

00576

L
28



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

QUIMICA NUCLEAR

DINAMICA DE REDES CON IMPUREZAS
DE ESTAÑO EN PLOMO

FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :
MAESTRO EN CIENCIAS NUCLEARES

P R E S E N T A :

LUIS CORONA ALCANTAR

MEXICO, D. F.

1995



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 está 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.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi director de Tesis, el M. en C. Humberto Arriola S. todo el apoyo recibido durante la elaboración del presente trabajo; su interés y motivación constante hizo posible la terminación del mismo. Queda aquí este pequeño reconocimiento a la labor del maestro Arriola para con sus alumnos.

CONTENIDO

RESUMEN	3
1. INTRODUCCION	4
2. ANTECEDENTES TEORICOS	6
2.1 <i>Conceptos Básicos</i>	6
2.2 <i>Teoría Clásica</i>	14
2.3 <i>Teoría Cuántica</i>	16
i) <i>Teoría de Einstein</i>	16
ii) <i>Teoría de Debye</i>	18
2.4 <i>Impurezas</i>	21
3. INSTRUMENTACION	23
3.1 <i>Espectrómetro Mössbauer</i>	23
3.2 <i>Características de las Fuentes Mössbauer</i>	27
3.3 <i>Características de los Absorbedores</i>	29
4. APLICACION DEL MODELO	33
4.1 <i>Modelo de Mannheim</i>	33
4.2 <i>Métodos Numéricos Aplicados al Modelo de Mannheim</i>	36
4.3 <i>Datos Experimentales</i>	48
4.4 <i>Cálculo Teórico de f_y y del Corrimiento Doppler</i>	53
4.5 <i>Resultados y Conclusiones</i>	60
5. BIBLIOGRAFIA	66

RESUMEN

El comportamiento dinámico de redes cristalinas con impurezas ha sido estudiado en los últimos años mediante la resonancia Mössbauer. Varios modelos teóricos son utilizados en la determinación de los cambios en las constantes de fuerza de la red impureza-matriz ($\lambda' \setminus \lambda$), siendo, en la mayoría de los casos, algún modelo modificado del modelo de Debye. Tanto éste como sus modificaciones dan buenos resultados para altas temperaturas pero tan solo buenos resultados cualitativos en el caso de bajas temperaturas. Un modelo poco usado, debido a su complejidad matemática, es el modelo de Mannheim, el cual es aplicable en cualquier intervalo de temperaturas.

En el presente trabajo datos experimentales para la fracción libre de retroceso f y el corrimiento Doppler de segundo orden son analizados para una impureza de ^{119}Sn en Pb mediante el modelo de Mannheim. La determinación de los cambios en las constantes de fuerza se realizó en el intervalo de temperaturas de 77 a 300 °K, obteniéndose un valor para el cambio en la constante de fuerza de 0.81 ± 0.05 .

ABSTRACT

The recoilless fraction f and the SOD data of Sn as impurity in Pb are analysed for any force constant change in the framework of Mannheim's model. On the basis of f -values, the force constant ratio ($\lambda' \setminus \lambda$) turns out to be 0.81 ± 0.05 . Expectedly no localized modes are found to exist in the system.

I. INTRODUCCION

La dinámica de redes cristalinas con impurezas ha sido objeto de muchos estudios, tanto teóricos como experimentales; en los últimos años se han publicado varios modelos de cristales impuros en la literatura, para obtener información sobre las constantes de fuerza con y sin impurezas.

Inicialmente se hizo un tratamiento clásico del problema, modelos semiclásicos fueron propuestos por Einstein y Debye. Posteriormente siguieron algunos modelos que hicieron simples modificaciones al modelo de Debye hasta los modelos más realistas que incorporan simetrías, polarizaciones y modificación de las constantes de fuerza impureza-matriz así como los efectos debidos al cambio de masa.

La necesidad de hacer estos últimos modelos más sencillos para el análisis numérico (y así útiles en la interpretación experimental) hizo necesario hacer las siguientes simplificaciones¹ en el análisis de las redes cristalinas:

- a) *La interacción impureza-red es armónica.*
- b) *Los cambios en las interacciones interatómicas están limitados a los átomos más cercanos a la impureza, todas las otras interacciones son consideradas sin cambios.*
- c) *Únicamente se consideran impurezas aisladas (se ignoran los átomos impuros vecinos).*

El estudio de impurezas aisladas en muy bajas concentraciones puede ser realizado mediante la dispersión inelástica de neutrones o la medición de los calores específicos. Sin embargo la baja sensibilidad de la dispersión inelástica de neutrones y la medición de los

efectos en los calores específicos en tales casos, impone un límite a las concentraciones de impurezas que pueden ser investigadas con estas técnicas. Una técnica que permite el estudio de impurezas aisladas en muy bajas concentraciones es la Resonancia Mössbauer.

A pesar de su poco realismo, el modelo de Debye es todavía uno de los más usados en la literatura para análisis de dinámica de impurezas debido, posiblemente, a su fácil aplicación. El modelo de Debye ignora todos los efectos de la estructura cristalina, así como todos los efectos relacionados con la polarización de los rayos gamma y la dirección de propagación de los fonones. El modelo de Debye es muy útil para una estimación de los valores y en una interpretación cualitativa del problema, pero inapropiado para un estudio cuantitativo de la dinámica de cristales. Se han propuesto, en el pasado^{2,3,4,5}, varios modelos más elaborados que incorporan simetrías y polarización del fonón, así como una razonable representación física de la resonancia natural de la impureza.

Una teoría que es particularmente útil para el análisis experimental, aunque frecuentemente pasada por alto, es la teoría de impurezas desarrollada por Mannheim *et al.*^{6,7,8,9}. La característica fundamental del modelo de Mannheim es la de encontrar expresiones analíticas para las cantidades dinámicas de la impureza independientemente de la estructura del cristal. Esta importante simplificación se obtuvo al precio de considerar estrictamente fuerzas centrales, en adición a las restricciones ya mencionadas. Es necesario conocer, además, la correspondiente densidad de estados del fonón $G(\omega)$ para el material puro, en combinación con la razón de las masas M'/M (impureza/matriz). En el presente trabajo se aplica la teoría de Mannheim en la determinación de la razón de las constantes de fuerza $(\lambda' \setminus \lambda)$.

2. ANTECEDENTES TEORICOS

2.1 Conceptos Básicos.

La emisión y posterior absorción (en núcleos del mismo isótopo emisor) de un rayo gamma sin pérdida de energía debida al retroceso del núcleo y sin ensanchamiento térmico es conocido como Efecto Mössbauer. Se caracteriza por la producción de radiación electromagnética con un espectro de energía muy bien definido, de tal modo que puede ser usado para resolver pequeñas diferencias de energía. Su aplicación a la Química proviene de su capacidad para detectar ligeras variaciones en la energía de interacción entre el núcleo y los electrones extra nucleares, variaciones que antes habían sido despreciadas.

El Efecto Mössbauer ha sido detectado en 88 transiciones de rayos gamma en 72 isótopos de 42 diferentes elementos¹⁰. Aunque en teoría está presente en todas las transiciones de estados excitados al estado base, su magnitud puede ser tan baja que no ha sido detectada con las técnicas actuales. Existen varios criterios que definen un isótopo Mössbauer como útil para aplicaciones, los principales son:

- 1. El intervalo de energías de los rayos gamma debe estar entre 10 y 150 KeV, ya que los sólidos tienen una alta absorción para energías menores de 10 KeV y para energías mayores de 150 KeV la energía de retroceso hace más difícil reproducir las condiciones para obtener absorción resonante.*
- 2. La vida media de los estados excitados τ debe estar entre 0.1 y 10^6 ns, ya que tiempos mayores dan líneas demasiado estrechas para detectarse y tiempos menores dan líneas muy anchas que se confunden con el fondo.*

3. El coeficiente de conversión interno α debe ser pequeño, de tal manera que la transición gamma tenga una gran probabilidad de producir un fotón y no un electrón de conversión (α debe estar entre cero y diez).
4. La sección eficaz de absorción de la radiación gamma debe ser grande ($\sim 10^6$ barns).
5. Que no haya desdoblamiento de la línea, debido a efectos hiperfinos, o sea que la línea sea única.

Existen alrededor de una docena de isótopos que cumplen con los criterios anteriores. Destacan notablemente el hierro, estaño, antimonio, telurio, yodo, xenón, europio, oro y neptunio, en menor grado níquel, rutenio, tungsteno e itrio.

Consideremos un átomo aislado en estado gaseoso y definamos su diferencia de energía entre el estado base (E_g) y su estado excitado (E_e) como

$$E = E_e - E_g \quad (2.1)$$

Si un fotón es emitido de un núcleo de masa M moviéndose con velocidad V_x , entonces su energía y momento antes y después de la emisión es

	ANTES	DESPUES	
ENERGIA	$E + \frac{1}{2} M V_x^2$	$= E_\gamma + \frac{1}{2} M (V_x + v)^2$	(2.2)
MOMENTO	$M V_x$	$= M (V_x + v) + \frac{E_\gamma}{c}$	

La diferencia entre la energía de la transición nuclear y el fotón gamma emitido es

$$\begin{aligned} \delta E &= E - E_1 = \frac{1}{2} M (V_x + v)^2 - \frac{1}{2} M V_x^2 \\ \delta E &= \frac{1}{2} M v^2 + M V_x v \\ \delta E &= E_R + E_D \end{aligned} \quad (2.3)$$

La energía de los rayos gamma es entonces diferente de la separación entre los estados por una cantidad que depende primeramente de la energía cinética de retroceso ($E_R = 1/2 Mv^2$) que es independiente de la velocidad inicial del átomo (V_x) y en segundo lugar del término ($E_D = MV_x v$) que es proporcional a la velocidad V_x y es una energía debida al efecto Doppler.

Dado que V_x y v son mucho menores que la velocidad de la luz es posible un tratamiento no relativista. La energía cinética de traslación por grado de libertad en un gas con movimiento térmico al azar está dada por

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} M \bar{V}_x^2 = \frac{1}{2} k T \quad (2.4)$$

donde \bar{V}_x^2 es la velocidad cuadrática media de los átomos, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. De (2.4)

$$(\bar{V}_x^2)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2\bar{E}_k}{M}} \quad (2.5)$$

entonces

$$\begin{aligned}
 E_D &= Mv(V_x^2)^{\frac{1}{2}} = Mv\sqrt{\frac{2E_k}{M}} \\
 &= \sqrt{2Mv^2 E_k} = \sqrt{2E_R E_k}
 \end{aligned}
 \tag{2.6}$$

$$E_D = 2\sqrt{E_R E_k}$$

Así la distribución de rayos gamma es desplazada por E_R y ocurre un ensanchamiento por el doble de la media geométrica de la energía de retroceso y la energía térmica promedio.

Ver Fig. 2.1.

Los valores de E_R y E_D pueden ser más convenientemente expresados en términos de la energía de los rayos gamma como

$$E_R = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{(Mv)^2}{2M} = \frac{P^2}{2M} \tag{2.7}$$

donde P es el momento de retroceso del átomo. Como el momento debe conservarse

$$P = -P_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} \tag{2.8}$$

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \tag{2.9}$$

$$E_D = 2\sqrt{E_k E_R} = E_\gamma \sqrt{\frac{2E_k}{Mc^2}} \tag{2.10}$$

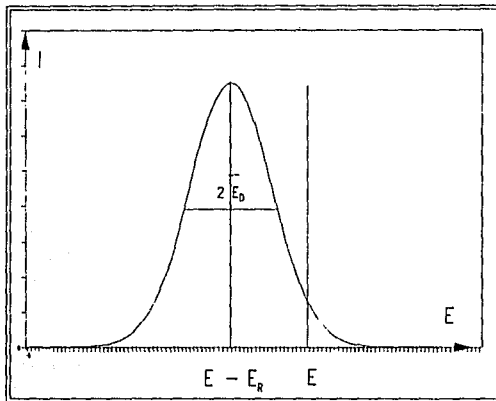


Fig.2.1. Desplazamiento y ensanchamiento del espectro de emisión.

Ahora podemos discutir la importancia de E_R y E_D en la emisión y absorción resonante.

Fundamentalmente la teoría de la radiación dice que la absorción está determinada por el traslape entre ambas distribuciones: absorción y emisión¹⁰. Ver Fig.2.2.

Se observa que el área de traslape es extremadamente pequeña, por lo tanto el problema asociado con el fenómeno de retroceso es de gran importancia.

El ancho de línea de la radiación gamma puede ser calculado del principio de incertidumbre de Heisenberg. El así llamado ancho natural, Γ_n , depende de la vida media del estado excitado

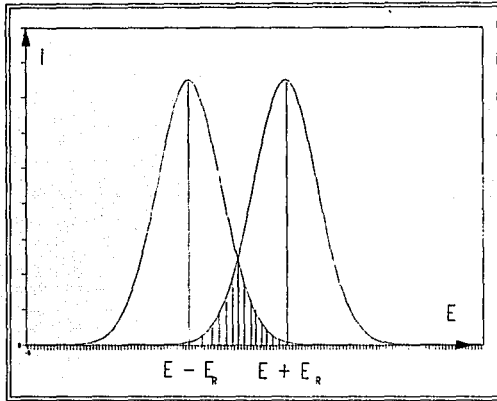


Fig.2.2. Traslapo entre los espectros de emisión y absorción.

$$\Delta E \Delta t \geq h \quad (2.11)$$

$$\Gamma_p \tau = h$$

$$\tau = \ln 2 \cdot t_{\frac{1}{2}}$$

$$(2.12)$$

$$\Gamma_p (\text{eV}) = \frac{4.652 \times 10^{-16}}{t_{\frac{1}{2}} (\text{s})}$$

Los núcleos en el estado base tienen un vida media infinita y así una energía bien definida; los estados excitados tienen una vida media, luego entonces hay un abanico de energías de

los estados excitados tienen una vida media, luego entonces hay un abanico de energías de ancho Γ . El ancho de línea es considerablemente más grande que el ancho natural como consecuencia del movimiento térmico tanto de los átomos de la fuente como del absorbedor ($\delta E = v'/c E$), donde v' es la velocidad relativa del movimiento.

Los primeros intentos en la obtención de absorción resonante intentaron compensar la energía de retroceso. El área de traslape se incrementó mediante el efecto Doppler: aumentando la temperatura, y mediante el uso de movimiento mecánico (ultracentrífugas). Varias técnicas más se intentaron para compensar la energía de retroceso, mientras que en el efecto Mössbauer la energía de retroceso no es compensada sino eliminada. Mössbauer intentó reducir la absorción resonante debida al efecto Doppler del movimiento térmico enfriando a muy bajas temperaturas tanto el absorbedor como la fuente. En lugar de la disminución esperada, se encontró un considerable aumento en la absorción.

Los átomos en un sólido se encuentran vibrando alrededor de una posición de equilibrio. En los inicios de la física cuántica Einstein y Debye obtuvieron información sobre esas vibraciones mediante la medida de los calores específicos, especialmente a bajas temperaturas. Algunos métodos más modernos utilizan la dispersión de neutrones térmicos para medir el espectro de frecuencias de las vibraciones. El Efecto Mössbauer ofrece dos caminos diferentes para estudiar el movimiento atómico en los sólidos:

1. La probabilidad de emisión (o absorción) de rayos gamma en Espectroscopía Mössbauer está dado por f (también llamada fracción libre de retroceso):

$$f = \left| \langle i | \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle \right|^2 \quad (2.13)$$

donde $|i\rangle$ representa el estado inicial y final de la red. Aquí r es la posición del núcleo emisor y κ es el vector de onda del rayo gamma. Lipkin¹¹ ha mostrado que para oscilaciones armónicas

$$f = \exp(-\kappa^2 \langle r^2 \rangle) \quad (2.14)$$

$\langle x^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio de los núcleos vibrando en la red, y así su determinación es suficiente para calcular f ; inversamente, la medida experimental de f nos da información del desplazamiento cuadrático medio de los átomos en la dirección de los rayos gamma.

2. El pico Mössbauer tiene un corrimiento debido a la disminución relativista de la masa del núcleo que emite los rayos gamma. El corrimiento Doppler de segundo orden (SOD) está dado por¹²

$$\Delta S = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c} \quad (2.15)$$

donde $\langle v^2 \rangle$ es la velocidad cuadrática media de los núcleos. La medición de (SOD) permite, entonces, conocer la velocidad cuadrática media de los átomos dentro de la red. Para estimar los valores de $\langle x^2 \rangle$ y $\langle v^2 \rangle$ necesitamos un modelo de red cristalina, se han propuesto varios modelos desde los inicios de la física cuántica; ahora, siguiendo a la referencia [3], revisaremos brevemente los que han tenido más aceptación.

2.2 Teoría Clásica.

Las primeras teorías sobre las vibraciones en sólidos consideraban a los átomos como osciladores armónicos clásicos en tres dimensiones. Consideremos primero por simplicidad un movimiento en una dimensión. El desplazamiento de los átomos de su posición de equilibrio dentro de la red puede ser escrito como

$$x = x_0 \cos \omega t \quad (2.16)$$

donde x_0 es la amplitud y ω la frecuencia de la vibración.

Entonces la velocidad y la aceleración al tiempo t están dadas por

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -x_0 \omega \sin \omega t \\ \ddot{x} &= -x_0 \omega^2 \cos \omega t \end{aligned} \quad (2.17)$$

Para un sólido monoatómico, si λ es la constante de fuerza entre los átomos de masa M , la ecuación de movimiento es

$$M\ddot{x} = -\lambda x \quad (2.18)$$

de (2.16) y (2.18)

$$\omega^2 = \frac{\lambda}{M} \quad (2.19)$$

Las energías cinética y potencial son

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{1}{2} M \dot{x}^2 = \frac{1}{2} M x_0^2 \omega^2 \sin^2 \omega t \\
 P &= \frac{1}{2} \lambda x^2 = \frac{1}{2} \lambda x_0^2 \cos^2 \omega t \\
 &= \frac{1}{2} M x_0^2 \omega^2 \cos^2 \omega t
 \end{aligned}
 \tag{2.20}$$

por (2.19), así que la energía vibracional total es

$$K + P = \frac{1}{2} M x_0^2 \omega^2
 \tag{2.21}$$

independiente del tiempo. En promedio esto debe ser igual a la energía térmica de un oscilador unidimensional, que es igual a kT por integración sobre una distribución de Boltzmann de energías (ley de la equipartición de la energía). Así que

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} M x_0^2 \omega^2 &= kT \\
 x_0 &= \sqrt{\frac{2kT}{M\omega^2}}
 \end{aligned}
 \tag{2.22}$$

El desplazamiento cuadrático medio es entonces

$$\begin{aligned}
 \langle x^2 \rangle &= \langle x_0^2 \cos^2 \omega t \rangle \\
 &= \frac{1}{2} x_0^2 \\
 &= \frac{kT}{M \omega^2}
 \end{aligned}
 \tag{2.23}$$

La velocidad cuadrática media es

$$\begin{aligned}
 \langle v^2 \rangle &= \langle v_0^2 \omega^2 \sin^2 \omega x \rangle \\
 &= \frac{1}{2} v_0^2 \omega^2 \\
 &= \frac{kT}{M}
 \end{aligned}
 \tag{2.24}$$

Para el (SOD) necesitamos el valor de la velocidad cuadrática media en tres dimensiones, que para un sólido isotrópico es justamente tres veces el valor en una dimensión

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{M}
 \tag{2.25}$$

Así que a altas temperaturas, donde la teoría clásica es válida, f y (SOD) están dados por

$$\begin{aligned}
 f &= \exp \left(-\kappa^2 \frac{kT}{M\omega^2} \right) \\
 \Delta S &= -\frac{3}{2} \frac{kT}{Mc}
 \end{aligned}
 \tag{2.26}$$

2.3 Teoría Cuántica.

i) Teoría de Einstein.

La teoría clásica falla al explicar el calor específico de los sólidos a bajas temperaturas aunque fue bastante buena para muchos sólidos a altas temperaturas. La explicación se debe a que las oscilaciones están cuantizadas, esto tiene un profundo efecto en su comportamiento. Un oscilador armónico no puede tener cualquier valor arbitrario para su

energía, únicamente puede tomar valores discretos múltiplos de $h\omega$, donde ω es la frecuencia de oscilación y h la constante de Planck. Además el estado de energía de oscilación más bajo no puede ser de cero energía, teniendo una energía de punto cero de $1/2 h\omega$. La energía de un oscilador es así $(n + 1/2)h\omega$ donde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. La energía promedio de un sistema de tales osciladores es

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) h\omega e^{-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h\omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h\omega}{kT}}} = \left(\bar{n} + \frac{1}{2}\right) h\omega \quad (2.27)$$

donde

$$\bar{n} = \left(e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1 \right)^{-1} \quad (2.28)$$

es la función de distribución Bose-Einstein.

La aproximación de Einstein consiste en considerar a el sólido como descrito por $3N$ osciladores cuantizados independientes de una frecuencia ω únicamente. Luego entonces la energía total de una mol de un sólido es

$$U = 3N \left(\bar{n}_{\omega} + \frac{1}{2}\right) h\omega \quad (2.29)$$

La amplitud del desplazamiento atómico en teoría cuántica está dada por la ecuación de la energía de un oscilador $1/2 M \omega^2 x^2$ (o $M \omega^2 \langle x^2 \rangle$) a $(n_\omega + 1/2)h\omega$. Entonces

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \left(\bar{n}_\omega + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{M\omega} \\ \langle v^2 \rangle &= 3 \left(\bar{n}_\omega + \frac{1}{2} \right) \frac{h\omega}{M} \end{aligned} \quad (2.30)$$

dado que

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle \omega^2 \quad (2.31)$$

Note que en el límite de altas temperaturas

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \bar{n}_\omega \rightarrow \frac{kT}{h\omega} \quad (2.32)$$

y podemos ignorar el término 1/2, obteniendo los resultados del modelo clásico.

ii) Teoría de Debye.

La teoría de Einstein da una explicación cualitativa aceptable de los calores específicos, pero los resultados cuantitativos no tienen una buena concordancia con los datos experimentales. Para lograr mejores resultados es necesario tomar en cuenta la influencia entre átomos vecinos. Se puede mostrar que las vibraciones son ondas (fonones) con un espectro de frecuencias $G(\omega)$, donde $G(\omega)$ es el número de modos con frecuencia entre ω y $\omega + d\omega$.

El modelo de Debye supone que hay una frecuencia de corte $\omega = \omega_D$ y que para $\omega < \omega_D$ la distribución de frecuencias obedece la relación $G(\omega) = A\omega^2$, donde A es una constante.

A se encuentra de la condición de normalización

$$\int_0^{\infty} G(\omega) d\omega = 1 \quad (2.33)$$

con

$$G(\omega) = A\omega^2 \quad \text{para } \omega < \omega_D \\ = 0 \quad \text{para } \omega > \omega_D \quad (2.34)$$

Esto da

$$A = \frac{3}{\omega_D^3} \quad (2.35)$$

El desplazamiento cuadrático medio es el valor medio sobre todas las frecuencias de vibración de

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^{\infty} \left(\bar{n}_x + \frac{1}{2} \right) G(\omega) \frac{h}{M\omega} d\omega \quad (2.36)$$

Entonces, substituyendo (2.28), (2.34), (2.35) y (2.36) en (2.14) obtenemos

$$f = \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{E_R}{k\theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{xdx}{e^x - 1} \right] \right) \quad (2.37)$$

Donde hemos utilizado las relaciones siguientes:

$$\begin{aligned}
 k\theta_D &= h\omega_D \\
 \kappa &= \frac{E_r}{hc} \\
 E_K &= \frac{E_r^2}{2Mc^2}
 \end{aligned}
 \tag{2.38}$$

Para obtener el (SOD) se debe promediar la velocidad cuadrática media sobre todas las frecuencias

$$\begin{aligned}
 \langle v^2 \rangle &= \int_0^{\omega_D} \left(\bar{n}_\kappa + \frac{1}{2} \right) G(\omega) \frac{h\omega}{M} d\omega \\
 \Delta S &= \frac{9k\theta_D}{Mc} \left[\frac{1}{4} + 2 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]
 \end{aligned}
 \tag{2.39}$$

Para $T \ll \theta_D$, la integral en (2.37) puede extenderse a $+\infty$, encontrándose la expresión para f

$$f = \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{E_r}{k\theta_D} \left[1 + \frac{2\pi^2 T^2}{3\theta_D^2} \right] \right)
 \tag{2.40}$$

de la que se derivan las siguientes conclusiones:

- (a) El valor de f se incrementa si la temperatura decrece.
- (b) A mayor temperatura de Debye para un cristal, mayor probabilidad del efecto Mössbauer.
- (c) El método puede ser usado únicamente para rayos gamma de energías relativamente bajas porque f decrece rápidamente con su energía.

2.4 Impurezas.

Todas las relaciones anteriores han sido calculadas para sólidos puros, nuestro interés, sin embargo, se enfoca a la dinámica de sólidos con impurezas.

En los primeros tratamientos teóricos de los problemas con impurezas, Dewber y Elliot¹³ (DE), usando técnicas de funciones de Green calcularon el desplazamiento cuadrático medio en la suposición de que el átomo impuro es colocado en un receptor de extensión infinita. El modelo toma en cuenta el cambio de masa en el sitio de la impureza, pero supone que todas las constantes de fuerza se mantienen idénticas a las del cristal puro. En este modelo no hay parámetros ajustables, con tal que la densidad de estados del fonón sea conocida. El modelo muestra que f tiene una fuerte dependencia de la masa de la impureza y da una dependencia de la temperatura cualitativamente correcta. Los valores de f , sin embargo, no son aceptables, pues difieren notablemente de los valores experimentales. El modelo hace evidente la necesidad de tomar en cuenta la modificación de las constantes de fuerza en la vecindad de la impureza.

Se sabe que el espectro vibracional de una red cristalina con impurezas, aún en concentraciones extremadamente bajas consiste, en el caso general, de bandas de energía y pocos niveles discretos.

Los niveles discretos corresponden a vibraciones localizadas en el espacio. Además una gran parte de la energía de estas vibraciones localizadas está concentrada sobre la impureza. Este problema ha sido examinado por Kagand e Iosilevskii¹⁴ en el caso general, así como en el caso particular en el que se supone que las constantes de fuerza de ligadura de los átomos de la matriz y los de la impureza son iguales¹⁵.

La probabilidad de que ocurra el efecto Mössbauer en una impureza, en una red cúbica monoatómica esta dada por la función

$$f = f \left(G(\omega), \frac{M}{M'}, T \right) \quad (2.41)$$

donde $G(\omega)$ es la función de distribución de frecuencias del espectro del fonón, M y M' son las masas de los átomos de la matriz y de la impureza, respectivamente. Las vibraciones localizadas aparecen únicamente en el caso $M' < M$.

Bryukhanov *et al.*¹⁶⁻¹⁸ han estudiado la magnitud de f y su dependencia con la temperatura para los átomos de estaño (^{119}Sn) en una matriz de vanadio ($M' > M$), talio, oro, y platino ($M' < M$).

El resultado general para las cuatro matrices concuerda para los datos experimentales y los estimados dentro de la aproximación de Debye, usando una temperatura efectiva de Debye

$$\theta_{eff} = \Theta \left(\frac{M}{M'} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.42)$$

donde Θ es la temperatura de Debye para la matriz. similares resultados fueron obtenidos para ^{57}Fe y ^{197}Au en varias matrices metálicas por Nikolaev y Yakimov¹⁹.

Más recientemente Mannheim y colaboradores⁶⁻⁹ han extendido el modelo (DE) para tomar en cuenta el defecto de masa en el sitio de la impureza así como una modificación de la constante de fuerza local. Usando técnicas de teoría de grupos, que explotan la alta simetría (O_h) en el sitio de la impureza, se han obtenido expresiones para $\langle x^2 \rangle$ y $\langle v^2 \rangle$ para fuerza central. Las expresiones fueron derivadas para una impureza en una red de vanadio bcc pero también son aplicables a una red fcc.

3. INSTRUMENTACION

3.1 Espectrómetro Mössbauer.

Para observar el efecto Mössbauer es necesario tener una fuente radiactiva, un absorbedor que contenga el mismo isótopo de la fuente (que generalmente será el isótopo de estudio), equipo para modular la velocidad con que debe moverse la fuente y un equipo de detección y procesamiento de datos, tal arreglo constituye un espectrómetro Mössbauer, (ver Fig. 3.1).

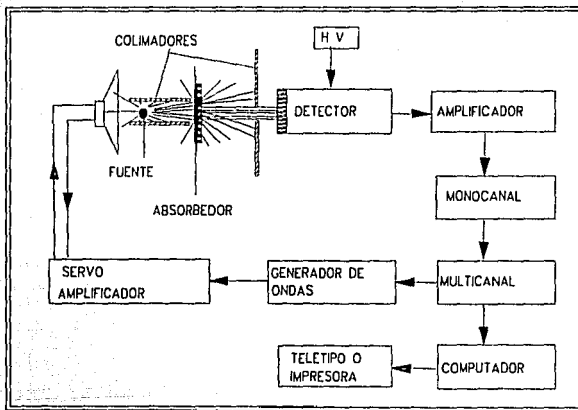
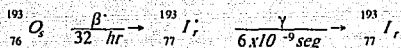


Fig. 3.1 Equipo para espectroscopia Mossbauer.

Una "fuente Mössbauer" es un sistema que emite radiación gamma (mediante decaimiento radiactivo), donde parte de la radiación es emitida sin retroceso del emisor, o sea, con una fracción Mössbauer f considerable. Como las vidas medias de los estados excitados de interés son muy cortas (10^{-5} a 10^{-10} seg), el poblar constantemente los niveles excitados del isótopo emisor se logra por medio de isótopos radiactivos "padres", que al decaer den los estados excitados requeridos y que tengan una vida media "larga": los decaimientos más comunes son:

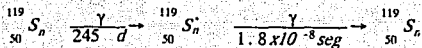
1. Emisión de partículas β^- como en :



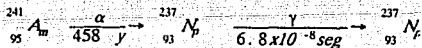
2. Captura electrónica como en:



3. Transición isomérica como en:



4. Emisión de partículas α como en:



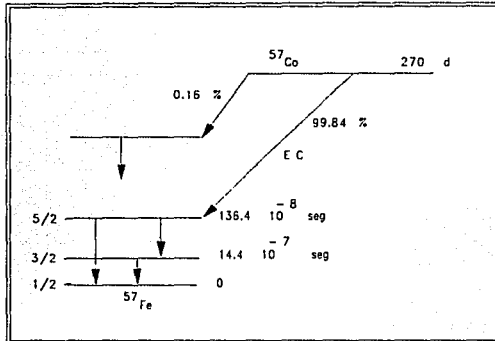


Fig.3.2 Esquema de decaimiento del ^{57}Co .

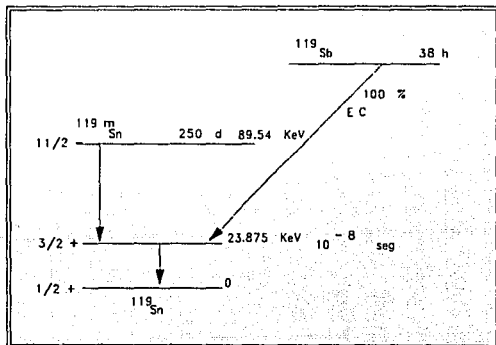


Fig.3.3 Esquema de decaimiento del $^{119\text{m}}\text{Sb}$.

Suponiendo que el emisor y el absorbedor están en las mismas condiciones y que una parte de la radiación es emitida sin que el átomo retroceda, entonces se tendrá una gran absorción y una razón de conteo baja. Si se quiere que los fotones emitidos con energías "modificadas" puedan ser absorbidos (o sea que puedan excitar los niveles nucleares del absorbedor), es necesario cambiar sus frecuencias, lo que se logra impartiendo un movimiento relativo entre la fuente y el absorbedor, de manera que cuando se acercan la frecuencia aumenta y cuando se alejan la frecuencia disminuye (por efecto Doppler).

El movimiento impartido a la fuente hace que la energía del rayo gamma emitido varíe, de tal manera que cuando ésta sea igual a la de excitación del absorbedor éste sea absorbido para después ser reemitido en todas direcciones. A partir de cierta velocidad no habrá absorción y la razón de conteo tendrá un valor máximo, pero a velocidad cero entre sí, habrá mayor absorción y por lo tanto se tendrá un mínimo en la razón de conteo (dispersion mínima).

Las velocidades usadas para modificar la energía de las gammas está dada por $v = \Gamma/E_0 \cdot c$ y es del orden de mm/s, las cuales pueden producirse mecánicamente en tornos, discos giratorios o sistemas hidráulicos, actualmente se usan transductores electromagnéticos o bocinas de alta fidelidad que se operan electrónicamente. En el caso en que la fuente y el absorbedor no están en las mismas condiciones, el mínimo de la transmisión no corresponde al cero de velocidad y este corrimiento del cero de velocidad corresponde a la diferencia de energía entre la de la fuente y la del absorbedor (corrimiento isomérico).

Los rayos gamma emitidos por la fuente penetran el absorbedor y pueden ser absorbidos resonantemente por núcleos Mössbauer de la misma clase que los de la fuente. Después de un tiempo τ la desexcitación en el absorbedor ocurre mediante la emisión de rayos gamma, rayos X, electrones, etc. La detección de estas emisiones se efectúa por medio de un detector. Hay diferentes tipos de detectores, siendo los más comunes para la detección de radiación electromagnética los siguientes: de centelleo, contadores proporcionales y los de estado sólido. Los pulsos recibidos en el detector son seleccionados en un monocanal. El monocanal es un dispositivo electrónico con dos discriminadores, uno para la línea base y otro para el ancho de la ventana, permitiendo así analizar únicamente el pulso de interés (23.875 KeV del ^{110}Sn). Los pulsos que salen del monocanal son procesados en un multicanal, que puede operar de dos maneras: como analizador de altura de pulsos o como multiescalador. Como multiescalador cada canal está abierto un cierto tiempo hasta que se abre el canal siguiente; mientras el n -ésimo canal está abierto admite todos los pulsos del detector que correspondan a una velocidad entre V_n y $V_n + \Delta V$.

Graficando esta razón de conteo como función de la velocidad se obtiene el espectro Mössbauer, una Lorentziana invertida caracterizando su posición, su ancho natural de línea y su amplitud. Ver Fig. 4.1 y 4.2.

3.2 Características de las Fuentes Mössbauer.

Existen varios criterios que deben tomarse en cuenta en la preparación de la fuente de un isótopo Mössbauer¹⁰. (1) Primero que todo, si hay diferentes transformaciones

nucleares que producen el nivel nuclear de interés, se debe elegir preferentemente aquel que da la más alta intensidad y que tiene la vida media más grande del núcleo precursor.

(2) El espectro de energía de la fuente, que podría depender del material de la matriz (fondo Compton o rayos X), debería ser tan simple como sea posible, especialmente si uno planea usar técnicas de integración de corriente. (3) La composición química del material de la fuente debe ser tal que produzca una línea de emisión tan intensa y bien definida como sea posible. (4) El factor Debye-Waller, $W (f_{fuente} = \exp(-W))$, debe ser grande para disminuir la autoabsorción en los núcleos de la fuente. (5) El material de la fuente debe ser químicamente inerte durante la vida media de la fuente. (6) Los átomos emisores deben estar en un medio cristalino para disminuir el retroceso y el ensanchamiento térmico. (7) La energía de los rayos gamma emitidos deben estar entre 10 y 150 KeV, ya que para energías menores de 10 KeV se produce una gran absorción en los sólidos, y para energías por arriba de los 150 KeV, la fracción libre de retroceso f , que es proporcional a $\exp(-E_r^2)$, disminuye rápidamente (ecs. 2.9 y 2.37). Además la sección eficaz de absorción de los rayos gamma σ_a es proporcional a E_r^{-2} y también decrece cuando E_r aumenta. (8) La vida media de los estados excitados debe estar entre 0.1 y 10^4 ns; para tiempos mayores ΔE es menor y los anchos de línea son muy pequeños y difíciles de detectar, en el caso contrario las líneas son demasiado anchas y no se obtiene información pues el espectro se confunde con el fondo. (9) La interacción entre los fotones emitidos por el núcleo y los electrones debe ser pequeña, lo que es dado por el coeficiente de conversión interna α .

3.3 Características de los Absorbedores.

La preparación del absorbedor Mössbauer está determinada esencialmente por tres factores a saber: la fracción de absorción, el ensanchamiento del ancho de línea debido al incremento del grosor del absorbedor y la disminución de la transmisión de la radiación resonante por incremento del grosor del absorbedor. La fracción de absorción está dada por

$$\epsilon = 1 - e^{-\frac{1}{2} J_0(i \frac{t}{2})} \quad (3.1)$$

si t está dada en centímetros; donde $J_0(i t/2)$ es la función Bessel de orden cero y t es el grosor del absorbedor, y debe ser tan grande como sea posible, que de acuerdo a la Fig.3.1 implica un grosor lo más gran posible. Esto, sin embargo, está en contradicción con la razón de conteo en el detector, I/I_0 , ya que ésta decrece exponencialmente con el grosor del absorbedor; definimos Δ_{rel} , una función que aumenta con el grosor, como:

$$\Delta_{rel} = \sqrt{\frac{1}{I/I_0}} \quad (3.2)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\rho x \bar{\mu}} = e^{-\frac{t}{N_A \sigma_B} \bar{\mu} M} \quad (3.3)$$

$$\bar{\mu} = \frac{1}{M} \sum_i M_i \mu_i \quad (3.4)$$

donde M_i es el peso atómico del i -ésimo átomo en la molécula de masa M .

μ_i : el coeficiente de absorción del átomo i para rayos gamma de energía E .

N_A : número de Avogadro.

B : abundancia relativa del isótopo Mössbauer.

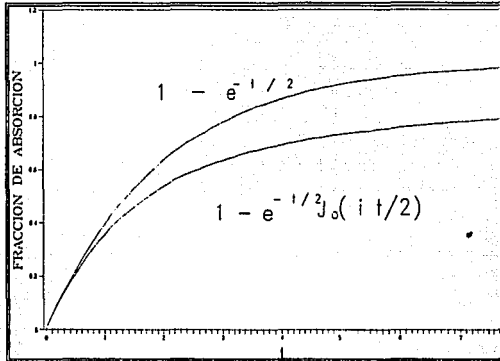


Fig.3.4 Fracción de absorción en función del grosor del absorbedor t (cm).

σ_0 : sección eficaz resonante máxima ($E = E_0$).

f_a : fracción libre de retroceso del absorbedor.

Adicionalmente el ancho de línea se incrementa con el grosor¹²

$$\Gamma = 2\Gamma_{nat}(1+0.135t) \quad (3.5)$$

donde t debe de estar en centímetros, en consecuencia la resolución decrece con el grosor del absorbedor. Es necesario, entonces, optimizar la función $g(t)$, que pondera los tres

efectos mencionados

$$g(t) = \frac{\epsilon}{\Delta_{rel} \Gamma} = \frac{\left(1 - e^{-\frac{t}{2}} J_0\left(i \frac{t}{2}\right)\right) \sqrt{\frac{T}{T_0}}}{2\Gamma_{nat}(1 + 0.135t)} \quad (3.6)$$

$$g(t) = \frac{\left(1 - e^{-\frac{t}{2}} J_0\left(i \frac{t}{2}\right)\right) e^{-\frac{t_{fij}}{2\epsilon N_A \sigma_0 \beta}}}{2\Gamma_{nat}(1 + 0.135t)} \quad (3.7)$$

para obtener el grosor óptimo.

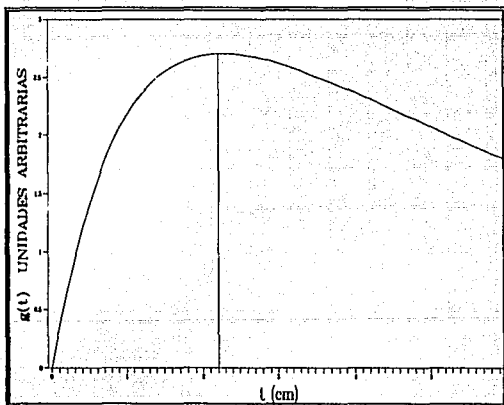


Fig.3.5 Gráfica de $g(t)$ como función del grosor del absorbedor. $g(t)$ es máximo a $t=2.2$ cm a una temperatura de $T=298^\circ\text{K}$.

Como una aplicación de las ecuaciones anteriores, en la Fig.3.5 se ha determinado el grosor óptimo para el ^{57}Fe en una matriz de acero inoxidable. Donde $\mu = 58.8 \text{ cm}^2/\text{g}$ y $f_s(298\text{K}) = 0.70$. El grosor óptimo se obtiene a $t = 2.2 \text{ cm}$ a una temperatura de $T = 298^\circ\text{K}$, que corresponde a $6.23 \text{ mg}/\text{cm}^2$ para una lámina de acero inoxidable.

4. APLICACION DEL MODELO

4.1 Modelo de Mannheim.

En la aproximación armónica, el Hamiltoniano de un cristal en 3N-dimensiones está dado por

$$H = \sum_{\alpha, q} \frac{P_{\alpha}^2(q)}{2M(q)} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, q, q'} A_{\alpha, \beta}(q, q') u_{\alpha}(q) u_{\beta}(q') \quad (4.1)$$

donde $P_{\alpha, \beta}(q, q')$ y $u_{\alpha}(q)$ representan el momento y el desplazamiento del átomo en la q -ésima celda; $A_{\alpha, \beta}$ es la constante de fuerza de segundo orden. De la ecuación del Hamiltoniano se obtienen 3N ecuaciones de la forma

$$M(q) u_{\alpha}(q) + \sum_{\beta, q'} A_{\alpha, \beta}(q, q') u_{\beta}(q') = 0 \quad (4.2)$$

Tomando la dependencia temporal de las vibraciones como

$$u_{\alpha}(q, t) = u_{\alpha}(q, 0) e^{i\omega t} \quad (4.3)$$

obtenemos

$$\sum_{\beta, q'} [A_{\alpha, \beta}(q, q') - \omega^2 M(q') \delta_{\alpha\beta} \delta(q, q')] u_{\beta}(q') = 0 \quad (4.4)$$

Ahora nos restringimos al caso de una impureza, un defecto de punto, y suponemos que no hay cambio en la estructura de la red. Los cambios son introducidos como una perturbación donde se ha expresado por separado los cambios en masa y fuerza.

$$V_{\alpha\beta}(q, q') = -(M - M') \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta(q, 0) \delta(q', 0) + A_{\beta\alpha}(q, q') - A_{\alpha\beta}(q, q') \quad (4.5)$$

donde las primas denotan el cambio de parámetros; entonces podemos reescribir la ecuación (4.4) como

$$\sum_{\beta, q'} [A_{\beta\alpha}(q, q') - M \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta(q, q')] u_{\beta}(q') = \sum_{\beta, q'} V_{\alpha, \beta}(q, q') u_{\beta}(q') \quad (4.6)$$

Definamos las funciones de Green

$$E_{\alpha\beta}(\omega; q, q') = \frac{1}{NM} \sum_{k, j} \frac{\sigma_{\alpha}^j(k) \sigma_{\beta}^j(k)}{\omega_j^2(k) - \omega^2} e^{ik \cdot R(q') - R(q)} \quad (4.7)$$

Para un cristal puro definimos la matriz dinámica

$$D_{\alpha\beta}(K) = \frac{1}{M} \sum_j A_{\alpha\beta}(0, q) e^{-iK \cdot R(q)} \quad (4.8)$$

K es el número de onda y sus eigenvalores son las frecuencias características $\omega_j^2(K)$; sus eigenvectores son $\sigma_{\alpha}^j(K)$.

Los eigenvectores son ortogonales y normalizados

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^{j'}(K) \sigma_{\alpha}^j(K) &= \delta_{j'j}, \\ \sum_j \sigma_{\alpha}^{j'}(K) \sigma_{\beta}^j(K) &= \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (4.9)$$

así que la solución de (4.5) es

$$u_{\alpha} = \sum_{\beta, \gamma, q, q'} S_{\alpha\beta}(\omega; q, q') V_{\beta, \gamma}(q, q') u_{\gamma}(q, q') \quad (4.10)$$

El desplazamiento cuadrático medio y la velocidad cuadrática media quedan expresados por

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M'} \int_0^{\infty} G'(\omega) \coth\left(\frac{\omega}{2T}\right) \omega^{-1} d\omega \quad (4.11)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M'} \int_0^{\infty} G'(\omega) \coth\left(\frac{\omega}{2T}\right) \omega d\omega \quad (4.12)$$

donde $G'(\omega)$ es la función de distribución de frecuencias de la impureza:

$$G'(\omega) = \left(\frac{M}{M'} \right) G(\omega) \left([1 + \rho(\omega) S(\omega)]^2 + \left[\frac{1}{2} \pi \omega G(\omega) \rho(\omega) \right]^2 \right)^{-1} \\ + \delta(\omega - \omega_L) \left(\frac{M}{M'} \right) \left(\rho^2(\omega) T(\omega) + \left(\frac{M}{M'} \right) - [1 + \rho(\omega)]^2 \right)^{-1} \quad (4.13)$$

$G(\omega)$ es la función de distribución de frecuencias de la matriz y

$$\rho(\omega) = \frac{M}{M'} - 1 + \frac{2\omega^2}{\omega_{\max}^2} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda'} \right) \\ S(\omega) = \int \omega'^2 (\omega'^2 - \omega^2)^{-1} G(\omega') d\omega' \\ T(\omega) = \omega^4 \int (\omega'^2 - \omega^2)^{-2} G(\omega') d\omega' \\ \frac{\lambda}{\lambda'} \text{ es la razón de las constantes de fuerza} \quad (4.14)$$

La condición necesaria para un modo localizado de vibración de frecuencia ω_L está dada por

$$1 + \rho(\omega) S(\omega) = 0 \quad (4.15)$$

Maradudin³⁰ muestra que el corrimiento Doppler de segundo orden para altas temperaturas está dado por:

$$\Delta S = \frac{3kT}{2M'c} \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{h}{kT} \right)^2 \frac{M}{M'} \frac{1}{2} \alpha_{\max}^2 \frac{\lambda'}{\lambda} \right] \quad (4.16)$$

donde el primer término es el límite clásico.

4.2 Métodos Numéricos Aplicados al Modelo de Mannheim.

La solución numérica consiste fundamentalmente de cuatro pasos:

- 1) Representación de la función de interés mediante un polinomio, necesario para un tratamiento numérico.
- 2) Cálculo de las integrales por alguno de los métodos numéricos conocidos. Obtención de una familia de curvas que satisfacen las condiciones del problema en términos de los parámetros establecidos.
- 3) Determinación de la mejor curva mediante la técnica de mínimos cuadrados. El valor de los parámetros queda entonces determinado.
- 4) Elaboración de los programas requeridos en cada uno de los puntos anteriores.

Una breve discusión de los puntos anteriores se presenta a continuación. La teoría básica se puede encontrar en cualquier libro de texto de análisis numérico, como por ejemplo en "Análisis Numérico", de Richard L. Burden y J. Douglas Raires, Ed. Iberoamérica, 1985.

Polinomio interpolante. Sea $P_n(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n$ un polinomio de grado n , dada una función continua f en un intervalo cerrado, existe un polinomio $P_n(x)$ tan "cerca" de la función f como se desee. Este resultado se expresa más precisamente mediante el teorema siguiente.

Teorema de Aproximación de Weierstrass. Si f está definida y es continua en $[a,b]$, dada $\epsilon > 0$, existe un polinomio P , definido en $[a,b]$ con la propiedad de que

$$|f(x) - P(x)| < \epsilon \quad \text{para toda } x \text{ en } [a,b].$$

La representación de una función continua mediante un polinomio de aproximación $P_n(x)$ permite la obtención de la derivada y la integral indefinida de una manera muy sencilla, ya que en ambos casos es otra vez un polinomio. El teorema de Weierstrass es muy importante desde el punto de vista teórico, pero no puede usarse efectivamente para propósitos computacionales. En la práctica nosotros encontramos un polinomio de grado n que esté "cerca" de una función dada, alrededor de "un punto".

Un polinomio P coincidirá con una función f en un punto x_0 precisamente cuando $P(x_0) = f(x_0)$. El polinomio tendrá también la misma dirección que la función f en $(x_0, f(x_0))$ si $P'(x_0) = f'(x_0)$. De manera similar, el polinomio de enésimo grado que mejor aproxima a la función f cerca de x_0 tendrá tantas derivadas en x_0 como sea posible que coincidan con las de f . Esta es precisamente la condición que satisface el polinomio de Taylor de enésimo grado para la función f en x_0 :

$$P_n(x) = f(x) + f'(x)(x-x_0) + f''(x_0) \frac{(x-x_0)^2}{2!} + \dots + \frac{f^{(n)}(x-x_0)^n}{n!}$$

el cual tiene un residuo o término de error

$$R_n(x) = P_n(x) - f(x) = \frac{f^{(n+1)}(\xi(x))}{(n+1)!} (x-x_0)^{n+1} \quad (4.18)$$

Como los polinomios de Taylor tienen la propiedad de que toda la información usada en la aproximación está concentrada en un punto, o sea en x_0 , la aplicación de los polinomios de Taylor se limita a situaciones donde las aproximaciones están muy cerca de x_0 . Para propósitos de cómputo es más eficiente usar métodos que incluyan información de varios puntos.

Polinomio Interpolante de Lagrange. Para generalizar el concepto de interpolación lineal, consideramos la construcción de un polinomio de grado a lo más n que pase por los $n+1$ puntos $(x_0, f(x_0)), (x_1, f(x_1)), \dots, (x_n, f(x_n))$. El polinomio lineal que pasa por $(x_0, f(x_0))$ y $(x_1, f(x_1))$ se construye usando los cocientes

$$\begin{aligned} L_0(x) &= \frac{(x-x_1)}{(x_0-x_1)} \\ L_1(x) &= \frac{(x-x_0)}{(x_1-x_0)} \end{aligned} \quad (4.19)$$

Cuando $x = x_0$, $L_0(x) = 1$ mientras que $L_1(x_0) = 0$; cuando $x = x_1$, $L_0(x_1) = 0$ mientras que $L_1(x_1) = 1$.

Para el caso general necesitamos construir, para cada $k = 0, 1, \dots, n$, un cociente $L_{n,k}$ con la propiedad de que $L_{n,k}(x_i) = 0$ cuando $i \neq k$ y $L_{n,k}(x_k) = 1$. Para satisfacer que $L_{n,k}(x_i) = 0$ para cada $i \neq k$ se requiere que el numerador de $L_{n,k}$ contenga el término

$$(x-x_0)(x-x_1)(x-x_2)\cdots(x-x_{k-1})(x-x_{k+1})\cdots(x-x_n) \quad (4.20)$$

Para satisfacer $L_{n,k}(x_k) = 1$, el denominador de L_k debe ser igual a (4.20) cuando $x = x_k$. Por lo tanto

$$L_{n,k}(x) = \frac{(x-x_0) \cdots (x-x_{k-1})(x-x_{k+1}) \cdots (x-x_n)}{(x_k-x_0) \cdots (x_k-x_{k-1})(x_k-x_{k+1}) \cdots (x_k-x_n)} \quad (4.21)$$

$$L_{n,k}(x) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq k}}^n \frac{(x-x_j)}{(x_k-x_j)}$$

Resumiendo. Si x_0, x_1, \dots, x_n son $(n+1)$ números diferentes y f es una función cuyos valores están dados en estos puntos, entonces existe un único polinomio $P(x)$ de grado a lo más n con la propiedad de que

$$f(x_k) = P(x_k) \quad (4.22)$$

para cada $k = 0, 1, \dots, n$. Este polinomio, conocido como polinomio de Lagrange, está dado por

$$P(x) = f(x_0)L_{n,0}(x) + \cdots + f(x_n)L_{n,n}(x)$$

$$P(x) = \sum_{k=0}^n f(x_k)L_{n,k}(x) \quad (4.23)$$

donde

$$L_{n,k}(x) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq k}}^n \frac{(x-x_j)}{(x_k-x_j)} \quad (4.24)$$

para cada $k = 0, 1, \dots, n$. Finalmente podemos expresar nuestra función f en términos del polinomio de Lagrange,

$$f(x) = P(x) + \prod_{i=0}^n (x-x_i) \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!} \quad (4.25)$$

donde el segundo término del lado derecho de la ecuación es el residuo o término de error.

Integración. El método básico involucrado para aproximar

$$\int_a^b f(x) dx \quad (4.26)$$

se conoce como cuadratura numérica y usa una suma del tipo

$$\sum_{i=0}^n a_i f(x_i) \quad (4.27)$$

Los métodos de cuadratura se basan en los polinomios interpolantes; sea $\{x_0, \dots, x_n\}$ un conjunto de nodos en un intervalo $[a, b]$, si P_n es el polinomio interpolante de Lagrange

$$P_n(x) = \sum_{i=0}^n f(x_i) L_i(x) \quad (4.28)$$

integraremos P_n y su término de error de truncamiento sobre $[a, b]$ para obtener la fórmula de cuadratura

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) dx &= \int_a^b \sum_{i=0}^n f(x_i) L_i(x) dx + \int_a^b \prod_{i=0}^n \frac{(x-x_i) f^{(n+1)}(\xi(x))}{(n+1)!} dx \\ &= \sum_{i=0}^n a_i f(x_i) + \frac{1}{(n+1)!} \int_a^b \prod_{i=0}^n (x-x_i) f^{(n+1)}(\xi(x)) dx \end{aligned} \quad (4.29)$$

donde $\xi(x)$ está en $[a, b]$ para cada x y

$$a_i = \int_a^b L_i(x) dx, \text{ para cada } i=0, 1, \dots, n. \quad (4.30)$$

Las fórmulas de Newton-Cotes (Trapezio, Simpson, Simpson tres-octavos, etc.) son generalmente apropiadas para usarse sobre intervalos de integración cortos; en intervalos grandes se necesita utilizar fórmulas de muy alto grado cuyos valores para los coeficientes son difíciles de obtener. Por otro lado, las fórmulas de Newton-Cotes están basadas en polinomios interpolantes que usan nodos igualmente espaciados, éste es un procedimiento inexacto sobre intervalos grandes debido a la naturaleza oscilatoria de los polinomios de alto grado.

Para algunos problemas, ésta no es una restricción importante, pero es inapropiada cuando se integra una función en un intervalo que contiene regiones con variaciones grandes y regiones con variaciones pequeñas. En esta situación, se necesita un tamaño de paso menor en las regiones de variación grande que el que se usa en las de menor variación, si se desea que el error de aproximación esté distribuido uniformemente.

Todas las fórmulas de Newton-Cotes requieren que se conozcan los valores de la función cuya integral se va a aproximar en puntos uniformemente espaciados, que puede ser la situación esperada si se usan datos tabulados de la función. Sin embargo, si la función está dada explícitamente, los puntos para evaluar la función pueden escogerse de otra manera que nos lleve a una mayor precisión de la aproximación.

La cuadratura Gaussiana permite escoger los puntos de evaluación de una manera óptima. Esta presenta un procedimiento para escoger los valores x_1, x_2, \dots, x_n en el intervalo

$[a, b]$ y las constantes c_1, c_2, \dots, c_n , que se espera minimicen el error obtenido al realizar la aproximación

$$\int_a^b f(x) dx = \sum_{i=1}^n c_i f(x_i) \quad (4.31)$$

para una función arbitraria f . Para medir esta precisión, se supone generalmente que la mejor elección de estos valores será la que maximice el grado de precisión de la fórmula. Como los valores c_1, c_2, \dots, c_n son arbitrarios y los de x_1, x_2, \dots, x_n están restringidos sólo en el sentido de que la función, cuya integral se está aproximando, debe estar definida en estos puntos, hay $2n$ parámetros involucrados.

Si los coeficientes de un polinomio se consideran también como parámetros, la clase de polinomios de grado a lo más $(2n-1)$ contiene $2n$ parámetros y es la clase más grande de polinomios para la cual es razonable esperar que la ec. (4.31) sea exacta.

Se dice que el conjunto de funciones $\{\Phi_0, \Phi_1, \dots, \Phi_n\}$ es ortogonal en $[a, b]$ con respecto a la función de peso $w(x) > 0$, siempre y cuando

$$\int_a^b \Phi_k(x) \Phi_j(x) w(x) dx \quad (4.32)$$

sea cero cuando $j \neq k$ y positiva cuando $j = k$.

Teorema. Si $\{\Phi_0, \Phi_1, \dots, \Phi_n\}$ es un conjunto ortogonal de polinomios definido en $[a, b]$ y Φ_i es de grado i para $i = 0, 1, \dots, n$, entonces para cualquier polinomio Q de grado a lo más n , existen constantes únicas $\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_n$ tales que

$$Q(x) = \sum_{i=0}^n \alpha_i \Phi_i(x) \quad (4.33)$$

Teorema. Si $\{\Phi_0, \Phi_1, \dots, \Phi_n\}$ es un conjunto de polinomios ortogonales definidos en $[a, b]$ con respecto a una función de peso continua $w(x)$ y Φ_k es un polinomio de grado k para cada $k=0, 1, \dots, n$, entonces Φ_k tiene raíces distintas y estas raíces se encuentran en el intervalo (a, b) .

Los polinomios de Legendre son ortogonales en $[-1, 1]$ con respecto a la función de peso $w(x)=1$. Estos polinomios se definen recursivamente por

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \\ P_1(x) &= x \\ P_k(x) &= (x - B_k) P_{k-1}(x) - C_k P_{k-2}(x) \end{aligned} \quad (4.34)$$

para $k = 2, 3, \dots$, donde

$$B_k = \frac{\int_{-1}^1 x [P_{k-1}(x)]^2 dx}{\int_{-1}^1 [P_{k-1}(x)]^2 dx} \quad (4.35)$$

$$C_k = \frac{\int_{-1}^1 x P_{k-1}(x) P_{k-2}(x) dx}{\int_{-1}^1 [P_{k-2}(x)]^2 dx} \quad (4.36)$$

y P_n tiene n raíces distintas x_1, x_2, \dots, x_n , todas ellas en el intervalo $(-1, 1)$.

Consideremos ahora la aproximación de una función f en $[-1, 1]$ por el polinomio interpolante de Lagrange en x_1, x_2, \dots, x_n :

$$f(x) = \sum_{i=0}^n \prod_{j=1}^n \frac{(x-x_j)}{(x_i-x_j)} f(x_i) + \frac{f^{(n)}(\xi(x))}{n!} \prod_{i=1}^n (x-x_i) \quad (4.37)$$

entonces

$$\int_{-1}^1 f(x) dx = \sum_{j=1}^n c_j f(x_j) \quad (4.38)$$

donde

$$c_j = \int_{-1}^1 \prod_{i=1, i \neq j}^n \frac{(x-x_i)}{(x_i-x_j)} dx \quad (4.39)$$

Finalmente, con la simple transformación lineal

$$t = \frac{2x-(a+b)}{(b-a)} \quad (4.40)$$

se traslada cualquier intervalo $[a,b]$ a $[-1,1]$ si $b > a$. Los polinomios de Legendre pueden usarse entonces para aproximar

$$\int_a^b f(x) dx = \int_{-1}^1 f\left(\frac{(b-a)t+(a+b)}{2}\right) \frac{(b-a)}{2} dt \quad (4.41)$$

para cualquier función que pueda ser evaluada en los puntos requeridos.

Mínimos cuadrados. El problema de encontrar la mejor recta de mínimos cuadrados que ajusten a una colección de datos requiere de la minimización de

$$\sum_{i=0}^n [y_i - (ax_i + b)]^2 \quad (4.42)$$

con respecto a los parámetros a y b . Para que ocurra un mínimo es necesario que

$$\frac{\partial}{\partial a} \sum_{i=0}^n [y_i - (ax_i + b)]^2 = 2 \sum_{i=0}^n (y_i - ax_i - b)(-x_i) = 0 \quad (4.43)$$

$$\frac{\partial}{\partial b} \sum_{i=1}^n |y_i - (ax_i + b)|^2 = 2 \sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b) (-1) = 0 \quad (4.44)$$

Estas ecuaciones se simplifican a lo que se conoce como ecuaciones normales:

$$a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad (4.45)$$

$$a \sum_{i=1}^n x_i + bn = \sum_{i=1}^n y_i \quad (4.46)$$

con la solución bien conocida

$$a = \frac{n \left(\sum_{i=1}^n x_i y_i \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)}{n \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (4.47)$$

$$b = \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i y_i \right) \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)}{n \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (4.48)$$

El problema general de aproximar un conjunto de datos $\{(x_i, y_i) / i=0,1,\dots, M\}$, con un polinomio

$$P_n(x) = \sum_{k=0}^n a_k x^k \quad (4.49)$$

de grado $n < M$ se hace de manera similar al caso lineal. Ahora se requiere de la elección de las constantes a_0, a_1, \dots, a_n para minimizar el error:

$$E = \sum_{i=0}^M |y_i - P(x_i)|^2 \quad (4.50)$$

$$E = \sum_{i=0}^M y_i^2 - 2 \sum_{i=0}^M P(x_i) y_i + \sum_{i=0}^M [P(x_i)]^2 \quad (4.51)$$

$$E = \sum_{i=0}^M y_i^2 - 2 \sum_{i=0}^M \left(\sum_{j=0}^n a_j x_i^j \right) y_i + \sum_{i=0}^M \left(\sum_{j=0}^n a_j x_i^j \right)^2 \quad (4.52)$$

$$E = \sum_{i=0}^M y_i^2 - 2 \sum_{j=0}^n a_j \left(\sum_{i=0}^M y_i x_i^j \right) + \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^n a_j a_k \left(\sum_{i=0}^M x_i^{j+k} \right) \quad (4.53)$$

Como en el caso lineal, para minimizar a E, es necesario que $\partial E/\partial a_j = 0$ para cada $j = 0, 1, \dots, n$. Por lo tanto, para cada j ,

$$\frac{\partial E}{\partial a_j} = -2 \sum_{i=0}^M y_i x_i^j + 2 \sum_{k=0}^n a_k \sum_{i=0}^M x_i^{j+k} \quad (4.54)$$

Esto da $n+1$ ecuaciones para las $n+1$ incógnitas, a_n , que se conocen como ecuaciones normales

$$\sum_{k=0}^n a_k \sum_{i=0}^M x_i^{j+k} = \sum_{i=0}^M y_i x_i^j \quad (4.55)$$

para $j=0,1, \dots, n$. Es conveniente escribir las ecuaciones como sigue:

$$a_0 \sum_{i=0}^M x_i^0 + a_1 \sum_{i=0}^M x_i^1 + a_2 \sum_{i=0}^M x_i^2 + \dots + a_n \sum_{i=0}^M x_i^n = \sum_{i=0}^M y_i x_i^0$$

$$a_0 \sum_{i=0}^M x_i^1 + a_1 \sum_{i=0}^M x_i^2 + a_2 \sum_{i=0}^M x_i^3 + \dots + a_n \sum_{i=0}^M x_i^{n-1} = \sum_{i=0}^M y_i x_i^1$$

$$\begin{array}{ccccccc} \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \end{array} \quad (4.56)$$

$$a_0 \sum_{i=0}^M x_i^n + a_1 \sum_{i=0}^M x_i^{n-1} + a_2 \sum_{i=0}^M x_i^{n-2} + \dots + a_n \sum_{i=0}^M x_i^0 = \sum_{i=0}^M y_i x_i^n$$

El sistema tiene solución única siempre que las x_i , para $i=0,1, \dots, M$, sean distintas.

4.3 Datos Experimentales.

Aunque el efecto Mössbauer ha sido observado en muchos elementos, la intensidad de la absorción resonante que se mide por la fracción Mössbauer f o porcentaje de núcleos que experimentan dicha absorción, varía considerablemente siendo los casos de ^{57}Fe y ^{119}Sn los más favorables. Esto es muy afortunado, dada la importancia tecnológica de estos elementos. Las principales características del ^{119}Sn son las siguientes:

E_{γ} (KeV)	Γ (mm/sec)	τ (ns)	α_i	E_R (evx10 ⁻²)
23.875	0.626	18.5	5.12	0.258

Donde:

E_{γ} es la energía del rayo gamma.

Γ es el ancho de línea.

τ es la vida media del estado excitado.

α_i es el coeficiente total de conversión interna.

E_R es la energía de retroceso.

Para una fracción f de los decaimientos del nivel de 23.875 KeV, los rayos γ son emitidos con la energía completa de la transición y con un ancho de línea de $\approx 10^9$ eV. Esta fracción Mössbauer, que aumenta a medida que disminuye la temperatura, es similar al factor Debye-Waller en dispersión de rayos X. Para el resto de los decaimientos, los rayos γ pierden parte de su energía, al cederla a la red, y por lo tanto no pueden ser absorbidos

en forma resonante. Aunque el estaño natural contiene sólo el 8.24% de ^{119}Sn , esto es suficiente para producir una absorción significativa; sin embargo, en la mayoría de los casos, se utiliza estaño enriquecido para obtener mejores resultados.

Cuando las estructuras cristalinas de la fuente y de la muestra (absorbedor), así como los estados químicos de los átomos emisor y absorbedor son iguales, entonces ocurre el fenómeno de resonancia. Sin embargo, en general los estados químicos y los medios en que se encuentran los átomos emisor y absorbedor son distintos, de manera que se produce un corrimiento y/o un desdoblamiento de los niveles de energía entre los que ocurre la emisión y absorción. Como consecuencia de lo anterior, la resonancia no se presenta a menos que el experimentador efectúe un movimiento relativo adecuado entre el emisor y absorbedor, de modo que el efecto Doppler resultante produzca un corrimiento de la línea emitida, tal que ésta sea capaz de excitar al núcleo absorbedor y producir la resonancia.

Los resultados experimentales fueron obtenidos de la manera siguiente:

1. Las muestras se prepararon con plomo natural y estaño 119 de alta pureza; se fundieron las cantidades de 92% de Pb y 8% de ^{119}Sn en atmósfera de argón agitándose continuamente. Después la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente.
2. Después de solidificado el material, éste posee una estructura cristalina heterogénea que se originó en la etapa de enfriamiento, la cual ocurre por capas. Con la finalidad de homogenizar la estructura cristalina, la muestra fue laminada a $25\ \mu\text{m}$ de espesor y recocida a $250\ ^\circ\text{C}$. El tiempo de recocido fue de 48 horas, después de las cuales se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente.

3. Para obtener los espectros Mössbauer, la muestra se colocó a bajas temperaturas. en un crióstató de nitrógeno líquido, el cual se calentó para variar las temperaturas. A temperaturas mayores que la ambiente, la muestra se colocó en un horno al vacío con temperatura controlada. Los espectros se corrieron con un espectrómetro Mössbauer convencional de aceleración constante.

4. Las figuras 4.1 y 4.2 muestran dos espectros Mössbauer típicos. El espectro de absorción es analizado mediante una función Lorentziana para obtener la posición δ_{exp} , el ancho y la intensidad de la línea. En el modelo armónico el área bajo la curva representa la fracción libre de retroceso f y δ_{exp} está relacionada con el corrimiento Doppler de segundo grado mediante la expresión¹⁰

$$\delta_{exp} = \delta_{IS} + \delta S \quad (4.57)$$

donde δ_{IS} es el corrimiento isomérico. El corrimiento isomérico varía con la temperatura y está dado por la expresión¹⁰

$$\delta_{IS} = -\frac{3}{2} \frac{KT}{mc} \quad (4.58)$$

De (4.57) y (4.58) se obtiene el corrimiento Doppler de segundo orden. En la TABLA I se muestran los resultados experimentales para la fracción libre de retroceso (f) y el corrimiento Doppler (SOD) obtenidos por H. Arriola y T.E. Cranshaw²¹.

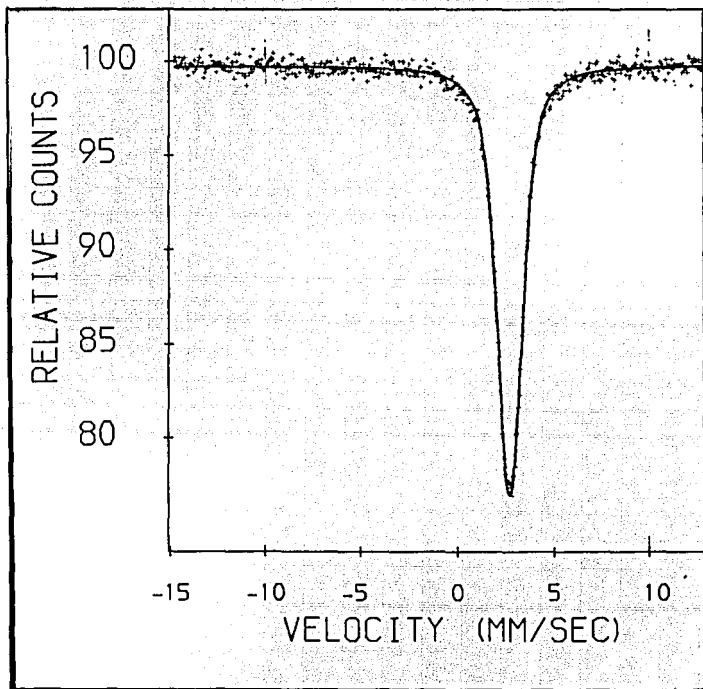


Fig. 4.1 Espectro Mössbauer para Pb 8% ^{119}Sn a 77° K.

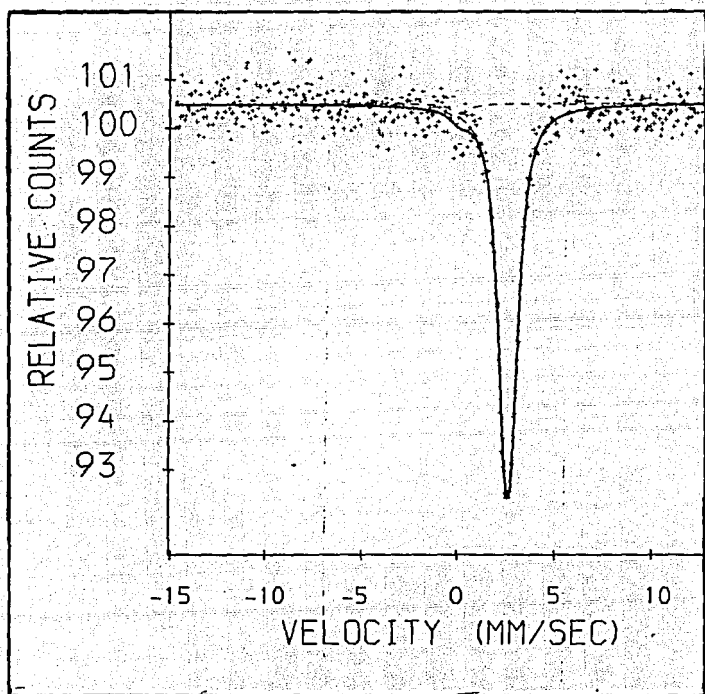


Fig. 4.2 Espectro Mössbauer para Pb 8% ^{119}Sn a 197°K .

Tabla I. Valores experimentales para la fracción libre de retroceso (f) y el corrimiento Doppler de segundo orden.

T (°K)	f (± 0.005)	δS (mm/s)
77	24.000	0.09 ± 0.01
104	17.543	0.10 ± 0.02
129	15.032	0.13 ± 0.02
152	12.344	0.15 ± 0.02
175	9.946	0.17 ± 0.02
195	8.560	0.21 ± 0.02
219	6.747	0.18 ± 0.02
244	5.003	0.23 ± 0.02
260	4.323	0.23 ± 0.02
264	4.361	0.25 ± 0.02
272	4.101	0.20 ± 0.02
277	4.149	0.21 ± 0.02
295	2.670	0.25 ± 0.02

4.4 Cálculo teórico de f y del corrimiento Doppler.

El valor de f y del corrimiento Doppler es determinado a partir de las ecuaciones fundamentales (2.14) y (2.15). El desplazamiento cuadrático medio y la velocidad cuadrática media son determinados mediante las expresiones (4.11) , (4.12) y (4.13), donde se ha tomado como $G(\omega)$ la función de distribución de Debye. Durante el cálculo computacional se hizo un barrido de diferentes valores para la razón de las constantes de fuerza λ/λ' , que aparecen en la primera expresión de (4.14).

El programa de computo contempla los puntos siguientes:

ENTRADA 1 Las temperaturas T_1, T_2, \dots, T_n ; los valores $f(T_1), f(T_2), \dots, f(T_n)$ (Datos experimentales)

Paso 1 Para $i = 1, 2, 3, \dots, n$

Paso 2 Para $j = 1, 2, 3, \dots, n$

Determinar los cocientes dados por (4.21).

Paso 3 Parar.

SALIDA 1 Determinación del polinomio interpolante de Lagrange, ec. (4.25).

ENTRADA 2 Integrar $\int f(x) dx$

Paso 1 Expresión analítica de la función $f(x)$, dada por las ecuaciones (2.14), (2.15), (4.11), (4.12), (4.13), (4.14) y (4.15).

Paso 2 Dar puntos extremos a, b ; grado de aproximación, número de iteraciones.

Paso 3 Dar el máximo valor a considerar para la razón de la constante de fuerza.

Paso 4 Mientras grado de aproximación $<$ que el deseado, continuar.

Paso 5 Parar.

SALIDA 2 Determinación teórica de una familia de curvas para f y para el (SOD), ecs. (2.14) y (2.15).

En las figuras 4.3 y 4.4 se muestra la familia de curvas obtenida para f y para el corrimiento Doppler.

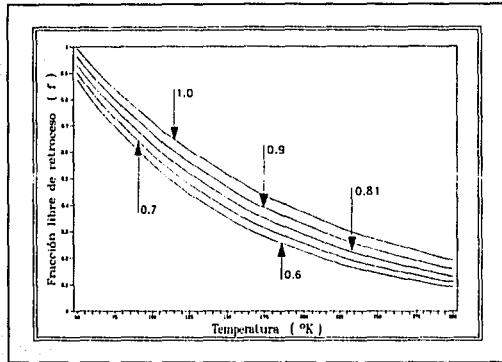


Fig. 4.3 Familia de curvas para la fracción libre de retroceso para diferentes valores de la razón de la constante de fuerza.

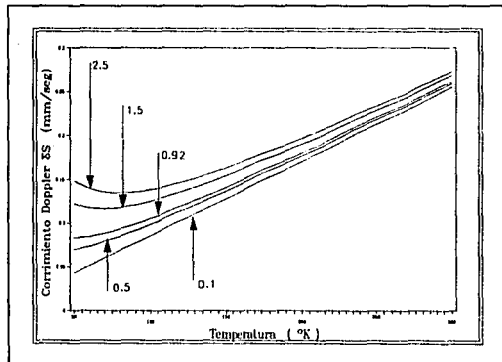


Fig. 4.4 Familia de curvas para el corrimiento Doppler para diferentes valores de la razón de la constante de fuerza.

ENTRADA 3 Salida de entradas 1 y 2.

Paso 1 Determinar el polinomio interpolante para los puntos experimentales. Salida 1.

Paso 2 Determinar una familia de curvas para f y el (SOD) que tengan como parámetro el cociente λ/λ' . Salida 2.

Paso 3 Resolver el sistema de ecuaciones (4.56) en términos del parámetro λ/λ' .

SALIDA 3 Determinación de la constante de fuerza que mejor se ajusta a los datos experimentales.

Las Figs. 4.5 y 4.6 muestran la curva que mejor se aproxima a los datos experimentales. Las TABLAS II y III muestran los resultados obtenidos en el intervalo de temperaturas de 50° a 300° K para la fracción libre de retroceso y el corrimiento Doppler de segundo orden. Los valores se encuentran normalizados a la unidad a una temperatura de 4° K. Es costumbre en la literatura hablar en términos de la razón λ'/λ en lugar de su inverso, así lo haremos en todas las gráficas y tablas.

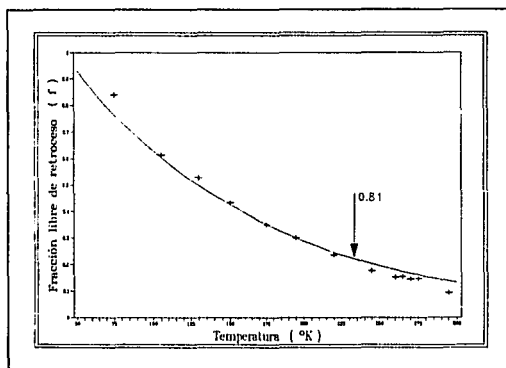


Fig. 4.5 Curva que mejor se aproxima a los datos experimentales para la f. El valor de la razón de la constante de fuerza es 0.81.

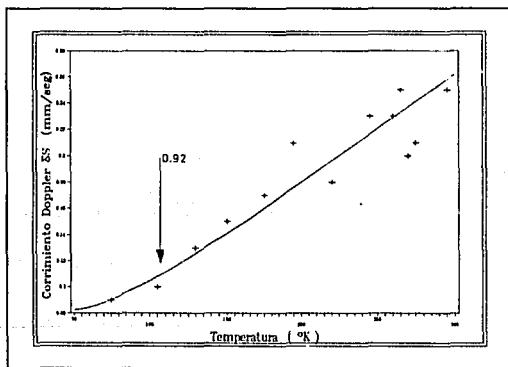


Fig. 4.6 Curva que mejor se aproxima a los datos experimentales para SOD. El valor de la razón de la constante de fuerza es de 0.92.

TABLA II. Valores teóricos y experimentales para la fracción libre de retroceso (f), normalizados a la unidad a 4 °K.

T (°K)	f (exp.)	f (teór.)	λ/λ 1.0	λ/λ 0.9	λ/λ 0.81	λ/λ 0.7	λ/λ 0.6
50			0,992	0,961	0,931	0,902	0,874
60			0,929	0,894	0,861	0,829	0,798
70			0,870	0,832	0,796	0,761	0,728
77	24,000	0,831	0,831	0,791	0,753	0,718	0,683
80			0,814	0,774	0,736	0,700	0,665
90			0,763	0,720	0,681	0,643	0,607
100			0,714	0,670	0,629	0,591	0,555
104	17,543	0,615	0,696	0,651	0,610	0,571	0,535
110			0,669	0,624	0,582	0,543	0,506
120			0,626	0,581	0,538	0,499	0,462
129	15,032	0,527	0,590	0,544	0,502	0,462	0,426
130			0,587	0,540	0,498	0,458	0,422
140			0,549	0,503	0,460	0,421	0,385
150			0,514	0,468	0,426	0,387	0,352
152	12,344	0,433	0,508	0,461	0,419	0,380	0,346
160			0,482	0,435	0,393	0,356	0,321
170			0,451	0,405	0,364	0,327	0,293
175	9,246	0,349	0,437	0,391	0,350	0,313	0,280
180			0,423	0,377	0,336	0,300	0,268
190			0,396	0,351	0,311	0,276	0,245
195	8,560	0,300	0,383	0,338	0,299	0,264	0,234
200			0,371	0,327	0,288	0,254	0,223
210			0,347	0,304	0,266	0,233	0,204
219	6,747	0,237	0,327	0,285	0,248	0,216	0,188
220			0,325	0,283	0,246	0,214	0,186
230			0,304	0,263	0,227	0,197	0,170
240			0,285	0,245	0,210	0,181	0,155
244	5,003	0,175	0,278	0,238	0,204	0,175	0,150
250			0,267	0,228	0,195	0,166	0,142
260	4,223	0,152	0,250	0,212	0,180	0,153	0,129
264	4,361	0,153	0,244	0,206	0,174	0,148	0,125
270			0,234	0,197	0,166	0,140	0,118
272	4,101	0,144	0,231	0,195	0,164	0,139	0,116
277	4,149	0,145	0,224	0,188	0,157	0,132	0,111
295	2,670	0,094	0,199	0,165	0,137	0,113	0,094
300			0,192	0,159	0,132	0,109	0,090

TABLA III. Valores teóricos y experimentales para el corrimiento Doppler de segundo orden.

T (°K)	$\Delta \xi$ exp. (nm/sec)	λ/λ_0	0,0	0,5	0,92	1,5	2,5
50		0,043	0,069	0,082	0,122	0,149	
60		0,051	0,073	0,084	0,117	0,140	
70		0,060	0,079	0,088	0,116	0,135	
77	0,09	0,066	0,083	0,091	0,117	0,135	
80		0,068	0,085	0,093	0,118	0,134	
90		0,077	0,091	0,099	0,121	0,136	
100		0,085	0,098	0,105	0,125	0,138	
104	0,10	0,089	0,101	0,108	0,127	0,140	
110		0,094	0,106	0,112	0,130	0,142	
120		0,102	0,113	0,119	0,135	0,146	
129	0,13	0,110	0,120	0,125	0,141	0,151	
130		0,111	0,121	0,126	0,141	0,151	
140		0,119	0,129	0,133	0,148	0,157	
150		0,128	0,136	0,141	0,154	0,163	
152	0,15	0,129	0,138	0,142	0,156	0,164	
160		0,136	0,144	0,149	0,161	0,169	
170		0,145	0,152	0,156	0,168	0,176	
175	0,17	0,149	0,157	0,160	0,172	0,179	
180		0,153	0,161	0,164	0,175	0,183	
190		0,162	0,169	0,172	0,183	0,190	
195	0,21	0,166	0,173	0,176	0,186	0,193	
200		0,170	0,177	0,180	0,190	0,197	
210		0,179	0,185	0,188	0,198	0,204	
219	0,18	0,186	0,192	0,195	0,205	0,211	
220		0,187	0,193	0,196	0,205	0,211	
230		0,196	0,201	0,204	0,213	0,219	
240		0,204	0,210	0,213	0,221	0,226	
244	0,23	0,208	0,213	0,216	0,224	0,229	
250		0,213	0,218	0,221	0,229	0,234	
260	0,23	0,221	0,226	0,229	0,237	0,242	
264	0,25	0,225	0,230	0,232	0,240	0,245	
272	0,20	0,231	0,236	0,239	0,246	0,251	
277	0,21	0,236	0,241	0,243	0,250	0,255	
295	0,25	0,251	0,256	0,258	0,265	0,269	
300		0,255	0,260	0,262	0,269	0,273	

4.5 Resultados y Conclusiones.

En nuestros cálculos hemos usado la densidad de estados de Debye, tomando como $\omega_{nat} = 6.3 \times 10^{13}$ rad/seg. Claramente para $\lambda'/\lambda = 1.0$ hay una gran desviación entre los resultados teóricos y experimentales, por lo tanto el cambio en las constantes de fuerza no puede ser explicado únicamente a partir de la diferencia de masa entre el huésped y la impureza, como proponían los primeros modelos. La discrepancia aumentó cuando se hicieron los cálculos con 1.1, 1.2, 1.3, 1.5 y mayores; entonces se probaron los valores 0.9, 0.8, 0.7 y 0.6, encontrándose una buena aproximación para el valor 0.8. Mediante mínimos cuadrados (paso 3 del programa) se adaptó la mejor curva a los puntos experimentales, obteniéndose un valor de 0.81 para la razón de las constantes de fuerza. Ver Figs. 4.3 y 4.5.

Con la finalidad de confirmar nuestro resultado se analizaron los datos para el corrimiento Doppler de segundo orden, el mejor valor para la razón de las constantes de fuerza resultó ser de 0.92.

Aunque uno esperaría el mismo valor para la constante de fuerza en ambos casos, en la práctica esto no ocurre. Mannheim⁷, en su estudio de $^{57}\text{Fe}/\text{V}$, encuentra un valor de 1.67 mediante la fracción libre de retroceso y de 2.5 utilizando el corrimiento Doppler de segundo orden. P. Paul *et al.*²² encuentran un valor de 0.46 y de 0.40 para la razón de la constante de fuerza, mediante el cálculo de f y de SOD respectivamente, en su estudio de $^{119}\text{Sn}/^{197}\text{Au}$. Esta discrepancia no ha sido bien entendida aún, la mayoría se inclina por creer que se debe a la diferente dependencia funcional de f y del SOD con la frecuencia.

La aplicación del modelo de Mannheim en el cálculo de la razón de las constantes de fuerza, no determinó la existencia de modos localizados de vibración, es decir, la ec.

(4.15) no tiene soluciones reales, los valores de f son entonces descritos únicamente por el término continuo de la ec. (4.13). Recordemos que la condición para la existencia de un modo localizado ($M' < M$) es necesaria más no suficiente; Mannheim demuestra que una condición suficiente para la existencia de un modo localizados es que $M' < 1/2 M$, ref. [9], la cual no se satisface en nuestro caso.

En muchos casos es posible comparar los resultados obtenidos con los que se encuentran utilizando modelos más simples, como pueden ser:

a) El modelo de Einstein.

$$\frac{\mu'_E(n)}{\mu_E(n)} = \left(\frac{M}{M'}\right)^{\frac{n}{2}} \left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)^{\frac{n}{2}}$$

con

$$\mu(n) = \int_0^{\infty} \omega^n Q(\omega) d\omega$$

$$\mu(0) = 1$$

$$\beta_n = \frac{[\mu(n+2)]^{\frac{1}{2}}}{\mu(n)}$$

Para el modelo de Einstein

$$\mu(n) = \omega_E^n, \quad \beta_n^E = 1 \quad \text{para toda } n$$

b) El modelo de Einstein-Debye.

$$\Theta_D(n) = \Theta_D(n) \left(\frac{M}{M'} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}}$$

c) El modelo de Leighton

$$\frac{\mu'(-2)}{\mu(-2)} = \left(\frac{M}{M'} \right) \left(1 + \frac{\left(1 - \frac{\lambda'}{\lambda} \right)}{\mu(+2)\mu(-2)} + \frac{5}{4} \frac{\left(1 - \frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2}{\mu(+2)\mu(-2)} \right)$$

Un estudio comparativo de éstos y otros modelos es realizado por Grow *et al.*²³ con ayuda de la TABLA V. Se observa que los cálculos mediante dispersión de neutrones da resultados por debajo de los obtenidos con el modelo de Mannheim para la impureza de ⁵⁷Fe en las diferentes matrices en cambio para el ¹¹⁹Sn los resultados son más grandes. El modelo que da mejores aproximaciones a los resultados obtenidos con el modelo de Mannheim es el que utiliza los cocientes de momentos $\mu'(-2)/\mu(-2)$ calculados de los calores específicos. Por desgracia el método no es aplicable en nuestro caso ya que, como se puede ver en la TABLA IV, no se han calculado los momentos para el ¹¹⁹Sn.

Los valores conocidos hasta ahora para la razón de las constantes de fuerza de ¹¹⁹Sn en diferentes matrices se muestran en la TABLA VI. En prácticamente todos los casos observamos que los valores son menores que la unidad, indicando un debilitamiento de la constante de fuerza de la matriz en presencia de la impureza.

TABLA IV

Matriz	Frecuencia máxima				Razón de Momentos			
	M	T (°K)	$A/M = \mu(+2)$	$1/2W_{max}$	β^1	β_1	β_{11}	β_{12}
MODELO S								
EINSTEIN	1,000	1,000	1,000	1,000
DEBYE	0,556	0,861	1,033	0,840
VISSCHER	0,660	0,897	1,026	0,857
LEIGHTON	0,596	0,865	1,037	0,800
fcc								
Ni	58,71	RT	15,29	15,54	0,603	0,865	1,038	0,797
Cu	63,54	RT	10,10	10,79	0,559	0,848	1,042	0,779
Pd	106,40	RT	8,30	9,46	0,509	0,830	1,046	0,765
Ag	107,87	RT	8,45	5,22	0,524	0,833	1,047	0,763
Au	196,97	RT	3,45	4,32	0,443	0,788	1,063	0,695
Kr	83,80	10	0,44	0,45	0,555	0,848	1,042	0,779
Xe	131,30	10	0,33	0,33	0,558	0,852	1,041	0,784
Al	26,98	80	16,91	18,73	0,556	0,842	1,046	0,759
Pt	195,09	90	5,85	6,75	0,506	0,823	1,050	0,747
Pb	207,19	100	0,92	1,01	0,491	0,801	1,061	0,702
bcc								
Fe	55,85	RT	18,02	16,99	0,599	0,870	1,034	0,818
Cr	52,00	RT	21,90	18,21	0,691	0,910	1,022	0,879
Nb	92,91	RT	8,28	8,51	0,534	0,851	1,037	0,816
Mo	95,94	RT	14,43	13,01	0,674	0,904	1,024	0,865
Ta	180,95	RT	5,24	5,22	0,617	0,880	1,030	0,845
W	183,85	RT	9,83	9,10	0,658	0,894	1,028	0,842
Na	22,99	90	2,84	2,88	0,454	0,791	1,057	0,747
Rb	85,47	120	0,40	0,43	0,382	0,753	1,068	0,712

Tomada de la referencia [23].

TABLA V

IMPUREZ A	A/A	NEUTRON-DISPERSION		HEAT		CAPACITY		
		M/M	Mannheim	$\mu^{(-1)}\mu^{(-1)}_{\text{Mann}}$	$\mu^{(-2)}\mu^{(-2)}_{\text{K}}$	$\mu^{(-1)}\mu^{(-1)}_{\text{K}}$	$\mu^{(-1)}\mu^{(-1)}_{\text{K}}$	
57Fe	Al	0,47	0,625			0,625		
	Cr	0,91	0,699			0,719		
	Cu	1,12	1,250	1,235		1,250	1,250	
	Nb	1,63	0,613	0,476		0,599	0,461	
	Mo	1,69	0,444	0,402		0,433	0,392	
	Rb	1,81				0,543	0,431	
	Pd	1,87	0,581	0,510		0,562	0,515	
	Ta	3,18	0,543	0,400		0,515	0,370	
	W	3,23	0,413	0,385		0,395	0,345	
	Ir	3,38				0,465	0,391	
	Pt	3,43	0,625	0,508		0,578	0,463	
	Au	3,46	0,671			0,629		
	119Sn	Pd	0,89	0,472	0,562		0,444	0,585
		Ag	0,91	1,020	1,031		0,901	0,990
Pt		1,64	1,000			1,020		
Au		1,66	0,980	1,887		0,794	1,665	
197Au	Cu	0,32	1,449	1,449			1,493	
	Ag	0,55	1,020	1,408			1,351	

Tomada de la referencia [23].

Tabla VI. Constantes de fuerza del Sn en diferentes matrices.

$^{119}\text{Sn}/$	λ/λ	Ref.
Pd	0.46 ± 0.02	[22]
	0.44 ± 0.01	[24]
	0.6 ± 0.1	[25]
	0.56 *	[26]
Au	0.86 ± 0.04	[22]
	0.79 ± 0.2	[24]
	0.67 *	[23]
Cu	0.58 ± 0.03	[22]
	0.61 ± 0.01	[24]
	1.22 *	[26]
Ag	0.90 ± 0.05	[24]
Pb	0.81 ± 0.05	Este trabajo [30]

* No resonan.

Poco trabajo experimental se ha realizado con el plomo; a diferencia de otras matrices, no existe en la literatura un tratamiento por otras técnicas experimentales, dispersión de neutrones, por ejemplo, que permitan comparar los resultados obtenidos en el presente trabajo. Un estudio más completo requiere del conocimiento de la función de distribución de frecuencias para el plomo, la cual no se ha calculado aún^{27,32,29}. En casos como éste se recurre a un modelo aproximado, que en nuestro caso fue asumir una distribución de frecuencias de Debye.

BIBLIOGRAFIA

1. S.S. Cohen, R.H. Nussbaun, and D.G. Howard, *Phys. Rev. B* **12**, 4095 (1975).
2. A.A. Maradudin and P.A. Flinn, *Phys. Rev.* **126**, 2059 (1962).
3. G.W. Lehman and R.E. deWames, *Phys. Rev.* **131**, 1008 (1963).
4. K. Lakatos and J.A. Krumhansl, *Phys. Rev.* **175**, 841 (1968).
5. K.M. kesharwani and Bal K. Agrawal, *Phys. Rev. B* **6**, 2178 (1972); **7**, 5153 (1973).
6. P.D. Mannheim, *Phys. Rev.* **165**, 1011 (1968).
7. P.D. Mannheim and A. Simopoulos, *Phys. Rev.* **165**, 845 (1968).
8. P.D. Mannheim and S.S. Cohen, *Phys. Rev. B* **4**, 3748 (1971).
9. P.D. Mannheim, *Phys. Rev. B* **5**, 745 (1972).
10. Mössbauer Spectroscopy. N.N. Greenwood and T.C. Gibb, Chapman and Hall Ltd. London, 1971.
11. H.J. Lipkin, *Ann. Phys. (N.Y)* **26**, 115 (1964).
12. Mössbauer spectroscopy and its applications. T.E. Cranshaw, B.W. Dale, G.O. Longworth & C.E. Johnson. Cambridge University Press, 1985.
13. P.G. Dewber and R.J. Elliot, *Proc. Lond. A* **273**, 222 (1963).
14. Kagan, Yu. M., and Iosilevskii, Ya. A., *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **42**, 259 (1961).
15. Kagan, Yu. M., Introductory Chapter. "Mössbauer Effect." I.L., Moscow, 1962.
16. Bryukhanov, V.A., Delyagin, N.N., and Kagan, Yu. M., *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **45**, 1372 (1963).

17. Bryukhanov, V.A., Delyagin, N.N., and Kagan, Yu. M., Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 46, 825 (1964).
18. Bryukhanov, V.A., Delyagin, N.N., and Shipnel, V. S., Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 48, 80 (1965).
19. Nicolaev, V. I. and Yakimov, S. S., Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 46, 389 (1964).
20. A.A. Maradudin, P.A. Flinn, and S.L Ruby, Phys. Rev. 126, 9 (1962).
21. H. Arriola and T.E. Cranshaw, J. Phys. F: Met. Phys. 18 (1988)1621.
22. P. Paul, S.P. Puri, D. Raj, and R.K. Puri, Phys. Stat. Sol. (b) 110, 81 (1982).
23. J. M. Grow, D. G. Howard, R.H. Nussbaum, and M. Takeo, Phys. Rev. B 18, 15 (1978).
24. R.K. Puri and L.R. Gupta, Phys. Stat. Sol. (b) 107, 757 (1981).
25. G. Van Landuyt and C.W. Kimball, Phys. Rev. B 15, 5119(1977).
26. P.K. Acharya and D.L. Bhattacharya, Hyp. Int. 62 (1990) 207.
27. M. Steiner, W. Potzel and C. Shafer, Phys. Rev. B 41, 1750(1990).
28. H. Muramatsu, T. Miura and H. Nakahara, Phys. Rev. B 42, 43 (1990).
29. G. M. Kalvius and U. Gonser, Phys. Rev. B 47, 753 (1993).
30. L. Corona and H. Arriola, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. To be published.