



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION DE PIGMENTOS POR  
ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

**T E S I S**  
PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERA QUIMICA**  
**P R E S E N T A :**  
**ALMA ESLAVA GOMEZ**

MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE QUÍMICA  
U.N.A.M.

**Jurado asignado:**

**Presidente:** Prof. Manuel Navarrete Tejero.

**Vocal:** Prof. Guillermina Burillo Amezcua.

**Secretario:** Prof. Humberto Arriola Santamaría.

**1er. Suplente:** Prof. Luis Cabrera Mosqueda.

**2do. Suplente:** Prof. Martín Jesús Soberón Mobarak.

Facultad de Química, U.N.A.M.

**Asesor:**

M. en C. Humberto Arriola Santamaría.

**Sustentante:** Eslava Gómez  
Alma Eslava Gómez.

# Contenido

<b>Introducción</b>	<b>3</b>
<b>1 Radiación Gamma</b>	<b>5</b>
1.1 Decaimiento Radiactivo . . . . .	5
1.2 Interacción de la radiación Gamma con la materia . . . . .	7
1.3 Efecto fotoeléctrico . . . . .	9
1.4 Efecto Compton . . . . .	10
1.5 Producción de pares. . . . .	12
<b>2 Teoría del Efecto Mössbauer</b>	<b>15</b>
2.1 Efecto Mössbauer. . . . .	15
2.2 Probabilidad de Emisión . . . . .	18
<b>3 Parámetros de Espectroscopía Mössbauer</b>	<b>23</b>
3.1 Introducción . . . . .	23
3.2 Corrimiento Isomérico . . . . .	24
3.3 Interacciones Cuadrupolares . . . . .	27
3.4 Interacciones magnéticas hiperfinas . . . . .	28
<b>4 Información química de la malayaita</b>	<b>33</b>
4.1 Introducción . . . . .	33
<b>5 Parte experimental.</b>	<b>37</b>
5.1 Descripción del equipo. . . . .	37
5.2 Desarrollo experimental. . . . .	42

<b>6 Resultados y conclusiones.</b>	<b>53</b>
6.1 Resultados. . . . .	53
6.2 Conclusiones. . . . .	53

# Introducción

Actualmente el uso en la química de Espectroscopías tales como : infrarrojo, ultravioleta, resonancia magnética nuclear, Mössbauer, son de gran utilidad para el conocimiento del comportamiento de las moléculas en la materia. Con cada una de éstas espectroscopías, se obtiene diferente información, o en algunos casos la misma pero por diferentes métodos. En otros casos algunas espectroscopías dan información más fina, por ejemplo, en espectroscopía de resonancia magnética nuclear se pueden observar los cambios que presentan los átomos dentro de la molécula, y en espectroscopía Mössbauer se pueden observar los cambios que sufre el núcleo del átomo al cambiar la naturaleza de los átomos con los cuales se encuentra unido. Sin embargo, ésta espectroscopía requiere de átomos con ciertas características, es decir, deben presentar el efecto Mössbauer. Con esta condición necesaria, el número de átomos que se desearán estudiar y que se encuentran en diferentes moléculas serían limitados, pues aproximadamente 44 elementos presentan este efecto, afortunadamente esta limitante, se ha superado tomando a átomos que presentan el efecto Mössbauer, como observadores de los cambios inducidos, debido al cambio del medio químico en que se encuentran.

El tema de esta tesis esta basado en el uso de la espectroscopía Mössbauer para el estudio del comportamiento estructural de la malayaita, que sufre pequeños cambios si se agregan diferentes impurezas.

La malayaita en cerámica es utilizada como pigmento, si se agregan sustancias tales como el Cr, Vn, Mn, etc., las características de este pigmento cambian, estos cambios se pueden observar en la diferente coloración obtenida.

El trabajo se divide básicamente en dos partes. La primera parte

consta de cuatro capítulos en los que se da la explicación teórica y en la segunda se describe la parte experimental, los resultados, conclusiones y bibliografía.

La primera parte se divide en cuatro capítulos. Capítulo uno, Radiación Gamma. Se da una breve explicación de como interacciona la radiación gamma con la materia, debido a que el efecto Mössbauer utiliza radiación gamma para excitar al átomo que va a servir como *observador*. Capítulo dos. Teoría del Efecto Mössbauer. Es importante entender en que se basa la espectroscopía Mössbauer, por lo que es necesario explicar teóricamente el efecto Mössbauer. Capítulo tres. Parámetros Mössbauer. Los parámetros Mössbauer son: corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar, interacciones magnéticas hiperfinas e interacciones cuadrupolares, ancho de línea y la probabilidad de emisión. En este capítulo se explican cada uno de los cuatro primeros parámetros, así como también la información que proporciona cada uno de ellos. Capítulo tres. Parámetros Mössbauer. Los parámetros Mössbauer son : corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar, interacciones magnéticas hiperfinas e interacciones cuadrupolares,  $I$  y  $f$ . En este capítulo se explica cada uno de los primeros cuatro parámetros, así como también, la información que proporciona cada uno de ellos. Capítulo cuatro. Información química de la malayaita. Esta sección es muy importante, sin embargo, existe poca información teórica, pues la información reportada en la bibliografía se puede basar o clasificar, en resultados experimentales *observables*, tales como cambios de coloración al cambiar concentraciones o naturaleza de las sales agregadas. La segunda parte consta del capítulo 5, 6 y bibliografía.

Capítulo cinco. Parte experimental. Se describe la función que desempeña cada modulo en el sistema, y el desarrollo experimental. Capítulo seis. Resultados y conclusiones.

Alma Eslava Gómez

# Capítulo 1

## Radiación Gamma

Como es sabido, la radiación electromagnética está presente en todo el universo, y se le ha clasificado dándole un nombre específico de acuerdo a los intervalos de energía en donde se encuentre, esto es lo que se observa en un espectro electromagnético.

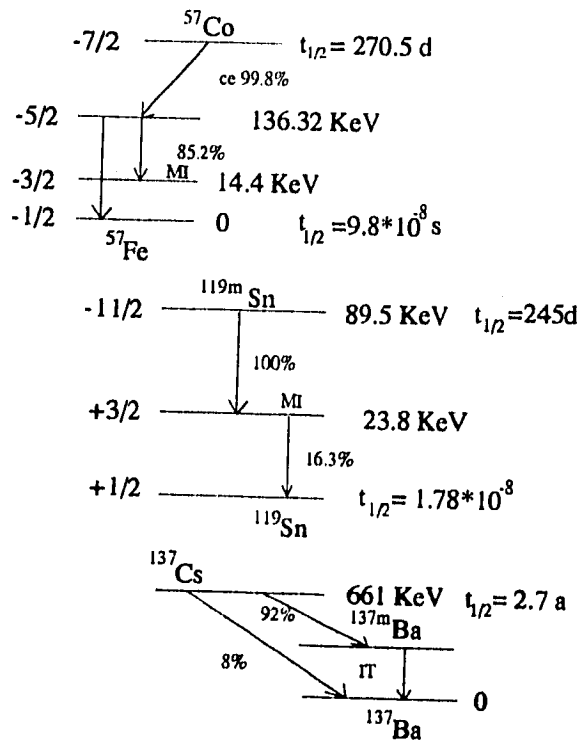
En este Capítulo se describe la interacción de la radiación gamma con la materia y el decaimiento radiactivo.

Se explicará brevemente lo que es el decaimiento radiactivo, los procesos por los cuales la radiación electromagnética gamma pierde su energía al interaccionar con la materia, de los cuales se les da una sección a los tres procesos más comunes que son: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares.

### 1.1 Decaimiento Radiactivo

Un átomo está compuesto por electrones, protones y neutrones. Los protones y neutrones se encuentran en el centro del átomo, el núcleo, y los electrones se encuentran girando alrededor de él. Cuando el núcleo atómico emite una partícula alfa ( ${}^4_2He$ ), beta ( $\beta^-$ ,  $\beta^+$ ), un rayo gamma ( $\gamma$ ), o cualquier otra partícula (protón, neutrón), o captura un electrón de las capas cercanas a el núcleo, se dice que se tiene un proceso de decaimiento radiactivo [1]. Esta emisión en el caso del decaimiento gamma es una emisión de radiación electromagnética. A diferencia del decaimiento alfa o beta, en el decaimiento gamma el átomo no cambia





Esquemas de decaimientos radiactivos

de masa y número atómico, sin embargo, estas ondas electromagnéticas tienen un alto poder de penetración en la materia.

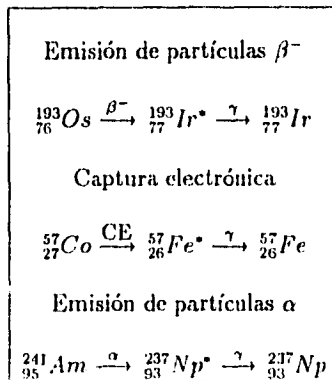


Fig. 1 Ejemplos de decaimientos radiactivos.

Cuando el núcleo excitado lleva a cabo un cambio de energía, el resultado es una emisión de energía, que en todo caso, es el exceso de energía que necesita liberar para encontrarse en un estado estable o fundamental, este exceso de energía se puede representar por la siguiente ecuación [4].  $\Delta E = E_i - E_f$ , donde  $\Delta E$  corresponde a la energía de emisión,  $E_i$  es la energía del núcleo en el estado excitado,  $E_f$  la energía del estado fundamental; este fenómeno se puede dar por dos procesos: (a) emisión de rayos gamma, (b) conversión interna. De los dos procesos el que tiene mayor probabilidad para llevarse a cabo, es el de emisión de radiación gamma [4].

## 1.2 Interacción de la radiación Gamma con la materia

Existen numerosos procesos por los cuales pueden interaccionar los rayos gamma con la materia y perder energía. Los rayos emitidos por decaimiento gamma tienen energías en un intervalo de 0.01 a 10 Mev. Los procesos por lo cuales los fotones pueden perder energía debido a

la interacción con la materia son: (a) Efecto fotoeléctrico, (b) Efecto Compton o Dispersión Compton, (c) Producción de pares, (d) Dispersión Raleigh, (e) Dispersión Thompson, (f) Efecto nuclear fotoeléctrico, (g) Dispersión nuclear resonante, (h) Dispersión elástica por el potencial-nuclear.

Los primeros tres procesos son los más comunes, y cada uno dominante en diferentes intervalos de energía: El efecto fotoeléctrico de 0.001 Mev a 0.5 Mev; la Dispersión Compton de 0.1 a 10 Mev; y producción de pares empieza en 1.02 Mev con un incremento proporcional al incremento de energía de los rayos gamma (ver figura 2).

Debido a la importancia de cada uno, se discutirán del inciso (a) al (c) en cada una de las secciones siguientes y del inciso (d) al (h) solo se da una explicación muy breve a continuación. Sin embargo para este trabajo, la dispersión nuclear resonante es la más importante, y se explica con detalle en el capítulo 2.

**Dispersión Raleigh.** Esta distribución es muy conocida bajo el nombre de Dispersión elástica. Este proceso se lleva a cabo, cuando el fotón incidente choca con los electrones proporcionando toda su energía, pero esta cantidad de energía no es suficiente para sacar al electrón del átomo. Este fenómeno, tiene una mayor probabilidad de ocurrencia en las absorbentes de alto número atómico y, con fotones de baja energía.

**Dispersión Thompson.** Este proceso es también llamado, Dispersión Nuclear Compton, este proceso es similar a la Dispersión Compton, pero en lugar de que el fotón choque con un electrón libre, lo hace con el núcleo. Pero debido a que la masa del núcleo es relativamente más grande que el electrón, este efecto es muy pequeño.

**Efecto nuclear fotoeléctrico.** En este proceso, los fotones de alta energía pueden ser absorbidos por el núcleo, y como consecuencia sale un neutrón. A este proceso se le conoce también como fotodesintegración.

**Dispersión nuclear resonante.** En este proceso el núcleo es excitado por la absorción de un fotón  $\gamma$  incidente, el fotón tiene una cantidad de energía, igual a la diferencia entre los dos niveles nucleares de donde proviene. Posteriormente el núcleo se desexcita, emitiendo a su vez un

fotón, a este proceso se le conoce también, como efecto Mössbauer.

**Dispersión elástica por el potencial nuclear.** La dispersión de un fotón también puede ser causada por el campo electromagnético del núcleo.

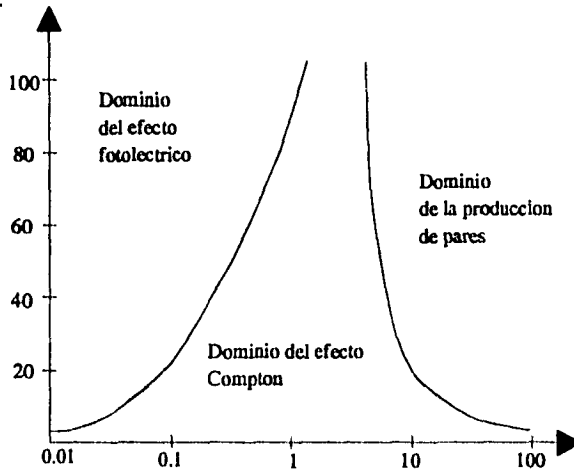


Fig. 2 Dominio relativo de los tres tipos más comunes de interacción de los rayos gamma

### 1.3 Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico es una de las diferentes formas en las que la radiación gamma interacciona con la materia y pierde energía. Este proceso se lleva a cabo cuando un rayo o fotón gamma proveniente de un átomo excitado, incide sobre los electrones de otro átomo, el fotón desaparece cediendo la energía a un electrón [6], éste último abandona la órbita con cierta cantidad de energía cinética, la que depende de la energía del fotón incidente y de la capa donde se encuentre. El origen más probable del fotoelectrón (electrón que abandona la órbita debido a la absorción del fotón) son la capas interiores, *K* y *L*. La energía

resultante del fotoelectrón esta dada por:

$$E_e = h\nu - E_b \quad (1.1)$$

donde  $E_e$  es la energía del fotoelectrón,  $E_b$  la energía de enlace del electrón de la capa donde se origina el fotoelectrón,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia correspondiente al fotón incidente.

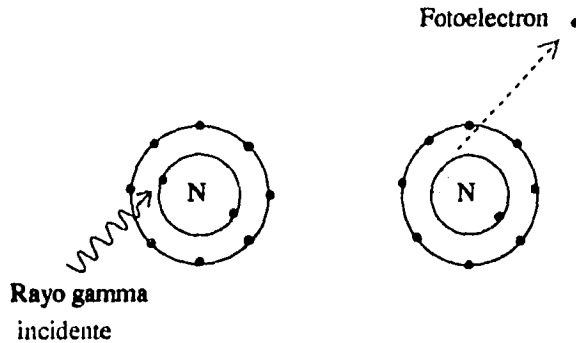


Fig. 3 Efecto fotoeléctrico.

Después de la salida del fotoelectrón las capas electrónicas del átomo del cual salió el fotoelectrón se reorganizan emitiendo rayos X característicos de cada átomo. Los rayos X en su camino, a su vez, producen más ionizaciones y excitaciones en otros átomos que pueden dar origen a otros fotoelectrones, y los átomos al acomodarse dan origen a nuevos rayos X de menor energía. En algunos casos las emisiones secundarias pueden ser electrones Auger: estos electrones Auger, son fotoelectrones generalmente de las orbitas exteriores, que son expulsados de su origen por un fotón de las orbitas cercanas al núcleo.

## 1.4 Efecto Compton

El efecto Compton, es el proceso por el cual un fotón gamma pierde su energía al interactuar con la materia. En este proceso un fotón gamma incide sobre un electrón cediéndole parte de su energía y además, emitiendo un rayo gamma con un ángulo  $\alpha$  de desviación. La relación entre

la energía perdida por el fotón incidente y el ángulo del fotón resultante puede ser estudiada con las condiciones relativistas de la conservación de momentum y energía. La condición inicial para el análisis teórico es que la partícula con la cual va incidir el fotón esté en reposo.

La expresión relativista que necesitamos para relacionar la energía total ( $E$ ) de la partícula y el momento ( $p$ ) es la siguiente [6]:

$$E = (E_0^2 + c^2 p^2)^{1/2} \quad (1.2)$$

La cantidad  $E_0$  es la energía total de la partícula y cuando ésta está en reposo, esta dada por  $mc^2$  donde  $m$  es la masa de la partícula y  $c$  es la velocidad de la luz.

La descripción del fenómeno se muestra en la figura 4. En la figura se define a la energía del fotón incidente como  $E_\gamma$ ,  $E'\gamma$  es la energía del fotón que sale con un ángulo de desviación  $\beta$ . Ahora para que la conservación de la energía y momento se cumpla, la suma de la energía y momento de la partícula y del fotón incidente antes del choque debe ser igual a la suma de la energía y momento, del fotón y de la partícula, después del choque. Si se observa la figura (4) y se escriben las fórmulas de la suma de energías y momentos se tiene:

$$E_\gamma + E_0 = E'\gamma + (E_0^2 + c^2 p^2)^{1/2} \quad (1.3)$$

donde el primer término de la ecuación es la energía inicial de la partícula y del fotón, y el segundo término es la energía final, después del choque, de la partícula y el fotón resultante.

Para describir la conservación de energía y momento en las direcciones perpendicular y paralela al eje donde se sitúa el rayo  $\gamma$  se escriben las siguientes ecuaciones:

$$\frac{E_\gamma}{c} = \frac{E'\gamma}{c} \cos \beta + p \cos \alpha \quad (1.4)$$

$$\frac{E'\gamma}{c} \sin \beta + p \sin \alpha. \quad (1.5)$$

El ángulo  $\alpha$  puede ser eliminado relacionando la ecuación (1.4) y la ecuación (1.5), con la relación  $\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha = 1$ . Con lo cual se obtiene la ecuación:

$$E^2 \gamma - 2E_\gamma E'\gamma \cos \beta + (E'\gamma)^2 = c^2 p^2 \quad (1.6)$$

Substituyendo la ecuación (1.6) en la ecuación (1.3) y después de algunas operaciones matemáticas se tiene:

$$\frac{1}{E'\gamma} - \frac{1}{E_\gamma} = \frac{1 - \cos \beta}{E_0} \quad (1.7)$$

Despejando  $E'\gamma$  y suponiendo que el ángulo  $\beta=180^\circ$  lo que indica que coseno de  $\beta$  es  $-1$ , entonces en este caso es la máxima energía que puede adquirir la partícula, y la mínima energía para el rayo  $\gamma$  resultante:

$$(E'\gamma)_{\min} = \frac{E_0}{2} \left( 1 + \frac{E_0}{2E_\gamma} \right) \quad (1.8)$$

## 1.5 Producción de pares.

Producción de pares se le llama al proceso en el cual hay una creación de un par positrón-electrón debido a la interacción de un fotón, de energía mayor a 1.02 Mev, con la materia. Si el rayo gamma incidente excede el doble de la energía equivalente de la masa del electrón, el proceso es energéticamente posible. La descripción física del proceso es como sigue: interacciona un fotón con el campo nuclear intenso, desapareciendo el fotón y produciendo dos partículas ( $^-e, ^+e$ ), por choques coulombianos estas partículas pierden energía, el electrón es absorbido por el medio, pero el positrón, que en condiciones normales no es estable en la naturaleza, se asocia con un electrón, posteriormente empiezan a girar alrededor del centro de masa, y en un tiempo muy corto, se atraen y aniquilan, emitiendo rayos  $\gamma$  de 511 kev, en dirección opuesta (por conservación de momento), cualquier energía de más, proviene del exceso de energía del fotón original.

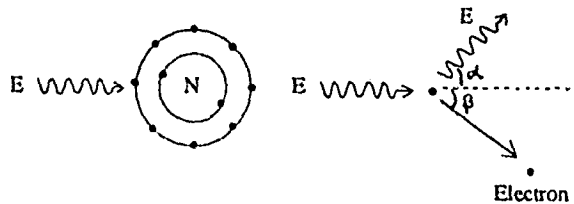


Fig. 4 Efecto Compton

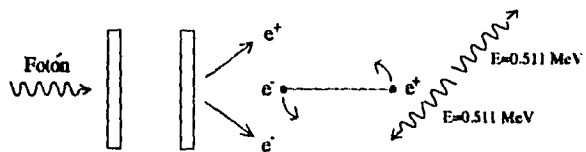


Fig. 5 Producción de pares.



1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for transparency and accountability, particularly in the context of public administration and financial management. The text highlights that records should be kept in a clear, organized, and accessible manner to facilitate audits and ensure that all stakeholders have access to the necessary information.

2. The second part of the document outlines the specific procedures and guidelines for record-keeping. It details the types of records that should be maintained, including financial statements, contracts, and correspondence. The text provides a step-by-step guide on how to collect, store, and retrieve records, ensuring that they are protected from loss or damage. It also discusses the importance of regular reviews and updates to the record-keeping system to adapt to changing requirements and technologies.

## Capítulo 2

# Teoría del Efecto Mössbauer

En este capítulo se explicará la teoría del efecto Mössbauer, así como también, dos parámetros Mössbauer: el ancho de línea  $\Gamma$  y la probabilidad de emisión, al final del capítulo se muestra una lista con los elementos que tienen la característica de presentar el efecto Mössbauer, en esta lista se ilustran algunas propiedades de dichos elementos por ejemplo: temperatura de Debye, vidas medias, etc.

### 2.1 Efecto Mössbauer.

El efecto Mössbauer, o absorción resonante nuclear sin retroceso, fue descubierta en 1958 por el físico alemán Rudolph Mössbauer. La absorción resonante se ha conocido debido a las transiciones electrónicas, donde la energía de los diferentes estados que presenta el núcleo del átomo es diferente, la energía de un núcleo en estado excitado es mayor que la energía del mismo núcleo en estado fundamental. Si se describe brevemente el efecto Mössbauer, son necesarios dos núcleos con diferentes energías, el primero en estado excitado, al que se llama fuente, y el segundo en estado fundamental, el absorbedor. La fuente emite un rayo gamma, el cual es depositado en el absorbedor, se espera que el estado fundamental absorba toda la radiación  $\gamma$  que se desprendió del núcleo en estado excitado [16], a esta cantidad de energía se identifica como  $E_{TE}$  en la figura 6.

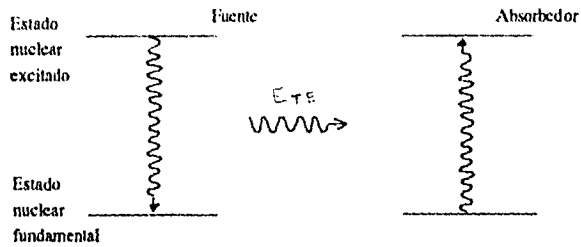


Fig. 6 Cambio de energía de la fuente y absorbedor

Sin embargo experimentalmente se observa que la energía de emisión y absorción son diferentes, ya que la energía de absorción es menor a la energía de emisión, para explicar esta pérdida de energía hacemos uso del principio de conservación de momento.

Cuando el núcleo excitado emite un fotón, éste adquiere un momento en dirección opuesta, pero en una cantidad igual a la emitida por el fotón  $\gamma$  ( $E_0/c$ ), figura 7.

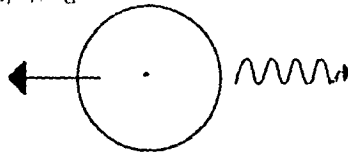


Fig. 7 Energía de retroceso del núcleo

$$-mv = \frac{E_0}{c}, \quad (2.1)$$

donde  $m$  es la masa,  $v$  la velocidad de retroceso del núcleo y  $E_0$  es la energía del fotón. De la ecuación (2.1) tenemos que:

$$v = -\frac{E_0}{mc}. \quad (2.2)$$

La energía cinética perdida o la energía de retroceso del núcleo emisor  $E_R$  satisface

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (2.3)$$

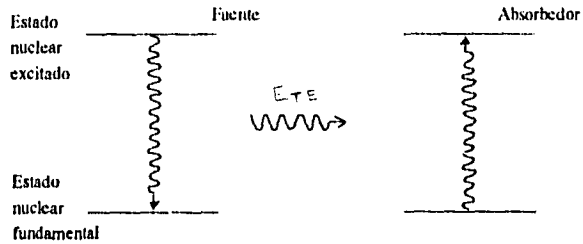


Fig. 6 Cambio de energía de la fuente y absorbedor

Sin embargo experimentalmente se observa que la energía de emisión y absorción son diferentes, ya que la energía de absorción es menor a la energía de emisión, para explicar esta pérdida de energía hacemos uso del principio de conservación de momento.

Cuando el núcleo excitado emite un fotón, éste adquiere un momento en dirección opuesta, pero en una cantidad igual a la emitida por el fotón  $\gamma$  ( $E_0/c$ ), figura 7.

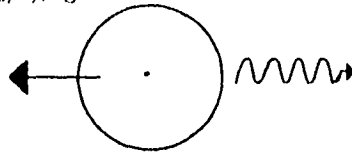


Fig. 7 Energía de retroceso del núcleo

$$-mv = \frac{E_0}{c}, \quad (2.1)$$

donde  $m$  es la masa,  $v$  la velocidad de retroceso del núcleo y  $E_0$  es la energía del fotón. De la ecuación (2.1) tenemos que:

$$v = -\frac{E_0}{mc}, \quad (2.2)$$

La energía cinética perdida o la energía de retroceso del núcleo emisor  $E_R$  satisface

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (2.3)$$

Para que exista absorción, la energía de retroceso del núcleo al emitir los fotones  $\gamma$  deberá ser menor que la energía total de transición. En la absorción de energía, el núcleo absorbedor tiene un retroceso similar a la del átomo de emisión con una energía  $E_R$ . Por lo tanto, la energía de absorción debe ser la energía emitida por el núcleo excitado menos  $2E_R$ , debido al retroceso de ambos núcleos. La energía residual  $E_T$  sirve para excitar al núcleo absorbente. Esta energía es:

$$E_T = E_0 - 2E_R. \quad (2.4)$$

La energía  $E_0$ , se calcula por medio del ancho de la línea de radiación gamma, para calcular el ancho de línea, ( $\Gamma$ ) se puede calcular por medio del principio de incertidumbre de Heisenberg [2], el llamado ancho natural de línea,  $\Gamma$ , depende del tiempo de vida media,  $\tau$ , del estado excitado:

$$\tau = h/2\pi = h. \quad (2.5)$$

donde  $\tau$  es precisamente el valor FWHM (ancho de la línea de distribución de energía a la mitad del máximo) del pico de distribución de energía. La distribución de energía esta descrita por medio de una función Lorentziana [16]:

$$I(E) = cte \cdot \frac{\Gamma}{2\pi (E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (2.6)$$

donde  $E$  es la energía total emitida por el núcleo excitado.

En realidad el ancho experimental de la línea, es más ancho, que el ancho de la línea natural determinada por la ecuación anterior. Esto se debe a dos razones; la primera de ellas es el movimiento térmico de los átomos, y la segunda el movimiento relativo de los átomos del absorbedor y de la fuente, lo que hace que la energía (frecuencia) de los fotones  $\gamma$  cambie como consecuencia del efecto Doppler [2]. ( $\Delta = v'E/c$ , donde  $v$ , es la velocidad relativa del movimiento.)

De acuerdo a esto, el ancho de las líneas de emisión y absorción se incrementan. Si se aumenta la temperatura, el promedio de la energía cinética se incrementará, es decir, el promedio de la velocidad de los átomos, y como consecuencia el ancho de la distribución de energías.

Rudolph Mössbauer creó experimentalmente las condiciones, para que se llevará a cabo la absorción resonante nuclear [16], una de ellas

fue el descenso de la temperatura, lo cual ayudaba a un aumento en la absorción.

La explicación es que al ser enfriados la fuente y el absorbedor los átomos quedan firmemente sostenidos en la red del cristal, figura 8.

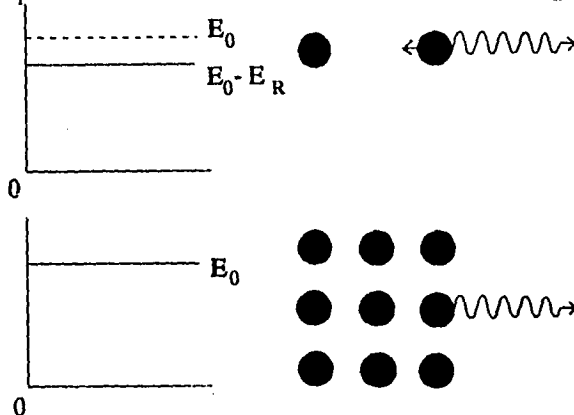


Fig.8 Emisión de energía  $\gamma$  con retroceso proveniente de un núcleo  
Emisión de energía  $\gamma$  proveniente de una red cristalina sin retroceso.

Ahora  $m$  en la ecuación (2.3) se refiere a la masa total de los núcleos contenidos en el cristal, si se considera que un cristal contiene más de  $10^{15}$  átomos, tendremos un valor en el denominador muy grande, lo cual hace que  $E_R$  tienda a cero, y al substituir este valor en la ecuación 2.1, éste sea despreciable.

## 2.2 Probabilidad de Emisión

El efecto Mössbauer da una herramienta única para el estudio de redes en sólidos, cuando el núcleo Mössbauer está presente como impureza en una red cristalina. Las medidas Mössbauer son sensibles al comportamiento dinámico de la impureza, pero sufre cierta influencia de la red de la matriz debido a los cambios en la masa y la constante de fuerza

en los alrededores.

En un modelo armónico, el área bajo la curva Mössbauer, se relaciona con el factor de Debye-Waller como:

$$-\ln(A) - \ln(f) = K^2 \langle x^2 \rangle \quad (2.7)$$

El factor de Debye-Waller  $f$  [8], está determinado por la frecuencia de modulación de la radiación  $\gamma$ . La ecuación con la cual encontramos el valor de este factor,  $f$ , es la siguiente:

$$f = \exp \left[ -\frac{E_R}{kT_D} \left( \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 t^2}{T_D^2} \right) \right], \quad (2.8)$$

donde  $t$  es la temperatura del átomo Mössbauer  
 $T_D$  es la temperatura de Debye (la cual es característica para cada elemento)

$E_R$  es la energía de retroceso del núcleo

$k$  es la constante de Boltzman.

De la ecuación (2.8) se derivan las siguientes conclusiones:

- a) La probabilidad de absorción (el valor de  $f$ ) se incrementa cuando la temperatura decrece.
- b) Para temperaturas altas de Debye del cristal, la probabilidad del efecto Mössbauer se incrementa.
- c) El método puede ser empleado solamente para energías gamma relativamente bajas porque  $f$  decrece rápidamente con la energía

# Propiedades de las transiciones Mössbauer.

Atomic number, Z	Atomic weight, A	Element	$E_{\gamma}$ , keV	Isotope abundance, %	$t_{1/2}$ , ns	$I_1$	$I_2$	$\sigma_0$ , $10^{-28}$ cm <sup>2</sup>	$W_0$ , mm/s	$E_{\gamma}$ , K	$\theta_0$ , K
19	40	Potassium	29.6	0.0117	4.26	-3	-4	28.97	2.184	135	91
26	57	Iron	14.4125	2.19	97.81	-1/2	-1/2	256.6	0.1940	22.7	470
28	61	Nickel	67.42	1.25	5.06	-1/2	-1/2	72.12	0.8021	11.6	450
30	67	Zinc	93.32	4.11	9150	1/2	1/2	10.12	0.000320	810	327
32	73	Germanium	13.26	7.76	4000	1/2	1/2	361.2	0.005156	15.0	374
32	73	Germanium	68.75	7.76	1.86	1/2	1/2	22.88	2.139	403	374
36	83	Krypton	9.40	11.55	147	1/2	1/2	107.5	0.1980	6.63	72
44	99	Ruthenium	89.36	12.72	20.5	1/2	1/2	14.28	0.1493	503	600
44	101	Ruthenium	127.22	17.07	0.585	1/2	1/2	8.687	3.676	998	600
50	119	Tin	23.871	8.58	17.75	1/2	1/2	140.3	0.6456	29.8	200
51	121	Antimony	37.15	57.25	3.5	1/2	1/2	19.70	2.104	71.1	211
52	125	Tellurium	35.46	6.99	1.48	1/2	1/2	26.56	5.212	62.7	153
53	127	Iodine	57.60	100	1.9	1/2	1/2	21.37	2.500	163	...
54	129	Xenon	39.58	26.44	1.01	1/2	1/2	23.31	6.843	75.7	64
54	131	Xenon	80.16	21.18	0.50	1/2	1/2	7.183	6.825	306	64
55	133	Cesium	80.997	100	6.30	1/2	1/2	10.21	0.5361	307	38
59	141	Praseodymium	145.2	100	1.85	1/2	1/2	10.67	1.018	931	130
60	145	Neodymium	67.23	8.30	29.4	1/2	1/2	3.809	0.1384	194	140
60	145	Neodymium	72.50	8.30	0.72	1/2	1/2	5.916	5.240	226	140
62	147	Samarium	122.1	14.97	0.80	1/2	1/2	6.133	2.800	632	140
62	149	Samarium	22.5	13.83	7.12	1/2	1/2	7.106	1.708	21.2	140
62	152	Samarium	121.78	26.73	1.42	2	0	35.86	1.582	608	140
62	154	Samarium	81.99	22.71	3.00	2	0	30.08	1.112	272	140
63	151	Europium	21.64	47.82	9.7	1/2	1/2	11.42	1.303	19.3	140
63	153	Europium	83.3652	52.18	0.82	1/2	1/2	6.705	4.002	283	130
63	153	Europium	97.4283	52.18	0.21	1/2	1/2	17.97	13.37	187	130
63	153	Europium	103.1774	52.18	3.9	1/2	1/2	5.417	0.6798	434	130
64	154	Gadolinium	123.14	2.15	1.17	2	0	36.67	1.899	614	200
64	155	Gadolinium	60.012	14.73	0.155	1/2	1/2	9.989	29.41	145	300
64	155	Gadolinium	86.54	14.73	6.32	1/2	1/2	34.40	0.5002	301	200
64	155	Gadolinium	105.308	14.73	1.16	1/2	1/2	24.88	2.239	446	200
64	156	Gadolinium	88.967	20.47	2.22	2	0	30.42	1.385	316	200
64	157	Gadolinium	54.54	15.68	0.187	1/2	1/2	9.071	26.82	118	200
64	157	Gadolinium	64.0	15.68	440	1/2	1/2	44.79	0.007292	163	200
64	158	Gadolinium	79.51	24.87	2.46	2	0	27.88	1.399	349	200
64	160	Gadolinium	75.3	21.90	2.63	2	0	21.15	1.381	221	200
65	159	Terbium	58.0	100	13	1/2	1/2	9.827	0.3628	132	...
66	161	Dysprosium	86.788	2.29	1.98	2	0	29.42	1.592	291	210
66	161	Dysprosium	25.65	18.88	28.1	1/2	1/2	95.34	0.3795	25.2	210
66	161	Dysprosium	43.84	18.88	920	1/2	1/2	28.29	0.186782	74.4	210
66	161	Dysprosium	74.57	18.88	3.35	1/2	1/2	6.755	1.095	215	210
66	162	Dysprosium	80.7	25.53	2.25	2	0	26.09	1.507	251	210
66	164	Dysprosium	73.39	28.18	2.4	2	0	20.86	1.553	305	210
67	165	Holmium	94.70	100	0.0222	1/2	1/2	3.552	10.12	339	220
68	164	Erbium	91.5	1.56	1.73	2	0	28.10	1.728	318	220
68	166	Erbium	80.56	33.41	1.82	2	0	23.56	1.866	244	220
68	167	Erbium	79.321	22.94	0.103	1/2	1/2	7.715	33.48	235	220
68	168	Erbium	79.801	27.07	1.91	2	0	12.80	1.795	236	220
68	170	Erbium	79.3	14.88	1.92	2	0	24.31	1.797	220	220
69	169	Thulium	8.42	100	3.9	1/2	1/2	21.17	8.330	2.61	230
70	170	Ytterbium	84.262	3.03	1.60	2	0	23.93	2.029	260	120
70	171	Ytterbium	66.74	14.31	0.87	1/2	1/2	9.004	4.711	162	120
70	171	Ytterbium	75.89	14.31	1.7	1/2	1/2	13.14	2.150	210	120
70	172	Ytterbium	78.67	21.82	1.8	2	0	20.80	1.933	224	120
70	174	Ytterbium	76.5	31.84	1.76	2	0	20.69	2.032	210	120
70	176	Ytterbium	82.1	12.73	2.0	2	0	20.16	1.666	239	120
71	175	Lutetium	113.81	97.41	0.10	1/2	1/2	7.154	24.04	461	210
72	176	Hafnium	88.36	5.20	1.39	2	0	25.27	2.257	276	252
72	177	Hafnium	112.97	18.30	0.5	1/2	1/2	5.991	4.843	449	252
72	178	Hafnium	93.17	27.14	1.50	2	0	25.16	1.957	304	252
72	180	Hafnium	93.33	35.24	1.50	2	0	25.53	1.954	301	252
73	181	Tantalum	6.23	99.99	6800	1/2	1/2	167.6	0.006457	1.34	240
73	181	Tantalum	136.25	99.99	0.0406	1/2	1/2	5.968	49.45	639	240
74	180	Tungsten	103.65	0.133	1.47	2	0	25.88	1.795	372	400
74	182	Tungsten	100.102	26.41	1.37	2	0	25.17	1.995	343	400
74	183	Tungsten	46.4837	14.40	0.183	1/2	1/2	5.523	32.16	77.1	400
74	183	Tungsten	99.0788	14.40	0.692	1/2	1/2	14.95	3.990	334	400
74	184	Tungsten	111.192	30.64	1.26	2	0	26.04	1.953	419	400
74	186	Tungsten	122.5	28.41	1.01	2	0	31.35	2.211	503	400

(continued)

Note:  $E_{\gamma}$  is the  $\gamma$ -ray energy of the Mössbauer transition,  $t_{1/2}$  is the half-life of the excited Mössbauer level,  $I_1$  and  $I_2$  are the spins of the excited- and ground-state nuclear levels,  $\sigma_0$  is the resonant absorption cross section,  $W_0$  is the full width at half maximum of the unbroadsened line (twice the natural width),  $E_{\gamma}/k$  is the recoil energy of the free nucleus divided by the Boltzmann constant, and  $\theta_0$  is the low-temperature limit. Source: Ref. 14

## FALLA DE ORIGEN



## Propiedades de las transiciones Mössbauer.

Atomic number, Z	Atomic weight, A	Element	$E_{\gamma}$ , keV	Isotopic abundance, %	$t_{1/2}$ , ns	$I_e$	$I_g$	$\sigma_0 \cdot 10^{-28}$ cm <sup>2</sup>	$\Gamma_0$ , mms	$E_0$ , K	$\theta_{1/2}$ , K
75	187	Rhenium	134.24	62.93	0.01	1/2	1/2	5.371	203.8	600	430
76	186	Osmium	137.157	1.64	0.84	2	0	28.39	2.374	630	500
76	188	Osmium	155.03	13.3	0.695	2	0	27.96	2.539	797	500
76	189	Osmium	36.22	16.1	0.50	1/2	1/2	1.151	15.10	43.2	500
76	189	Osmium	69.59	16.1	1.64	1/2	1/2	8.419	2.397	160	500
76	189	Osmium	93.23	16.1	0.3	1/2	1/2	3.503	9.575	299	500
76	190	Osmium	186.9	26.4	0.47	2	0	33.61	3.114	1146	500
77	191	Iridium	82.398	37.3	4.02	1/2	1/2	1.540	0.6258	222	420
77	191	Iridium	129.400	37.3	0.089	1/2	1/2	5.692	23.75	546	420
77	193	Iridium	73.028	62.7	6.3	1/2	1/2	3.058	0.5946	172	420
77	194	Iridium	138.92	62.7	0.080	1/2	1/2	5.833	24.61	623	420
78	195	Platinum	98.857	33.8	0.170	1/2	1/2	6.106	16.28	312	240
78	195	Platinum	129.733	33.8	0.620	1/2	1/2	7.425	3.401	538	240
79	197	Gold	77.35	100	1.90	1/2	1/2	3.857	1.861	189	164
80	201	Mercury	32.19	13.22	<0.2	1/2	1/2	1.935	42.49	32.1	75
90	232	Thorium	49.369	100	0.345	2	0	1.667	16.06	65.5	165
92	238	Uranium	44.915	99.27	245	2	0	0.917	0.2486	52.8	200
93	237	Neptunium	59.337	(radioactive)	68.3	1/2	1/2	32.55	0.06727	93.2	75

Note:  $E_{\gamma}$  is the  $\gamma$ -ray energy of the Mössbauer transition,  $t_{1/2}$  is the half-life of the excited Mössbauer level,  $I_e$  and  $I_g$  are the spins of the excited- and ground-state nuclear levels,  $\sigma_0$  is the resonant absorption cross section,  $\Gamma_0$  is the full width at half maximum of the unrelaxed line (i.e. the natural width),  $E_0$  is the recoil energy of the free nucleus divided by the Boltzmann constant, and  $\theta_{1/2}$  is the low-temperature limit. Source: Ref. 14.

Handwritten notes or scribbles in the top right corner.

## Capítulo 3

# Parámetros de Espectroscopía Mössbauer

### 3.1 Introducción

Los parámetros usados en Espectroscopía Mössbauer que se explican en este capítulo son : corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar, interacciones magnéticas hiperfinas, ancho de línea y % de absorción. El corrimiento isomérico en un espectro Mössbauer es la distancia que existe entre el valor mínimo en el pico de absorción y el valor 0 en el eje que corresponde a las velocidades, eso es lo que representa en una gráfica, pero físicamente nos indica el cambio de tamaño o cambio en densidad electrónica que sufre el núcleo al cambiar el medio químico en el que se encontraba originalmente. El desdoblamiento cuadrupolar, nos indica que existe una carga en el núcleo distribuida no homogéneamente, la interacción de esta carga con un campo eléctrico no homogéneo, el cual es creado por los electrones en el átomo cercanos al núcleo, da un pequeño corrimiento en la energía que indirectamente nos lleva a un desdoblamiento cuadrupolar. En el espectro se puede identificar como la distancia que existe entre los valores mínimos de los dos picos de absorción generados por la interacción de la carga y del campo eléctrico. Las interacciones hiperfinas son similares al desdoblamiento cuadrupolar, solo que en este caso el campo, no es un campo eléctrico, sino un campo magnético, que al interaccionar con el núcleo de número

cuántico  $l$  divide al nivel de energía en  $2l + 1$  niveles. Los parámetros solo se describen brevemente y al final se da un ejemplo de un espectro Mössbauer y se mide cada uno de los parámetros mencionados anteriormente.

### 3.2 Corrimiento Isomérico

El corrimiento isomérico [7] depende de la forma que adopta el núcleo en los diferentes niveles de energía o, la forma adoptada por el núcleo debido al medio químico en donde se encuentre. Para el estudio de este parámetro, se debe hacer notar, que el núcleo no es una carga puntual, sino que tiene un radio finito  $r$ , este radio es diferente en el estado excitado y en el estado fundamental por una cantidad  $\delta_r$  o  $r_{ex} - r_f$ , donde  $r_{ex}$  se refiere al radio del núcleo excitado y  $r_f$  se refiere al núcleo en estado fundamental. Esta diferencia conocida como corrimiento isomérico,  $\delta_r$ , queda expresada matemáticamente como:

$$\delta_r = \frac{4\pi}{5} Z e^2 r^2 \frac{\delta r}{r} \left[ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_f^2 \right], \quad (3.1)$$

donde  $|\psi(0)|_a^2$  y  $|\psi(0)|_f^2$  es la densidad de los electrones  $s$  en el núcleo del absorbedor y de la fuente, respectivamente.

Se puede notar que los primeros términos de la ecuación (3.1) para un átomo específico, dan una constante, y la ecuación puede ser simplificada de la siguiente manera

$$\delta = cte. \frac{\delta r}{r} \delta |\psi(0)|^2 \quad (3.2)$$

donde  $\delta |\psi(0)|^2$  es el cambio en la densidad de los electrones  $s$  en el núcleo. El corrimiento isomérico por lo tanto depende de un factor  $\frac{\delta r}{r}$ , y de un factor extranuclear.

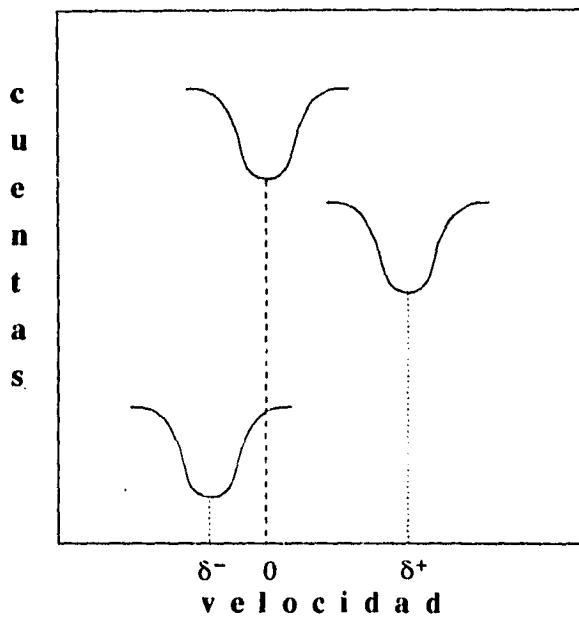


Fig. 9 Corrimiento isomérico

Cuando el factor  $\frac{\delta r}{r}$  es positivo, hay un corrimiento isomérico positivo que corresponde a un incremento en la densidad electrónica  $s$  del núcleo; cuando  $\frac{\delta r}{r}$  es negativo, y por consiguiente hay un corrimiento negativo, corresponde a un decremento en la densidad electrónica  $s$ . Por ejemplo como se muestra en la figura 10, el incremento en la densidad de los electrones  $s$  en el núcleo del átomo del estaño que pasa del compuesto  $SnO_2$  al  $Sn$  metálico causa un corrimiento isomérico positivo de 2.5 mm/seg, para una fuente de  $Sn$ , por lo tanto el signo de  $\frac{\delta r}{r}$  es positivo [7]

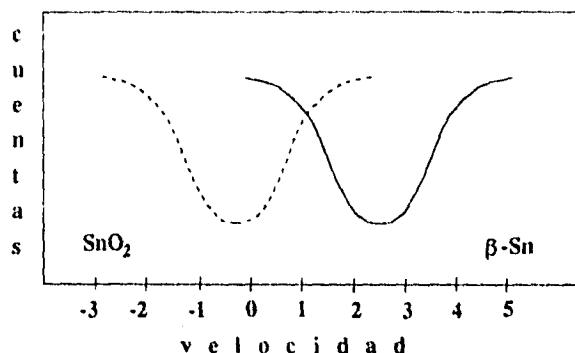


Fig. 10 Corrimiento isomérico del espectro de Sn metálico

Un ejemplo representativo de corrimientos isoméricos para algunos compuestos de estaño se muestran en forma simplificada en la tabla siguiente. Las valencias indicadas con números romanos se refieren a que el Sn se encuentra en una molécula acomplejada.

Corrimientos isoméricos en diferentes compuestos de Sn					
Edo. de oxidación	$Sn^{IV}$	$Sn^{IV}$	$Sn^0$	$Sn^{II}$	$Sn^{2+}$
Corrimiento isomérico	$\sim 0.0$	$\sim 1.3$	$\sim 2.1$	$\sim 3.5$	$> 3.7$
Configuración electrónica	$5s^0$	$(5s^1p^3)$	$5s^1p^3$	$5s^2(-p^2)$	$5s^2$

En compuestos estanosos en donde el átomo de estaño tiene un enlace covalente, esencialmente hay un par de electrones inerte  $5s^2$  lo que da como resultado un corrimiento isomérico grande, a su vez, este parámetro se va incrementando conforme va aumentando la tendencia a un enlace iónico. De acuerdo a lo anterior se tiene la siguiente secuencia para los corrimientos isoméricos  $Sn^{4+} < Sn(0) < Sn^{2+}$ , esta secuencia sigue directamente la densidad electrónica  $s^0 < s^1p^3 < s^2$ .

La dependencia del corrimiento isomérico con la valencia de los átomos es la segunda aplicación de la espectroscopía Mössbauer a la solución de algunos problemas químicos.

En resumen el signo y la magnitud del corrimiento isomérico nos da la siguiente información:

La densidad electrónica de los electrones  $s$  en el núcleo.

a) Efecto de los electrones  $p$ ,  $d$ , y  $f$  en la nube electrónica.

b) Tipo de enlace en el compuesto.

### 3.3 Interacciones Cuadrupolares

Cuando la carga en el núcleo no se encuentra distribuida simétricamente esférica, el núcleo muestra un momento cuadrupolar. La interacción de la distribución de carga nuclear no homogénea con un gradiente de campo eléctrico generado por los mismos electrones del átomo cercanos al núcleo, da como resultado pequeños corrimientos en la energía del núcleo.

El corrimiento es diferente en cada caso, dependiendo de la orientación relativa del núcleo y del campo. Si existe un momento cuadrupolar, el nivel de energía fundamental es desdoblado en varios subniveles, el número de subniveles depende del valor del número cuántico spin del núcleo.

La presencia y la magnitud de tales desdoblamientos son parámetros cualitativos, para indicar un momento cuadrupolar diferente de cero y además da el spin del núcleo. Cualquier estado nuclear con spin  $\frac{1}{2}$  tiene un momento cuadrupolar,  $Q$ , y este puede ser asociado a un gradiente de campo eléctrico,  $q$ . En otras palabras, la distorsión de los subestados nucleares es descrita en función de la energía, que puede ser expresada en la ecuación:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \eta^2/3} \quad (3.3)$$

Con frecuencia el estado excitado tiene un valor de  $I = 3/2$ , lo cual se reduce a una separación doble  $\Delta$ , donde

$$\Delta = \text{constante } Qq.$$

El estado fundamental ( $I = 1/2$ ) no presenta ningún desdoblamiento, lo cual se puede observar en la figura 11.

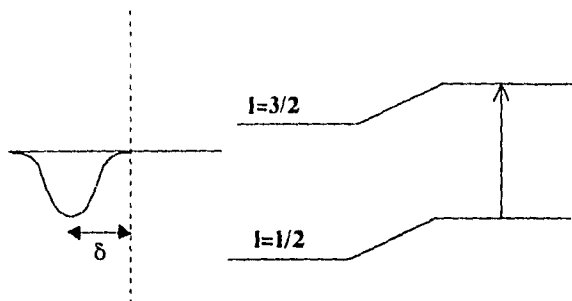


Fig. 11 Estado fundamental  $I = 1/2$

El Fe en el estado fundamental tiene un spin de  $1/2$ , mientras que con una energía de  $14.4 \text{ KeV}$  tiene un spin de  $3/2$ . La presencia de un gradiente de campo eléctrico no tiene ningún efecto en el estado estable, pero con una energía mayor a este estado la distribución se encuentra entre  $M_I = -1/2$  y  $-3/2$  pares de subestados. Si el gradiente de campo eléctrico tiene signo positivo el efecto se muestra en la figura 12.

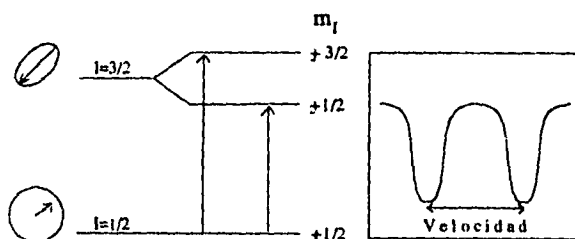


Fig. 12 Efecto de las interacciones cuadrupolares sobre los niveles de energía nucleares.

### 3.4 Interacciones magnéticas hiperfinas

Las interacciones magnéticas hiperfinas, se llevan a cabo, cuando se coloca en un campo magnético un núcleo con número cuántico de spin



$I$ , debido a esto el nivel de energía se divide en  $2I + 1$  niveles para los niveles  $3/2$  y  $1/2$  del  $Fe$ .

El campo magnético de un cristal paramagnético o ferromagnético dividirá las líneas en varios componentes, cuyo número dependerá de los espines de los núcleos en sus estados excitados y fundamental. La separación es proporcional al campo en el núcleo y es dependiente de los espines y momentos magnéticos de estos estados.

Para el  $Fe$  el estado excitado se desdobra en cuatro estados de energía, el estado fundamental se desdobra en dos, de modo que las líneas de emisión y de absorción, se dividen cada una en seis componentes.

La separación de los niveles es directamente proporcional al campo magnético  $H$  en el núcleo y la espectroscopía Mössbauer proporciona un medio para medir la magnitud y sentido de este campo. En la figura 13 se muestran las transiciones permitidas por el campo magnético.

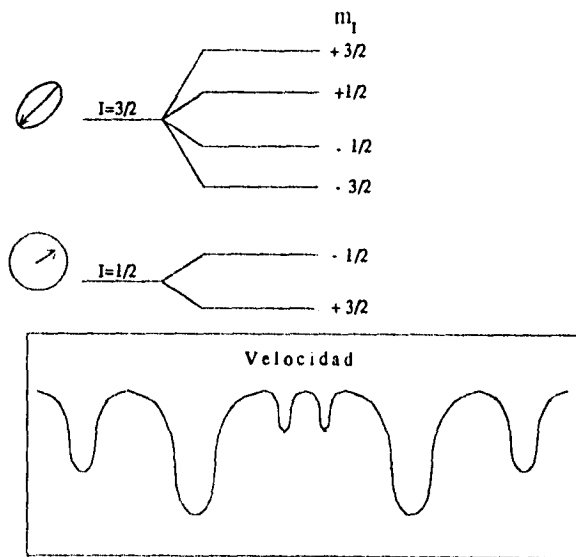


Fig. 13 Interacciones magnéticas del  $^{57}Fe$ .

Cuando se analiza cualquier información, siempre es conveniente

tener una secuencia de los diferentes resultados, para así obtener la información relevante primero, y después los parámetros menos importantes o bien, los que den información más precisa para confirmar lo anterior. En este caso para analizar un espectro Mössbauer el orden para analizar los parámetros es el siguiente:

- a) Corrimiento isomérico.
- b) Desdoblamiento cuadrupolar.
- c) Interacciones magnéticas hiperfinas.

Un espectro típico Mössbauer, resultado de repetidos barridos en el rango de velocidades correspondiente, se muestra en la figura 11.

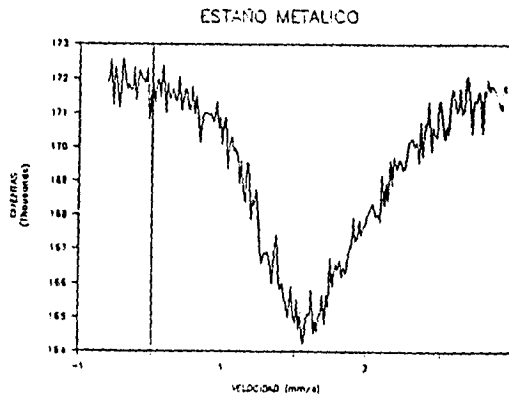


Fig. 14 Espectro típico Mössbauer de Sn metálico

Tal espectro Mössbauer está caracterizado por la posición  $\delta$  (corrimiento isomérico) de la resonancia máxima, un ancho de línea  $\Gamma$  y el efecto de la magnitud de la resonancia correspondiente a el área total bajo la curva de resonancia.

En el caso del  $^{57}\text{Co}$  y el  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , así como algunos otros elementos, tenemos otras características que son de gran interés experimentalmente para físicos y químicos. uno de ellos es el desdoblamiento cuadrupolar y finalmente las interacciones hiperfinas magnéticas. figura 15.

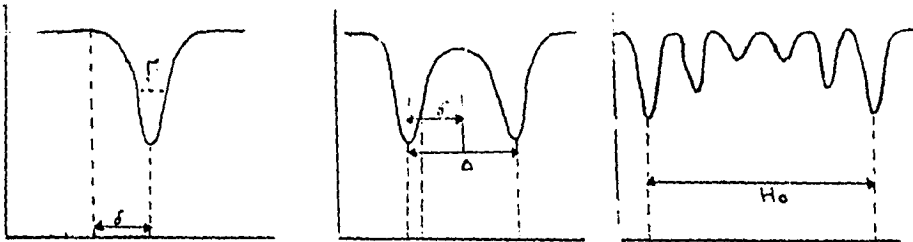


Fig. 15 (a) Corrimiento isomérico. (b) Desdoblamiento cuadrupolar  
(c) Campo magnético



## Capítulo 4

# Información química de la malayaita

### 4.1 Introducción

La malayaita es un compuesto químico, utilizado en cerámica como pigmento. la fórmula química es  $CaSnSiO_3$ , el interés para el estudio de este pigmento es debido a que existe poca información científica de la estructura y a algunas consideraciones económicas.

La malayaita presenta un color blanco, pero si se le agregan diferentes sustancias tales como: cromo, vanadio, manganeso, etc., los colores resultantes son diferentes, de acuerdo a la naturaleza del catión agregado, y si además, se agregan diferentes sales como el  $NaCl$ ,  $LiCl$ , etc., el color solo varía de tonalidad.

En este trabajo los pigmentos estudiados son a base de malayaita agregando cromo, los cuales presentan un color rosa, agregando también diferentes sales para cambiar algunas propiedades físicas. La coloración es la misma solo que con una intensidad diferente, es decir las tonalidades son diferentes. También se representa el arreglo de los átomos en el cristal en una de las figuras. En estudios anteriores [12] se menciona que dicha estructura es inerte a las sustancias agregadas y que solo sirve como red o malla para albergar a las sustancias que dan la coloración al material cerámico.

La malayaita,  $CaSnOSiO_3$ , fue descubierta en Perak, la Península

de Malay, y posteriormente Alexander y Flinter en 1965 fueron quienes le asignaron el nombre de malayaita. El sistema cristalino es monoclinico con las siguientes constantes  $a = 6.56 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.89 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.15 \text{ \AA}$  y  $\beta = 113^{\circ}20'$ . La forma de un sistema cristalino monoclinico se muestra en la figura 16.

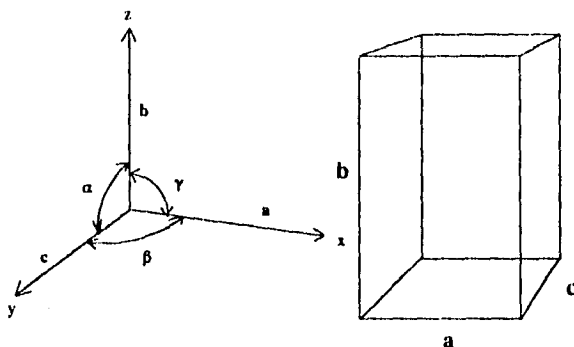


Fig. 16 Red cristalina monoclinica.

La malayaita es usada en cerámica como pigmento blanco [12], si se agrega a esta substancia, algunos otros constituyentes como el cromo, vanadio, etc. se obtienen nuevos colores.

Estaño-cromo	rosa
Estaño-vanadio	amarillo
Estaño-antimonio	azul grisáceo

Cuando se dopa a la malayaita con diferentes substancias, el papel principal de la malayaita es servir como "sosten" o malla a las substancias y estas puedan dar la coloración al material, es algo parecido a lo que pasa con el  $TiO_2$  en la industria textil; En la industria textil, en la elaboración de nylon 6-6 se le agrega  $TiO_2$ , así, cuando se va a teñir el nylon, se puedan fijar los colores, y no quede transparente.

El interes del estudio sobre estos pigmentos es la excelente pigmentación en cerámica, existen otras substancias, que pueden cumplir con la misma función, tal es el caso del pigmento basado en Zircon, que al igual que la malayaita al ser dopados con diferentes substancias dan diferente coloración, pero en este caso el costo es mayor:

Zirconio-vanadio	amarillo
Zircon-vanadio	azul

En estudios realizados [15], se observó que existe una solución sólida de  $CaSnSiO_5$  (Malayaita) y  $CaTiSiO_5$  al cual se le conoce como Esfeno.

La información estructural de la malayaita [12] ( $CaSnOSiO_4$ ) explica que la estructura consiste en cadenas infinitas de octahedros de  $SnO_6$  con vértices comunes unidos por tetrahedros aislados de  $SiO_4$ .

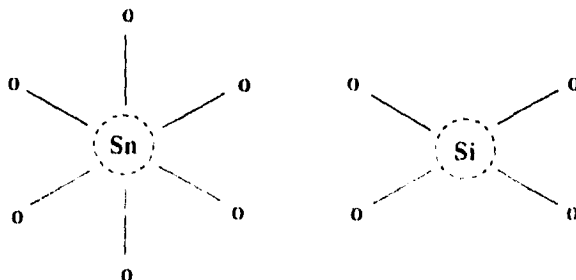


Fig. 17 Átomos de Sn y Si en la red cristalina de la Malayaita

Con la representación de la celda monoclinica y la información de como se encuentran los átomos de estaño y silicio en la estructura, no es suficiente para poder hacer el arreglo de los átomos en la molécula. Para poder llegar a este arreglo se buscaron las coordenadas espaciales, pero no han sido reportadas, como se sabe, la estructura cristalina de la malayaita, es similar, a la estructura del silicato de titanita  $CaTiOSiO_4$ , a su vez la estructura de la titanita esta basada en la estructura de  $NaAlFAsO_4$ , en la red se encuentran cuatro moléculas y las dimensiones de la celda monoclinica son:  $a = 6.53\text{Å}$ ,  $b = 8.46\text{Å}$ ,  $c = 7.30\text{Å}$ ;  $\beta = 119^\circ 22'$  y las coordenadas espaciales son las siguientes:

$$Al : (4c) \quad \pm \left( \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2} \right)$$

$$Na : (4c) \quad \pm \left( 0u \frac{1}{4}; \frac{1}{2} u + \frac{1}{2} \frac{1}{4} \right) \text{ con } u = 0.083$$

$$\begin{aligned}
 As : (4e) & \quad \text{con } u = 0.319 \\
 F : (4e) & \quad \text{con } u = -0.194 \\
 O(1) : (8f) & \quad \pm(xyz; x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z; x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}) \\
 & \quad \text{con } x = 0.244, y = 0.039, z = 0.097 \\
 O(2) : (8f) & \quad \text{con } x = 0.042, y = 0.317, z = 0.083
 \end{aligned}$$

las posiciones del silicato de titanita son las siguientes

$$\begin{aligned}
 Ti : (4c) & \\
 Ca : (4e) & \quad \text{con } u = 0.082 \\
 Si : (4e) & \quad \text{con } u = 0.319 \\
 O(3) : (4e) & \quad \text{con } u = -0.187 \\
 O(1) : (8f) & \quad \text{con } x = 0.25, y = 0.039, z = 0.100 \\
 O(2) : (8f) & \quad \text{con } x = 0.028, y = 0.322, z = 0.100
 \end{aligned}$$

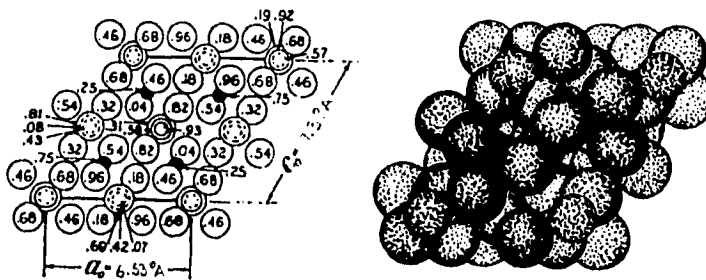


Fig. 18 Molécula de la Malayaita



## Capítulo 5

### Parte experimental.

#### 5.1 Descripción del equipo.

Un espectrómetro Mössbauer consiste de una fuente radiactiva, un absorbedor, un sistema para modular la velocidad relativa entre fuente y absorbedor, un sistema de detección, fuente de alto voltaje, preamplificador, amplificador, monocanal, multicanal y registro de datos, por ultimo un equipo para procesar datos, como se muestra en la figura 19.

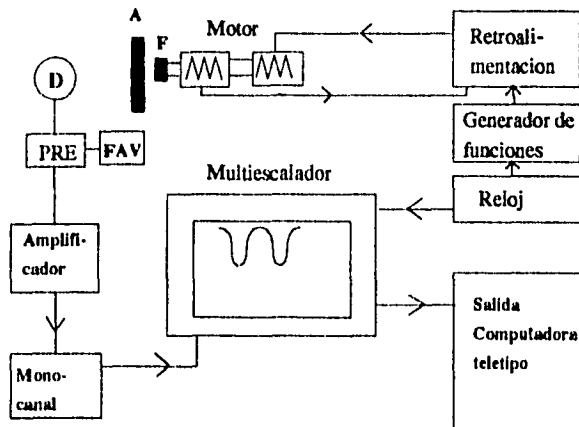


Fig. 19 Diagrama de bloques de un Espectrómetro Mössbauer.

**Fuente radiactiva.** Una fuente Mössbauer es una sustancia radiactiva que emite radiación gamma y parte de ella es emitida sin retroceso [10], es decir, experimentalmente se desea que la fracción Mössbauer sea grande a temperatura ambiente, algunas otras características que se desean en las fuentes Mössbauer son las siguientes:

- i) delgada para evitar autoabsorción y el ensanchamiento consecuente.
- ii) El tiempo de acomodación sea lo más pequeño posible después de la transición nuclear.
- iii) Que no haya emisión de rayos X en la vecindad de la energía de interés.
- iv) La actividad de este tipo de fuentes es de 1 a 100 mCi, la fuente con que se trabaja es de 2 mCi.

La fuente utilizada es  $^{119m}\text{Sn}$  y para calibración del aparato se utilizó una fuente de  $^{57}\text{Co}$ , el cual decae a  $^{57}\text{Fe}$  y como absorbedor Fe metálico.

**Driver.** El sistema para modular la velocidad consiste en una bobina de bobina móvil puesta a oscilar por una onda adecuada que hace que la fuente radiactiva se mueva en un intervalo de frecuencias, este movimiento hace que la energía gamma emitida varíe, de manera que cuando esta sea igual a la de excitación del absorbedor este sea absorbido para después ser reemitido ( en un tiempo de  $10^{-5}$  a  $10^{-11}$  seg) en cualquier dirección.

**Detectores.** Existen tres tipos de detectores usados en espectroscopía Mössbauer: Contador proporcional, detector de centelleo, y el detector de estado sólido. El detector proporcional generalmente es usado para un intervalo de energías de 3 a 20 keV, y este tipo de contador es usado regularmente para la fuente Mössbauer de  $\text{Fe}$ . El contador consiste de un cilindro en cuyo centro se encuentra un alambre que funciona como electrodo. El cilindro contiene gas y una ventana muy delgada de berilio. Algunos gases son: argón, kriptón y xenón.

Cuando entra un rayo gamma al contador, ioniza al gas y por consiguiente forma pares de iones. si además se aplica una diferencia de potencial, los iones positivos son atraídos hacia las paredes, y los iones negativos hacia el centro o alambre, si se aumenta el potencial, se induce una ionización mayor (ionización secundaria) y se obtiene lo que se conoce, como factor de multiplicación, estos factores son del orden de

$10^{10}$  . Para una fuente de Fe es recomendable un detector de 2 pulgadas de diámetro y el gas a 1 atmósfera de presión, este tipo de detector tiene una eficiencia intrínseca de 60% de detección para radiación gamma y 12% de resolución.

Para energías más altas, como es el caso del  $^{119m}\text{Sn}$  cuya energía es de 23.8 keV , es recomendable usar el detector de centelleo. El detector consiste de un pequeño cristal de *NaI* dopado con talio, montado en un fotomultiplicador. La energía de los rayos gamma es convertida por el cristal a luz visible, y estos fotones producen una corriente en el fotomultiplicador. Un cristal de *NaI* de 1 mm tiene una eficiencia de 97 % para 23.8 keV, radiación emitida por el  $^{119m}\text{Sn}$  y su resolución es alrededor del 20 %.

El detector de estado sólido tiene mejor resolución que los dos anteriores (600 eV a 14.4 keV) pero para lograr esto se necesitan temperaturas de 77 K. Este detector consiste de un PIN (tipo p, intrínseco .tipo n) semiconductor hecho de silicón o germanio dopado de litio. La región intrínseca es normalmente no conductora, pero cuando los rayos gamma ionizan la región dopada de litio , se lleva a cabo la conducción y se produce un pulso. La altura del pulso es proporcional a la energía del rayo gamma. El costo de este detector es el más elevado, haciendo la comparación con los dos anteriores.

Las ventajas y desventajas de cada uno de ellos, se basan en la eficiencia y resolución, entonces, el detector se debe elegir de acuerdo a las necesidades. en nuestro caso se decidió tener una resolución y eficiencia intermedia, por lo que se eligió un detector proporcional. En la figura 20 se muestra la resolución de cada uno de ellos.

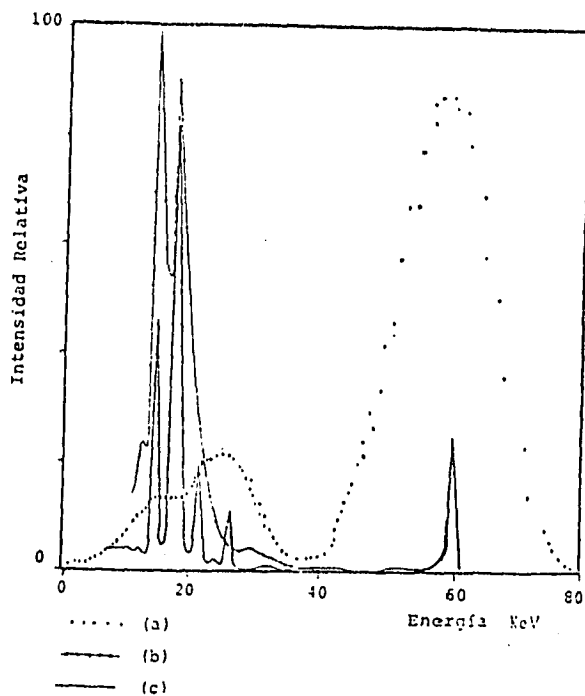


Fig. 20 Comparación de la resolución de los espectros obtenidos para  $^{211}\text{Am}$  usando tres detectores:

- (a) . Centellador de  $1\text{mm} \times 5\text{cm}$ . de  $\text{NaI}$ .
- (b) . Detector proporcional de  $\text{Ar} - \text{CH}_4$ .
- (c) . Detector de estado sólido, de  $\text{Ge Hp}$ .

**Preamplificador** El principal propósito de un preamplificador, dentro de un sistema nuclear, consiste en optimizar el acoplamiento de la señal de salida del detector con el resto del sistema. Esta optimización consiste en la precisión de la conversión de los electrones *salientes* del fotomultiplicador a una señal, que pueda ser transmitida como una cantidad al sistema. El preamplificador es necesario también, para minimizar cualquier fuente de ruido, la cual puede afectar en la resolución del espectro obtenido. Para el diseño del circuito del preamplificador, existen factores externos, los cuales contribuyen al ruido en el sistema. El factor más importante, es la capacitancia. Las conexiones del mismo preamplificador al detector contribuyen a la capacitancia. Entonces, el

modelo ideal, sería, que el preamplificador estuviese montado sobre el detector, sin embargo, prácticamente esto no es posible, por lo que en el diseño, se pretende minimizar la capacitancia por ruido, y en la práctica se debería escoger el sistema, detector-preamplificador, correctamente.

**Amplificador** Las dos funciones más importantes de un amplificador son: formar el pulso y amplificar su amplitud. Los factores de ganancia varían ampliamente con las necesidades que van de 100 a 5000. De todos los elementos en un sistema analizador de pulsos, el amplificador es el que presenta la mayor posibilidad de variaciones operacionales. Altas tasas de conteo favorecen pulsos bipolares angostos, mientras que alta resolución requiere de pulsos monopolares relativamente anchos.

Existen amplificadores con distintas funciones, por ejemplo, con líneas de retardo, con salidas múltiples y distintos niveles de impedancias, con rechazo de apilamiento, polarizados, etc.

**Fuente de alto Voltaje** Algunas de las características importantes con las que deben contar estas fuentes son las siguientes:

- i) Voltaje máximo, mínimo y polaridad,
- ii) Intensidad de corriente máxima, mínima y polaridad
- iii) Grado de regulación contra corrimientos a tiempos largos debidos a cambios de temperatura o alimentación de línea.

Sin embargo, las condiciones con las que deben cumplir las fuentes de alto voltaje, están impuestas básicamente, por el fotomultiplicador.

**Multicanal** Los pulsos que salen del monocanal son procesados en un analizador multicanal, el cual puede operarse de dos formas:

- i) como analizador de altura de pulsos y
- ii) como multiescalador.

La función del multicanal como analizador de altura de pulsos, consiste en clasificar los pulsos que van llegando, de acuerdo a su tamaño, en los distintos canales que le correspondan, actualmente los multicanales comerciales más comunes son de 4000 a 8000 canales.

La función como multiescalador consiste en acomodar y contar los pulsos de acuerdo al orden de llegada sin importar el tamaño de cada uno de ellos así, que habiendo fijado el tiempo de trabajo de cada canal, éste se comporta como un contador hasta que brinca al siguiente y así

sucesivamente, al terminar con el último canal, se brinca al primero, e inicia nuevamente.

**Monocanal** El monocanal o discriminador, es el instrumento que en un sistema nuclear mide la energía de los radiomictidos. Cuando se introducen estos pulsos de salida debidos a la detección de diferentes valores de energía a un escalador sin discriminación en la amplitud de los pulsos, esto da como resultado, medidas ambiguas debido al contenido de ruido. Si las medidas deseadas son el número de pulsos detectados, entonces se coloca una ventana que esta formada por dos discriminadores que permiten el paso a pulsos con amplitud sobre un umbral fijo. El primer discriminador permite pasar los pulsos sobre un umbral, los pulsos con una amplitud menor al umbral son descartados. El segundo discriminador permite el paso a los pulsos de amplitud menor al umbral fijado, los pulsos con una amplitud de pulso mayor al umbral son descartados. Así solo se toman en cuenta los pulsos cuya amplitud se encuentre entre los dos discriminadores.

## 5.2 Desarrollo experimental.

### Lista de equipo:

Detector proporcional - gas *Kr* con ventana de *Be*.  
Preamplificador ORTEC EGG 142 PC  
Amplificador ORTEC EGG 450  
Fuente de alto voltaje ORTEC EGG 556  
Monocanal ORTEC EGG - SCA 551  
Multicanal Northland Ino-Tech 5300  
Teletipo 43.

### Lista de sustancias:

Malayaita ( $CaSnSiO_5$ )  
 $CaSnSiO_5 + Cr$   
 $CaSnSiO_5 + LiCl$   
 $CaSnSiO_5 + NaCl$   
 $CaSnSiO_5 + KCl$   
 $CaSnSiO_5 + LiCl$

$CaSnSiO_5 + Cr + LiCl$   
 $CaSnSiO_5 + Cr + NaCl$   
 $CaSnSiO_5 + Cr + KCl$   
 $CaSnSiO_5 + Cr + NaF$   
 $CaSnSiO_5 + Cr + NaF$

**Fuentes radiactivas:**

$^{119m}Sn - 2mCi$

$^{55}Fe - 1\mu Ci$

$^{241}Am - 0.5\mu Ci$

$^{137}Cs - 1\mu Ci$

$^{57}Co - 2mCi$

**Metodología**

La forma más sencilla para explicar un experimento Mössbauer consiste en una fuente radiactiva que decae emitiendo radiación  $\gamma$ , ésta radiación es absorbida por el núcleo de un átomo de la misma naturaleza del emisor. Posteriormente el núcleo excitado (absorbedor) tiende a pasar a un estado estable emitiendo la energía que absorbió, y precisamente ésta es la energía que se va a detectar y a interpretar, midiéndole sus diferentes parámetros. Los parámetros son: corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar, ancho de línea, y % de absorción. En este experimento la fuente se refiere al  $^{119m}Sn$ , el absorbedor es  $Sn$  que se encuentra en la estructura de la malayaita y el equipo para desarrollar el experimento es un espectrómetro Mössbauer. Existen, diferentes tipos de espectrómetros Mössbauer, en este trabajo se uso un espectrómetro de aceleración constante, en la figura 19 se muestra un diagrama de dicho espectrómetro. Para obtener información adecuada es necesario, como en todo equipo experimental, realizar la calibración del espectrómetro. La calibración del equipo se realizó, primero con espectroscopía de rayos X y después con espectroscopía Mössbauer. La calibración con espectroscopía de rayos X, se hace con el fin de aislar la región de energía de interés, para trabajar posteriormente con espectroscopía Mössbauer. En este caso la región de interés, es donde se encuentra el pico de  $^{119m}Sn$  cuya energía es de 23.8 kev y el de  $^{57}Co$ , de 14.4 kev. La región del estaño es importante, debido a que va a ser el elemento que se va a analizar en las muestras, y el de hierro, porque es el elemento, con el que se va a calibrar respecto a

velocidades, al espectrómetro Mössbauer. Para hacer espectroscopía de rayos X el arreglo del equipo es el siguiente: fuente radiactiva, detector, preamplificador, fuente de alto volyaje, amplificador, monocanal, multicanal, teletipo, Figura 21.

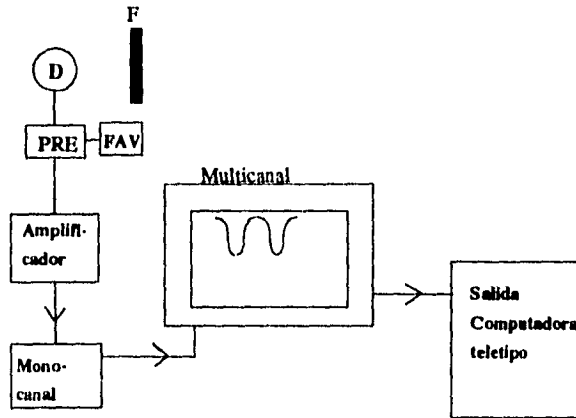


Fig. 21 Espectrómetro de Rayos X.

Con el arreglo adecuado del equipo, se calibra el equipo a diferentes energías, para ello se utilizan fuentes de  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , y  $^{57}\text{Co}$ . El voltaje de alimentación al detector es de 1600 volts, ganancia fina del amplificador es 0, y la ganancia gruesa es 4. Bajo estas condiciones de operación, se obtiene un espectro de cada uno de las fuentes antes mencionadas, dicho espectro se puede visualizar en la pantalla del multicanal, así por ejemplo, para el Cesio se obtiene un espectro. Con ello se observa que el valor máximo del pico de los rayos X de fluorescencia del bario (hijo del cesio) se encuentra en el canal 813, se conoce la energía, de 32.2 kev. De la misma forma se hace con las diferentes fuentes, asignándole al canal donde se encuentre el pico, su valor de energía en kev, los resultados se muestran en la tabla 1.

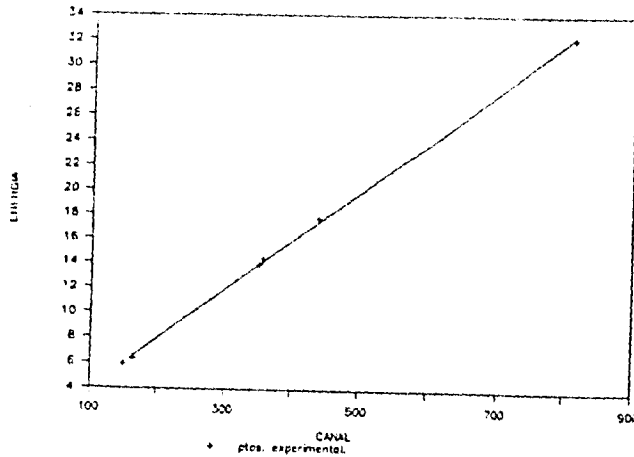


Fuentes	energía (kev)	Canal
$^{55}Fe$	5.9	150
$Fe(RX)$	6.4	165
$^{241}Am$	13.95	351
$^{57}Co$	14.4	356
$^{241}Am$	17.74	439
$Ba(RX)$	32.2	813

Tabla 1

En la tabla 1 el valor de energía de 6.4 keV es el resultado de los rayos X de fluorescencia del  $Fe$ , este a su vez es producto del decaimiento del  $^{57}Co$ , la energía de excitación que necesita el  $Fe$  para emitir los rayos X, es proporcionada por la misma fuente de  $^{57}Co$ , Graficando los valores de la tabla 1, se obtiene la gráfica 1.

### RECTA DE CALIBRACION



Gráfica 1. Recta de calibración de canal vs energía

Se observa que los puntos experimentales tienen un comportamiento lineal y al ajustarlos a una recta, por medio de mínimos cuadrados, el coeficiente de regresión lineal es de 0.9998, la ecuación que describe la recta es:

$$E = 0.020944 + 0.03978C, \quad (5.1)$$

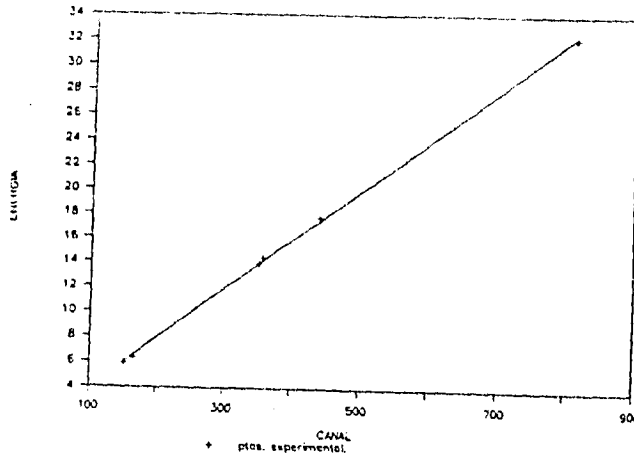
donde  $E$  es en keV y  $C$  canal.

Ahora el siguiente paso es, buscar y aislar la región de interés. Se coloca la fuente de  $^{57}\text{Co}$ , se observa la región del pico de 14.4 keV, se cambia la fuente por la de  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , nuevamente se observa la región donde se localiza el pico de 23.8 keV, se han observado los dos picos de interés, y el equipo ya está calibrado a energías, el siguiente paso es aislar la región donde se encuentra el pico de energía de 14.4 keV, que corresponde al del  $^{57}\text{Co}$ , con el monocanal se aísla dicha región, que va del canal 338 al canal 378, esto, también es posible hacerlo con la ecuación de la recta de calibración de la gráfica 1.

La región se aísla, con el fin de, evitar que entren al sistema pulsos indeseados, ya que estos pulsos serían observados como ruido, aumentando así, el tiempo muerto del sistema y las variaciones estadísticas de los espectros Mössbauer. Una vez aislada la región, se empieza a hacer espectroscopía Mössbauer.

Se coloca la fuente de  $^{57}\text{Co}$  en el driver y el absorbedor a una distancia de 2 centímetros frente a la fuente, el absorbedor es una lámina de  $^{57}\text{Fe}$  enriquecida al 10%, se cambia el multicanal de analizador de altura de

### RECTA DE CALIBRACION



Gráfica 1. Recta de calibración de canal vs energía

Se observa que los puntos experimentales tienen un comportamiento lineal y al ajustarlos a una recta, por medio de mínimos cuadrados, el coeficiente de regresión lineal es de 0.9998, la ecuación que describe la recta es:

$$E = 0.020944 + 0.03978C, \quad (5.1)$$

donde  $E$  es en  $keV$  y  $C$  canal.

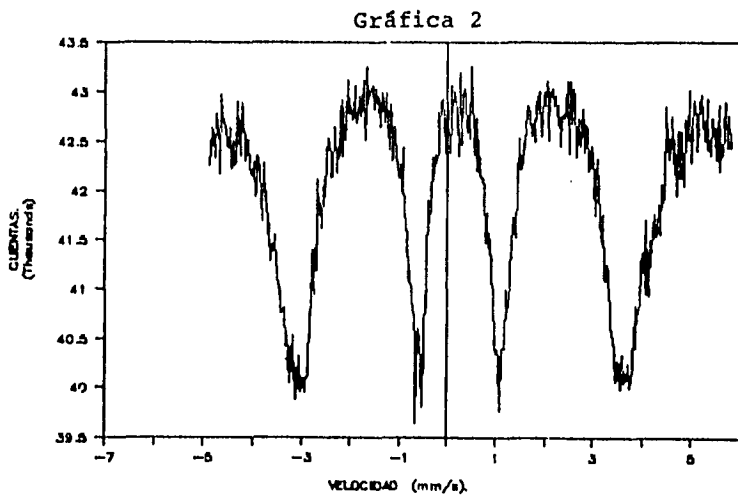
Ahora el siguiente paso es, buscar y aislar la región de interés. Se coloca la fuente de  $^{57}Co$ , se observa la región del pico de 14.4 keV, se cambia la fuente por la de  $^{119m}Sn$ , nuevamente se observa la región donde se localiza el pico de 23.8 keV, se han observado los dos picos de interés, y el equipo ya está calibrado a energías, el siguiente paso es aislar la región donde se encuentra el pico de energía de 14.4 keV, que corresponde al del  $^{57}Co$ , con el monocanal se aísla dicha región, que va del canal 338 al canal 378, esto, también es posible hacerlo con la ecuación de la recta de calibración de la gráfica 1.

La región se aísla, con el fin de, evitar que entren al sistema pulsos indeseados, ya que estos pulsos serían observados como ruido, aumentando así, el tiempo muerto del sistema y las variaciones estadísticas de los espectros Mössbauer. Una vez aislada la región, se empieza a hacer espectroscopía Mössbauer.

Se coloca la fuente de  $^{57}Co$  en el driver y el absorbedor a una distancia de 2 centímetros frente a la fuente, el absorbedor es una lámina de  $^{57}Fe$  enriquecida al 10%, se cambia el multicanal de analizador de altura de

pulsos a multiscalador para poder observar los espectros Mössbauer. El tiempo utilizado para obtener un espectro de  $^{57}\text{Co}$  fue de 30 minutos. Del teletipo se obtiene un listado de cuentas correspondientes a canales (listado 1), a estos datos de canal les asignamos velocidades de acuerdo a los picos del hierro metálico dados en la literatura, graficando así, cuentas contra velocidad, grafica 2, esto significa la calibración del sistema

Graf.2 Espectro de  $^{57}\text{Co}$  en velocidad vs cuentas



Pico	Velocidad
1	$-5.0494 \pm 0.0016$
2	$-2.8167 \pm 0.0016$
3	$-0.5800 \pm 0.0016$
4	$1.1007 \pm 0.0016$
5	$3.3376 \pm 0.0016$
6	$5.5754 \pm 0.0016$

Tabla 2: Velocidades correspondientes a los picos de  $^{57}\text{Fe}$  en hierro metálico.

Una vez calibrado el espectrómetro, se cambia la fuente de  $^{57}\text{Co}$  por la de  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , se cambia la ventana del monocanal y se coloca en el pico de 23.8 keV. se coloca el absorbedor de Sn natural y se obtiene su espectro en un tiempo de 30 minutos, fig.22. A este espectro se le mide el corrimiento isomérico. se comparará con el de la literatura, con el fin de comprobar que la calibración es adecuada.

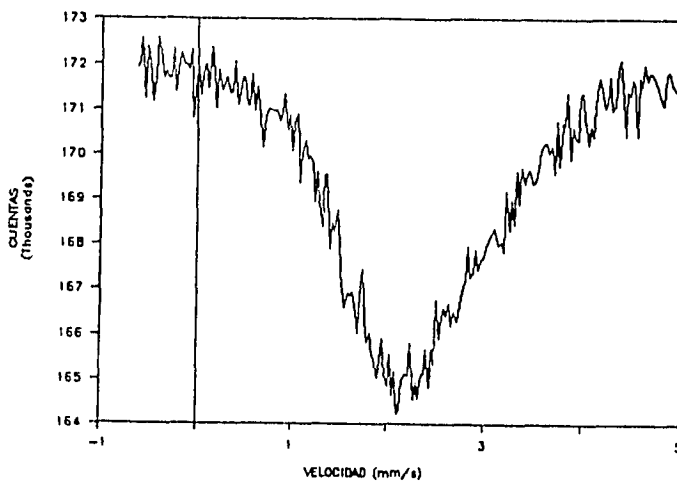


Fig. 22 Espectro del Sn natural.

Finalmente, se procede a sacar cada uno de los espectros de las sustancias a estudiar, para obtener un espectro bien definido de cada muestra se deja un tiempo de 2 horas, los datos obtenidos se manejan por medio de la calibración anterior de tal manera que se tengan las cuentas en función de las velocidades, para poder medir a cada espectro sus parámetros Mössbauer.

Los espectros obtenidos se muestran en la fig 23 (A,B,C,D,E,F,G,H,I).

Una vez calibrado el espectrómetro, se cambia la fuente de  $^{57}\text{Co}$  por la de  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , se cambia la ventana del monocanal y se coloca en el pico de 23.8 kev. se coloca el absorbedor de Sn natural y se obtiene su espectro en un tiempo de 30 minutos, fig.22. A este espectro se le mide el corrimiento isomérico. se compará con el de la literatura, con el fin de comprobar que la calibración es adecuada.

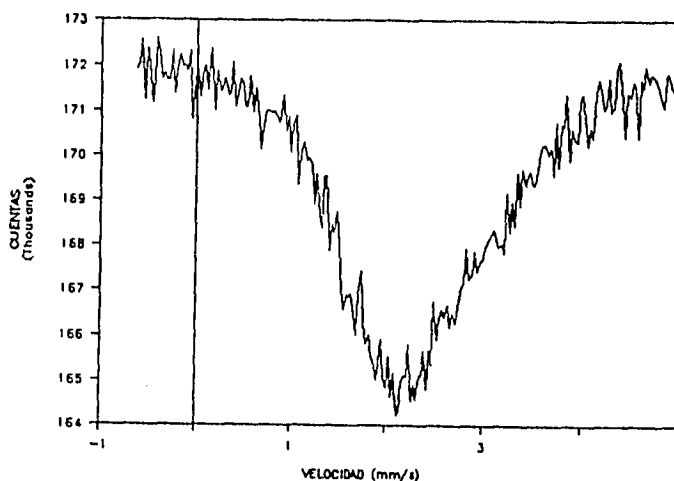


Fig. 22 Espectro del Sn natural.

Finalmente, se procede a sacar cada uno de los espectros de las substancias a estudiar, para obtener un espectro bien definido de cada muestra se deja un tiempo de 2 horas, los datos obtenidos se manejan por medio de la calibración anterior de tal manera que se tengan las cuentas en función de las velocidades, para poder medir a cada espectro sus parámetros Mössbauer.

Los espectros obtenidos se muestran en la fig 23 (A,B,C,D,E,F,G,H,I).

Listado 1

0140	042261	042215	042231	042252	042272	042277	042281	042289	042248	042273
0170	042249	042226	042231	042273	042233	042227	042240	042252	042280	042260
0180	042288	042284	042289	042255	042288	042283	042257	042231	042282	042218
0190	042227	042287	042256	042287	041931	041960	042246	042231	042223	041956
0200	041683	042284	041896	041977	041556	041657	041536	041282	041446	041376
0210	041521	041229	041221	040937	041022	040763	040766	040801	040796	040815
0220	040556	040300	040047	040329	040520	040120	040260	039887	040077	040312
0230	039958	040035	040099	039956	040093	040088	040122	040790	040736	041397
0240	040973	041403	041178	042110	041810	041865	041613	042037	041941	042363
0250	042229	042468	042359	042143	042144	042611	042648	042190	042439	042350
0260	042286	042357	042917	042288	042215	042689	043119	042279	042254	042215
0270	042239	043060	042831	042694	042222	042957	042748	042831	043112	042253
0280	042224	043244	042827	043005	043010	043061	042828	043027	042900	042285
0290	042245	042647	042988	042911	042686	042982	042665	042617	042861	042224
0300	042212	042322	042642	042311	042304	042136	042281	041997	042442	042058
0310	041860	041602	041583	041087	041193	040903	040787	040719	040854	039647
0320	040164	040594	040498	040194	039807	040479	040980	040802	041179	041915
0330	041671	041827	042334	042122	042363	042320	042387	042293	042622	042278
0340	042223	042236	042384	043029	042248	042329	042244	043062	042293	042295
0350	042243	042296	042358	043195	042475	042290	042879	043037	042277	042584
0360	042229	042232	042253	042845	042695	042368	042235	042208	042221	042181
0370	042129	042134	042043	041467	041787	041730	041415	041513	041125	040920
0380	040436	040344	040389	040288	040282	039268	040386	040401	040389	041202
0390	040278	040846	041124	041450	041354	041231	041663	041574	042051	042534
0400	042220	042228	042478	042278	042539	042574	042853	042853	042272	042554
0410	042633	042223	042505	042886	042906	043002	042255	042223	043003	042245
0420	043097	043019	042215	042985	042976	043024	042858	042964	042269	042263
0430	042459	042455	042257	042266	042232	042837	043099	042375	043101	042676
0440	043026	042834	042992	042350	042551	042234	042456	042618	042819	042402
0450	042220	042622	042654	042204	042244	042462	042322	042103	041241	042137
0460	042212	042005	041229	041496	041766	041119	041088	041250	041169	041091
0470	040665	040522	040502	040353	040061	040228	040176	039996	040176	040335
0480	040052	040092	040076	040235	040012	040085	040200	040424	040404	040825
0490	040676	040812	040829	041222	041366	041382	040956	041699	041140	040931
0500	041499	041378	041625	041255	041537	041520	041582	041820	041550	042021
0510	041829	041937	042845	042559	042325	042525	042535	042245	042291	042382
0520	041952	042596	042133	042598	042185	042192	042050	042219	042653	042509
0530	043012	042289	042216	042288	042916	042259	042414	042689	042846	042922
0540	042243	042511	042514	042932	042431	042491	042344	042232	042241	042222
0550	042223	042553	042864	042149	042471	042369	042621	042894	042432	042259
0560	042442	042820								

Canal vs. cuentas del espectro de Fe metálico.

Fig. 23-A

MALAYAITA

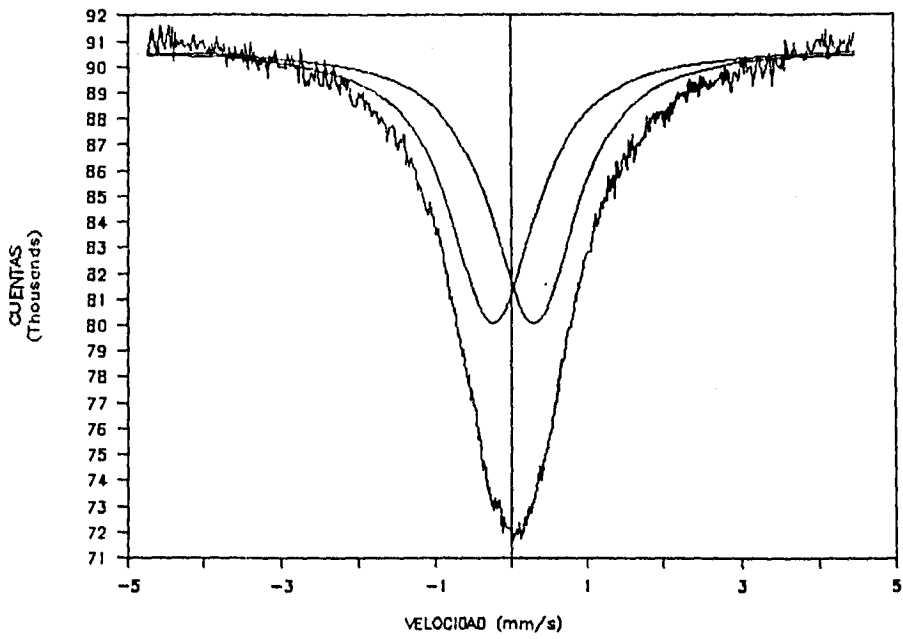


Fig. 23-B

MALAYAITA + LiCl

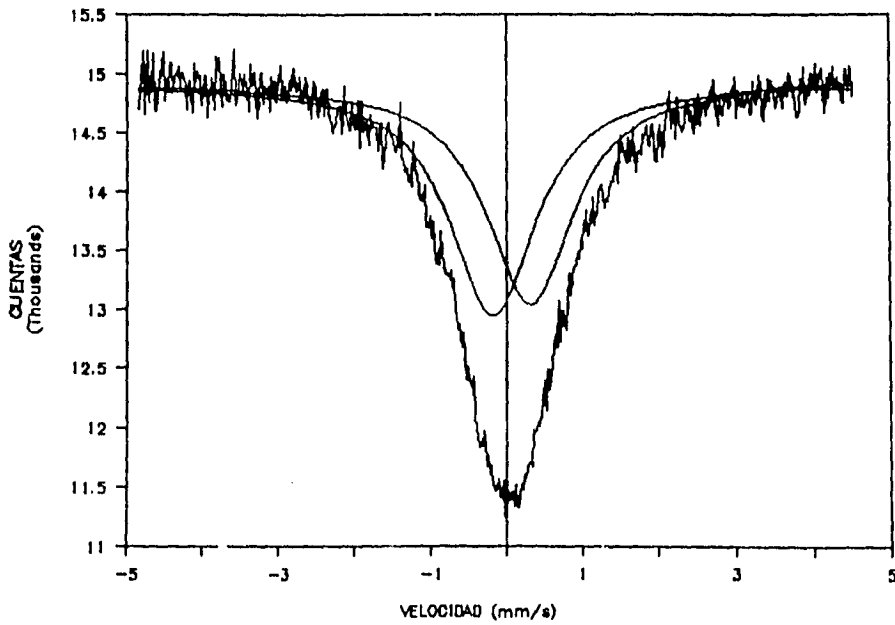




Fig. 23-C

MALAYAITA + NaCl

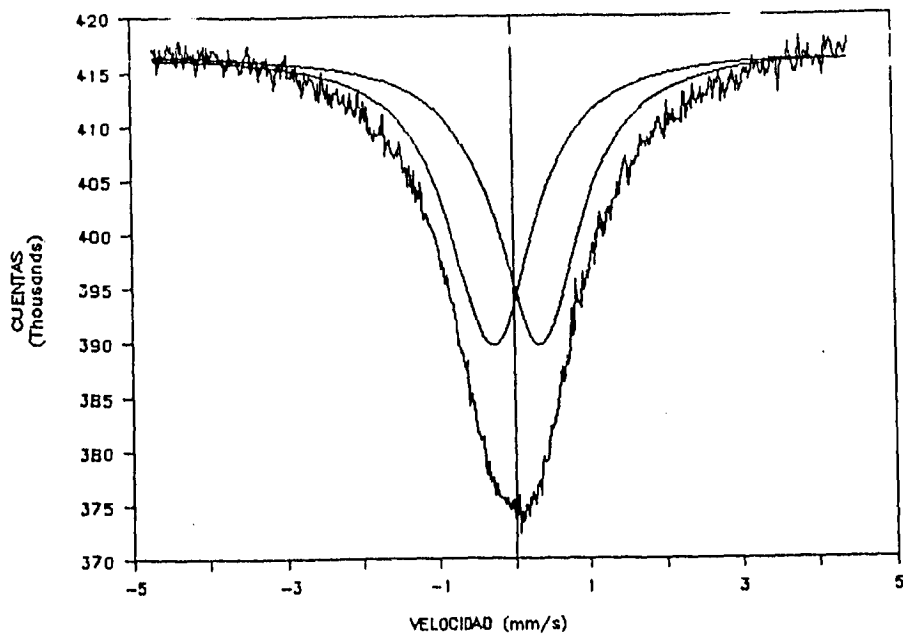


Fig. 23-D

MALAYAITA + KCL

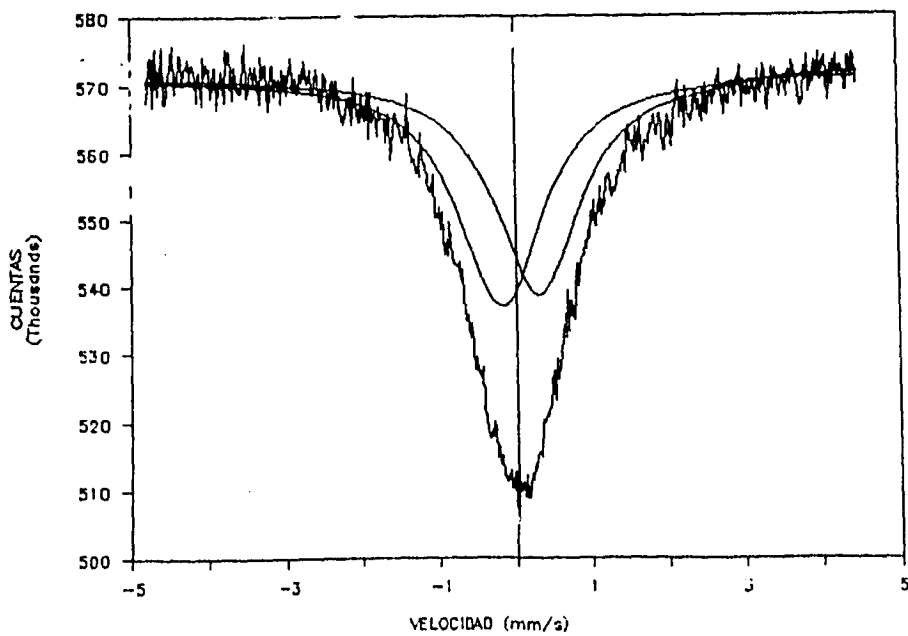


Fig. 23-E

MALAYAITA + Cr + LiCl

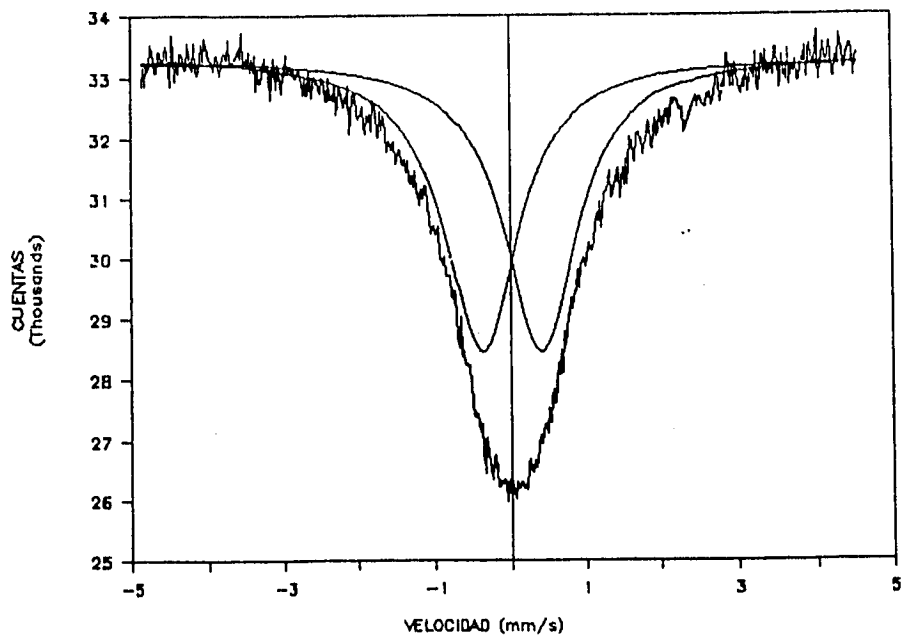
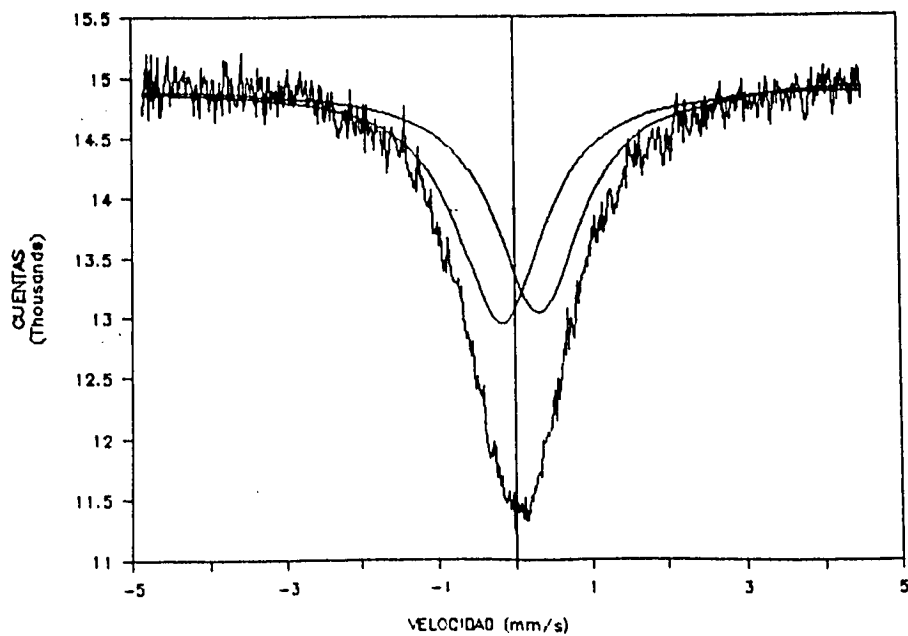


Fig. 23-F

MALAYAITA + CROMO



ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Fig. 23-G

MALAYAITA + Cr + NaCl

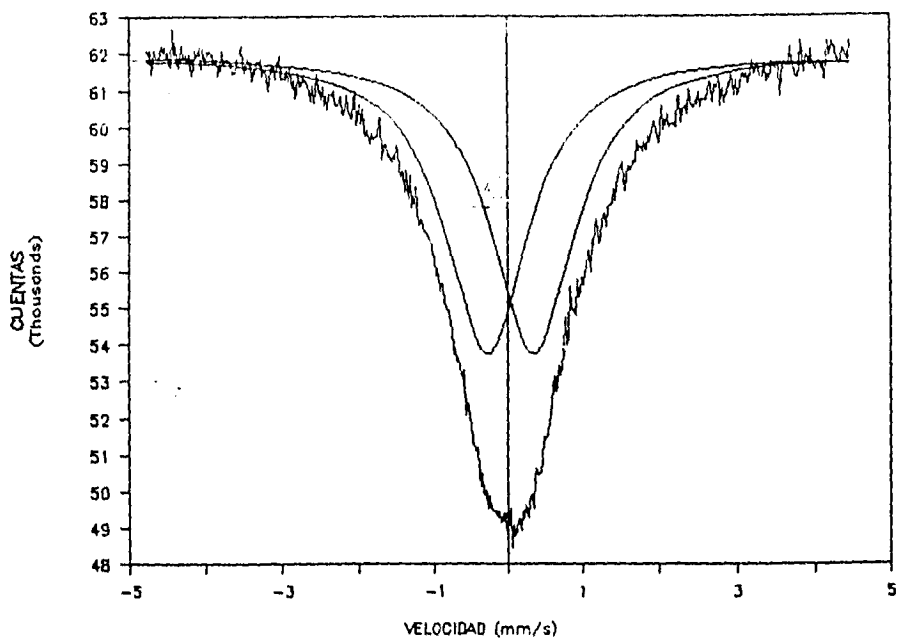
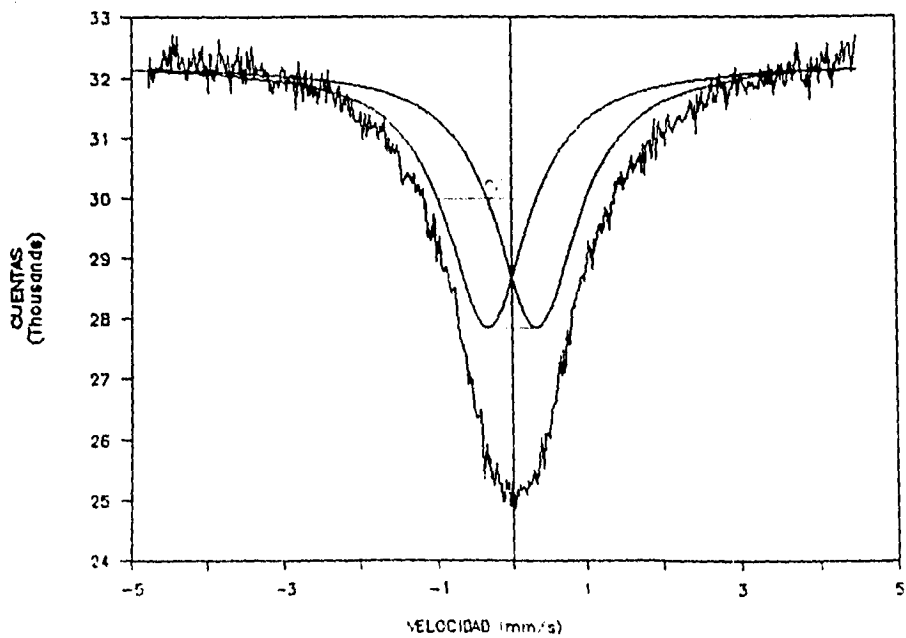


Fig. 23-H

MALAYAITA + Cr + KCl



MALAYAITA + Cr + NaF

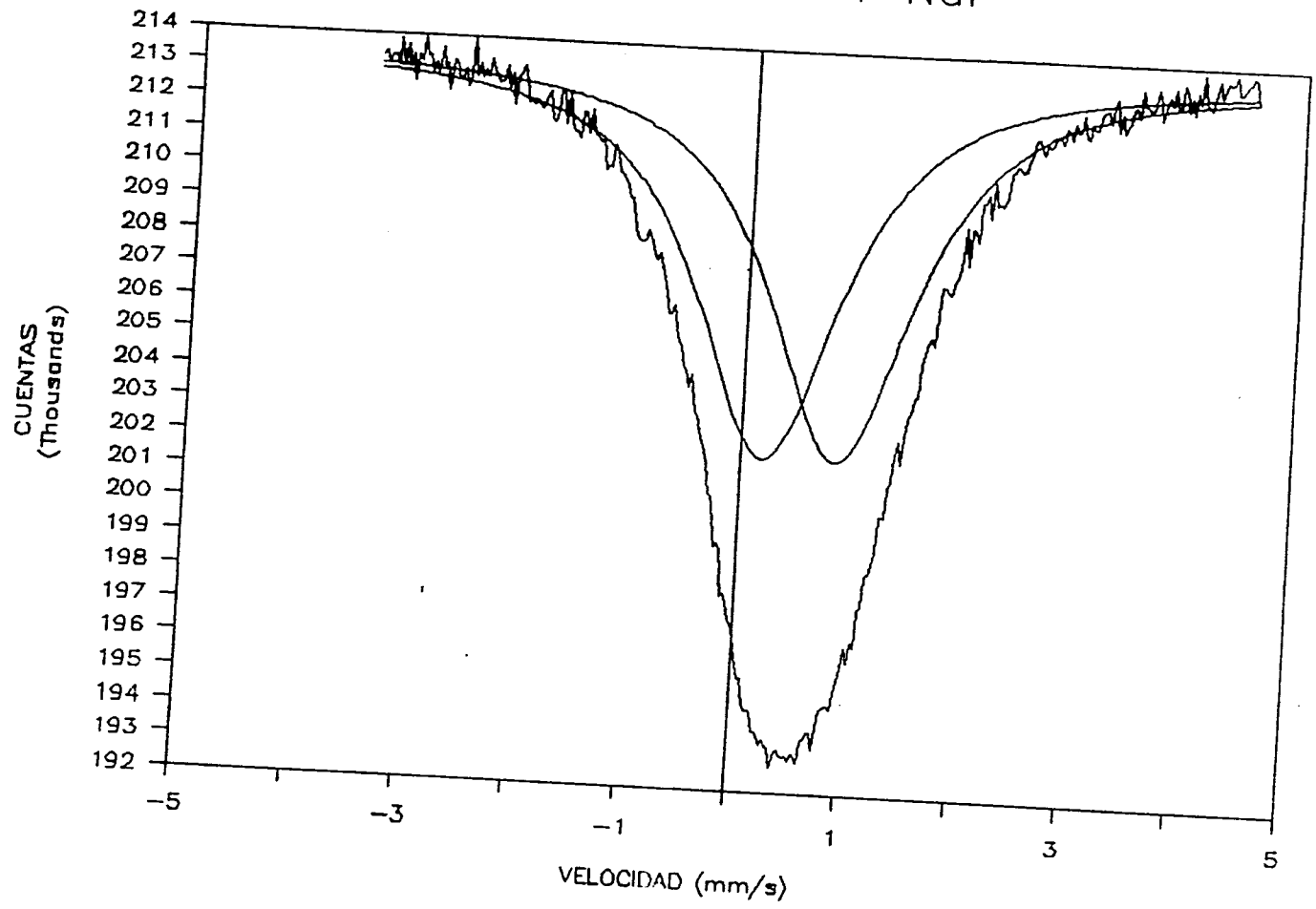


Fig. 23-1

## Capítulo 6

### Resultados y conclusiones.

#### 6.1 Resultados.

A los espectros obtenidos de cada una de las sustancias, se le miden sus parámetros, los cuales se muestran en la tabla 3.

Sustancia	% ABS	$\Gamma$ mm/s	$\delta$ mm/s	Q mm/s
Malayaita Testigo	11.5	1.46	0.03	0.52
Malayaita+LiCl	7.1	1.61	0.06	0.59
Malayaita+NaCl	6.3	2.03	0.07	0.80
Malayaita+KCl	7.4	1.92	0.037	0.93
Malayaita+Cr	13.6	1.3	0.07	0.48
Malayaita+Cr + LiCl	11.5	1.15	0.02	0.77
Malayaita+Cr + NaCl	13.10	1.31	0.02	0.58
Malayaita+Cr + KCl	13.4	0.92	0.00	0.66
Mlayaita+Cr + NaF	5.2	1.5	0.5	0.66

Tabla 3

#### 6.2 Conclusiones.

En la tabla 3 se muestran los parámetros Mössbauer obtenidos para cada una de las muestras a estudiar. La tabla se divide en dos grupos: El primero es la malayaita agregando LiCl, NaCl, KCl; El segundo es la malayaita con cromo, agregando los fundentes antes mencionados y

el NaF. Como se observa en los diferentes espectros obtenidos, todos ellos muestran un desdoblamiento cuadrupolar.

El corrimiento isomérico, en este caso es la distancia del centro del desdoblamiento hacia el cero. En los corrimientos isoméricos del primer grupo se observa que la molécula de la malayaita tiene el valor de 0.03 mm/s, el más bajo para este grupo, lo que indica que al agregar cualquier impureza la densidad de los electrones s cercanos al núcleo aumenta. Al agregar cromo, la densidad aumenta, pero al agregar los diferentes fundentes a la malayaita con cromo, la densidad disminuye, ya que existe un cambio de 0.07 a 0.02 mm/s. De acuerdo a lo anterior se puede decir, que el cualquier átomo que se le agregue a la malayaita tiene influencia sobre la red de la matriz. El desdoblamiento cuadrupolar es la distancia que hay entre los dos picos de absorción en el espectro Mössbauer.

En este caso la molécula más simétrica es la malayaita con cromo con un desdoblamiento cuadrupolar de 0.48 mm/s y después la malayaita con un valor de 0.52 mm/s. Del primer grupo el desdoblamiento al agregar KCl es de 0.93 mm/s, haciendo un análisis respecto a la electronegatividad de los cationes de los fundentes agregados, ya que el anión es el mismo en todos los casos, observamos una tendencia de aumentar la asimetría conforme disminuye la electronegatividad del catión. En el segundo grupo, a diferencia del primero el desdoblamiento es mayor en el caso del LiCl, cuyo valor es de 0.77, a pesar de ello se observa en forma general que las moléculas son más esféricas al agregar el cromo a la molécula, que si solo agregamos los diferentes fundentes. De los valores del % de absorción y el ancho de línea  $\Gamma$ , se observa que los valores más grandes del porcentaje de absorción se encuentran en el segundo grupo, con valores de ancho de línea más chico. De la observación anterior se puede concluir que al agregar cromo a la molécula de la malayaita, ya sea sola, o con los diferentes fundentes, el cromo tiende poner a los átomos dentro de la red más estables o rígidos, por lo que el porcentaje de absorción será mayor, debido que la energía de retroceso es menor cuando se encuentra el cromo que en su ausencia.

## Bibliografía

- [1] H. Arriola Santamaría & S.J. Bravo (1983) *Curso de Instrumentación Nuclear*. Facultad de química, Depto.de posgrado.
- [2] A. Beiser (1988) *Conceptos de física moderna*. 2. ed. McGraw Hill.
- [3] T.E.Craushaw, B.W.Dale & G.O.Lonworth (1985) *Mössbauer Spectroscopy and its Applications*. 1. ed. Cambridge University Press.
- [4] G. Choppin & J. Rydberg (1980) *Nuclear Chemistry, Theory and Applications*. Permon Press, Oxford, New York.
- [5] E. Fluck & V.I. Goldanskii (1979) *Modern physics in chemistry*. Academic Press, New York.
- [6] G. Friedlander, J.W. Kennedy & E.S. Macias. (1981) *Nuclear and Radiochemistry*, 3. ed. John Wiley & sons.
- [7] N.N. Greenwood (1967) The Mössbauer Spectra of Chemical Compounds. *Chemistry in Britain, February*
- [8] N.N. Greenwood & T.C. Gibb (1971) *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman & Hall.
- [9] V.I. Goldanskii (1963) Using the Mössbauer effect. *International Science and Technology, Dec.*
- [10] A.J. Ruiz (1976) *Efecto Mössbauer y Aplicaciones a la Química Analítica*. Tesis. U.N.A.M.
- [11] Glean F. Knoll (1979) *Radiation Detection and measurement*. John Wiley & sons.

- [12] J.W. Mellor (1936) *The Chemistry of the chrome-tin colours*.
- [13] L. Moy (1971) *An introduction to Mössbauer spectroscopy*. London.
- [14] D.V. Sanghani, G.R. Abrams & P.J. Smith (1981) A Structural Investigation of Some Tin-Based Coloured Ceramics Pigments. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **80**, 210-214.
- [15] S. Takenouchi (1971) Hydrothermal Synthesis and Consideration of the Genesis of Malayaite. *Mineralium Deposita*, **6**, 335-354.
- [16] A.Vertes, L.Koreccz & K.Burguen (1979) *Mössbauer Spectroscopy*. Elsevier Scientific Publising Compan.