

TESI

presentada a

LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

per obtenir el grau de:

Doctor en Ciències Físiques

per:

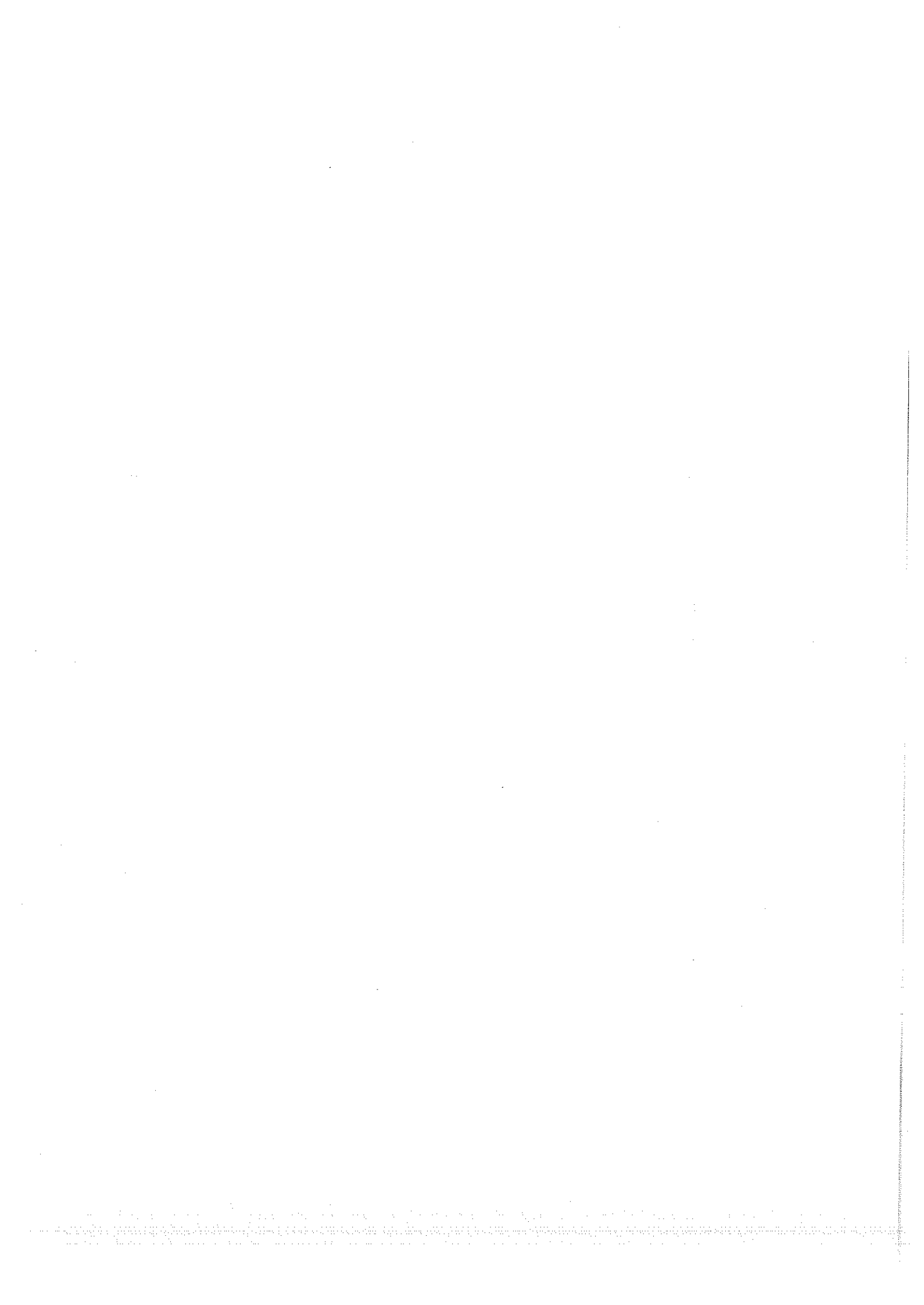
Antoni Isalgué i Buxeda

ESTUDI D'ALGUNES FERRITES HEXAGONALS UNIAXIALS

Annex 3.-

Interaccions hiperfines i espectroscòpia

Mössbauer



A3.1.- Introducció

En aquest apartat tractem de l'interpretació dels espectres Mössbauer. En les nostres experiències, el nucli utilitzat ha estat sempre el ^{57}Fe , i, per aquesta raó, tractem només amb un estat fonamental de spin nuclear $I = 1/2$, i un estat excitat de $I = 3/2$. Ademés, sempre hem utilitzat una font d'una sola línia.

Els punts que ens interesen més, són, per un costat, quines transicions (línies d'absorció dels espectres) hem d'esperar per un nucli sotmés a un gradient de camp elèctric, o a un camp magnètic hiperfí més un gradient de camp elèctric. Per altre costat, ens interessa quines intensitats (àrees d'absorció) relatives han de tenir les diferents línies que provenen de nuclis de Fe en les mateixes condicions, en especial quan la mostra és una pols sense orientació preferencial.

A3.2.- Transicions possibles

Els nuclis de Fe immovilitzats dins d'un sòlid estan sotmesos a interaccions amb el núvol electrònic del propi àtom i amb els àtoms veïns. El resultat d'aquestes interaccions el podem subdividir en dos blocs:

a) Una part isotropa (el Isomer Shift) que no dona cap eix de quantització. El corriments isomèric és l'efecte produït per la densitat de càrrega elèctrica en el nucli (δ).

b) Una part que permet determinar l'eix de quantització pel spin nuclear I . Hi han dos termes que poden intervenir aquí: L'interacció quadropolar elèctrica i l'interacció magnètica o efecte Zeeman nuclear.

Anem doncs a considerar els dos termes de b), ja que el corriments isomèric (I.S.) té per únic efecte desplaçar energèticament els estats del mateix I en el mateix sentit, i només produeix un corriments igual per totes les línies d'absorció que corresponen a cert nucli.

Quan només intervé un dels dos termes, interacció quadrupolar o interacció magnètica, la situació pel nucli és que el spin I queda quantitzat segons la direcció privilegiada donada, sigui per la component més gran en les direccions principals del tensor gradient de camp elèctric, sigui per la direcció del camp magnètic hiperfí.

En aquestes situacions és possible, agafant la direcció privilegiada com a referència, escriure el Hamiltonià d'interacció, H_{int} en la base de estats de spin I i projecció de spin segons l'eix privilegiat I_z ben definits, trobar els elements de ma-

triu que ens diuen quina energia tenen els estats quàntics, i quins són aquests autoestats en funció dels anteriors.

A partir dels estats possibles, com sigui que la radiació que correspon a les nostres transicions és dipolar magnètica (que té moment angular 1), es poden determinar, aplicant les regles de selecció, quines són les transicions permeses, i a quina energia correspon cada transició

En el cas de que hi hagi només interacció quadripolar elèctrica, on el Hamiltonià s'escriu com (1,3):

$$H_Q = \frac{e Q}{4I(2I-1)} \left[V_{zz} (3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_+^2 - I_-^2) \right]$$

On I és el spin nuclear, Q el moment quadripolar del nucli, e la càrrega del electró, i V_{zz} , V_{xx} i V_{yy} són les components principals del tensor gradient de camp elèctric en la posició del nucli.

Pel ^{57}Fe , s'obté que hi han dues transicions possibles, que corresponen a dos estats excitats i un fonamental, i que estan separades una energia: (4)

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 Q q (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

On: eQ = moment quadrupolar del nucli

eq = component principal més gran del tensor gradient de camp elèctric (direcció z)

$$= \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)$$

$$\eta = \text{paràmetre d'asimetria} = \frac{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)}$$

Això significa que, en aquest cas, veurem dues línies en l'espectre Mössbauer d'absorció, separades per ΔE_Q .

Si hi ha només interacció magnètica (efecte Zeeman nuclear), el Hamiltonià és: (1,2)

$$H_m = -g \mu_N \bar{I} \cdot \bar{H}$$

on g és el factor giromagnètic, μ el magnetó nuclear, \bar{H} el camp hiperfí en el lloc on està el nucli, i I el spin nuclear.

En aquest cas, l'estat fonamental es desdobra en dos, i l'excitat, en quatre. Per aplicació de les regles de selecció, hi han sis transicions possibles (un sextet). (4)

Les energies de les sis transicions, mesurades respecte al centre de gravetat, veuen donades a la taula 1.

Taula 1.-

| Transició | Energia | valor per ^{57}Fe |
|-----------|---|--------------------------------|
| 3/2 1/2 | $(3/2\mu_e g_e - 1/2\mu_f g_f) \times H$ | $-.162 \times B$ (mm/s.Tesla) |
| 1/2 1/2 | $(1/2\mu_e g_e - 1/2\mu_f g_f) \times H$ | $-.0943 \times B$ (mm/s.Tesla) |
| 1/2 -1/2 | $(1/2\mu_e g_e + 1/2\mu_f g_f) \times H$ | $-.0254 \times B$ (mm/s.Tesla) |
| -1/2 1/2 | $(-1/2\mu_e g_e + 1/2\mu_f g_f) \times H$ | $.0254 \times B$ (mm/s.Tesla) |
| -1/2 -1/2 | $(-1/2\mu_e g_e + 1/2\mu_f g_f) \times H$ | $.0943 \times B$ (mm/s.Tesla) |
| -3/2 -1/2 | $(-3/2\mu_e g_e + 1/2\mu_f g_f) \times H$ | $.162 \times B$ (mm/s.Tesla) |

Considerem ara qué passa quan actuen alhora l'interacció magnètica i la quadrupolar elèctrica.

Frenem com a eixos de referència les direccions principals del gradient de camp elèctric (fig. 1).

El hamiltonià hiperfí H_{hf} s'escriu com: (9)

$$H_{hf} = - g \mu_N \vec{H} \cdot \vec{I} + \frac{e^2 q_{zz} Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2)]$$

on: $\vec{H} \cdot \vec{I} = H_x I_x + H_y I_y + H_z I_z$

$$I_+ = I_x + I_y i$$

$$I_- = I_x - I_y i$$

fem: $g_f \mu_f = .1187 \text{ mm/s.Tesla}$

$$g_e \mu_e = -.0678 \text{ mm/s.Tesla}$$

(Mössbauer Effect Data Index, 1974)

$$Q' = \frac{e^2 q_{zz} Q}{4} ; \quad \eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}}$$

Calculem la matriu $\langle I I_z | H_{hf} | I I_z \rangle$ pels estats fonamental i excitat e. Obtenim: (taula 2)

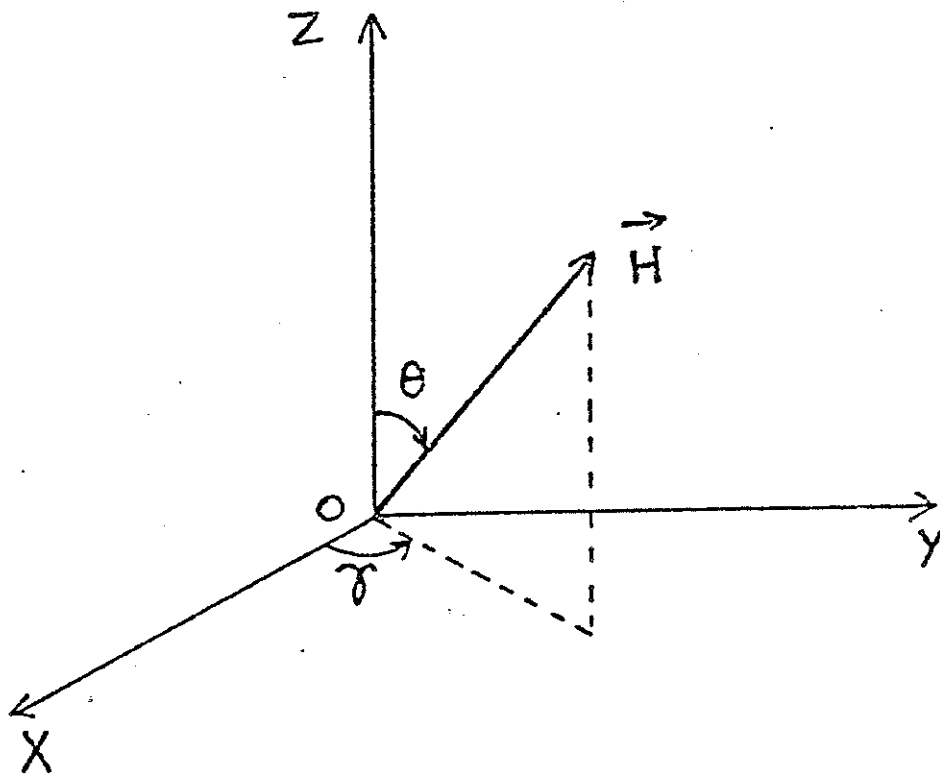


Fig. 1 .- Sistema de referència pel càlcul dels elements de matriu de H_{hf} quan actuen simultàniament un gradient de camp elèctric d'eixos principals x , y i z , i un camp magnètic H .

Taula 2 .-

Estat fonamental I = 1/2 (matriu F):

| $\langle I_z \langle I_2 \rangle$ | $ \frac{1}{2} \rangle$ | $ - \frac{1}{2} \rangle$ |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $\langle \frac{1}{2} $ | $-0,5 z_f H \cos \theta$ | $-0,5 z_f H \sin \theta e^{-i\gamma}$ |
| $\langle - \frac{1}{2} $ | $-0,5 z_f H \sin \theta e^{+i\gamma}$ | $0,5 z_f H \cos \theta$ |

Estat excitat I = 3/2 (matriu E):

| | $ \frac{3}{2} \rangle$ | $ \frac{1}{2} \rangle$ | $ - \frac{1}{2} \rangle$ | $ - \frac{3}{2} \rangle$ |
|---------------------------|--|---|--------------------------------------|---|
| $\langle \frac{3}{2} $ | $-(\frac{3}{2})z_e H \cos \theta + Q'$ | $-(\frac{\sqrt{3}}{2})z_e H \sin \theta e^{-i\gamma}$ | $\frac{n Q'}{\sqrt{3}}$ | |
| $\langle \frac{1}{2} $ | | $-\frac{1}{2} z_e H \cos \theta - Q'$ | $- z_e H \sin \theta e^{-i\gamma}$ | $\frac{n Q'}{\sqrt{3}}$ |
| $\langle - \frac{1}{2} $ | | | $\frac{1}{2} z_e H \cos \theta - Q'$ | $-(\frac{\sqrt{3}}{2})z_e H \sin \theta e^{-i\gamma}$ |
| $\langle - \frac{3}{2} $ | | | | $\frac{3}{2} z_e H \cos \theta + Q'$ |

La diagonalització d'aquestes matrius dona les energies i les funcions d'ona dels nivells nuclears fonamentals ($|F\rangle$) i excitats ($|E\rangle$), en els eixos OXYZ.

En el cas general, els estats resultants no tindran ben definit I_z (no seran autoestats de I_z), i, per aquesta causa, cap de les 8 transicions possibles entre els dos estats fonamentals i els 4 excitats, és prohibida.

Ara bé, si la direcció z coincideix amb la del camp magnètic H, i la situació és axial ($V_{xx} = V_{yy}$), llavors la situació és resoluble analíticament. Així, els estats resultants són estats propis de I_z , i, un cop aplicades les regles de selecció per trobar les transicions permeses, s'obté que hi han sis transicions, que corresponen a les sis transicions observades amb només interacció magnètica, on a més a més, a les transicions $3/2 \ 1/2$ i $-3/2 \ -1/2$ cal afegir-hi un terme:

$$Q' = \frac{1}{4} e^2 q Q$$

i a les altres quatre transicions, cal afegir-hi un terme:

$$-Q' = -\frac{1}{4} e^2 q Q$$

Finalment, si el terme d'interacció quadrupolar és prou feble comparat amb el magnètic, hom pot aplicar teoria de pertorbacions. En aquest cas, la solució que s'obté és que hi han sis transicions (en primer ordre, i no exactament com en el cas anterior), i tot l'efecte de l'angle que forma el camp magnètic respecte a la direcció principal del gradient de camp elèctric z es resum en l'equivalent a substituir el quadrupolar Q' per un quadrupolar efectiu:

$$Q' \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$$

a les expressions anteriors, pel cas axial (direcció del camp magnètic coincidint amb la direcció principal del gradient de camp elèctric z).

A3.3.- Intensitats relatives

Les intensitats (areas) de les línies d'absorció, depenen de la direcció de propagació de la radiació respecte el trèdre OXYZ del nucli que tractem. Prenem com a sistema de referència un altre trèdre, OX'Y'Z', on OZ' és paral·lel a la direcció de propagació de la radiació (fig. 2). Pasem del sistema original al nou amb els angles d'Euler α, β, θ (fig. 2).

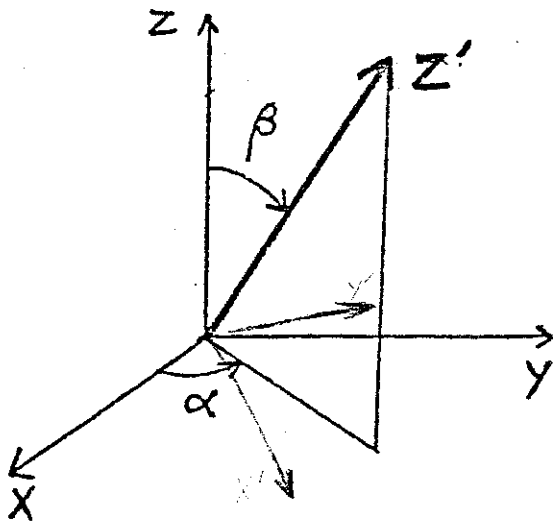


Fig. 2.-

En aquest nou sistema de referència, les funcions d'ona nuclears són $|F'\rangle$ i $|E'\rangle$, i és pot demostrar (3) que en aquest cas, de radiació dipolar magnètica (fotò de $L = 1$), l'intensitat que correspon a la transició d'un nivell f a un nivell e (o viceversa) ve donada per: (1)

$$I(\text{niv. } f \rightarrow \text{niv. } e) \sim |\langle F' | M^{(+1)} | E' \rangle|^2 + |\langle F' | M^{(-1)} | E' \rangle|^2$$

Els elements de matriu de $M^{(+1)}$ i de $M^{(-1)}$ (anomenats a vegades M_+ i M_-), que donem a la taula 3, són proporcionals a coeficients de Clebsch-Gordan, que intervenen en la probabilitat de transició d'un nivell $|I_f m_f\rangle$ cap a un nivell $|I_e m_e\rangle$, sota l'efecte d'un fotò tal que el seu moment angular L té una projecció M segons la direcció de propagació (expressions més generals poden trobar-se a (1)).

Així doncs, cal realitzar un canvi d'eixos per les funcions d'ona nuclears ($|F\rangle$ i $|E\rangle$ en els eixos

OXYZ a $|F\rangle, |E\rangle$ en els eixos OX'Y'Z' de la radiació). Això es pot fer amb les matrius rotació $R(1/2)$ i $R(3/2)$, per spins $1/2$ i $3/2$. Els angles d'Euler de la rotació són $\alpha, \beta, 0$ (fig. 2). Llavors:

$$I(f \rightarrow e) \sim |\langle F | \mathcal{M}^{\dagger}(1/2) M^{(+1)} \mathcal{P}_0(3/2) | E \rangle|^2 + |\langle F | \mathcal{M}^{\dagger}(1/2) M^{(-1)} \mathcal{P}_0(3/2) | E \rangle|^2$$

o sigui:

$$I(f \rightarrow e) \sim |\langle F | \mathcal{M}_0^{(+1)} | E \rangle|^2 + |\langle F | \mathcal{M}_0^{(-1)} | E \rangle|^2$$

Els elements de matriu que ens interesen, els de $\mathcal{M}_0^{(+1)}$ i $\mathcal{M}_0^{(-1)}$ són:

$$\text{per } \mathcal{M}_0^{(+1)} = \begin{pmatrix} e^{i\alpha}(1-\cos\beta)/2, -(\sin\beta)/\sqrt{3}, e^{-i\alpha}(1+\cos\beta)/2\sqrt{3}, 0 \\ 0, e^{i\alpha}(1-\cos\beta)/2\sqrt{3}, -(\sin\beta)/\sqrt{3}, e^{-i\alpha}(1+\cos\beta)/2 \end{pmatrix}$$

$$\text{per } \mathcal{M}_0^{(-1)} = \begin{pmatrix} e^{i\alpha}(1+\cos\beta)/2, (\sin\beta)/\sqrt{3}, e^{-i\alpha}(1-\cos\beta)/2\sqrt{3}, 0 \\ 0, e^{i\alpha}(1+\cos\beta)/2\sqrt{3}, (\sin\beta)/\sqrt{3}, e^{-i\alpha}(1-\cos\beta)/2 \end{pmatrix}$$

Taula 3 .- Elements de matriu de $M^{(+1)}$ i de $M^{(-1)}$, entre els estats excitat ($I=3/2$) i fonamental ($I = 1/2$) del nucli de ^{57}Fe . (veure el text).

| | | $ \frac{3}{2}\rangle$ | $ \frac{1}{2}\rangle$ | $ \frac{-1}{2}\rangle$ | $ \frac{-3}{2}\rangle$ |
|------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| $M^{(+1)}$ | $\langle \frac{1}{2} $ | 0 | 0 | $1/\sqrt{3}$ | 0 |
| | $\langle \frac{-1}{2} $ | 0 | 0 | 0 | 1 |
| $M^{(-1)}$ | $\langle \frac{1}{2} $ | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | $\langle \frac{-1}{2} $ | 0 | $1/\sqrt{3}$ | 0 | 0 |

A3.3.1.- Cas d'una pols

Si la nostre mostra és una pols, sense orientació preferencial, n'hi ha prou amb realitzar un promig per l'orientació de la radiació respecte als eixos dels nuclis.

En aquest cas, d'absorbent policristal·lini no orientat, si només hi ha interacció quadrupolar, s'obté que les dues línies d'absorció han d'ésser d'igual intensitat. (4)

Si només hi ha interacció magnètica, o bé si l'interacció quadrupolar és axial i té el seu eix principal coincidint amb la direcció del camp magnètic, les sis línies d'absorció han de guardar entre sí la raó d'intensitats $3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$, segons l'ordre en que es troben a la taula 1. (4)

Amb tot, ademés d'aquests resultats ampliament utilitzats, estem interesats en el cas d'un quadru-

polar considerable front al camp magnètic. La raó és que, en les estructures de les ferrites hexagonals, trobem una posició cristal·logràfica que produeix uns desdoblaments quadrupolars elevats, en concret la separació entre les dues línies dels espectres paramagnètics és de l'ordre de 2 mm/s. a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (5)

L'interpretació dels espectres no presenta problemes mentre l'ordenament magnètic sigui tal que els spins dels Fe en aquesta posició siguin col·lineals amb l'eix c (direcció de la component principal del gradient de camp elèctric per aquesta posició cristal·logràfica). En canvi, si l'ordenament magnètic deixés de ser col·lineal, la teoria exposada fins ara ens diu que l'espectre que correspona amb aquests Fe tindria 8 línies d'absorció, amb certes intensitats que no complirien la regla del 3:2:1.

Per aquestes raons, hem realitzat una simulació

numèrica, calculant els espectres teòrics per un camp hiperfí de 39,2 Teslas i un quadrupolar (entès com separació entre les dues línies del espectre paramagnètic, $1/2 e^2 qQ$) de 2.1 mm/s, en funció de l'angle que formem la direcció principal del gradient de camp elèctric (axial) i el camp magnètic.

Els resultats els podem resumir en els següents punts:

a) Si bé per qualsevol angle diferent de 0 apareixen 8 línies d'absorció, la intensitat de dues d'elles és sempre molt baixa (menor que 10% de qualsevol de les altres), en el marge angular explorat, que és d'angles menors que uns 60 °.

Això fa que puguem seguir parlant d'un sextet, tot i que en rigor no ho és.

b) Les sis línies més intenses tenen les seves posicions a l'espectre d'absorció correlacionades entre sí, seguint una llei anàloga a la trobada amb la teoria de perturbacions, quan el quadrupolar és petit davant de l'efecte del camp magnètic. Ara bé, la dependència angular trobada és força diferent a la que hom troba aplicant la teoria de perturbacions (fig. 3). En tot cas, això fa que es pugui seguir afinant l'espectre amb el mateix tipus de paràmetres que hom afina quan ens trobem en la situació axial i camp magnètic en la mateixa direcció que OZ, o bé quan es aplicable la teoria de perturbacions, si bé ara cal tractar amb un "quadrupolar efectiu" que engloba l'interacció quadrupolar més l'efecte angular.

c) Les sis línies més intenses segueixen aproximadament la relació d'intensitats (en àrees) de 3:2:1:1:2:3, llevat de les diferències produïdes per les dues línies de més, que creixen cap a uns 40°

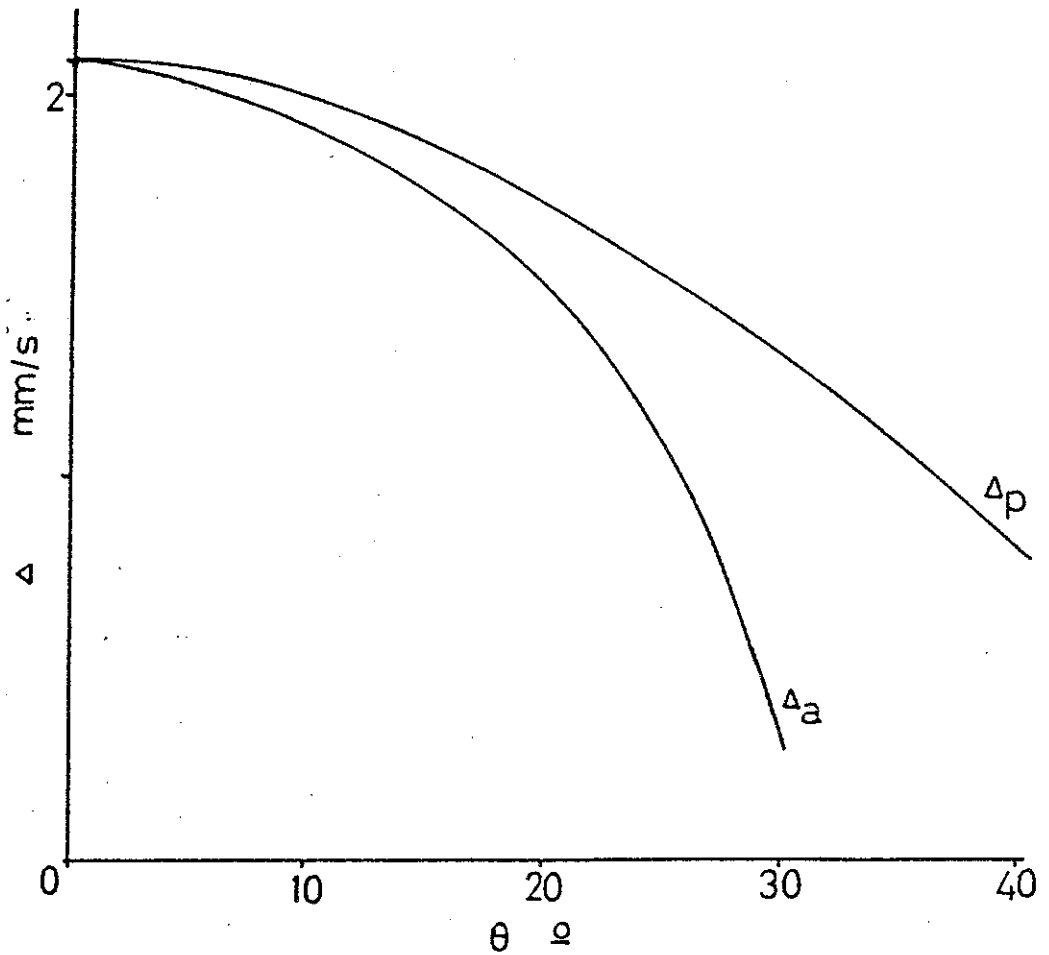


Fig. 3 .- Quadrupolar "aparent" (englobant la dependència amb l'angle θ entre la direcció principal del gradient de camp elèctric i el camp magnètic), Δ_a , segons el càlcul numèric exacte, en funció de l'angle θ , comparat amb el resultat de la teoria de perturbacions, Δ_p , per quadrupolar petit davant de l'efecte del camp magnètic (veure text).

d'angle entre la direcció del camp magnètic i l'eix OZ, no arribant en cap cas a un 10% de diferència, en el marge angular explorat.

Finalment, cal senyalar que no ens hem plantejat aquí efectes de fonts polaritzades (quedarien incluits en l'avaluació de les matrius que donen les probabilitats de transició), car sempre hem utilitzat una font no polaritzada d'una sola línia. Tampoc hem considerat que la probabilitat d'absorció resonant (factor f o de Lamb-Mössbauer (6)) pugui dependre de l'orientació. Aquest darrer fenomen és el que dona lloc a l'efecte Goldanski-Karyagin en mostres policristal·lines (7), i pot donar lloc a que l'intensitat global que correspon a un subespectre depengui de l'orientació en monocristalls.

A3.3.2.- Distribucions de paràmetres hiperfins

En moltes ocasions, hom considera en el seu estudi productes que presenten una diversitat d'entorns, per Fe que estan en certes posicions de la matriu sòlida. Així, per exemple, a les nostres ferrites, uns Fe que estiguin en unes posicions, posem-hi octaèdriques, poden veure en tots els llocs catiónics veïns Fe, o bé una part dels llocs veïns amb Fe, i la resta amb un catió diferent que substitueixi al Fe, sense cap ordre en el sentit cristal·loquímic.

Estem interessats per aquelles situacions en que la separació entre diferents paràmetres, que corresponen a diferents entorns, no és molt gran, i ademés hi ha un nombre relativament elevat de situacions, poc diferents entre sí. Amb això, té sentit dir que ens trobem davant d'una distribució (continua) d'entorns, o

de forma equivalent, de paràmetres hiperfins.

En el nostre tractament, per incorporar aquest fet en els afinaments dels espectres, considerem, en primer lloc, que tenim una sola línia d'absorció, produïda per nuclis de Fe en certa posició cristal·logràfica, sotmesos a una diversitat d'entorns diferents.

Els nuclis de Fe d'entre aquests que tinguem un entorn "1", exhibiran un corrent isomèric (posició de la línia en aquest cas) z_1 , els que tinguem un entorn "2", z_2 ... etc, fins a tenir la distribució de corrents (fig. 4).

Els nuclis en un entorn 1 (z_1), si fossim sols, produïrien una línia d'amplària 2Γ (amplària natural), amb posició z_1 , els 2 produïrien una línia d'amplària també 2Γ , amb posició z_2 , etc.

Ara bé, entre tots els nuclis produeixem una lí-

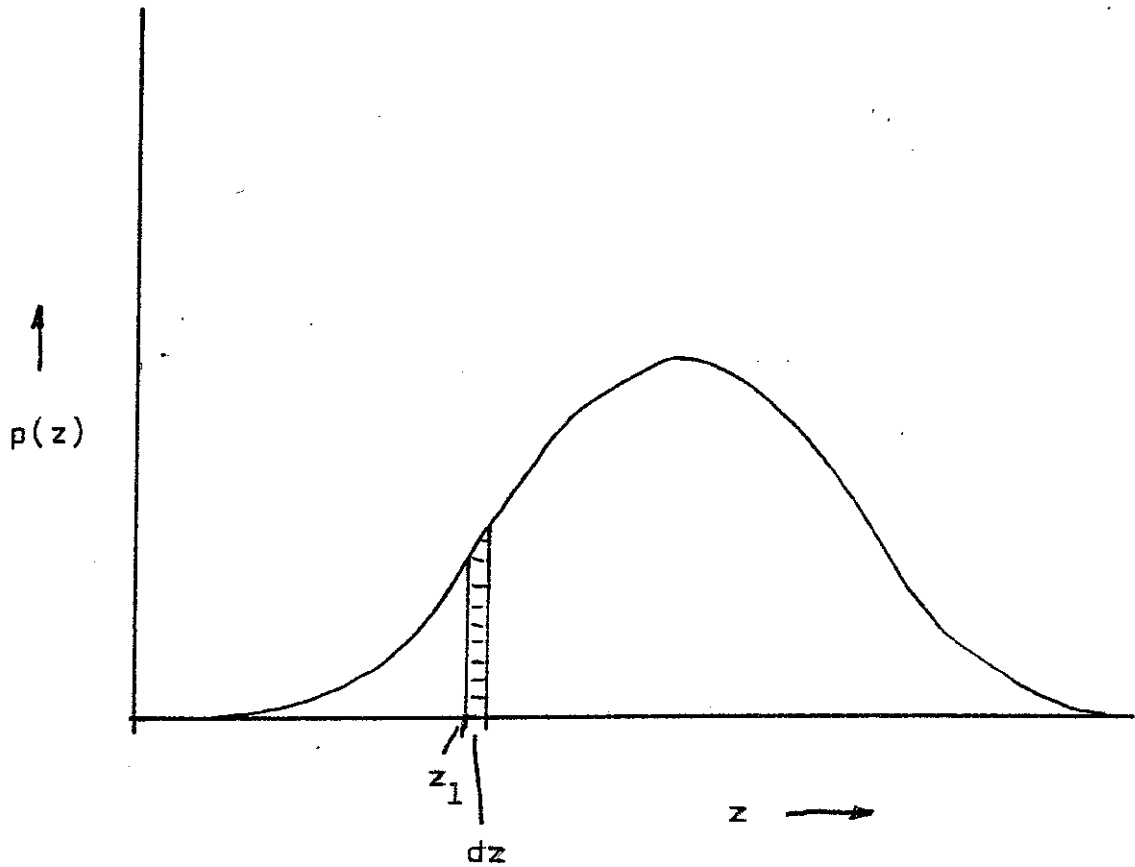


Fig. 4.- distribució de probabilitat de tenir un corriment isomèric z . L'àrea $p(z_1) dz$ és la probabilitat de que el corriment isomèric estigui comprès entre z_1 i $z_1 + dz$.

nia, la forma de la qual podem obtenir sumant totes les contribucions (línies individuals, per probabilitat de cada línia), utilitzant la distribució continua.

Aquest procés és el que s'anomena producte de convolució, (10) entre la forma de les línies individuals, i la distribució de posicions:

$$\text{Lin}^{(\text{tot})}(x) = \int_{\delta} \text{Lin}^{(\text{ind})}(\delta - x) p(\delta - x) d\delta$$

On $\text{Lin}^{(\text{tot})}(x)$ és la forma de la línia resultant, com absorció (transmissió) en funció de l'energia (posició) x , $\text{Lin}^{(\text{ind})}$ representa la forma de les línies individuals, i $p(z) dz$ és la probabilitat de tenir una línia "individual" a la posició z .

Les línies d'absorció, $\text{Lin}^{(\text{ind})}$, en l'espectrocòpia que nosaltres utilitzem, són de forma Lorentziana, o sigui:

$$\text{Lin}^{(\text{ind})}(x) = \frac{I_0 \Gamma}{(x - x_0)^2 + \Gamma^2/4}$$

om x_0 = centre de la línia (posició)

Γ = semiampària a alçada meitat

I_0 = paràmetre intensitat. L'àrea és proporcional a $I_0 \Gamma$

El cas de més sencilla solució (llevat dels casos trivials), en quan a forma de la línia total, resultat del producte de convolució, és quan la distribució $p(x)$ té forma de Lorentziana.

En aquest cas, s'obté que la línia resultant L_{in}^{tot} és també una Lorentziana, centrada en el lloc on està centrada $p(x)$, i amb una ampària que és la suma de les ampàries de $p(x)$ i de $L(x)$.

O sigui, en els espectres tindrem, en lloc d'una línia estreta (ampària 2Γ), una línia més ample (ampària $= 2\Gamma +$ ampària de $p(x)$), situada en el lloc on està centrada $p(x)$.

Si en lloc d'una sola línia tenim dues línies,

amb cert desdoblament quadrupolar, per un costat, si existeix una distribució (lorentziana) de corriments isomèrics (I.S.), hi haurà un enxamplament de les línies d'absorció; si, ademés, per altre costat hi ha una distribució (lorentziana) de desdoblaments quadrupolars, (com és d'esperar que sigui, a partir de la diversitat d'entorns), en resulta un enxamplament addicional de les línies d'absorció (en efecte: la distribució de quadrupolars equival a una nova distribució de posicions de les línies, presentant aquesta la mateixa forma que la distribució de quadrupolars). (II)

Aquests dos fets, que han d'estar correlacionats entre sí, es presenten plegats, amb les aproximacions fetes, i són impossibles de separar en aquest cas. El resultat és simplement el d'enxamplar les línies d'absorció, totes de la mateixa forma.

Considerem ara el cas en que tinguem un sextet. Els efectes d'una distribució de corriments isomèrics i de desdoblament quadrupolar (efectiu, en aquest cas),

són els mateixos que anteriorment, em quan a forma de la línia resultant (l'interpretació d'una distribució de desdoblament quadrupolar efectiu pot afectar tant als valors de $e^2Qq/4$, com als valors de l'angle θ entre la direcció z i el camp magnètic hiperfí, com als valors del paràmetre d'asimetria η).

Ara bé, l'efecte és diferent quan tenim una distribució de camps hiperfins. A la taula 1 (A3.2) podem veure que, un valor del camp hiperfí, H_{hf} , determina la posició de diferents línies a través de diferents constants (en valor absolut, .162, .0934, .0254 mm/s.Tesla). Per tant, un valor del camp hiperfí separat de l'anterior en ΔH_{hf} , produirà línies separades de les anteriors, en valor absolut i segons la línia, en $.162 \Delta H_{hf}$, $.0934 \Delta H_{hf}$ i $.0254 \Delta H_{hf}$ mm/s, respectivament (sempre pel cas del Fe).

Seguint el mateix raonament que en els casos anteriors, una distribució (lorentziana) de camps hiper-

fins, produirà diferents enxamplaments a les diferents línies de l'espectre magnètic. Amb un sol paràmetre, l'amplària de la distribució de camps, tindrem diferents contribucions a les amplàries de les línies. (12)

En moltes ocasions, en els nostres òxids substituïts, hem trobat l'existència indubtable d'aquest fenomen. Cal mencionar que l'aproximació feta, suposar que la distribució és de forma Lorentziana, no ha d'ésser cap problema greu sempre que la distribució real no sigui molt ampla, i relativament simètrica respecte un centre. Altres formes de distribució, possiblement més realistes (gaussiana...) presenten l'inconvenient d'una complexitat de tractament numèric molt superior a la forma Lorentziana, que ha d'ésser considerada com una primera aproximació.

A3.4.- Referències

- (1) J. R. Gabriel
Mössbauer Effect Methodology, I (1965)

- (2) A. Abragam
The Principles of Nuclear Magnetism
Clarendon Press, Oxford

- (3) M. Weissbluth
Atoms and Molecules
Academic Press (1978)

- (4) C. Janot
L'Effet Mössbauer et ses applications
Masson ed. - Paris (1972)

- (5) E. Kreber, U. Gonser, A. Trautwein, FE Harris
J. Phys. Chem. Solids: 36, 263 (1975)
Van Wieringen, JG Rensen
Z. Angew. Phys. 21. 69 (1967)

(6) R. L. Mössbauer

Z. Physik 151, 124 (1958)

R. L. Mössbauer

Naturwissenschaften 45, 538 (1958)

(7) VI Goldanskii, EF Makarov, VV Krapov

Physics Letters 3, 344 (1963)

(8) FK Shenoy, EW Wagner

Mössbauer Isomer Shifts

North-Holland (1978)

(9) S. Ofer, I. Nowik, SG Cohen

Chemical applications of Mössbauer spectroscopy

ed. VI Goldanskii, RH Herber - Academic Press(1968)

(10) G. Arfken

Mathematical Methods for Physicists

Acad. Press (1970)

- (11) F. Plet, R. de Pape, JP Mariot, F. Varret
J. de Physique 38, C1-113 (1977)

- (12) E. Gurewitz, U. Atzmony
Phys. Rev. B 26, 6093 (1982)

Apèndix

En aquesta memòria hem utilitzat repetidament les unitats cgs electromagnètiques, en mesures de magnetització, camps magnètics, etc. Donem a continuació les principals equivalències amb el Sistema Internacional (S.I.).

| | |
|----------------------------|---------------------------------|
| 1 Gauss | 10^{-4} Teslas |
| 1 Oersted | $10^3/4\pi$ A/m |
| 1 emu. de magnetització | 10^3 A/m |
| 1 emu/g " | $4\pi 10^{-7}$ wb.m /Kg |
| 1 emu/g de susceptibilitat | $10^{-3}/4\pi$ Kg ⁻¹ |
| 1 erg/cm ³ | 10^{-1} J/m ³ |

Cal recordar que, en el sistema electromagnètic, a l'espai lliure tenim que 1 Gauss \equiv 1 Oersted.

