



ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER -PRINCIPIOS Y APLICACIONES-

Martín Jesús Soberón Mobarak*

INTRODUCCIÓN ... de un efecto extraño a una sonda poderosa.

La Espectroscopia Mössbauer (EM) tiene, como algunos otros descubrimientos científicos, un origen modesto y romántico que raya con lo novelesco. Al igual que otros grandes hallazgos de la ciencia, se buscaba una cosa y se encontró otra gracias a la capacidad analítica y tesón de un observador inteligente, meticulado y de mente abierta a nuevas posibilidades.

Rudolf Mössbauer experimentaba con el isótopo ^{191}Ir , investigando la fluorescencia nuclear resonante de éste elemento como parte de su trabajo de tesis doctoral, notando una irregularidad en el conteo de radiación gamma que era parte de su experimento. En lugar de simplemente ignorar este efecto –que, por cierto, era bastante menor- como ya lo habían hecho decenas de investigadores que trabajaban en este campo en todo el mundo, Rudolf Mössbauer dedicó sus esfuerzos a encontrar el origen de esta anomalía, entenderla y explicarla desde los puntos de vista experimental y teórico. La solución de este asunto dio origen a uno de los grandes métodos de la ciencia, ya que la EM es considerada actualmente la más fina y penetrante de las herramientas para “sondear” las características y reacción de una gran cantidad de materiales; llegando a los límites que impone la Naturaleza expresados en el principio de incertidumbre de Heisenberg.

Rudolf Mössbauer publicó su trabajo en 1958, sacudiendo a la comunidad científica con una herramienta tan poderosa y aplicable en prácticamente todos los campos de las ciencias naturales, que se le otorgó el premio Nobel en 1961; distinguiéndolo como el único Nobel (hasta ahora) otorgado por la primera publicación de un trabajo y como uno de los más rápidamente otorgados.

EL EFECTO MÖSSBAUER

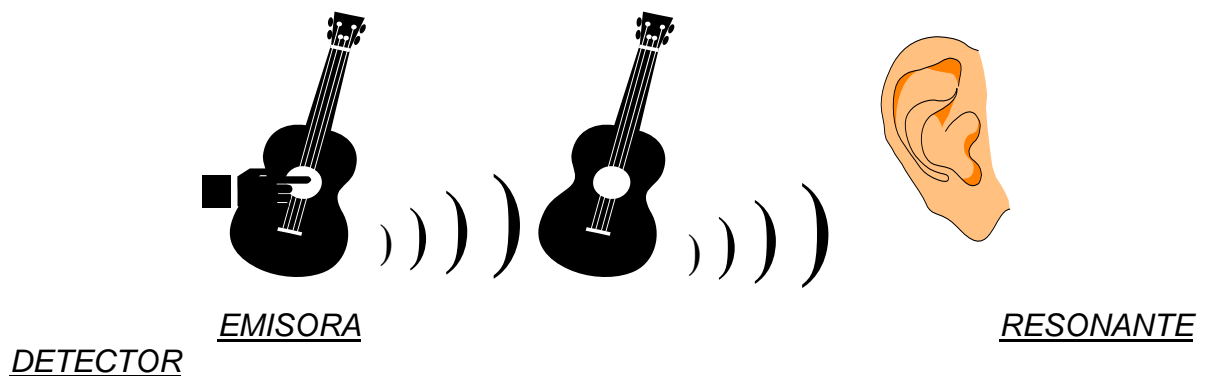
Si al efecto y técnicas descubiertos y desarrollados por R. Mössbauer se les describiera y nombrara por sus atributos, como es el caso de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) o el Plasma Inductivamente Acoplado (ICP), tendría el imponente (y algo aterrador) nombre de Absorción Nuclear Resonante Gamma sin Retroceso (ANRGSR), terminología que aunque dice mucho... no describe nada;

por lo que para explicar este interesante efecto se recurrirá a un símil, comenzado por el concepto de resonancia:

Es bien conocido el hecho de que si se ponen dos guitarras similares y bien afinadas una frente a la otra, al rasgar las cuerdas de una, esta emitirá un sonido (sonará) y la otra “resonará” como si también hubiese sido pulsada. A este efecto se le denomina resonancia, y se debe a que las ondas de sonido de la guitarra emisora activan la caja acústica de la guitarra receptora, y esta a su vez hace vibrar sus cuerdas en la misma frecuencia que las de la emisora. También es conocido que cuando una columna de soldados que marchan ordenadamente va a cruzar un puente colgante, se les ordena romper el paso, pues la frecuencia del paso ordenado y rítmico de la columna de soldados puede entrar en resonancia con la frecuencia natural de vibración del puente, haciendo que este oscile hasta romperse. Es famoso el caso del puente de Tacoma EEUU; este puente se construyó sobre un desfiladero con tan mala fortuna que cuando el viento corría por el desfiladero, su frecuencia entraba en

* Director de Innovación y Calidad; DGRMyS; SEP

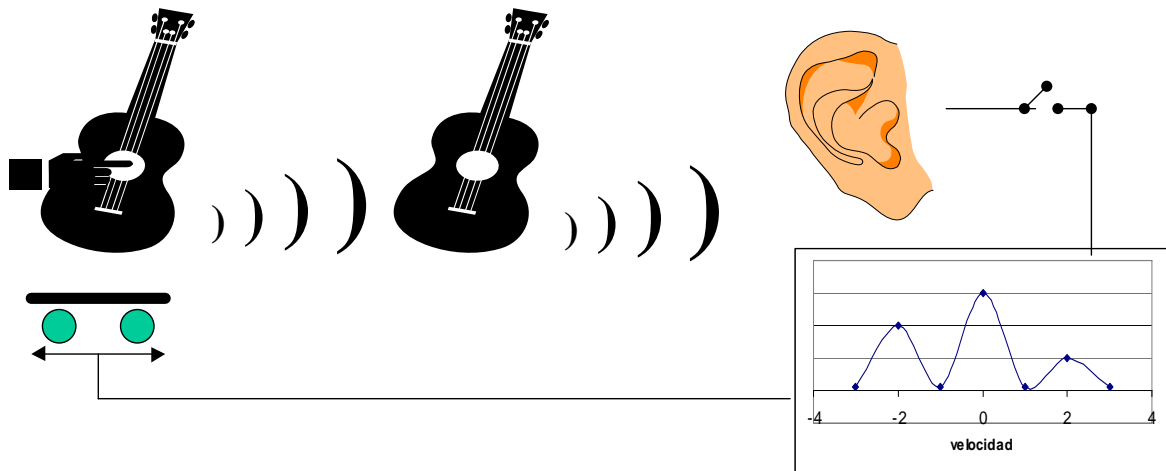
resonancia con la frecuencia natural de vibración del puente, creando oscilaciones de varios metros de amplitud que destruyeron rápida y catastróficamente el puente. Este hecho se grabó en película y se exhibe en las escuelas de Ingeniería.



Ahora puede visualizarse el arreglo de guitarras comentado, pero incluyendo a un músico con un oído muy fino y entrenado. Este músico conoce perfectamente el sonido de la guitarra emisora, y cuando ponen a resonar a una guitarra desconocida, al escuchar la resonancia el músico puede decir de que tipo de madera es, la afinación y material de cada cuerda, la clase y grosor del barniz, etc.. Es decir: puede determinar el entorno de lo que genera el sonido resonante.

En el caso del efecto Mössbauer, la guitarra emisora es un núcleo radiactivo, el “sonido” es la radiación gamma que emite dicho núcleo, la guitarra resonante es otro núcleo que –en principio- tiene una reacción gamma de la misma energía que el núcleo emisor y, finalmente, el fino oído musical es un detector de radiación gamma. A diferencia del caso acústico de las guitarras, en el que hipotéticamente se mediría el sonido re-emitido por la guitarra resonante, en el caso nuclear se mide cuanta radiación es absorbida por el núcleo resonante en función de una velocidad relativa entre núcleo emisor y núcleo resonante. En teoría esto también podría hacerse con

las guitarras para aprovechar el conocido efecto Doppler, ya que acercando o alejando una guitarra contra la otra se variaría (modularía) el tono de la nota emitida. Imagine a la guitarra emisora en una plataforma oscilante, con un movimiento de vaivén respecto a la resonante, y al músico con un pulsador que marcara sobre un papel el momento exacto en que oye una nota en particular (p ej: Fa mayor). Si se gráfica la velocidad relativa contra la nota se tendría algo así:



Es decir, que a velocidad relativa 0 se escucha el Fa mayor, a velocidad relativa -2 (por convención el signo negativo representa alejándose) se escucha Re y a velocidad relativa +1 (acercándose) se escucha el Do, etc..

Esta misma idea es la que se pone en práctica en el caso del efecto Mössbauer, y la gráfica de la radiación absorbida contra la velocidad-relativa constituyen un Espectro Mössbauer.

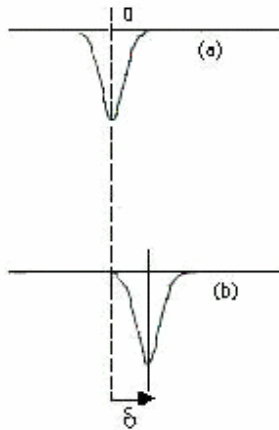
PARÁMETROS MÖSSBAUER

Ahora bien, ¿Qué información se obtiene de un espectro Mössbauer?, o más correctamente de una espectrometría Mössbauer, y ¿que nos dice esta información acerca del material (núcleo) absorbedor?...

La condición de emisión del núcleo emisor está íntimamente relacionada con el entorno atómico-molecular del que forma parte; es decir su estado químico, magnético, térmico y grado de orden. A pesar de que un átomo sea unas 10 000 veces más grande que su núcleo (si la Tierra fuera un núcleo, su electrón vecino sería Marte), si ese átomo forma parte de un óxido “afectará” a su núcleo de una manera diferente que si forma parte de un hidróxido. Igualmente, si un átomo está en cierta posición como parte de una molécula, el efecto de tal posición sobre su núcleo será diferente que si se encontrará en otra posición, y si los átomos vecinos del átomo emisor tienen un campo magnético o un gradiente eléctrico, afectarán en formas distintas al núcleo emisor. Dado esto, lo que se hace es tener como emisor a un material del que se conocen perfectamente sus condiciones, y colocar como

absorbedor a un material que contenga el mismo tipo de núcleo –aunque esté en un estado físico-químico diferente- y obtener y explicar las diferencias de espectro.

Por ejemplo, si emisor y absorbedor se encuentran exactamente en la misma “atmósfera o estado energético, se obtiene un pico del espectro en cierta posición; pero si el absorbedor se encuentra en un estado químico o estructural diferente del emisor –por ligera que sea esta diferencia- el pico del espectro aparecerá en una posición distinta. A esta diferencia de posiciones del pico se le denomina corrimiento o desplazamiento isomérico, también llamado desplazamiento químico por obvias razones.



Desplazamiento isomérico
o desplazamiento químico

Además del desplazamiento isomérico, los parámetros Mössbauer comúnmente utilizados (llamados interacciones hiperfinas) son:

- *Fracción sin retroceso.*- rinde información sobre anisotropía, textura y orientación molecular.
- *Ancho de línea.*- rinde información sobre simetría, heterogeneidad y grado de orden.
- *Efecto Zeeman.*- rinde información sobre texturas y transformaciones magnéticas.
- *Desdoblamiento cuadrupolar.*- rinde información sobre simetría cristalina y enlaces.

ISÓTOPOS MÖSSBAUER

Hasta el 2005 se han encontrado 108 isótopos con la capacidad de entrar en resonancia a través de absorción gamma sin retroceso, es decir de sufrir reacción Mössbauer. Algunos de estos isótopos exhiben más de una transición de este tipo, por lo que se dispone de 117 “reacciones” Mössbauer. Sin embargo tan solo 8 isótopos representan el 90% del trabajo internacional en este campo:

Isótopo	Abundancia Natural (%)	% de Utilización
⁵⁷ Fe	2.19	66.2
¹¹⁹ Sn	8.58	14.6
¹⁵¹ Eu	47.82	2.0
¹²⁵ Te	6.99	1.7
¹²¹ Sb	57.25	1.6
¹²⁹ I	radiactivo	1.5
⁹⁷ Au	100.00	1.2
¹⁶¹ Dy	18.88	1.2

Como puede verse, el ⁵⁷Fe es por mucho el isótopo más utilizado; su uso intensivo se debe en parte a sus características nucleares altamente favorables, pero especialmente se debe a que el hierro es el metal más utilizado por el hombre en forma de aleaciones y productos químicos, participando incluso en múltiples procesos biológicos y formando parte de una ingente cantidad de minerales. Basta recordar que desde el punto de vista geológico el hierro es el cuarto elemento en abundancia geoquímica en la corteza terrestre después del oxígeno, aluminio y silicio, forma la mayor parte del manto inferior como mezcla de (Mg, Fe)SiO₃ y (Mg, Fe)O y –aleado con níquel- constituye el núcleo terrestre o siderósfera.

APLICACIÓN

- Química Analítica

Por las características y potencial de la EM, uno de los campos de aplicación más intensamente explorado ha sido el de la geoquímica. Los primeros estudios realizados con EM sobre minerales de importancia geológica, fueron los concernientes a la interacción magnética del cuadrupolo perturbado del Fe en hematita; que a su vez condujeron a determinar con precisión la transición Fe²⁺/Fe³⁺ y los campos magnéticos internos de la magnetita. Todo ello condujo a una mayor comprensión de los procesos petrogenéticos en los que tales minerales están presentes.

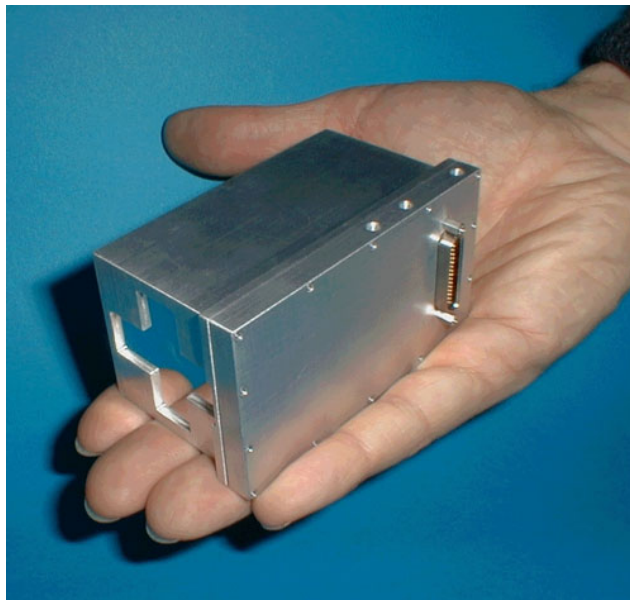
Por otro lado, uno de los más importantes grupos de minerales formadores de rocas son los silicatos. Este grupo mineral, generalmente tiene grandes celdas unitarias con mallas de baja simetría y estructuras cristalinas complejas. Por lo común, cristalizan como solución sólida a alta temperatura y al ir enfriando sufren variadas reacciones líquido-sólido y sólido-sólido que generan intercambios atómicos e iónicos entre sitios de red, entre cristales de fases coexistentes, etc.; lo que se deriva en estados metaestables complejos que dificultan delinear su historia térmica. Gracias a la EM, se ha podido determinar la ocupancia en posiciones particulares de sitios de red - lo que ninguna otra técnica lograba elucidar- conduciendo a una mejor comprensión de la petrogénesis de silicatos.

Otra aplicación típica de la EM es el análisis del estado de oxidación del Fe en sus posiciones de red. En ciertas estructuras cristalinas (p.ej. óxidos tipo espinela o en silicatos de cadena larga) una posición de la red puede ser ocupada por hierro férrico y hierro ferroso en distintas proporciones; en esos casos, la relación ferroso/férrico revela las presiones parciales del oxígeno presente durante la cristalización, lo cual es un parámetro de gran significado geológico.

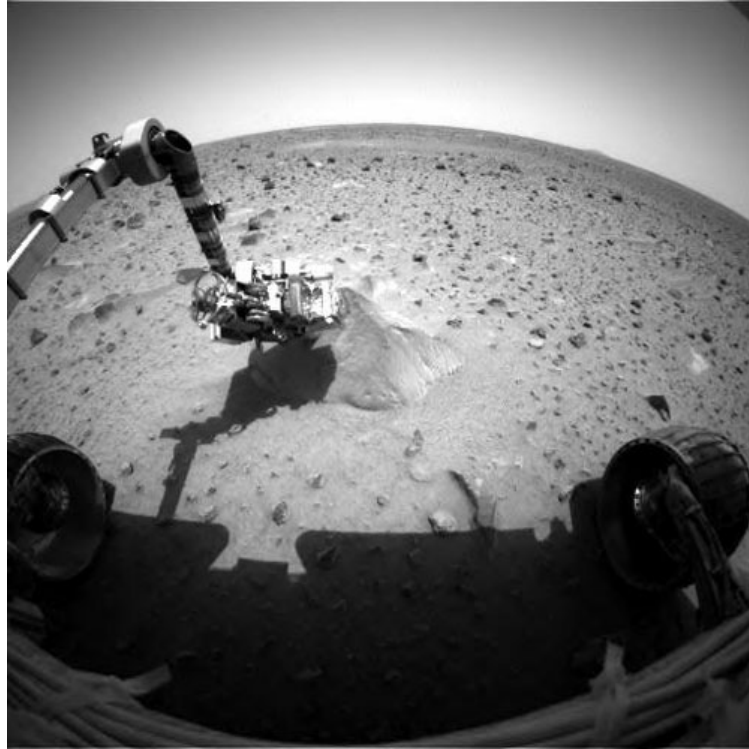
Algunas más de las muchas elucidaciones de problemas relacionados con las geociencias logradas con EM han sido los mecanismos de hidrólisis y absorción en arcillas, la determinación de poliedros de coordinación en minerales vitreos, reacciones Mg^{2+}/Fe^{2+} orden-desorden en piroxenos, estructura de la plagioclasa y -una de las de mas impacto- historia térmica de basaltos.

Una espectacular aportación de la EM a las geociencias –por su carácter exoquímico- ha sido la caracterización de los minerales y suelos lunares en muestras traídas por las sucesivas misiones a la Luna. Esta caracterización permitió distinguir las sutiles diferencias entre “mares” y las “tierras” lunares; diferencias que se reflejan en los albedos de ambas, pero que no son distinguibles con las técnicas comunes. La EM permitió elucidar las diferencias y correlaciones entre regolitos y estados de oxidación de los suelos lunares, resolviendo la historia térmica de los minerales cristalinos y vitreos coexistentes.

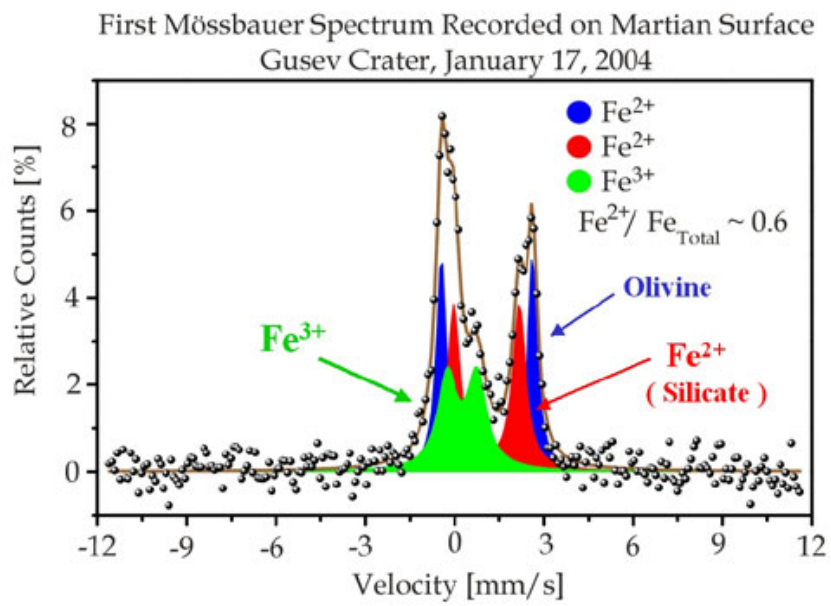
Este notable éxito químico-analítico condujo –naturalmente- a utilizar la misma técnica en el reciente proyecto de exploración de la superficie del planeta Marte. En este caso, a diferencia de los materiales lunares que se trajeron al laboratorio a analizar bajo condiciones controladas, el laboratorio fue llevado a los materiales. El espectrómetro Mössbauer fue miniaturizado sin perder ninguna de sus capacidades como lo ilustra la siguiente fotografía:



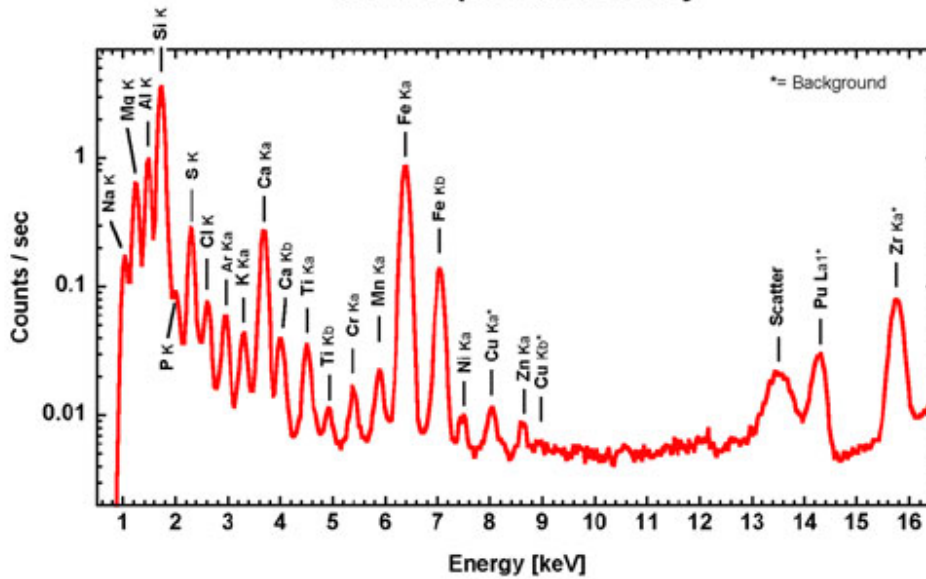
Este espectrómetro fue colocado en el extremo de un brazo palpador o sonda...



Y transmitió una ingente cantidad de información química tomada “in situ”...



MER-A Spirit APXS X-Ray



Actualmente se conducen en forma cotidiana, estudios por EM de paleomagnetismo, oligoelementos como trazadores, Tierras Raras y elementos pesados, fenómenos de relajación anelástica de rocas en sismología y vulcanología e incluso -como muestra de la extraordinaria potencia de esta técnica- se está utilizando para caracterizar y elucidar el historial de objetos arqueológicos de piedra o arcilla, permitiendo eliminar la subjetividad de las interpretaciones arqueológicas como fué el caso de la alfarería del antiguo Egipto, de la que se logró determinar el origen de las arcillas utilizadas en cada objeto; su procesamiento y su época de fabricación.

- Bioquímica y Farmacología

Otro campo donde la EM ha jugado un papel medular para elucidar aspectos complejos o aclarar cuestiones no resueltas por otras técnicas es el de las grandes moléculas –e incluso organismos- propios de la Química Biológica; al grado de que actualmente laboratorios y hospitales están incorporando EM no solo para investigación y desarrollo, si no como herramienta cotidiana para control y aseguramiento de calidad. Se hace mención de unas cuantas entre las más divulgadas...

Grupo prostético y derivados proteínicos del grupo heme	Putridaredoxinas
Hemoglobinas	Azobacterias
Mioglobinas	Adrenoxinas
Citocromos	Proteínas de centro activo 4Fe-4S
Peroxidasas	Ferritina
Catalasas	Transferrina
Rubredoxinas	Conalbúmina
Ferredoxinas	Lactoferrina
	Siderocromos

Finalmente, como ejemplo de una aplicación extrema del efecto Mössbauer se menciona un curioso experimento: En la EM la posición de una línea resonante está relacionada con un alto grado de precisión a una velocidad Doppler conocida; e inversamente, una línea resonante conocida puede relacionarse a una velocidad Doppler. Partiendo de esto, el experimento en cuestión consistió en medir el movimiento colectivo de las hormigas en un hormiguero en función de la temperatura del suelo, siendo las hormigas las proveedoras de la velocidad Doppler para una línea resonante dada por un isótopo Mössbauer aplicado en forma de pintura a las hormigas. El análisis espectral permitió determinar los componentes medios de velocidad en la dirección contraria al gradiente de temperatura.



MJSM-IX-2006