

Espectroscopia Mössbauer: da Física Nuclear à verificação de efeitos relativísticos

Manoel José Mendes Pires¹

¹ Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Rodovia MGT 367 - km 583, nº 5000, 3910-000 Diamantina, Brasil

manoel.pires@ict.ufvjm.edu.br

Resumo

Com uma grande diversidade de aplicações, a técnica espectroscópica baseada no Efeito Mössbauer completa mais de meio século de contribuições significativas à Ciência. Tendo como princípio a absorção ressonante de radiação gama, a Espectroscopia Mössbauer é uma das técnicas com maior resolução entre as utilizadas na Física. Este artigo traz uma breve discussão dos princípios físicos relacionados com o Efeito Mössbauer e de algumas de suas aplicações mostrando a diversidade das mesmas.

Introdução

Rudolf L. Mössbauer foi um dos laureados com o Prémio Nobel de Física de 1961 pelos estudos sobre o efeito que leva seu nome. Mössbauer faleceu em 2011, mas sua longevidade lhe permitiu ver a trajetória de uma técnica desde a criação até seu uso em robôs de exploração de Marte. A grande precisão aliada a uma relativa simplicidade e robustez dos equipamentos necessários às medidas fazem da Espectroscopia Mössbauer uma técnica com uma vastíssima gama de aplicações, capaz de ser utilizada para investigação de estados físicos nucleares [1], propriedades de moléculas orgânicas (como a hemoglobina) [2], caracterização de solo (como no caso da exploração de Marte) [3], estudos de pigmentos de pinturas rupestres [4] e verificação de efeitos relativísticos (como a variação na frequência de radiação devida à ação de campos gravitacionais) [5]. Com tal versatilidade, a Espectroscopia Mössbauer não está restrita aos laboratórios de Física, grupos de pesquisas das mais diversas áreas fazem uso corriqueiro da técnica em muitos países [6].

O Efeito Mössbauer

A emissão γ numa transição de estado nuclear em núcleos com número de massa maior que 5 geralmente ocorre após um outro decaimento nuclear. O núcleo filho “nasce” num estado excitado e posteriormente decai emitindo um fóton γ . Se esse fóton γ emitido atinge outro núcleo idêntico ao

emissor no estado fundamental, ele poderá ser absorvido produzindo uma excitação para um estado com energia igual àquela do núcleo emissor antes do decaimento. Além da incerteza relacionada com o princípio de Heisenberg, a energia do fóton γ dependerá de diversos fatores como o estado de ligação do átomo que contém o núcleo emissor. A absorção do fóton γ , por sua vez, dependerá da situação de movimento relativo entre os núcleos absorvedor e emissor, da direção de propagação do fóton, da seção de choque (“seção eficaz”) da interação, e de como o que havia na trajetória do raio alterou ou não sua energia. Assim, dada a natureza dos fenômenos envolvidos, a ressonância entre espectros de emissão e absorção ocorrerá apenas em condições muito particulares. O fenômeno físico conhecido como Efeito Mössbauer é a absorção ressonante para energias relacionadas a transições entre estados nucleares quando as energias de recuo (E_R) do núcleo emissor e do núcleo absorvedor podem ser desprezadas [7], ou seja, E_R deve ser muito menos que a largura natural de emissão e absorção nuclear. Num sólido, E_R pode ser desprezada pelo menos para uma pequena fração das emissões, assim como das absorções, para as quais o núcleo não tem liberdade para recuar por não haver quebra da ligação química e estados permitidos de vibração com energia adequada (estados de vibração atômicos são quantizados num sólido cristalino). Assim, para essa pequena fração das emissões e absorções também não ocorre alargamento do espectro devido a efeito Doppler, que poderia ocasionar um alargamento (ΔD) de cerca de 0,1 eV à temperatura ambiente para um emissor típico [8, 9]. A ressonância entre emissão e absorção de estados nucleares também pode ser observada em líquidos e gases sob certas circunstâncias [10], mas o Efeito Mössbauer só pode ser observado no estado sólido devido às considerações descritas.

O movimento do átomo numa rede cristalina está fortemente associado às suas interações com os átomos vizinhos. Podemos caracterizar estatisticamente este movimento relacionando-o com a temperatura e com as forças às quais ele está submetido. Também pelo facto de estar ligado à rede do sólido, devemos considerar que geralmente o átomo não está em repouso, devido às vibrações determinadas pelos parâmetros de toda a rede. Isto leva a uma alteração da energia do fóton γ por efeito Doppler. Como na verdade há uma distribuição de velocidades possíveis para os átomos na rede, o efeito Doppler leva a um alargamento (ΔD) das energias do espectro dos núcleos emissores γ . Os espectros dos núcleos emissores e absorvedores que tomam parte do efeito Mössbauer, não apresentam esse alargamento, como comentado no parágrafo anterior, pois $\Delta D \sim 0,1$ eV é suficiente para impedir a ressonância.

Principais características de uma montagem experimental típica de Espectroscopia Mössbauer

O procedimento mais comum é expor uma fina amostra sólida contendo núcleos potencialmente absorvedores em seu estado fundamental à radiação γ emitida por uma outra amostra, a fonte, contendo núcleos dos mesmos isótopos inicialmente em seus estados excitados. Um detetor de radiação γ é posicionado após a amostra absorvedora e observa-se a ressonância ou não (Fig. 1) [7]. Como os isótopos Mössbauer da amostra e da fonte, em geral, estão em ambientes físico-químicos diferentes, as energias dos estados nucleares também serão ligeiramente diferentes. Então, é preciso realizar uma varredura numa faixa de energias até que se obtenha a ressonância entre absorção e emissão. Essa faixa de energia é obtida por efeito Doppler variando-se a velocidade relativa entre fonte e amostra. O experimento consiste em traçar uma curva da radiação transmitida através da amostra a ser estudada em função da velocidade relativa entre a fonte e a amostra. Como as diferenças entre as energias dos estados dos núcleos da fonte e da amostra são pequenas, as velocidades necessárias para o procedimento também são pequenas, da ordem de alguns mm/s. E as ressonâncias podem ser encontradas para valores positivos (aproximação) ou negativos (afastamento) dessa velocidade. Eventualmente pode ocorrer ressonância para velocidade nula, o que significa que os núcleos emissores e absorvedores estão numa situação física idêntica na fonte e na amostra.

Em situações onde o processo de conversão interna é muito mais provável que a emissão γ numa desexcitação nuclear, pode-se obter espectros Mössbauer a partir da detecção dos elétrons emitidos no processo de conversão. Como os elétrons emitidos

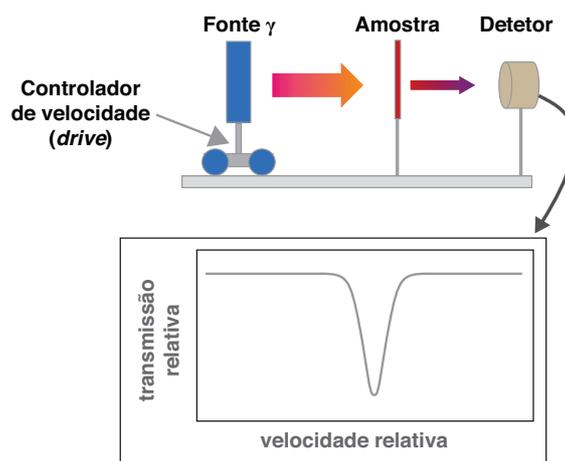


Fig. 1 - Esquema de um arranjo experimental típico para Espectroscopia Mössbauer e um esboço de um espectro de transmissão."

têm baixa energia, o maior número de elétrons detetados provém de emissões próximas à superfície da amostra. Esta técnica é conhecida por CEMS (*Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*), e os espectros têm máximos para as energias em que se observa a ressonância e não mínimos como no caso das técnicas que medem a radiação transmitida pela amostra.

Interações hiperfinas sondadas por Espectroscopia Mössbauer e aplicações

Pela determinação das frequências (ou energias) de ressonância, os espectros Mössbauer permitem investigar os níveis de energia nucleares e uma série de interações fundamentais que afetam tais níveis. As principais interações são as de dipolo magnético (correspondem ao efeito Zeeman nuclear), as de monopolo elétrico (conhecidas como desvios isoméricos) e a interação de quadrupolo elétrico. Essas interações hiperfinas refletem o ambiente físico ao redor do núcleo, que resulta nos campos elétrico e magnético locais [8,9]. Devido à grande resolução da técnica, pequenas alterações nesse ambiente físico, como uma pequena distorção na rede cristalina do sólido ou uma alteração na orientação da magnetização, podem ser sondadas (medidas) pela Espectroscopia Mössbauer. É isto que permite, por exemplo, a identificação inequívoca de uma série de minerais e a determinação da valência de iões em determinados sítios cristalinos.

Sendo sensível à magnetização, a Espectroscopia Mössbauer é amplamente utilizada em estudos de materiais magnéticos. Uma outra particularidade da Espectroscopia Mössbauer que também contribui para sua utilização no magnetismo, é o facto de ser o ^{57}Fe o isótopo Mössbauer mais utilizado. O efeito Mössbauer é observado num bom número de isótopos de vários elementos, mas o ^{57}Fe é o de mais fácil observação. Cerca de 2% do Fe natural ($\alpha\text{-Fe}$) é de ^{57}Fe , e sendo um dos elementos mais abundantes, o Fe está presente numa infinidade de minerais, materiais orgânicos e materiais magnéticos produzidos artificialmente. Daí a grande utilidade da técnica nesta área.

As fontes de ^{57}Fe como emissor γ normalmente são de

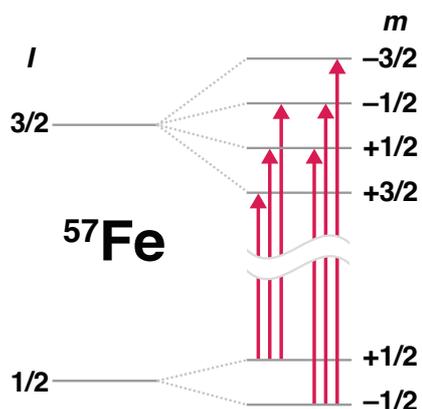


Fig. 2 - Desdobramento de níveis devido ao efeito Zeeman nuclear para o estado fundamental e o primeiro estado excitado do ^{57}Fe . As transições de estado permitidas são apontadas, assim como os números quânticos magnéticos (m) e de spin nuclear (I) de cada nível.

^{57}Co embebido em uma matriz metálica. A meia vida do ^{57}Co é de aproximadamente 272 dias e ele decai por conversão de elétrons em um núcleo excitado de ^{57}Fe , que é o emissor Mössbauer. Quando o campo magnético hiperfino é estável e significativo numa determinada amostra com Fe, uma degenerescência dos níveis nucleares é quebrada

resultando em seis transições nucleares permitidas para esse núcleo (Fig. 2) [7]. Por campo magnético hiperfino estável neste contexto, entende-se tempo de relaxação da direção do campo hiperfino muito menor que o tempo de observação característico da técnica (ou seja, do tempo de duração dos estados nucleares excitados). Os espectros Mössbauer nessas circunstâncias têm então seis ressonâncias.

Quando uma amostra contém Fe em diferentes ambientes físicos, os espectros conterão os sinais sobrepostos. Por vezes isto constitui uma dificuldade para a análise dos dados, mas também pode fornecer informações valiosas sobre diferentes sítios cristalinos num mesmo sólido.

Um artifício que pode ser utilizado quando a quantidade de Fe numa amostra é pequena, é produzi-la com Fe enriquecido com o isótopo ^{57}Fe , isto é, com uma quantidade de ^{57}Fe maior que a quantidade natural. Este artifício tem sido utilizado com bastante eficiência no caso de filmes magnéticos com espessuras nanométricas [9]. Quando se quer estudar diferenças entre as propriedades físicas do interior ou das superfícies e interfaces desses filmes, pode-se depositar ^{57}Fe em maior quantidade no interior ou na superfície e o espectro Mössbauer evidenciará uma outra região em cada caso. Um exemplo é apresentado na Figura 3. Filmes finos de Fe foram depositados por epitaxia por feixe molecular (*MBE, molecular beam epitaxy*) com camadas sonda de Fe enriquecido a 97% de ^{57}Fe , os resultados indicam claramente os distintos comportamentos magnéticos do Fe do interior e da interface do filme.

Em relação à aplicação da Espectroscopia Mössbauer para medir a variação na frequência da radiação devida à ação do campo gravitacional da Terra, esta foi uma das primeiras verificações precisas de previsões da Teoria da Relatividade Geral. Os primeiros experimentos foram realizados por Pound e Rebka logo nos primeiros anos após a explicação do Efeito Mössbauer [10]. O desvio na frequência devido à ação do campo (*gravitational redshift*) foi inicialmente medido numa torre de mais de 22 m na Universidade de Harvard [11]. A fonte Mössbauer e o detetor ficavam respectivamente na base e no topo dessa torre, de forma que a trajetória da radiação estava então ao longo do gradiente do campo gravitacional. Essas medidas só foram possíveis porque a grande resolução da Espectroscopia Mössbauer permite medir pequenas variações na frequência de ressonância. A resolução intrínseca está entre 10^{-10} e 10^{-14} da energia do fóton γ , que é da ordem de 10 a 200 keV, mas a resolução normalmente alcançada nos laboratórios utilizando equipamentos comerciais está entre 10^{-6} e 10^{-9} da energia do fóton [7], podendo chegar a 10^{-12} [8].

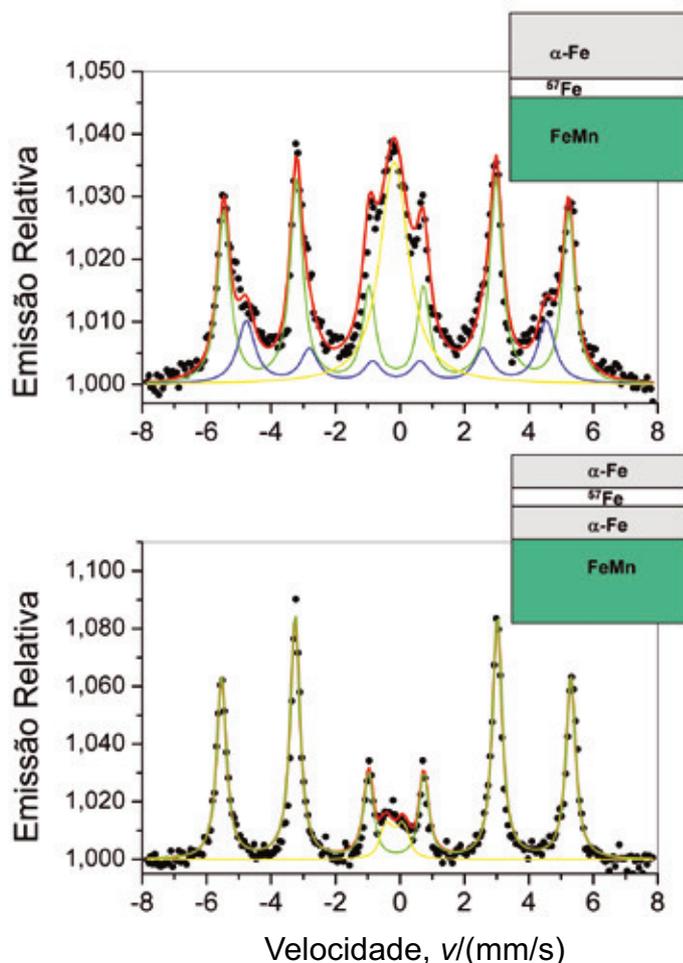


Fig. 3 - Espectros Mössbauer (CEMS) de filmes finos multicamadas de Fe (8 nm) / FeMn (8 nm) com camadas sonda de 2 nm de ^{57}Fe em diferentes profundidades. Os pontos são os valores medidos e as linhas correspondem a ajustes considerando diferentes contribuições. A contribuição amarela central é atribuída aos átomos de Fe na interface entre as camadas, onde o campo magnético hiperfino é bem menor que no interior da camada de Fe. No primeiro espectro essa contribuição é maior porque o ^{57}Fe está concentrado na interface.

Agradecimento

Aos professores Waldemar A. A. Macedo e José Domingos Ardisson do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) - Belo Horizonte, Brasil.



Manoel J. M. Pires

possui Bacharelado, Mestrado e Doutorado em Física pela Universidade Estadual de Campinas (Campinas - Brasil), realizou estágio de pós-doutoramento no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (Belo Horizonte - Brasil). Atualmente é professor adjunto do Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (Diamantina - Brasil). Tem experiência na área de Física da Matéria Condensada, atuando principalmente nos seguintes temas: magnetismo e materiais magnéticos, filmes finos e superfícies, ressonância ferromagnética, magnetometria, espectroscopia de elétrons e Espectroscopia Mössbauer.

Referências

1. R. L. Mössbauer, "General Aspects of Nuclear Hyperfine Interactions in Salts of Rare Earths", *Reviews of Modern Physics* 36, 362 (1964).
2. E. N. Frolov, M. Fischer, E. Graffweg et al., "Hemoglobin Dynamics in Rat Erythrocytes Investigated by Mössbauer-Spectroscopy", *European Biophysics Journal* 19, 253 (1991).
3. G. Klingelhöfer, "Mars Mössbauer Group" (<http://www.ak-klingelhoefner.chemie.uni-mainz.de/>).
4. T. L. Alves, M. A. M. L. de Brito, et al., "Pigmentos Rupestres Pré-históricos do Sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí, Brasil", *Química Nova* 34, 181 (2011).
5. R. V. Pound, "Weighing photons", *Classical and Quantum Gravity* 17, 2303 (2000).
6. T. Zhang (Diretor), "Mössbauer Effect Data Center" (<http://www.mossbauer.org/index.html>).
7. N. N. Greenwood, T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd, Londres (1971).
8. U. Gonser (Editor), "Mössbauer Spectroscopy", *Topics in Applied Physics* 5, Springer-Verlag, Berlin (1975).
9. Yi-Long Chen, De-Ping Yang, "Mössbauer Effect in Lattice Dynamics", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim (2007); Capítulo 1.
10. K. S. Krane, "Introductory Nuclear Physics", John Wiley & Sons Inc., Nova Iorque (1988); Capítulo 10.
11. W. A. A. Macedo, B. Sahoo, J. Eisenmenger et al., "Direct measurement of depth-dependent Fe spin structure during magnetization reversal in Fe/MnF₂ exchange-coupled bilayers", *Physical Review B* 78, 224401 (2008).