

Los efectos de saturación en la línea de absorción Mössbauer

I. Un algoritmo para su tratamiento numérico

E. Reguera y C. Díaz, Centro Nacional de Investigaciones Científicas

RESUMEN

Se dan expresiones analíticas para la evaluación numérica de los efectos de saturación en los parámetros de la línea de absorción Mössbauer. Las líneas de la fuente y del absorbente se han supuesto Lorentzianas. Mediante esas ecuaciones y un patrón interno es posible determinar el factor Mössbauer-Lamb del absorbente.

ABSTRACT

Analytical equations are given for numerical evaluation of the saturation effects in the Mössbauer absorption line parameters. The source and absorber lines are assumed to be Lorentzian. By means of these equations and an internal standard, the absorber Mössbauer-Lamb factor can be measured.

INTRODUCCIÓN

En las técnicas analíticas en las que midamos la transmisión (o dispersión) de un haz de partículas o radiación a través de la muestra analizada, generalmente encontramos Efectos de Saturación que dificultan la determinación cuantitativa de la población de aquellos elementos que interaccionan con el haz incidente. Tales determinaciones en principio son posibles a través de mediciones de la intensidad de la señal a que dicha interacción da lugar.

Estos efectos son una consecuencia de que no toda la población capaz de interactuar con el haz incidente, está en igualdad de posibilidades para hacerlo. En espectroscopia Mössbauer en particular, la saturación debida al espesor finito del absorbente, afecta a todos los parámetros de la línea de absorción resonante, es decir, a su área, amplitud, semi-ancho y centroide, y por consiguiente a la forma misma de la línea (tipo de función capaz de describirla). De estos parámetros, el menos afectado es el centroide, el que en la mayoría de los problemas prácticos puede suponerse independiente del espesor del absorbente.

El isótopo gamma-resonante en una muestra dada, puede encontrarse distribuido en posiciones estructuralmente no equivalentes y/o con más de una valencia. Esto origina que dicho isótopo puede estar en un número "NSM" de estados energéticamente diferentes. Cada uno de estos últimos a su vez puede desdoblarse en varios subestados en dependencia de los campos que interactúan con los núcleos resonantes, como ocurre por ejemplo en la transición $1/2 \rightarrow 3/2$ para el ^{57}Fe en una fase con ordenamiento magnético, en que a cada uno de sus estados le es característico un espectro de seis líneas (sexteto).

En este trabajo se presenta un tratamiento simplificado a los efectos de saturación en el área de la línea de absorción Mössbauer, con el propósito de facilitar la determinación cuantitativa de la población del isótopo resonante en los diferentes estados en la muestra analizada. Este tratamiento, se fundamenta en expresar el área de la línea como el producto de dos factores⁽¹⁾: un factor "A1" que depende linealmente de la concentración del isótopo resonante en el estado estudiado, y un segundo factor "TS" que mide en cuanto la saturación desvía al área experimentalmente medida del comportamiento ideal dado por el primer factor.

CÁLCULO DEL FACTOR DE SATURACIÓN

Cuando el ensanchamiento de la sección eficaz de absorción es del tipo Lorentziano, el área de la línea de absorción puede expresarse como⁽¹⁾:

$$A = A_0 \cdot TS \quad (1)$$

donde

$$A_0 = \frac{1}{2} f_s \pi \Gamma_n t \quad (2)$$

$$TS = \exp \left[- \frac{\Gamma_n}{\Gamma_a} \cdot \frac{t}{2} \right] \left[I_0 \left(\frac{\Gamma_n}{\Gamma_a} \cdot \frac{t}{2} \right) + I_1 \left(\frac{\Gamma_n}{\Gamma_a} \cdot \frac{t}{2} \right) \right] \quad (3)$$

El significado de los símbolos que aparecen en las ecuaciones (2) y (3) es el siguiente:

f_s : factor Mössbauer-Lamb de la fuente;

t : espesor específico del absorbente;

Γ_n : semi-ancho natural de la línea Mössbauer;

Γ_a : semi-ancho de la sección eficaz de absorción Mössbauer del absorbente;

I_0 : función de Bessel de orden cero con argumento imaginario;

I_1 : función de Bessel de orden uno con argumento imaginario.

En la tabla I se dan los valores que se obtienen para TS cuando la expresión (3) se evalúa para diferentes valores de " t " y " Γ_a ".

Tabla I
Valores de TS en función de " t " y " Γ_a ".

t	TS							
	Γ_a/Γ_n							
	1	1,5	2	4	6	8	10	
0,01	0,9975	0,9983	0,9988	0,9994	0,9996	0,9997	0,9998	
0,10	0,9756	0,9836	0,9877	0,9938	0,9959	0,9969	0,9975	
1,00	0,8015	0,8577	0,9412	0,9511	0,9600	0,9697	0,9756	
2,00	0,6737	0,7529	0,8015	0,8891	0,9232	0,9412	0,9524	
4,00	0,5238	0,6122	0,6737	0,8015	0,8577	0,8891	0,9092	
6,00	0,4398	0,5238	0,5865	0,7310	0,8015	0,8428	0,8700	
8,00	0,3857	0,4634	0,5238	0,6737	0,7529	0,8015	0,8342	
10,00	0,3475	0,4194	0,4766	0,6232	0,7107	0,7644	0,8015	

En espectroscopia Mössbauer es frecuente el empleo del término *absorbente delgado* para designar aquellas condiciones en las cuales el espesor de la muestra es tal que los efectos de saturación son despreciables. Sin embargo, cuando el absorbente puede ser considerado delgado ($TS = 1$), es necesario tomar en cuenta otro efecto no menos importante, la no homogeneidad en el espesor del absorbente⁽²⁻³⁾, cuyo tratamiento no es menos difícil que el debido a la saturación. De modo que en cualquier caso, para el empleo de espectroscopia Mössbauer con fines de análisis cuantitativo en población de sitios, es necesario someter el espectro experimental a una rigurosa elaboración numérica, que generalmente se puede reducir a una combinación de correcciones por saturación y desdoblamiento del espectro en sus líneas componentes.

Supongamos que se tiene una muestra en la cual el isótopo gamma-resonante se encuentra distribuido en NSM estados y deseamos determinar qué fracción del total de estos isótopos se encuentra en el i -ésimo estado. Supongamos además, que el solapamiento y el espesor del absorbente son tales que en

una primera aproximación podemos tratar los efectos de saturación en cada línea por separado. Para ello es necesario en primer lugar, obtener el factor de saturación TS(I) para cada una de dichas líneas. El valor de TS(I) se puede obtener registrando dos espectros de la misma muestra y bajo las mismas condiciones experimentales. El primero con una densidad superficial del elemento Mössbauer igual $\sigma_1(\text{g/cm}^2)$ y el segundo con $\sigma_2 = Q\sigma_1(\text{g/cm}^2)$. Si ahora tomamos en consideración las expresiones (2) y (3), la relación entre las áreas experimentales "Ae(I)" de la línea correspondiente al i-ésimo estado será:

$$\frac{Ae_2(I)}{Ae_1(I)} = Q \frac{TS(Q \cdot X(I))}{TS(X(I))} \quad (4)$$

donde

$$X(I) = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_a(I)} \cdot \frac{t(I)}{2}$$

El valor "Xr(I)" que satisface la ecuación (4) se obtiene determinando la raíz de la función dada por,

$$F(x) = Q \cdot \frac{TS(QX)}{TS(X)} - \frac{Ae_2(I)}{Ae_1(I)} = 0 \quad (5)$$

Al determinar el valor de "Xr(I)", quedan determinados los valores TS/Xr(I) y TS(QXr(I)), y por tanto los valores lineales de las áreas experimentales "A_{le}(I)" se obtienen según:

$$A_{le_1}(I) = \frac{Ae_1(I)}{TS(Xr(I))} \quad (6a)$$

$$A_{le_2}(I) = \frac{Ae_2(I)}{TS(QXr(I))} \quad (6b)$$

De modo que la fracción de isótopos resonantes en el i-ésimo estado se determina mediante:

$$f(I) = \frac{A_{le}(I)/fa(I)}{NSM \sum_{J=1} (A_{le}(J)/fa(J))}$$

siendo fa(I) el factor Mössbauer-Lamb correspondiente a dicho estado.

El valor de fa(I) no es posible calcularlo a partir de los datos anteriores debido a que A_{le}(I) y Xr(I) no son variables independientes. El caso NSM = 1 es una excepción.

Para determinar el valor de "fa" se puede emplear alguno de los métodos reportados en la literatura⁽²⁻¹²⁾ o emplear el presente algoritmo en combinación con un estándar interno. Es decir, preparando una mezcla de proporción conocida entre la muestra a la que se le desea determinar el factor Mössbauer-Lamb "fa" y una sustancia patrón para la cual se conozca dicho factor.

DETERMINACIÓN DE Γ_a

Este es un parámetro que tiene importancia en el estudio de algunos fenómenos dinámicos en espectroscopia Mössbauer, tales como difusión del isótopo resonante, fenómenos de relajación, etcétera.

Para determinar el valor de Γ_a es suficiente estudiar la dependencia del semi-ancho de la línea experimental con Γ_a . Por semi-ancho de la línea se entiende el ancho de la línea tomado a la semi-altura del máximo de absorción resonante.

La ordenada de la señal de absorción Mössbauer para cada valor de la energía Doppler "S" impartida a la fuente viene dada por la Integral de Transmisión, que para el caso que nos ocupa se expresa como ⁽¹⁾:

$$\xi = f_s \left[1 - \frac{\Gamma_s}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{(E+S-E_0)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma_s)^2} \exp \left(- \frac{\frac{1}{4}t \Gamma_a \Gamma_n}{(E-E_a)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma_a)^2} \right) \right] \quad (8)$$

donde Γ_s : es el semi-ancho de la línea de la fuente.

Introduzcamos los siguientes cambios de variable en la expresión (8):

$$T = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_a} t \quad \delta = \frac{2(E_a - E_s)}{\Gamma_s} = \frac{2 S_0}{\Gamma_s}$$

$$y = \frac{2(E - E_s)}{\Gamma_s} \quad \gamma = \frac{\Gamma_s}{\Gamma_a} \quad z = \frac{2S}{\Gamma_s}$$

con lo cual se transforma en:

$$\xi(z) = f_s \left[1 - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{(y+z)^2 + 1} \exp \left(- \frac{T}{(y-\delta)^2 \gamma^2 + 1} \right) \right] \quad (9)$$

El valor de " δ " mide la energía de los núcleos resonantes respecto a la fuente en unidades del semi-ancho de la línea de emisión. Es decir, " δ " es proporcional al corrimiento isomérico de los núcleos resonantes respecto a la fuente.

Con los cambios de variables anteriores, el cálculo del semi-ancho " Γ " de la línea de absorción se reduce a computar el valor de " z_r " que es raíz de la función $F(z)$ dada por

$$F(z) = \xi(z) - \frac{1}{2} \xi(0) = 0 \quad (10)$$

y luego tomar en cuenta que $\Gamma = z_r \Gamma_s$

Sustituyendo (9) en (10) y reagrupando se obtiene,

$$F(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dy \left[\frac{1}{(y+z)^2 + 1} + \frac{1}{(y-z)^2 + 1} - \frac{1}{y^2 + 1} \right] \exp \left(- \frac{T}{(y\gamma)^2 + 1} \right) - \frac{1}{2} = 0 \quad (11)$$

DETERMINACIÓN DE Γ_a

Este es un parámetro que tiene importancia en el estudio de algunos fenómenos dinámicos en espectroscopia Mössbauer, tales como difusión del isótopo resonante, fenómenos de relajación, etcétera.

Para determinar el valor de Γ_a es suficiente estudiar la dependencia del semi-ancho de la línea experimental con Γ_a . Por semi-ancho de la línea se entiende el ancho de la línea tomado a la semi-altura del máximo de absorción resonante.

La ordenada de la señal de absorción Mössbauer para cada valor de la energía Doppler "S" impartida a la fuente viene dada por la Integral de Transmisión, que para el caso que nos ocupa se expresa como ⁽¹⁾:

$$\xi = f_s \left(1 - \frac{\Gamma_s}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{(E+S-E_0)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma_s)^2} \exp \left[- \frac{\frac{1}{4}t \Gamma_a \Gamma_n}{(E-E_a)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma_a)^2} \right] \right) \quad (8)$$

donde Γ_s : es el semi-ancho de la línea de la fuente.

Introduzcamos los siguientes cambios de variable en la expresión (8):

$$\begin{aligned} T &= \frac{\Gamma_n}{\Gamma_a} t & \delta &= \frac{2(E_a - E_s)}{\Gamma_s} = \frac{2 S_0}{\Gamma_s} \\ y &= \frac{2(E - E_s)}{\Gamma_s} & \gamma &= \frac{\Gamma_s}{\Gamma_a} & z &= \frac{2S}{\Gamma_s} \end{aligned}$$

con lo cual se transforma en:

$$\xi(z) = f_s \left(1 - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{(y+z)^2 + 1} \exp \left[- \frac{T}{(y-\delta)^2 \gamma^2 + 1} \right] \right) \quad (9)$$

El valor de " δ " mide la energía de los núcleos resonantes respecto a la fuente en unidades del semi-ancho de la línea de emisión. Es decir, " δ " es proporcional al corrimiento isomérico de los núcleos resonantes respecto a la fuente.

Con los cambios de variables anteriores, el cálculo del semi-ancho " Γ " de la línea de absorción se reduce a computar el valor de " z_r " que es raíz de la función $F(z)$ dada por

$$F(z) = \xi(z) - \frac{1}{2} \xi(0) = 0 \quad (10)$$

y luego tomar en cuenta que $\Gamma = z_r \Gamma_s$

Sustituyendo (9) en (10) y reagrupando se obtiene,

$$F(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dy \left[\frac{1}{(y+z)^2 + 1} + \frac{1}{(y-z)^2 + 1} - \frac{1}{y^2 + 1} \right] \exp \left[- \frac{T}{(y\gamma)^2 + 1} \right] - \frac{1}{2} = 0 \quad (11)$$

donde se ha omitido la dependencia con " δ " pues es bien conocido que el semi-ancho de la línea de absorción es independiente de su centroide.

Para determinar el valor $\Gamma_a(I)$ correspondiente al i -ésimo estado para el isótopo resonante, es suficiente determinar el valor " $\gamma_n(I)$ " que satisface (11) con

$$T = 2Xr(I)$$

$$z = \frac{\Gamma_e(I)}{\Gamma_s}$$

Para efectuar la corrección sobre la amplitud de la línea es necesario resolver la integral (8) por métodos numéricos empleando los parámetros derivados al resolver las ecuaciones (5) y (11).

CONCLUSIONES

La principal ventaja del algoritmo anterior para el tratamiento de los efectos de saturación en espectroscopia Mössbauer radica en su sencillez. El mismo puede implementarse sobre una computadora personal, frecuentes en los laboratorios analíticos, estando el tiempo de ejecución determinado por las exigencias de exactitud impuestas en la ejecución del programa. El procedimiento anterior se ha empleado conjuntamente con programas de ajustes por mínimos cuadrados, en la elaboración inicial de los datos de otro programa de refinamiento por resolución de la Integral de Transmisión.

BIBLIOGRAFÍA

1. Reguera, E.

Revista de Ciencias Químicas, Vol. 17, Nos. 3-4, 1986.

2. Belogurov, V.N. and V.A. Bilinkin

Nucl. Instr. and Meth. 175, 495 (1980).

3. Kansy, J.; T.J. Panek and Szuszkiewicz, M.

Physica Status Solidi A 80, 643(1983).

4. Fritzsche, E. and H. Kubsch

Radiochem. Radioanal. Lett. 55, 331(1982).

5. Margulies, S. and J.R. Ehrman

Nucl. Instr. and Meth. 12, 131(1961).

6. O'Connor, D.A. and G. Longworth

Nucl. Instr. and Meth. 30, 290(1964).

7. O'Connor, D.A. and G. Skyrme

Nucl. Instr. and Meth. 106, 77(1973).

8. Housley, R.M.; N.E. Erickson and J.G. Dash

Nucl. Instr. and Meth. 27, 29(1964).

9. Johnson, D.P.
Nucl. Instr. and Meth. 85, 29(1970).
10. Hannaford, P. and R.G. Horn
J. Phys. C6, 2223 (1973)
11. Manouchev, B.; Ts. Bonchev and S. Ivanov
Nucl. Instr. and Meth. 136, 261(1976).
12. Ball, J. and S.J. Lyle
Nucl. Instr. and Meth. 163, 177(1979).