

# Experimentálne metódy

## Marcel MiGLiERiNi

### 5. Mössbauerova spektrometria

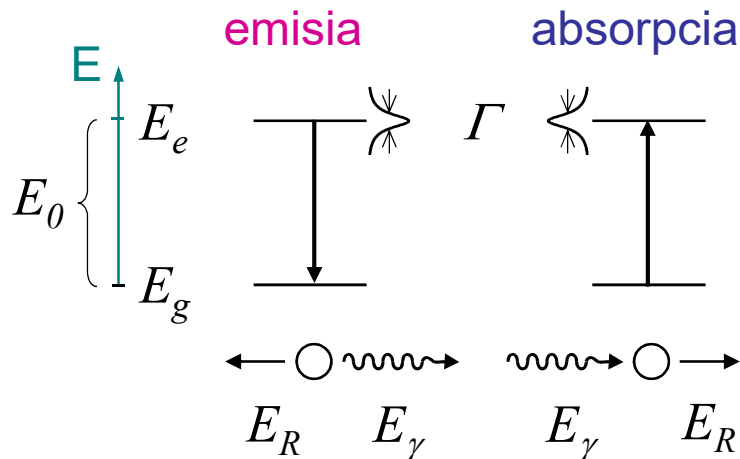
- Mössbauerov jav
  - história
  - princíp
- experimentálne zariadenie
  - techniky
  - zdroje žiarenia, absorbátory
  - detektory

# Historické poznámky

- rezonančná fluorescencia
  - známa v **atómovej optike** od r. 1904
    - Woodov experiment s parami Na – pozorované dodatočné žiarenie
  - A čo rezonančná fluorescencia na **jadrovej úrovni**?

$$E_0 = E_e - E_g = E_\gamma \pm E_R$$

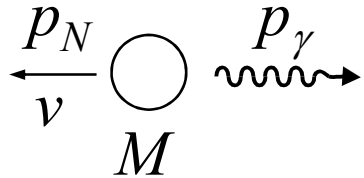
- energia spätného odrazu –  $E_R$
- šírka čiary –  $\Gamma$  ( $\tau \cdot \Gamma \geq h/2\pi$ )



$E_g$  – energia základného stavu  
 $E_e$  – energia vzбудeného stavu  
 $E_0$  – energia prechodu  
 $E_\gamma$  – energia fotónu  
 $E_R$  – energia spätného odrazu  
 $\Gamma$  – šírka čiary  
 $\tau$  - doba života vzbudenej hladiny  
 $h$  - Planckova konštanta

# Energia spätného odrazu

- zákon zachovania hybnosti:

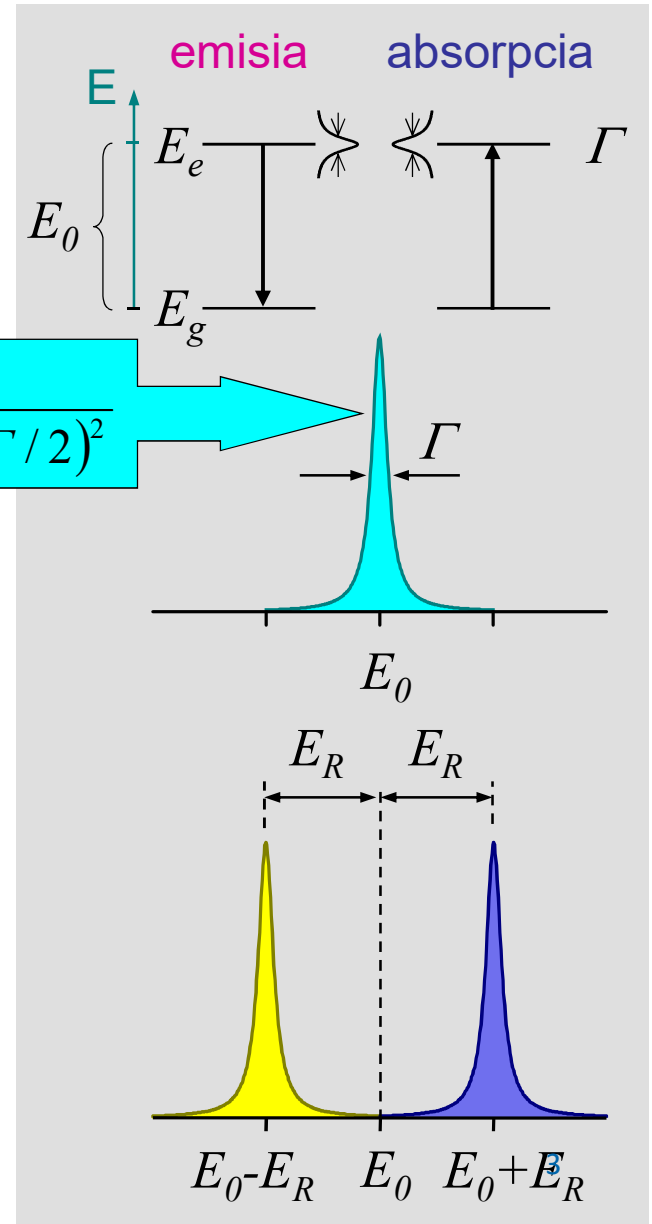


$$p_\gamma = p_N$$

$$\frac{E_\gamma}{c} = M \cdot v$$

Breit-Wigner formula  
(Lorentzov tvar čiary)

$$I(E) = I_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$



- energia spätného odrazu:

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

- zákon zachovania energie:  $E_0 = E_\gamma + E_R$

- ak  $E_R \ll E_\gamma$   $E_R \cong \frac{E_0^2}{2 \cdot Mc^2}$

- potom:  $E_R \sim E_\gamma^2 (E_0^2)$

# Typické hodnoty energií

energia	eV
fotóny $\gamma$ ( $E_\gamma$ - mössbauerovské nuklidy)	$10^4 - 10^5$
chemická väzba, energia mriežky	1 - 10
elektrónové prechody	0.5 - 5
vibračná energia molekúl	0.05 - 0.5
vibračné energie mriežky (fonóny)	0.005 - 0.05
energia spätného odrazu ( $E_R$ ), dopplerovské rozšírenie ( $E_D$ )	$10^{-4} - 10^{-2}$
kvadruólové štiepenie	$> 10^{-5}$
magnetické (zeemanovské) štiepenie	$> 10^{-5}$
Heisenbergova šírka čiary ( $\Gamma$ )	$10^{-9} - 10^{-6}$

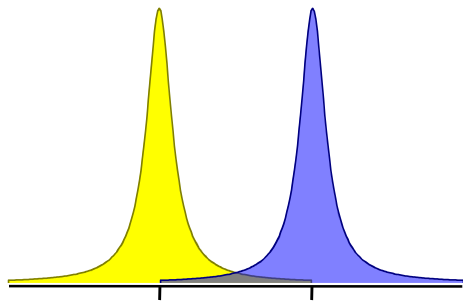
# Podmienka rezonancie

$$\frac{\text{energia spätného odrazu}}{\text{šírka ciary}} = \frac{E_R}{\Gamma} \rightarrow 0$$

atomárne žiarenie  
( $E_0 \approx \text{eV}$ )

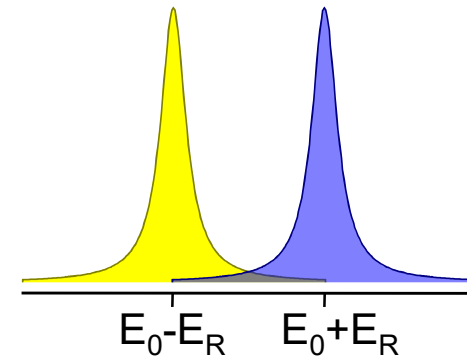
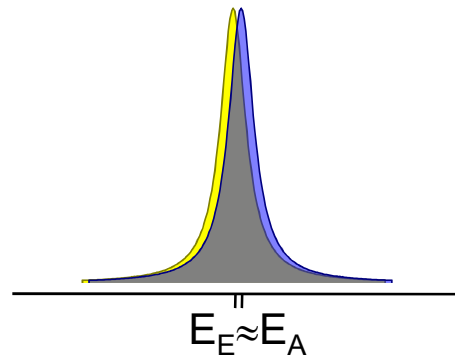
$$\frac{E_R}{\Gamma} \approx 10^{-3}$$

emisia absorpcia  
rezonancia



jadrové žiarenie  
( $E_0 \approx \text{keV}$ )

$$\frac{E_R}{\Gamma} \approx 10^5$$



- potreba kompenzovať energiu spätného odrazu –  $E_R$ 
  - hoci existuje  **dodatočné (Dopplerovo) rozšírenie**

# Dopplerovo rozšírenie

- tepelný pohyb jadier
  - zákon zachovania energie

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D$$

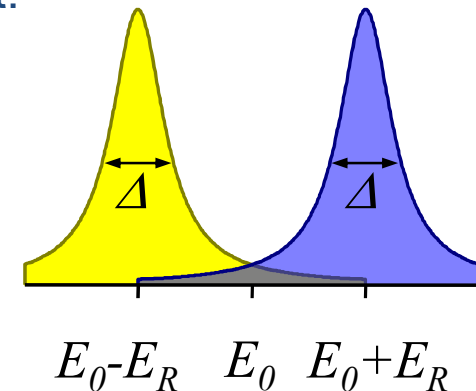
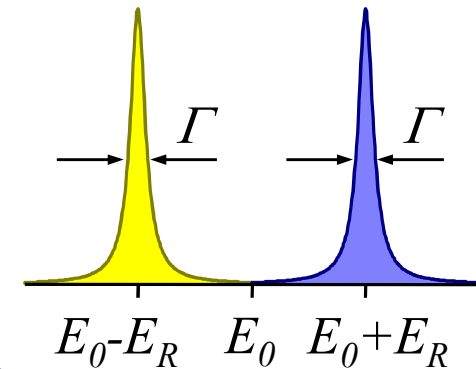
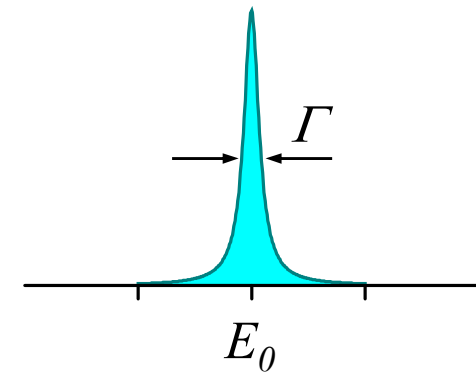
$$E_D = k \cdot v \cdot \cos\beta / c$$

- izotrónny charakter  $v$  a tiež  $\beta \Rightarrow$

Dopplerovo rozšírenie:  $\Delta = \sqrt{E_R \cdot k_B T}$

$k_B$  – Boltzmannova konšt.

- Ako kompenzovať  $E_R$ ?
  - rýchla rotácia (ultracentrifúga) ✗
  - vysoká teplota (~1 000 K) ✗
  - R. L. Mössbauer – 1958 ✓



# Mössbauerov jav

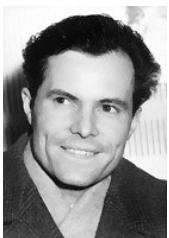
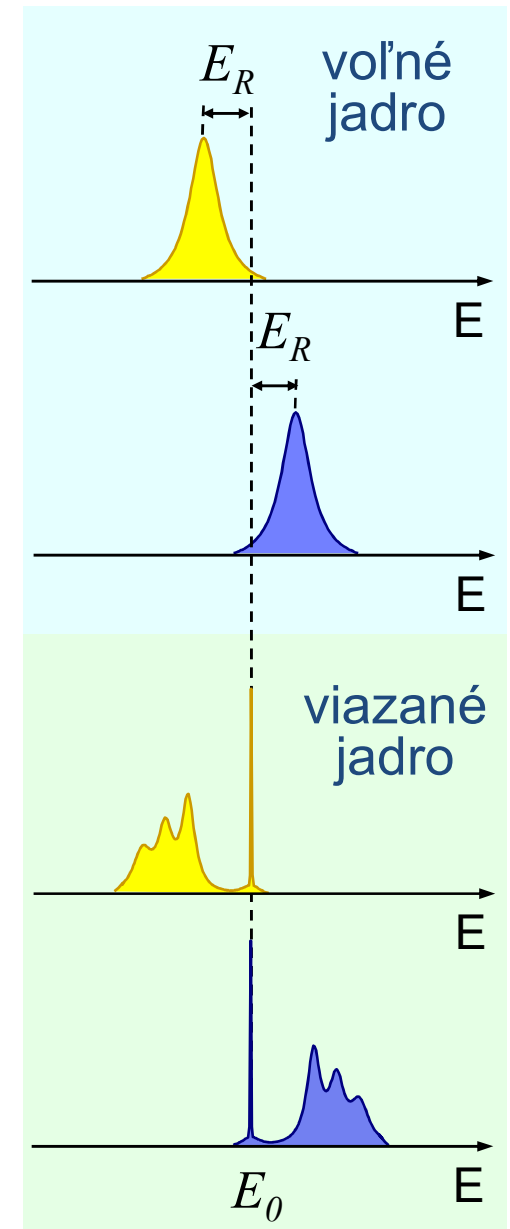
$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$$

- voľné jadro vs. jadro viazené v kryštálovej mriežke
  - bez-, jedno-, dvoj-, ... multi-fonónové čiary
  - bez-fonónová čiara (@  $E_0$ ) → prirodzená šírka čiary
  - účinný prierez absorpcie

$$\sigma = \sigma_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

- $\sigma_0$  – maximálny účinný prierez (v rezonancii)

bezodrazová jadrová rezonančná absorpcia gama žiarenia = Mössbauer effect



Mössbauer, Rudolf L.  
1929-2011  
Nobelova cena 1961

# Pravdepodobnosť javu

- $\sigma_0$  – účinný prierez absorpcie v rezonancii

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{1}{1 + \alpha}$$

- $I_e, I_g$  – jadrový spin vzbuđeného, resp. základného stavu
- $\alpha$  – koeficient vnútornej konverzie (pravdepodobnosť vyžiarenia fotónu  $\gamma$ :  $1/(1+\alpha)$ )
- $\lambda$  – vlnová dĺžka fotónu

- počet jadrových prechodov medzi  $E-E_0$  a  $E-E_0+dE$

- $f_s$  – pravdepodobnosť bezodrazovej emisie  $\rightarrow$  f-faktor:

- $\Gamma_s$  – prirodzená šírka čiary ( $\Gamma_0$ )

$$N(E)dE = \frac{f_s \Gamma_s}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_0)^2 + (\Gamma_s / 2)^2}$$

$$\Gamma_s \tau_N \approx \frac{h}{2\pi}$$

$$E_0 = 14.41 \text{ keV}, \Gamma_N = 9.3 \times 10^{-9} \text{ eV} \cong 0.194 \text{ mm/s}, \tau_N = 98.1 \text{ ns}$$



# f-Faktor

- vibračné vlastnosti kryštalickej mriežky
  - $\gamma$  kvantá emitované a absorbované **bez odrazu**

klasický výpočet

$$f = \exp\left(-\frac{\langle x^2 \rangle E_\gamma^2}{(h.c)^2}\right) = \exp(-\langle x^2 \rangle \cdot k^2)$$

- $\langle x^2 \rangle$  - stredná hodnota vibračnej amplitúdy v smere x
- $k$  - vlnový vektor  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

Debyeov model

$$f = \exp\left\{-\frac{3 \cdot E_R}{2k_B \Theta_D} \cdot \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx\right]\right\}$$

- $k_B$  - Boltzmannova konšt.
- $\Theta_D$  - Debyeova teplota

$$\Theta_D = \hbar \omega_D / k_B$$

$$f = \exp\left(-\frac{3E_R}{2k_B \Theta_D}\right) \quad T \ll \Theta_D$$

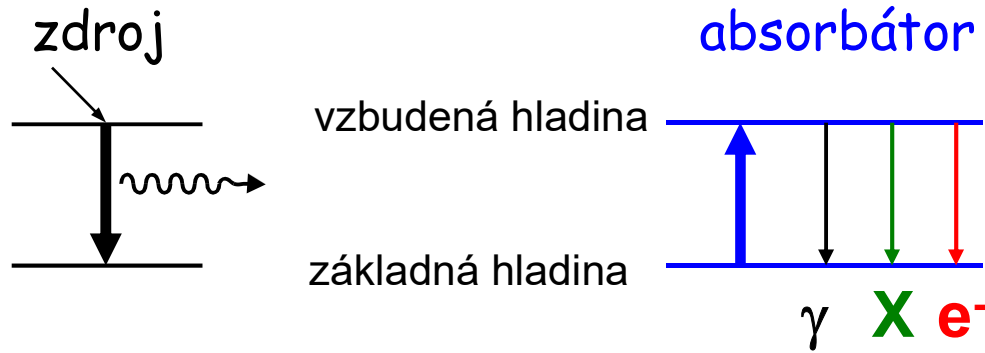
$$f = \exp\left(-\frac{6E_R T}{k_B \Theta_D^2}\right) \quad T > \Theta_D$$

# Optimálny experiment

- $f$ -faktor (Lamb-Mössbauerov faktor) vyjadruje väzbu medzi jadrom a okolitou mriežkou (tuhou látkou):
  - výchylka atómov je malá v porovnaní s vlnovou dĺžkou žiarenia
  - teplota vzorky je nižšia ako je jej Debyeova teplota ( $T < \Theta_D$ )
  - energia prechodu nie je príliš vysoká ( $E_0 < 150$  keV)
  - malá energia spätného odrazu  $E_R$
- obmedzenia:
  - kryštalické a amorfné tuhé látky, zamrznuté roztoky
  - nie je možný v kvapalinách a plynoch

pre  $^{57}\text{Fe}$ :  $f \sim 0.9$  (4 K), 0.7 (300 K)

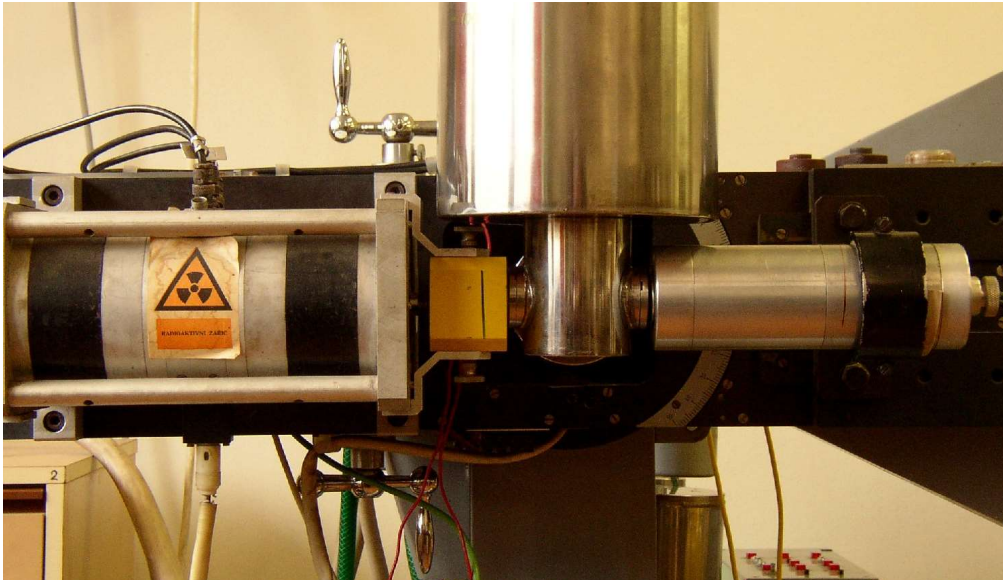
# Usporiadanie experimentu



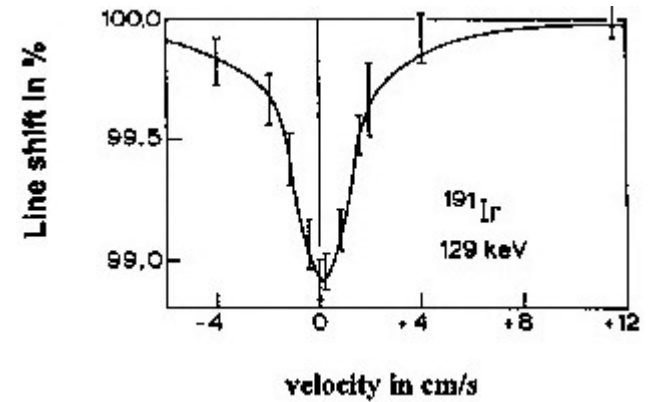
zdroj

vzorka

detektor



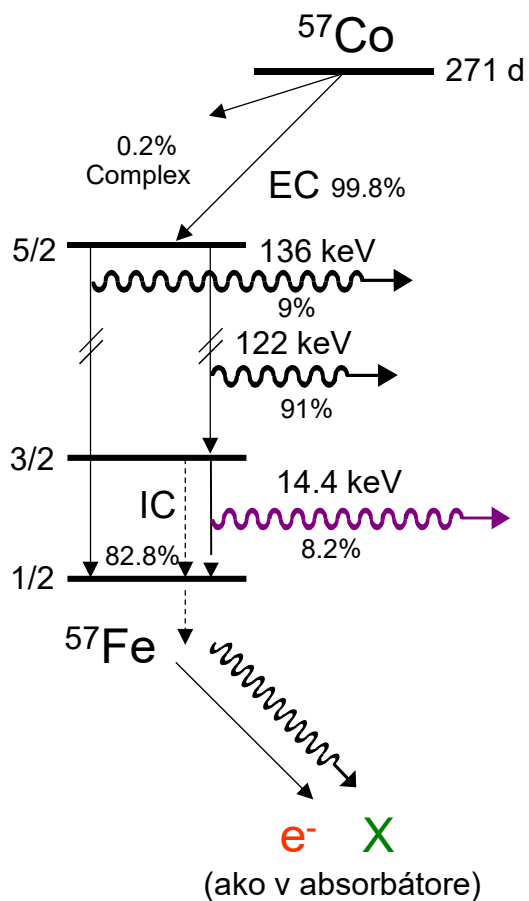
$a = 2.14\%$



# Deexcitácia

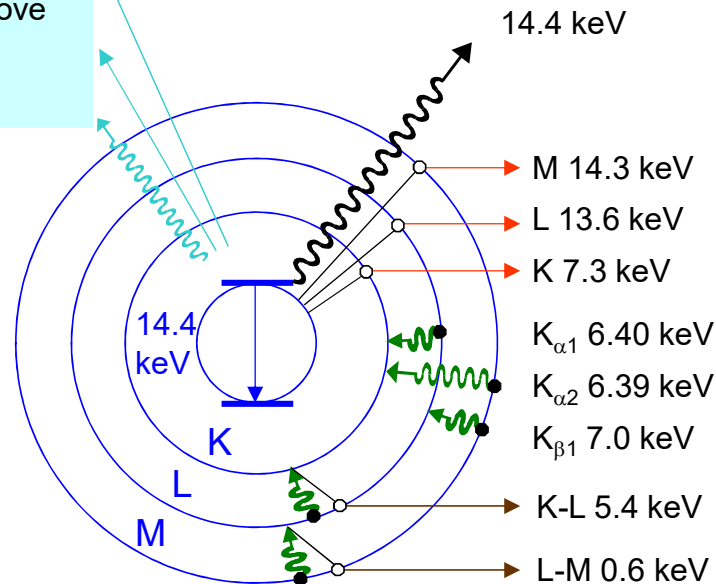
zdroj

absorbátor ( $^{57}\text{Fe}$ )



nerezonančné žiarenie

fotoelektróny  
Comptonove elektróny  
fotóny



rezonančné žiarenie

fotóny  $\gamma$

konverzné elektróny

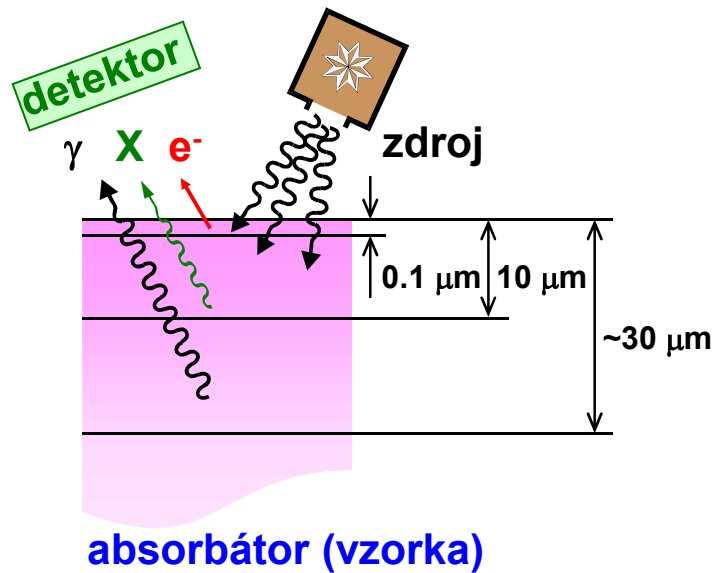
fotóny X

Augerove elektróny

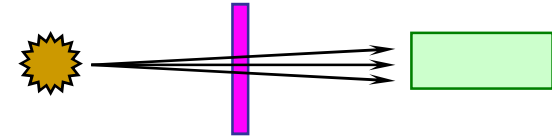
# Experimentálne techniky

De-excitácia:

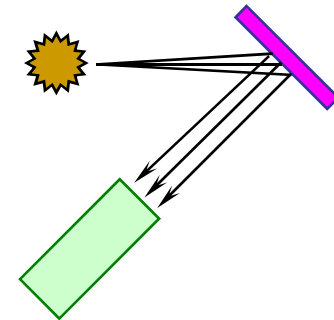
- $\gamma$  fotóny
- lúče X
- konverzné elektróny ( $e^-$ )



Transmisná geometria:  $\gamma$



Odrazová geometria:  $\gamma$ , X



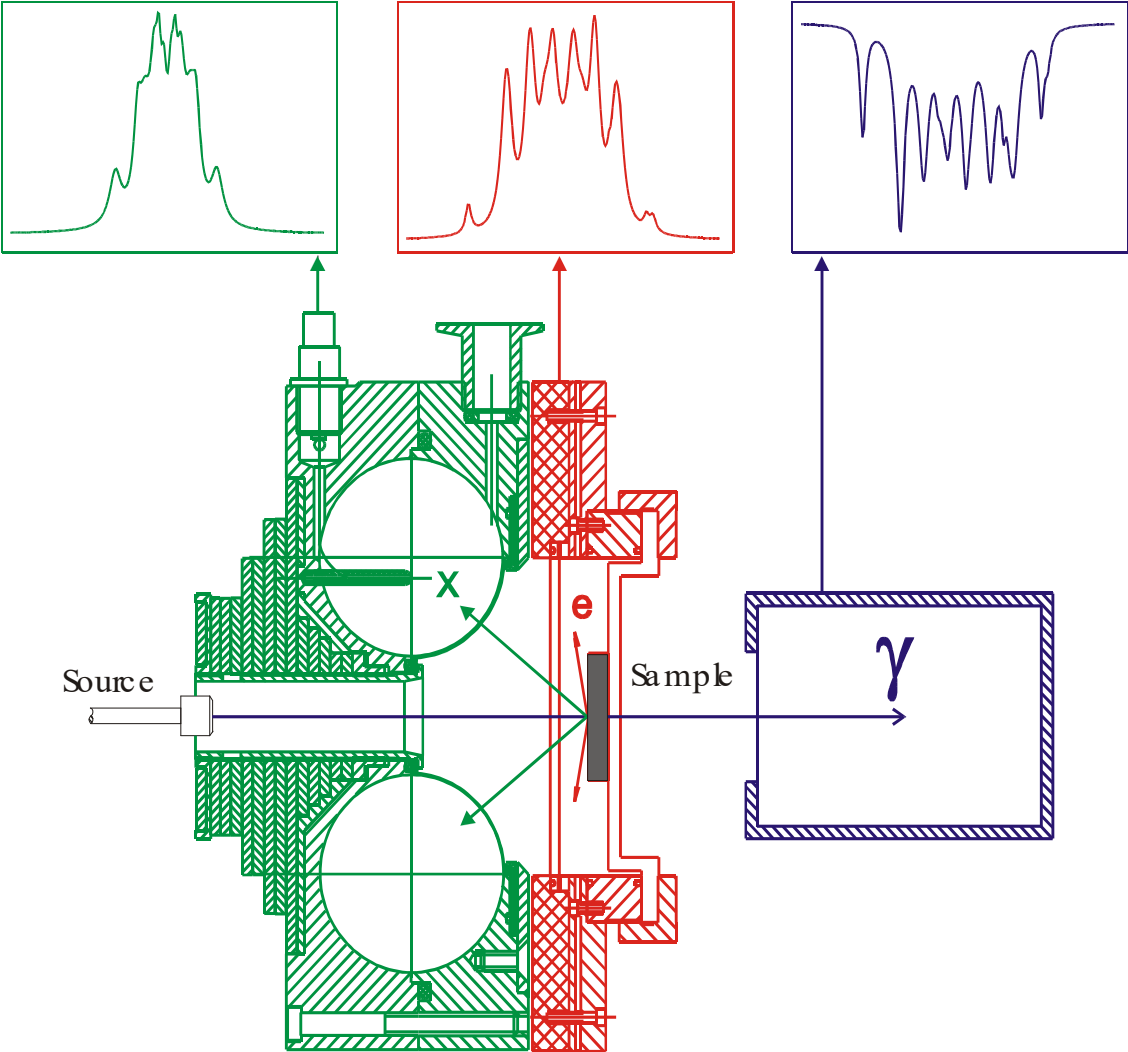
Konverzné elektróny (CEMS):  $e^-$



# Ďalšie techniky

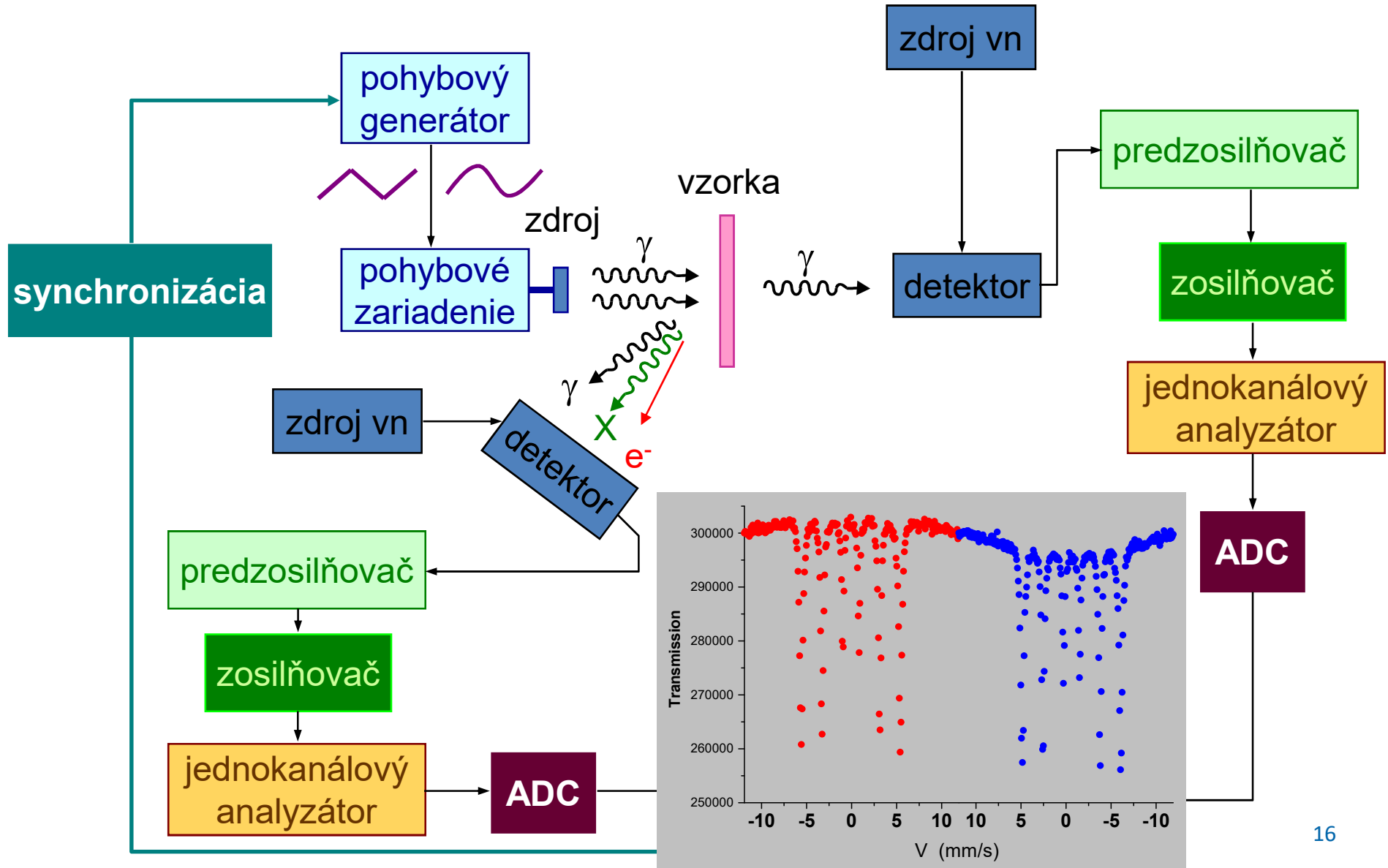
TMS	<b>Transmission Mössbauer Spectrometry</b>
CEMS	<b>Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy</b>
CXMS	<b>Conversion X-ray Mössbauer Spectroscopy</b>
STRMS	<b>Simultaneous Triple-Radiation Mössbauer Spectroscopy</b>
DCEMS	<b>Depth Selective Conversion Mössbauer Spectrometry</b>
GEMS	<b>Gamma Emission Mössbauer Spectrometry</b>
RFMS	<b>Radio-Frequency Mössbauer Spectrometry</b>
TDMS	<b>Time Differential Mössbauer Spectrometry</b>
RSMR	<b>Rayleigh Scattering of Mössbauer Radiation</b>
SRMS	<b>Synchrotron Radiation Mössbauer Spectroscopy</b>

# STRMS



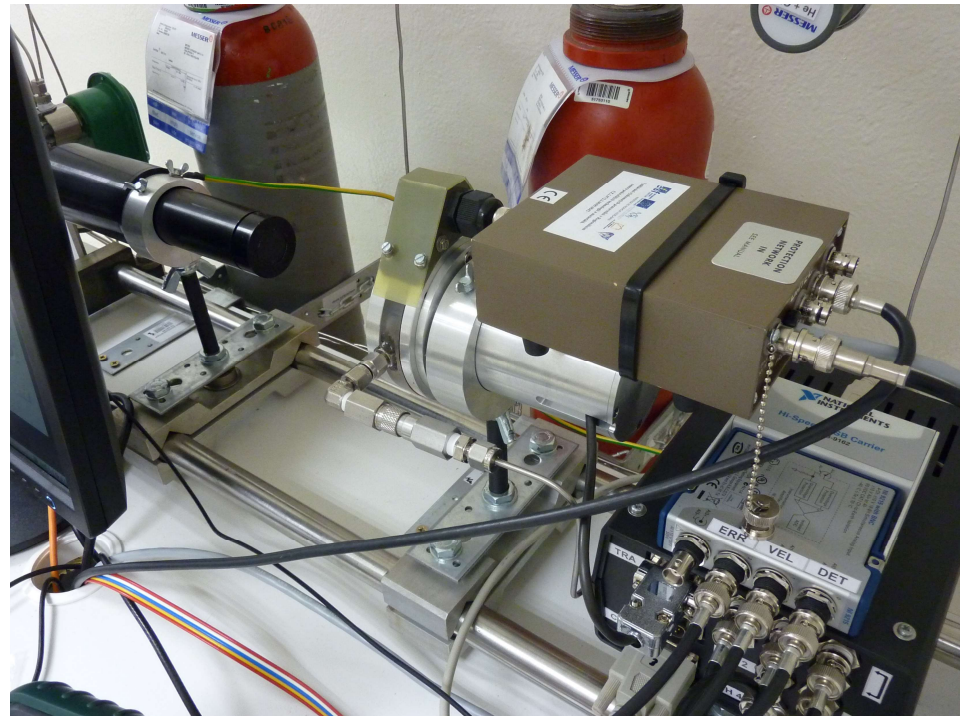
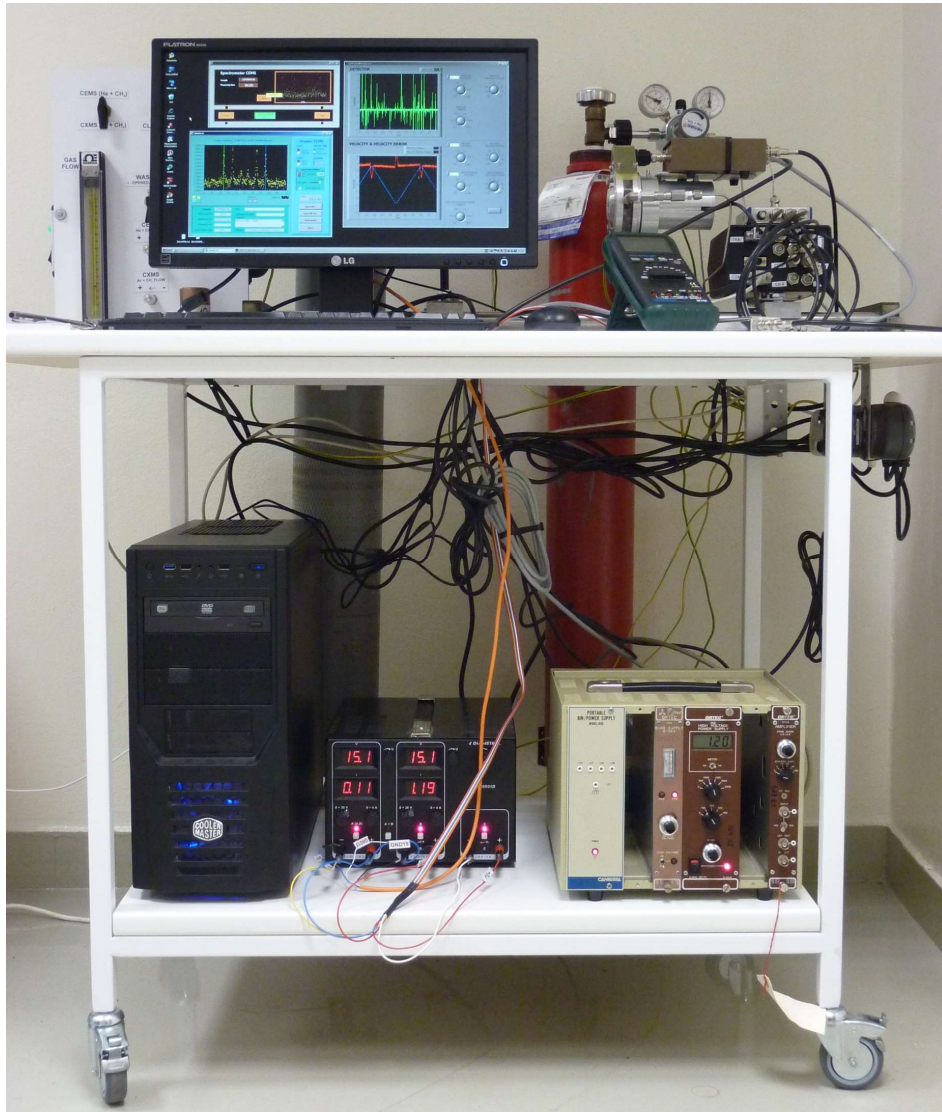
**CXMS**  
**CEMS**  
**TMS**

# Bloková schéma spektrometra



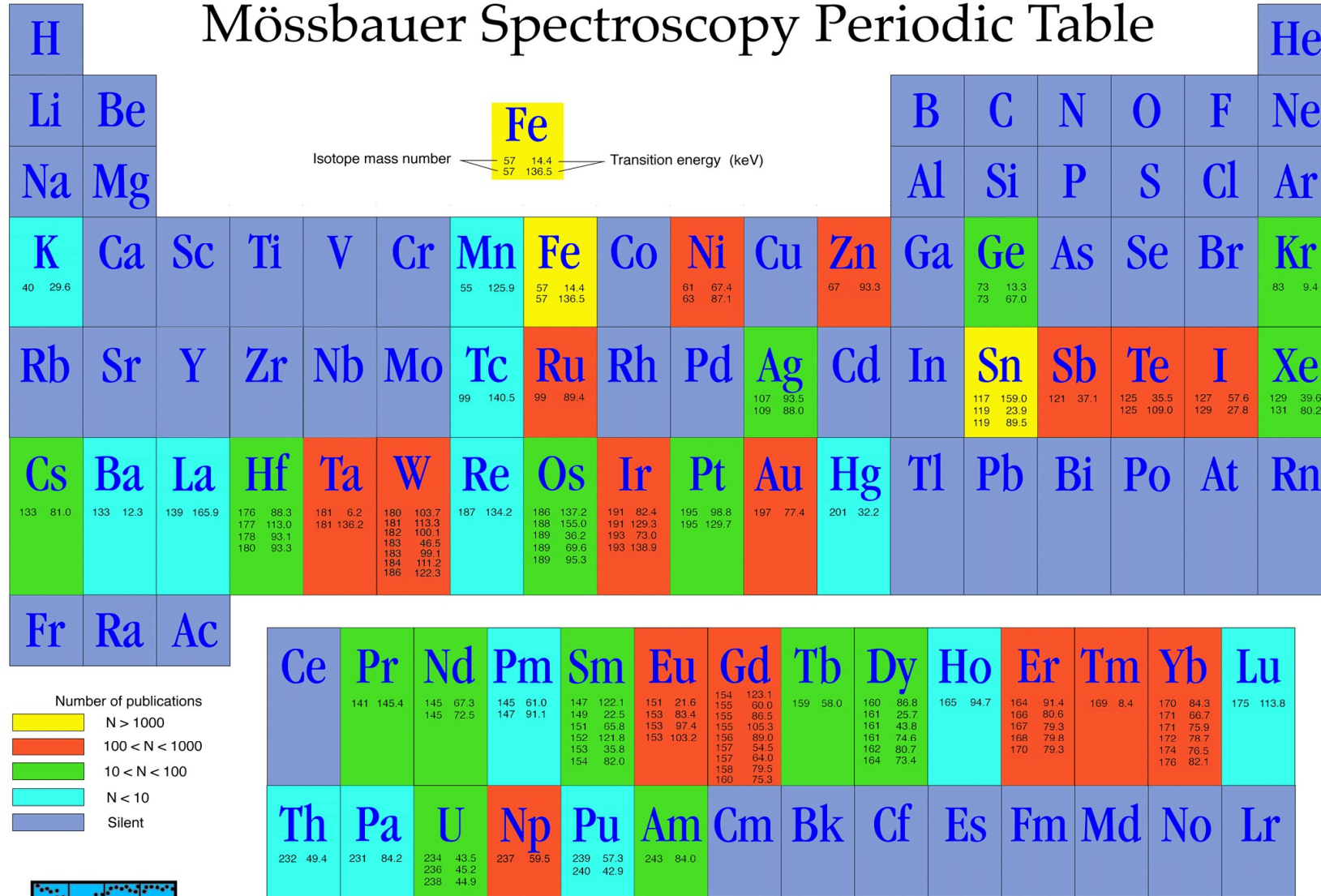


# CEMS/CXMS/TMS



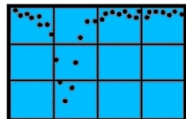
# Mössbauerovské nuklidy

## Mössbauer Spectroscopy Periodic Table



Number of publications

- N > 1000
- 100 < N < 1000
- 10 < N < 100
- N < 10
- Silent





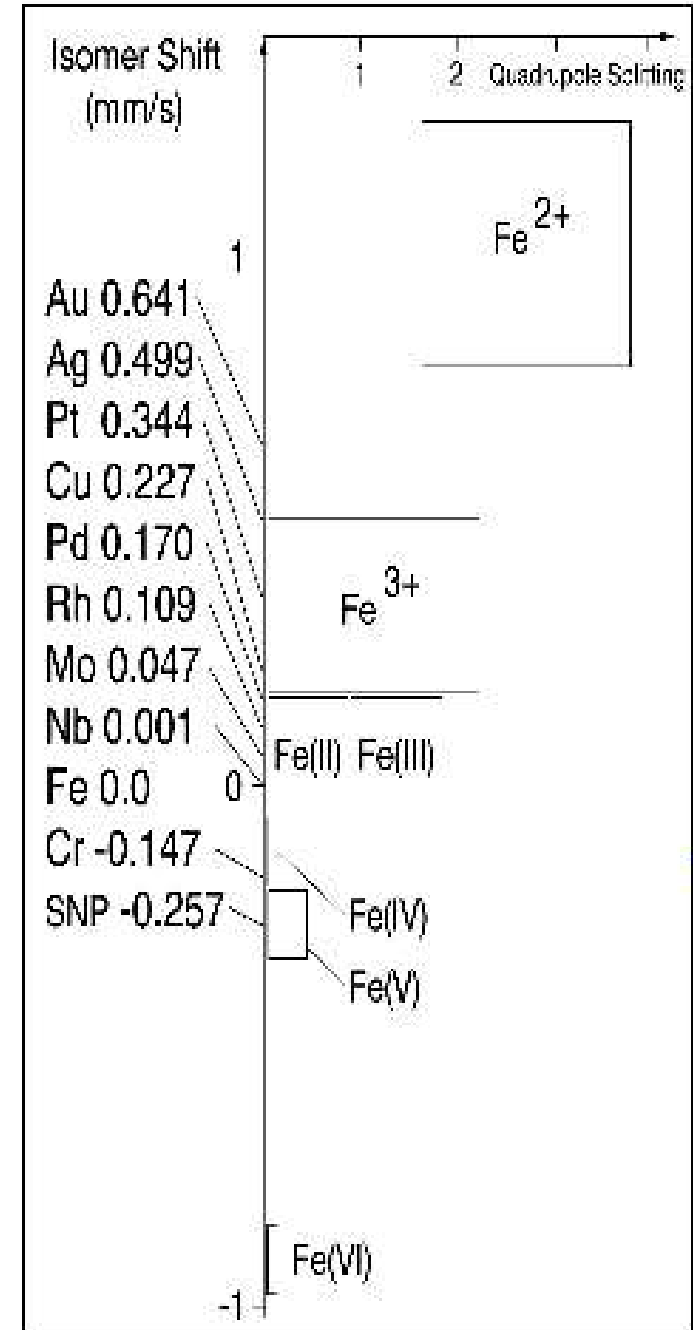
# Zdroje

izotop	$a$ (%)	$E_0$ (keV)	$\tau_N$ (ns)	$I_e$	$I_g$	$\sigma_0$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$2\Gamma_0$ (mm/s)	$E_R$ ( $10^{-3}$ eV)
<sup>57</sup> Fe	2.19	14.413	98.1	3/2	1/2	256.6	0.1940	1.957
	2.19	136.474	8.7	5/2	1/2	4.3	0.2304	175.4
<sup>119</sup> Sn	8.58	23.871	17.75	3/2	1/2	140.3	0.6456	2.571
<sup>151</sup> Eu	47.82	21.64	9.7	7/2	5/2	11.42	1.303	1.665
<sup>121</sup> Sb	57.25	37.15	3.5	7/2	5/2	19.70	2.104	6.124
<sup>197</sup> Au	100	77.35	1.90	1/2	3/2	3.857	1.861	16.31

- $a$  – prirodzený izotopický výskyt
- $E_0$  – energia prechodu
- $\tau_N$  – doba života vzbudenej hladiny
- $I_e, I_g$  – jadrový spin vzbudenej a základného stavu
- $\sigma_0$  – maximálny účinný prierez v rezonancii
- $\Gamma_0$  – prirodzená šírka čiary
- $E_R$  – energia spätného odrazu voľného jadra

# Požiadavky na zdroj žiarenia

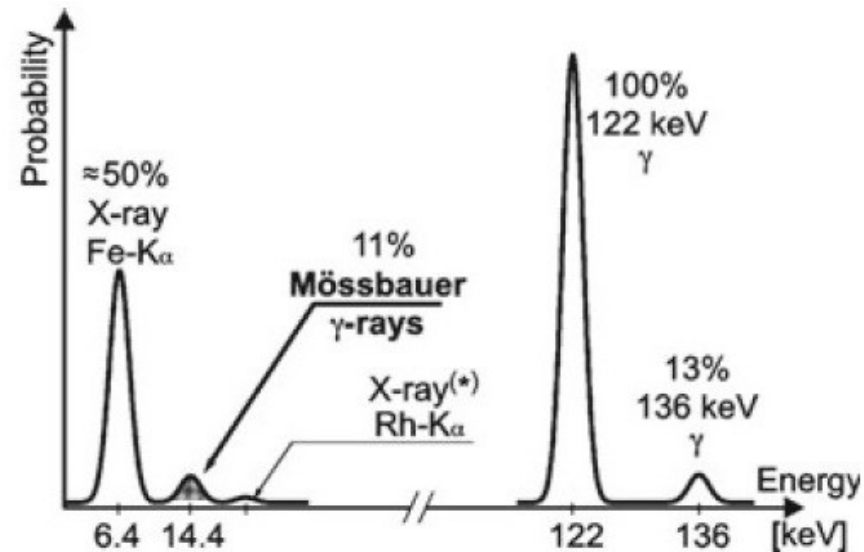
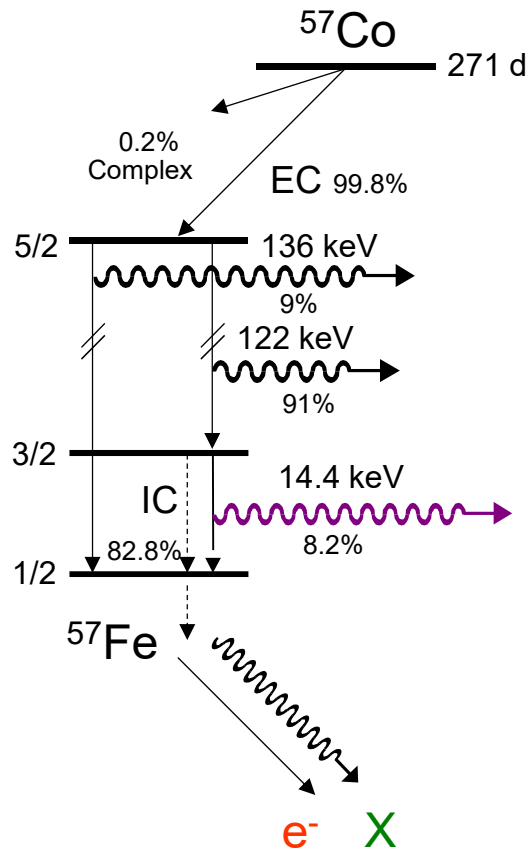
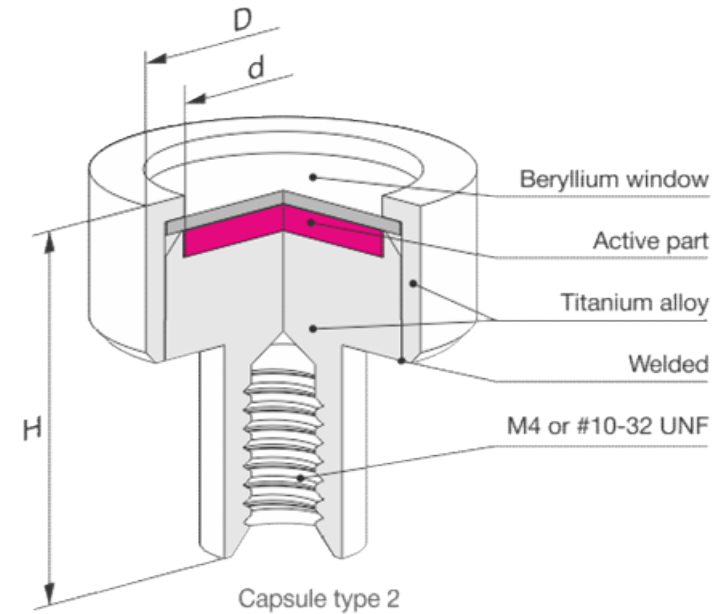
- dostupnosť
- trvanlivosť
- šírka čiary
- matrica
  - štiepenie čiary
  - izoméreny posun
  - kalibrácia



# $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ žiarič

## ■ výroba v urýchľovači

- $^{56}\text{Fe}(p,\gamma)^{57}\text{Co}$ ,  $^{55}\text{Mn}(\alpha,2n)^{57}\text{Co}$
- $^{57}\text{Fe}(n,p)^{57}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Cr}(\alpha,p)^{57}\text{Co}$



# Absorbátor (vzorka)

- príliš hrubá vzorka → žiadny signál (úplná absorpcia)
- príliš tenká vzorka → málo jadier na absorpciu
- efektívna hrúbka:  $t_A = \sigma_0 \cdot f_A \cdot N_A \cdot d_A \cdot a_A$

- optimálna situácia:  $t_A \approx 1 \rightarrow 5 \text{ mg/cm}^2$  Fe atómov
- tzv. aproximácia tenkého absorbátora
- tvar spektrálnej čiary:

$$I(\nu) = I_0 - I_{abs} \frac{\Gamma^2}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2}$$

- experimentálna šírka čiary:

$$\Gamma_{exp} = 2 \cdot \Gamma_0 (1.00 + 0.135 t_A)$$

$\sigma_0$  – maximálny účinný prierez  
 $f_A$  – f-faktor absorbátora  
 $N_A$  – hustota atómov  
 $d_A$  – hrúbka absorbátora  
 $a_A$  – prirodzený výskyt  
Mössbauerovho izotopu

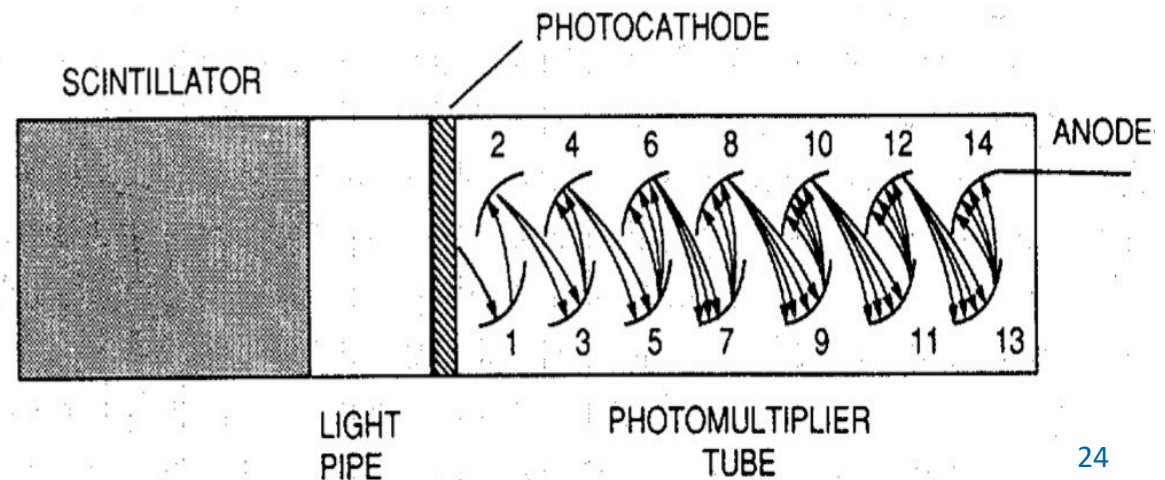
pre  $^{57}\text{Fe}$ :  $\sigma_0 = 256.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $f_A \approx 0.75$ ,  $N_A = 8.476 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$ ,  $a_A = 2.19\%$

# Detektory

- scintilačný detektor
- plynom plnený – proporcionálny
- polovodičový
- Si-PIN

# Scintilačný detektor

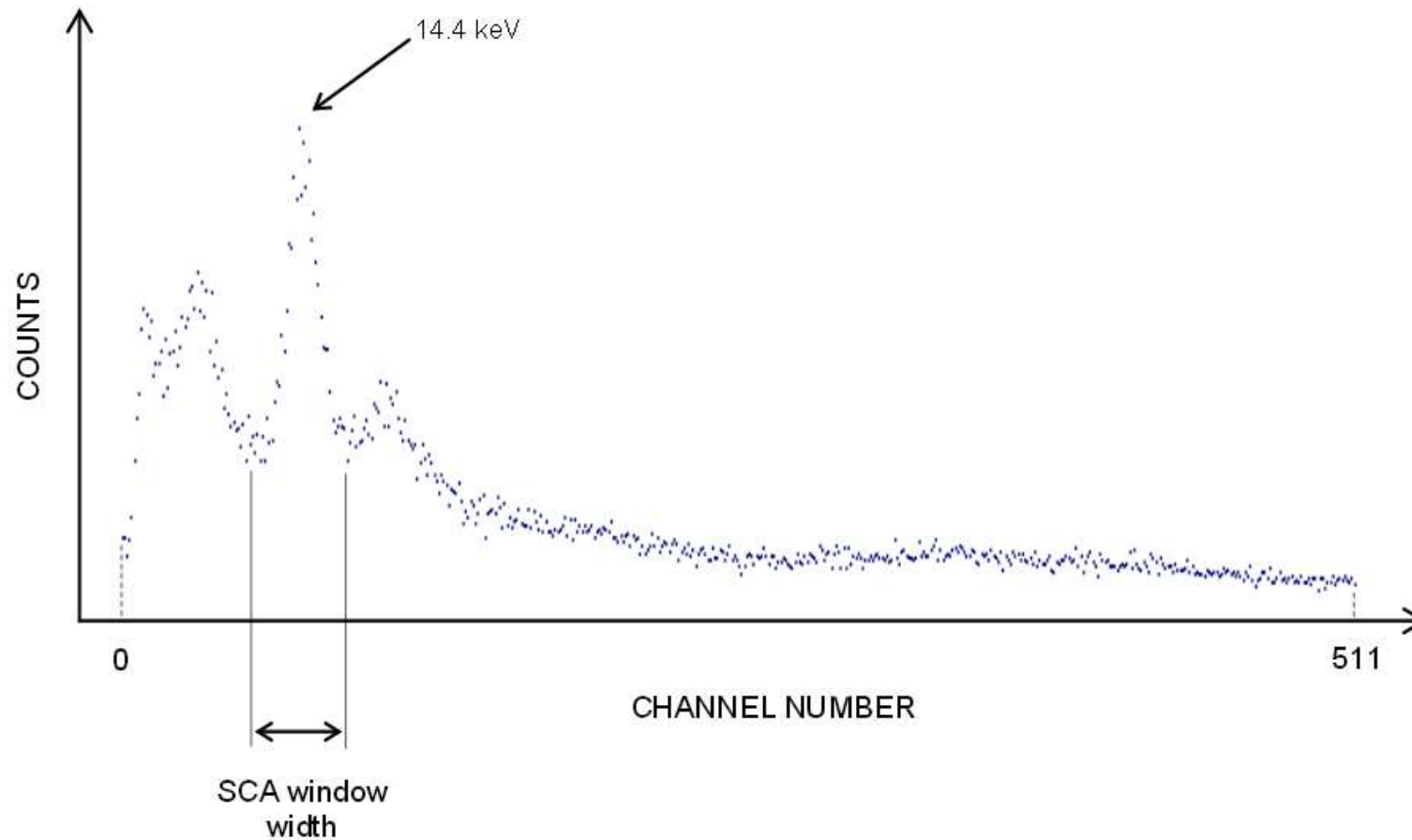
- NaI(Tl) – najčastejšie používaný scintilačný kryštál
  - hrúbka ~ 100  $\mu\text{m}$  (potlačenie  $\gamma$  fotónov s vysokou energiou)
  - hygroskopický materiál
- YAP(Ce) – yttrium aluminium perovskite
  - nízka energetická rozlišovacia schopnosť
  - nízka účinnosť detekcie, rýchla odozva
  - ideálny v prípade vysokých početností





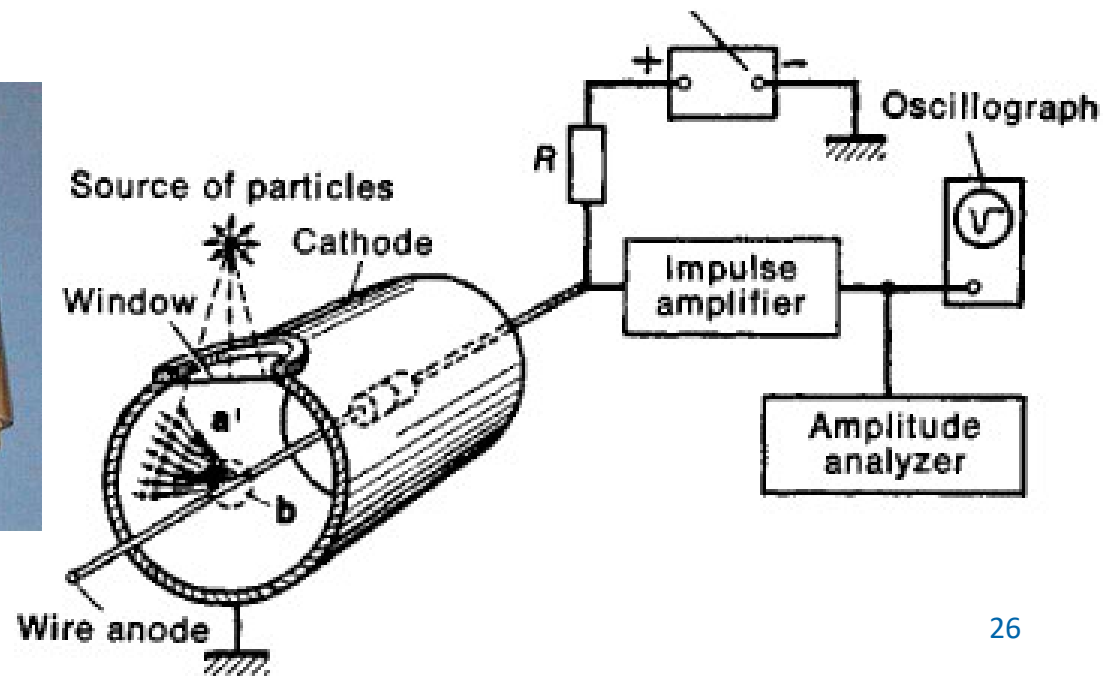
# PHA analýza

- spektrum  $^{57}\text{Co}$  merané pomocou NaI(Tl)
- spodná a horná diskriminačná hladina pomocou SCA

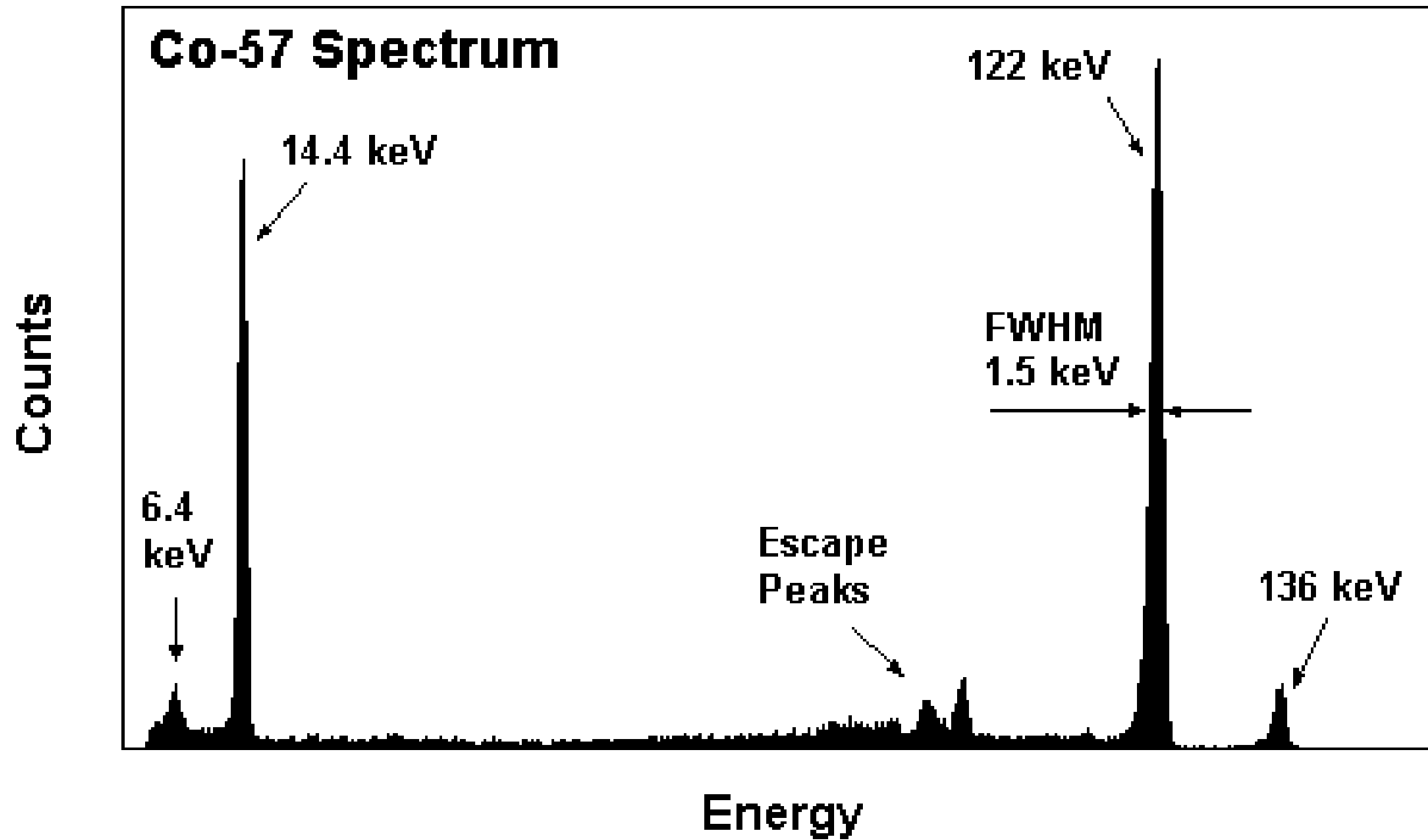


# Proporcionálne detektory

- podstatne lepšia energetická rozlišovacia schopnosť v porovnaní so scintilačnými detektormi
- malá citlivosť na vysoko energetické pozadie
- schopnosť merania nízkych energií
- používané plyny: Ar, Kr + CH<sub>4</sub>, Xe s CO<sub>2</sub>



# Polovodičový detektor



# PIN detektor

- 4 ks Si-PIN dióda
  - povrch 10 x 10 mm<sup>2</sup>, hrúbka 400 – 500 μm
- odrazová geometria

