

LA INTERACCIÓN CUADROPOLAR ELÉCTRICA DE LA GOETHITA

G. Pérez¹, C.A. Barrero, y A.L. Morales

Grupo de Estado Sólido, Instituto de Física, Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín,

RESUMEN

Se calcularon teóricamente las componentes del tensor gradiente de campo eléctrico, GCE, para la goethita, utilizando un modelo de cargas puntuales. Los cálculos fueron realizados para contribuciones de iones dentro de una esfera de radio 8 nm, con un ión Fe^{3+} en el centro. Se encontró que el parámetro de asimetría es diferente de cero y que la interacción cuadrupolar eléctrica en la goethita es positiva. Adicionalmente, la interacción cuadrupolar eléctrica fue determinada experimentalmente, ajustando los espectros Mössbauer a altas temperaturas de una goethita natural bien cristalizada.

INTRODUCCIÓN

Recientemente la goethita, $\alpha\text{-FeOOH}$, ha despertado un gran interés técnico, debido a que se ha comprobado un efecto protector en el acero contra la corrosión atmosférica [1]. Por esta razón se han presentado varios trabajos relacionados con la síntesis y caracterización de este compuesto utilizando, entre otras técnicas, la espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe [2-4]. De hecho esta técnica contribuye al entendimiento profundo de las diferentes propiedades físicas de compuestos a través del estudio de las interacciones hiperfinas, las cuales son una herramienta poderosa para caracterizar diferentes sitios atómicos en una muestra dada. Una de estas interacciones es la cuadrupolar eléctrica, la cual resulta de la interacción del momento cuadrupolar del núcleo Q con un campo eléctrico in homogéneo en los sitios de los núcleos, representado en este caso por la componente principal del tensor GCE, V_{zz} .

Las investigaciones previas sobre la interacción cuadrupolar en la goethita, en particular la magnitud del parámetro de asimetría, η y el ángulo que forma V_{zz} con los ejes cristalinos, han arrojado resultados controversiales. Van der Woude and Dekker [5] han encontrado que V_{zz} es positivo y yace en uno de los ejes cristalinos y que $\eta = 0$. De otra parte, Forsyth y otros [6] reportan que $\eta = 0$, $V_{zz} > 0$, pero yace en el plano ab haciendo un ángulo de 40° con el eje b. Meagher y Pankhurst [7] encontraron que $\eta = 0.5$, $V_{zz} > 0$ y yace en el plano ab haciendo un ángulo de $\pm 68^\circ$ con el eje b. Claramente se requieren más investigaciones en esta área. También existe controversia sobre la magnitud del momento cuadrupolar del ^{57}Fe en el estado excitado (espín nuclear $I = 3/2$). Los valores reportados varían entre 0.08 b y 0.40 b. El último valor reportado para Q es de 0.16 b por P. Dufek y otros [8]. Recientemente, este valor de Q ha sido utilizado en el cálculo de GCE para diferentes compuestos [9]. Sin embargo este valor no se ha utilizado aún para calcular el $\square E_Q$ en la goethita.

El principal propósito del presente trabajo es el de determinar teórica y experimentalmente la magnitud de la interacción cuadrupolar eléctrica en goethita y de esta manera se pretende contribuir en la caracterización de las propiedades electrónicas de este importante compuesto.

¹ E-mail: gperez@pegasus.udea.edu.co

MODELO TEÓRICO

Las nueve componentes del tensor gradiente de campo eléctrico, GCE, en la goethita se determinaron utilizando el modelo de cargas puntuales. Los cinco electrones 3d del Fe^{3+} no contribuyen al GCE, debido a la distribución de carga simétrica alrededor del núcleo, sugerido por el término espectroscópico ${}^6\text{S}_{5/2}$. Por lo tanto las componentes del GCE pueden ser atribuidas únicamente a las cargas asociadas a los iones de la red cristalina de acuerdo con la ecuación

$$V_{ij} = \frac{1}{e} \sum_k \frac{q_k (3x_{ki}x_{kj} - r_k^2 \delta_{ij})}{r_k^5} \quad [1]$$

donde e es la magnitud de la carga fundamental, q_k es la carga asociada al k -ésimo ión, $x_{k1} = x_k$, $x_{k2} = y_k$ y $x_{k3} = z_k$ son las coordenadas de posición del ión k , $r_k^2 = x_k^2 + y_k^2 + z_k^2$ y $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ y $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$. Estos cálculos fueron realizados para contribuciones de iones dentro de una esfera de radio 8 nm, con un ión Fe^{3+} en el centro, los cuales involucran aproximadamente 240000 iones.

En el cálculo se utilizaron los parámetros de red reportados por varios autores (ver Tabla 1) y las posiciones atómicas de los iones Fe^{3+} , O^{2-} y H^+ en la diáspora [10] y en la goethita [6].

Cuando se escoge un sistema apropiado de ejes, tal que los elementos del tensor queden ordenados como $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, el GCE esta completamente definido por V_{zz} y por el parámetro de asimetría η , el cual se define como

$$\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{V_{zz}}, \quad (0 \leq \eta \leq 1) \quad [2]$$

Para el presente caso, la componente principal del tensor GCE, V_z , generalmente se puede expresar como

$$V_z = (1 - \gamma_\infty) V_{zz} \quad [3]$$

donde $\gamma_\infty = -9.14$ es el factor de antiapantallamiento de Sterheimer.

La interacción cuadrupolar eléctrica desdobra el nivel nuclear excitado del ${}^{57}\text{Fe}$ en dos subniveles con una separación de energía ΔE_Q (también llamado desdoblamiento cuadrupolar) dada por

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e V_z Q \sqrt{1 + \frac{1}{3} \eta^2} \quad [4]$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 recoge los resultados obtenidos de los cálculos utilizando el modelo de cargas puntuales. Se pueden observar que V_z es positivo para todos los casos y que η es

siempre diferente de cero. Encontramos que el valor promedio de los V_z y η calculados, utilizando los diferentes parámetros de red y las posiciones atómicas en la goethita, fueron $(0.98 \pm 0.07) \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$ y 0.53 ± 0.08 respectivamente. De otra parte, cuando se utiliza las posiciones atómicas de la diáspora los valores promedios respectivos son de $(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$ y 0.22 ± 0.02 .

Tabla 1. Componentes diagonalizadas del tensor gradiente de campo eléctrico obtenidas utilizando las posiciones atómicas en la diáspora (primeros valores en cada celda) y en la goethita (segundos valores en cada celda) según parámetros de red reportados por varios autores. También se tabulan η y V_z según las ecuaciones [2] y [3] respectivamente. ΔE_Q se calculó siguiendo la ecuación [4].

Parámetros de red según varios autores	V_{xx} (10^{24} cm^{-3})	V_{yy} (10^{24} cm^{-3})	V_{zz} (10^{24} cm^{-3})	V_z (10^{24} cm^{-3})	η	ΔE_Q (mm/s) $Q = 0.16 \text{ b}$
Barnal (citado en [4])	-0.0384 -0.0254	-0.0612 -0.0766	0.0996 0.1020	1.1103 1.1010	0.228 0.467	0.241 0.273
Goldsztaub (citado en [11])	-0.0354 -0.0182	-0.0532 -0.0732	0.0866 0.0915	0.878 0.927	0.207 0.601	0.210 0.232
Böhm (citado en [11])	-0.0395 -0.0306	-0.0658 -0.0766	0.1053 0.1076	1.0678 0.9418	0.249 0.427	0.256 0.266
Strunz (citado en [11])	-0.0369 -0.0213	-0.0561 -0.0743	0.0929 0.0955	0.9418 0.9686	0.208 0.555	0.224 0.241
Szytula [11]	-0.0342 -0.0167	-0.0522 -0.0726	0.0866 0.0893	0.8785 0.9052	0.205 0.625	0.210 0.228
Sampson [12]	-0.0382 -0.0237	-0.0593 -0.0765	0.0975 0.1001	0.9886 1.0150	0.217 0.527	0.236 0.251

La interacción cuadrupolar eléctrica fue también obtenida experimentalmente ajustando los espectros Mössbauer de una goethita natural bien cristalizada proveniente de las montañas de Harz (Alemania), las cuales fueron colectadas a varias temperaturas por encima de la temperatura de Neél. Los resultados de los ajustes se muestran en la figura 1. El ΔE_Q experimental obtenido fue de $0.46 \pm 0.01 \text{ mm/s}$ independientemente de la temperatura. Teniéndose en cuenta que $Q > 0$ y que $V_z > 0$ (ver Tabla 1), entonces el pico de la derecha del doblete corresponde a la transición nuclear con números cuánticos de espín $m_I = \pm 3/2$ a $m_I = \pm 1/2$, mientras que el de la izquierda corresponde a la transición nuclear de $\pm 1/2$ a $\pm 1/2$.

De la Tabla 1 también se encuentra que el valor promedio de los ΔE_Q calculados, utilizando los diferentes parámetros de red y las posiciones atómicas en la goethita, fue de $0.25 \pm 0.02 \text{ mm/s}$. De otra parte, cuando se utiliza las posiciones atómicas de la diáspora el valor promedio es de $0.23 \pm 0.02 \text{ mm/s}$. El desacuerdo entre los datos experimentales y teóricos puede ser debido a que en el cálculo no se tuvieron en cuenta diversos factores, los cuales son difíciles de cuantificar. Entre estos podemos mencionar los excesos de H_2O y grupos OH^- , posibles segregaciones atómicas, vacancias iónicas, fases discretas que pudieran formarse dentro de la estructura cristalina, iones de Fe localizados en los canales de la estructura y otros iones impureza, grado de covalencia en los enlaces atómicos, etc. Es interesante mencionar que cuando utilizamos el valor de $Q = 0.28 \text{ b}$ para calcular ΔE_Q , obtuvimos un valor promedio de, según las posiciones

atómicas de la goethita, 0.44 ± 0.03 mm/s, el cual esta en mejor acuerdo con los datos experimentales. Sin embargo, este resultado se debe tomar con precaución, puesto que el valor de Q todavía esta en controversia.

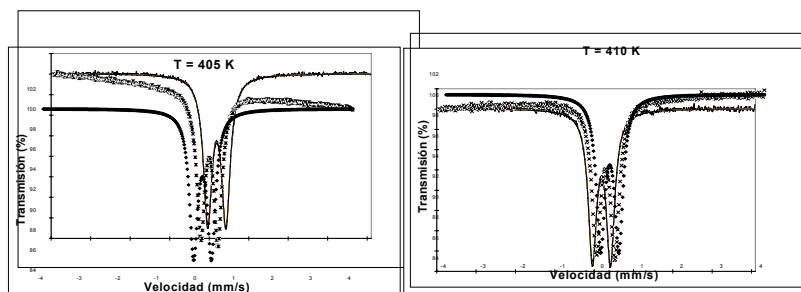


Figura 1. Espectros Mössbauer a altas temperaturas de una goethita natural bien cristalizada

CONCLUSIONES

El GCE en la goethita no es axialmente simétrico, ya que η es diferente de cero. La interacción cuadrupolar eléctrica en la goethita es positiva, implicando que el nivel nuclear excitado con números cuánticos de espín $m_i = \pm 3/2$ es más positivo que el nivel nuclear excitado con $m_i = \pm 1/2$. El modelo de cargas puntuales, como cualquier otro modelo que suponga una estructura tridimensional perfecta, es muy limitado. Es muy probable que una imagen más detallada de la interacción cuadrupolar requiera un profundo conocimiento de las imperfecciones en la red.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Eddy De Grave, Universidad de Gante, por proporcionarnos los espectros Mössbauer de la goethita natural. Este trabajo ha sido apoyado por el Comité para el Desarrollo de la Investigación CODI, Universidad de Antioquía (proyecto IN378CE) y por COLCIENCIAS (proyecto 1115-05-10113).

REFERENCIAS

- [1] S.J. Oh, D.C. Cook, and H.E. Townsend, Corros. Sci. **41** (1999) 1687.
- [2] J.-Y. Lee, S.J. Oh, J.G. Sohn and S.-J. Kwon, Corros. Sci. **43** (2001) 803.
- [3] C. A. Barrero, R.E. Vanderberche, E. De Grave, A. L. Morales. Hyperfine Interactions (C), vol. 2,209,1997.
- [4] C. Arroyave, G. Perez, A. L. Morales. Hyperfine Interactions (C) 4, 1999, 55-60.
- [5] F. van der Woude and A. J. Dekker, Phys. Stat. Sol. **13** (1966) 181.
- [6] J. B. Forsyth, I. G. Hedley, and C. E. Johnson, J. Phys. C **1** (1968) 179.
- [7] A. Meagher and Q.A. Pankhurst, Phys. Stat. Sol. A **101** (1987) K73.
- [8] P. Dufet, P. Blaha, and K. Schwarz. Phys. Rev. Letters **75** (1995) 3545.
- [9] H.M. Petrilli, P.E. Blöchl, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. B **57** (1998) 14 690.
- [10] W.R. Busing and H.A. Levy, Acta Cryst. **11** (1958) 798.
- [11] A. Szytula, A. Burewicz, Z. Dimitrijevic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A. [12] Wanic, and W. Wolski, Phys. Stat. Sol. **26** (1968) 429.
- [13] C.F. Sampson, Acta Cryst. **B25** (1969) 1683.