

Introducción

La pirita (Fe S_2), bien sea natural y por lo tanto con impurezas o bien producida en laboratorio, presenta una estructura en la cual los núcleos de hierro sienten la influencia de un gradiente de campo eléctrico (G.C.E.) con simetría axial. La existencia del G.C.E., proviene de la deformación con respecto a la simetría cúbica que tenga el cristal. El gradiente de campo eléctrico será calculado mediante el modelo de cargas puntuales.

El tipo de interacción entre el G.C.E. y el núcleo, puede ser estudiado experimentalmente mediante la técnica de espectrometría Mössbauer, obteniéndose como resultado una medida del valor de la componente axial del G.C.E. (V_{zz}), esta magnitud sirve como punto de comparación con el valor teórico calculado.

Ia Gradiente de Campo Eléctrico

Las dos principales contribuciones al G.C.E. a nivel del núcleo, provienen de las cargas en iones distantes y de los electrones en las capas incompletas del mismo átomo. Conocida la estructura cristalina y la carga asociada a cada ión, en principio, se puede calcular el G.C.E. de la red. Una aproximación bastante aceptable para hacer es

te cálculo es el uso del modelo de cargas puntuales, en el cual se supone que los iones que conforman la red se comportan como cargas puntuales, en cuyo caso el tensor gradiente de campo en un punto tomado como origen se expresa:

$$V_{x_i x_j} = \sum_n \frac{q_n}{r_n^5} (3 x_i^{(n)} x_j^{(n)} - r_n^2 \delta_{ij}) \quad (1)$$

$x_i, x_j = x, y, z$ y la suma se extiende a todos los iones de la red. Este sería el valor en un núcleo "desnudo", (sin electrones). Las capas electrónicas completas alteran el valor del G.C.E. de la red, alteración que se denomina factor de antiapantallamiento, puesto que en lugar de disminuir su magnitud la aumenta. Dicha alteración puede describirse de la siguiente manera:

$$V_{\text{eff}}^{\text{red}} = V^{\text{red}} (1 - \gamma_{\infty}) \quad (2)$$

Las capas incompletas (C.I.), sienten el efecto perturbador de la red, creando un G.C.E. adicional, que a su vez es apantallado por las capas completas:

$$V_{\text{eff}}^{\text{CI}} = V^{\text{CI}} (1 - R_q) \quad (3)$$

Las constantes γ_{∞} y R_q , se conocen como factores de Sternheimer y sus valores son aproximadamente $R_q < 0.2$ y $-100 < \gamma_{\infty} < -7$, en el caso del Fe^{57} $(1 - \gamma_{\infty}) \approx 12$ y $(1 - R_q) \sim 1$ (Referencia [1])

El gradiente de campo a nivel del núcleo será la superposición de las contribuciones expresadas en (2) y (3) sin embargo, tratándose este capítulo de una revisión en él solo calcularemos la contribución de la red y compararla con el valor experimental obtenido mediante la espectrometría Mössbauer.

Ib Contribución de la red al G.C.E. en la pirita

La pirita crece en cristales con simetría Pa^3 (Th^6) [1] ó $Th^6 - P_{2/3, 1/3}$ [2], con cuatro unidades de fórmula química por celda unitaria. Los iones de hierro están coordinados a seis azufres en las esquinas de un octaedro deformado (ver figura #1)

La constante de red $a_0 = 5.4067 \text{ \AA}$ [3], la posición de los cuatro hierros y los ocho azufres es:

$$\vec{R}_{Fe} = \left\{ (0, 0, 0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2) ; (1/2, 1/2, 0) \right\} a_0 \quad (4a)$$

$$\vec{R}_S = \left\{ (u, 1/2 - u, u - 1/2) ; (1 - u, u - 1/2, 1/2 - u) ; (u, u, u) ; (1 - u, 1 - u, 1 - u) \right\} a_0 \quad (4b)$$

completando los azufres al permutar ciclicamente las componentes de los dos primeros vectores \vec{R}_S ($u=0.386$)

Es claro que al ocupar los iones Fe una posición cúbica perfecta, su contribución a $V_{x_i x_j}$ es nula, además, puesto que la contribución de cada ión decae como r^{-3} , podemos considerar solo la contribución de los primeros vecinos al

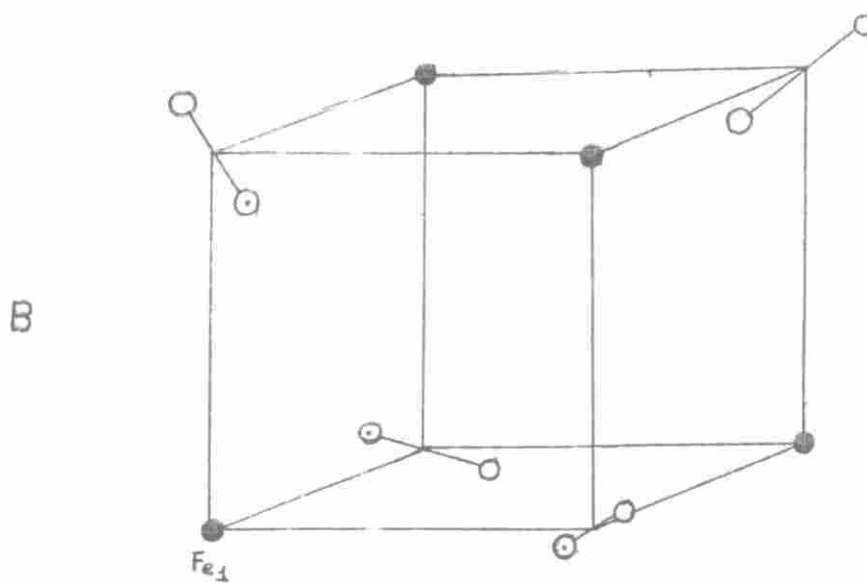
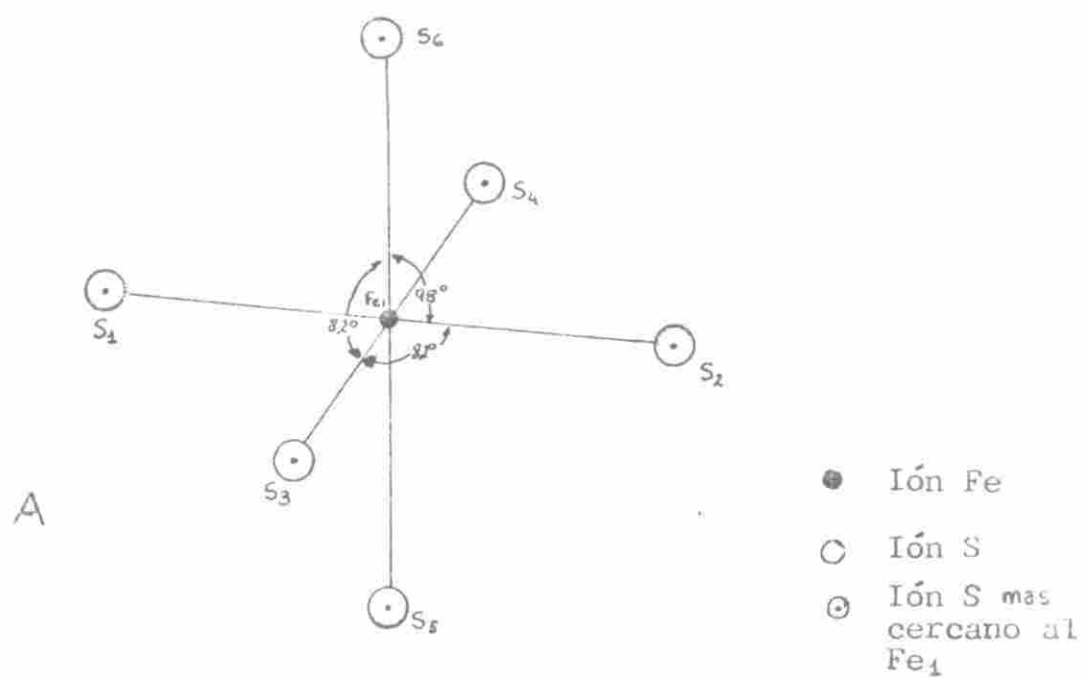


Figura #1 A.- Ión Fe en coordinación octaédrica deformada
B.- Posición de la base en la celda unitaria

ión Fe en estudio. Con estas consideraciones, las componentes del tensor en este sistema de coordenadas son:

$$V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0 \quad (5)$$

$$V_{xy} = V_{zx} = V_{yz} = -\frac{q_{\text{eff}}}{r_0^3} a_0^6 \cos^2 \theta = A \quad (6)$$

donde $r_0 = \left| \left(u, 1/2 - u, u - 1/2 \right) \right| a_0$

$$s = 1/2 - u$$

Como estableceremos en el párrafo Ic, es necesario diagonalizar el tensor gradiente de campo y escoger las nuevas coordenadas tal que $|V_{z'z'}| \geq |V_{x'x'}| \geq |V_{y'y'}|$, así pues obtenemos

$$V_{z'z'} = 2A \quad V_{x'x'} = V_{y'y'} = -A \quad (7)$$

Puesto que el hierro se encuentra en su valencia 2+ y se combina con dos azufres, la carga efectiva que podemos asociarle a cada azufre es -e por lo tanto

$$V_{z'z'} = 3,697 \times 10^{13} \text{ uess/cm}^3 \quad (8)$$

Es de hacer notar que a pesar de que el enlace entre el hierro y los azufres es covalente, el nivel electrónico T_{2g} (T_3) tiene un 92% de carácter 3d y el nivel E_g (T_5) 83 % de carácter 3d [4], es por ello que hemos supuesto que son iones libres.

Ic Interacción Cuadrupolar Eléctrica. Medición de $|V_{zz}|$ en pirita

Los núcleos poseen un momento cuadrupolar eléctrico Q , debido a que su distribución de carga no es esféricamente

simétrica. La interacción entre el G.C.E. y el momento cuadrupolar, se expresa mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = Q \cdot \nabla E \quad (9)$$

Un estado nuclear determinado, se desdobra en subniveles con los siguientes autovalores:

$$E_{m_I} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3m_I^2 - I(I+1) \right\} \left(1 + \eta^2/3 \right)^{1/2} \quad (10)$$

donde $eq = V_{ZZ}$ efectivo a nivel del núcleo, η es el parámetro de asimetría del G.C.E. respecto al eje z y se define como $\eta = (V_{XX} - V_{YY}) / V_{ZZ}$, I es el momento nuclear y m_I la componente z del momento I. Esta relación es cierta solo en el sistema de referencia en el cual el tensor G.C.E. es diagonal. Para el Fe^{57} , el primer estado excitado $I=3/2$ y el estado fundamental $I=1/2$, presentando el esquema de niveles que se muestra en la figura #2, en el caso de que "q" sea positivo, la separación entre los subniveles de energía del estado excitado es:

$$\Delta E_q = e^2 q Q \left(1 + \eta^2/3 \right)^{1/2} / 2 \quad (11)$$

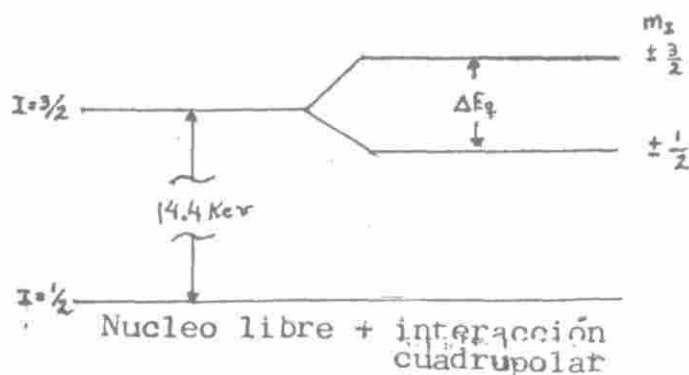


Figura #2 Esquema de niveles para Fe^{57} con interacción cuadrupolar para $q < 0$ se invierten los subniveles en el estado excitado

Mediante la espectrometría Mössbauer podemos medir ΔE_q , pues se produce un espectro de absorción constituido por dos picos cuya separación en energía es ΔE_q . En la gráfica #1 presentamos el espectro correspondiente a pirita natural y en la tabla #1 los parámetros hiperfinos característicos obtenidos del gráfico #1 y los valores suministrados por otros autores, apreciándose que no difieren apreciablemente a pesar de que en los otros trabajos se utilizó pirita pura [1] , [2] , [5]

Si en la relación (11) sustituimos $q = 0$, dado que de acuerdo a (7) $V_{xx'} = V_{yy'}$, $Q = 0.196$ barn, $V_{z'z'}$ dado en (8) y tomando $(1 - \gamma_\infty) = 12$, el ΔE_q (en unidades de mm/seg) que produciría los iones de la red es:

$$\Delta E_q = 0.271 \text{ mm/seg} \quad (12)$$

De acuerdo a la tabla #1 el valor experimental $\Delta E_q = 0.609$ mm/seg resulta ser mas del doble que el valor teórico calculado. La discrepancia entre estos dos resultados, puede ser debida a la limitación del modelo de gargas puntuales, pero a pesar de estas limitaciones, es de hacer notar que habría que asociarle a cada azufre una carga efectiva mayor a dos electrones. Es por ello que es probable que no sea el modelo en su totalidad el que falle, sino que se debe tomar en cuenta la contribución de las capas incompletas (3) puesto que en los diversos trabajos se ha supuesto que esta

es nula, dado que la perturbación del campo cristalino es pequeña. En el siguiente capítulo trabajaremos sobre la interacción de la capa 3d con el campo cristalino y su contribución al G.C.E.

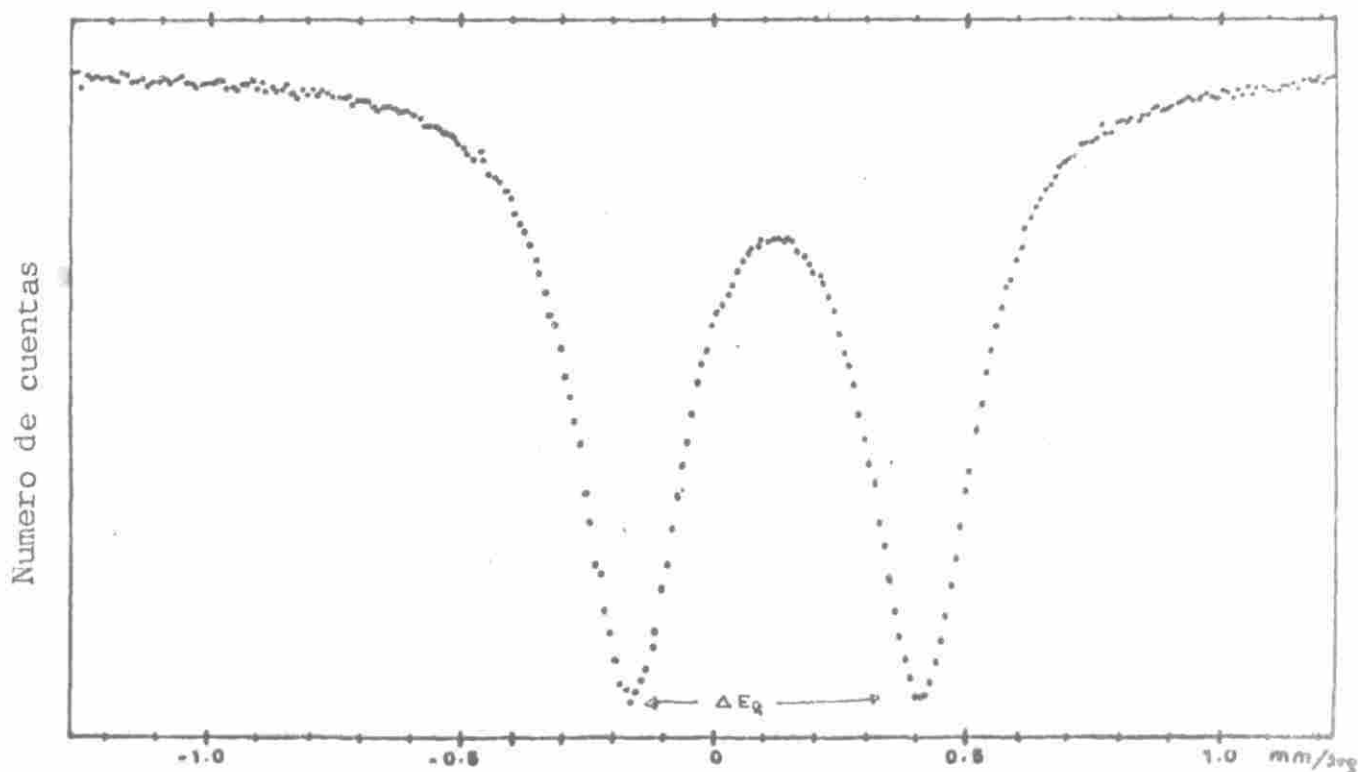


Grafico #1 Espectro Mössbauer de pirita natural en polvo (numero de cuentas en función de velocidad)

TABLA #1

Parámetros hiperfinos de la pirita

Ref.	ancho de línea	desplaza.* isomérico	acoplamiento cuadrupolar
Garg et al (a)	-	0.325 mm/s	0.62 mm/s
Ward et al (b)	-	-	0.615 mm/s
Montano (c)	-	0.31 mm/s	0.60 mm/s
Este trabajo	0.165 mm/s	0.308 mm/s	0.609 mm/s

(a) Referencia #1

(b) Referencia #2

(c) Referencia #5

* D.I. respecto al hierro metálico