF e UFRJ), São Paulo (USP), e Vitória (UFES) e Vale (Belo Horizonte). Vale também tem um espectrometer MIMOS (miniturized Mössbauer spectrometer).

A. Laboratório de Espectroscopia Mössbauer da Universidade de Brasília

Temos dois espectrometros Mössbauer com mais de 15 % de absorção de Fe^{57} na medida de padrão de ferro metálico, e largura de linha em torno 0.24 mm/s sendo assim um dos melhores laboratórios de pesquisa. (transdutor de wissel, Fonte de Cobalto 57 em matriz de Rh,

multicanal, criostato Janis, equipamentos padrão de informática, oficina mecânica, um espectrômetro dedicado para medidas em temperatura de Nitrogênio líquido (fabricação própria do IF) e Hélio líquido (adquirido comercialmente) e o segundo espectrômetro é simplesmente para medidas na temperatura ambiente. Dezenas de teses de mestrado e de doutorado já foram realizadas no instituto usando este laboratório além do instituto de eociências, pesquisadores do instituto de agronomia também fizem medidas de suas teses de mestrado e doutorado e pós doutorado.

Ao longo desses anos estudamos EFG, MSD e anisotropia quadrupolar (teórico e experimental) em cristais que contêm ferro; cálculo de fator f sem recuo e deslocamento térmicos; estudos estruturais e ligação de ferro (II), ferro (III) de baixo spin; estudos estruturais de compostos e de ligação de ferro (II), ferro (III) nos compostos de baixo spin; soluções congeladas e estudos de decomposição térmicas, estudos de compostos de lantanídeos tratados; sistemas de óxidos mistos; dispersão de impurezas; minerais de sulfetos; argilas; estudos em minerais naturais que contêm ferro para obter informações estruturais; comportamento magnético anômalo; cinética de oxidação térmica; redes neurais artificiais; lógica de Fuzzy; algoritmos genéticos em espectroscopia Mössbauer; efeito climático em solos marítimo da Antártica; solos vulcânicos; sedimentos; rochas; produtos siderúrgicos e caracterização de poluição industrial; produtos do processo de moagem; ligas; análise automática Mössbauer; superparamagnetismo; caracterização de ferritas; efeito da radiação de íons pesados em esmeralda; concentrações de metais pesados em manguezais; manejos de água; nanopartículas e fluidos magnéticos. Nos últimos anos, esforços concentraram-se em estudos da biodisponibilidade de fármacos assistido (apoio CAPES para este projeto) e em sistemas avançados de bateria baseado de $LiFePO_4$. O laboratório já tem mais de 200 publicações em revistas internacionais, e está aberto para medidas para qualquer pesquisador do país. Conta com colaborações com pesquisadores do Japão, Austrália, Índia, Hungria, Croácia, Estados Unidos, Cuba, Colômbia, Peru e Chile, entre outros.