Experimentálne metódy
Marcel MiGLiERiNi

6. Mössbauerova spektrometria 2

- hyperjemné interakcie
  - elektrická monopólová
  - elektrická kvadrupólová
  - magnetická dipólová
- kalibrácia spektra
- vybrané aplikácie

Typy spektier

- nehrdzavejúca oceľ

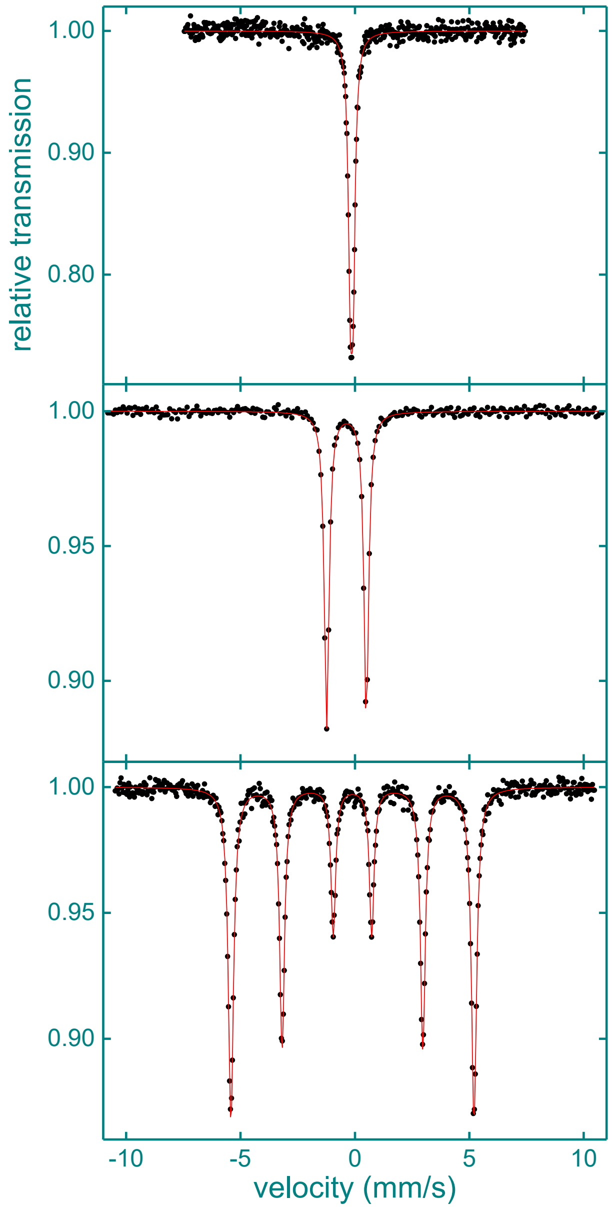
  Fe55%-Cr25%-Ni20%

- sodium nitroprusid

  $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$

- kovové železo

  bcc-Fe



Magnetické oxidy

- Fe-obsahujúce minerály

α-Fe

B_{eff} = 33.1T

hematit

α–Fe_2O_3

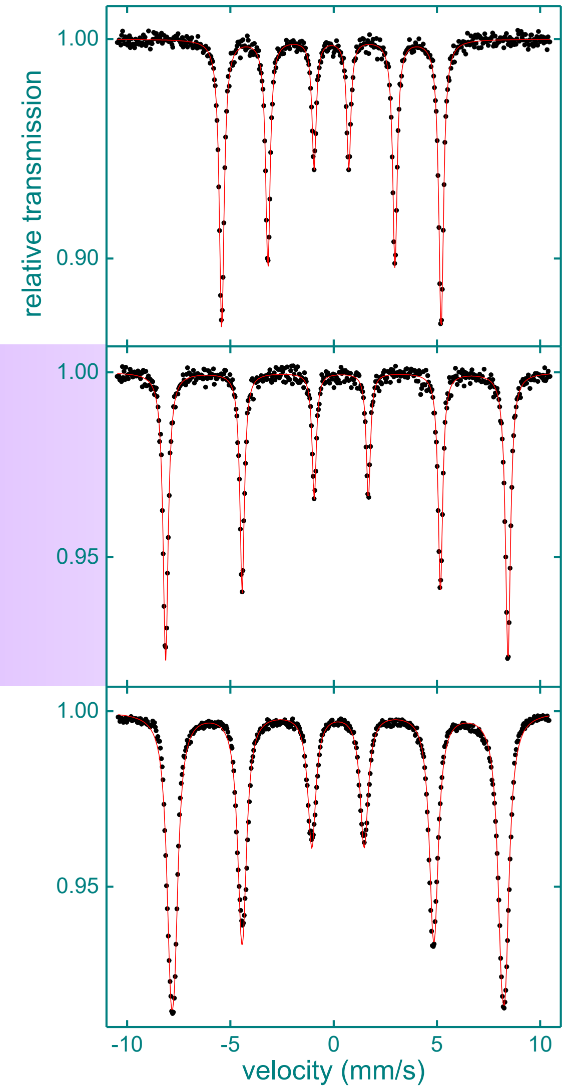
B_{eff} = 51.6T

maghemit

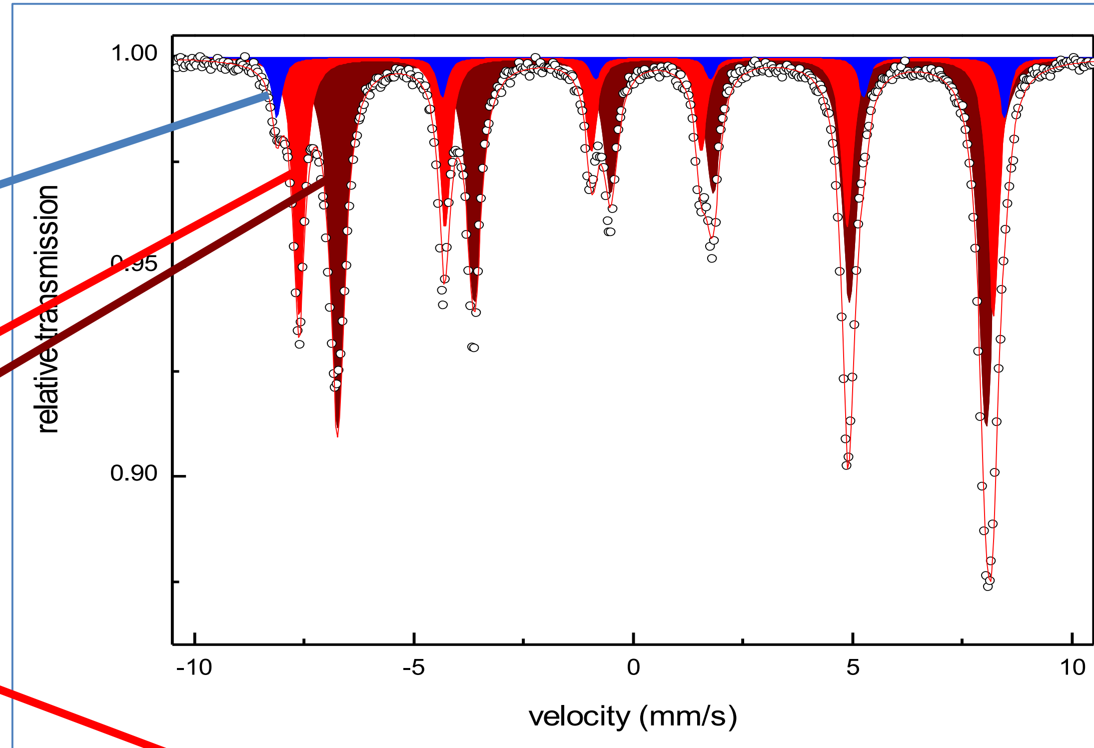
γ–Fe_2O_3

B_{eff} = 49.1T

B_{eff} = 50.4T



Vyhodnotenie spektra



hematit
α–Fe_2O_3

magnetit
Fe_3O_4

kvalitatívna analýza
- identifikácia zlúčenín

kvantitatívna analýza
- pomerné zastúpenie

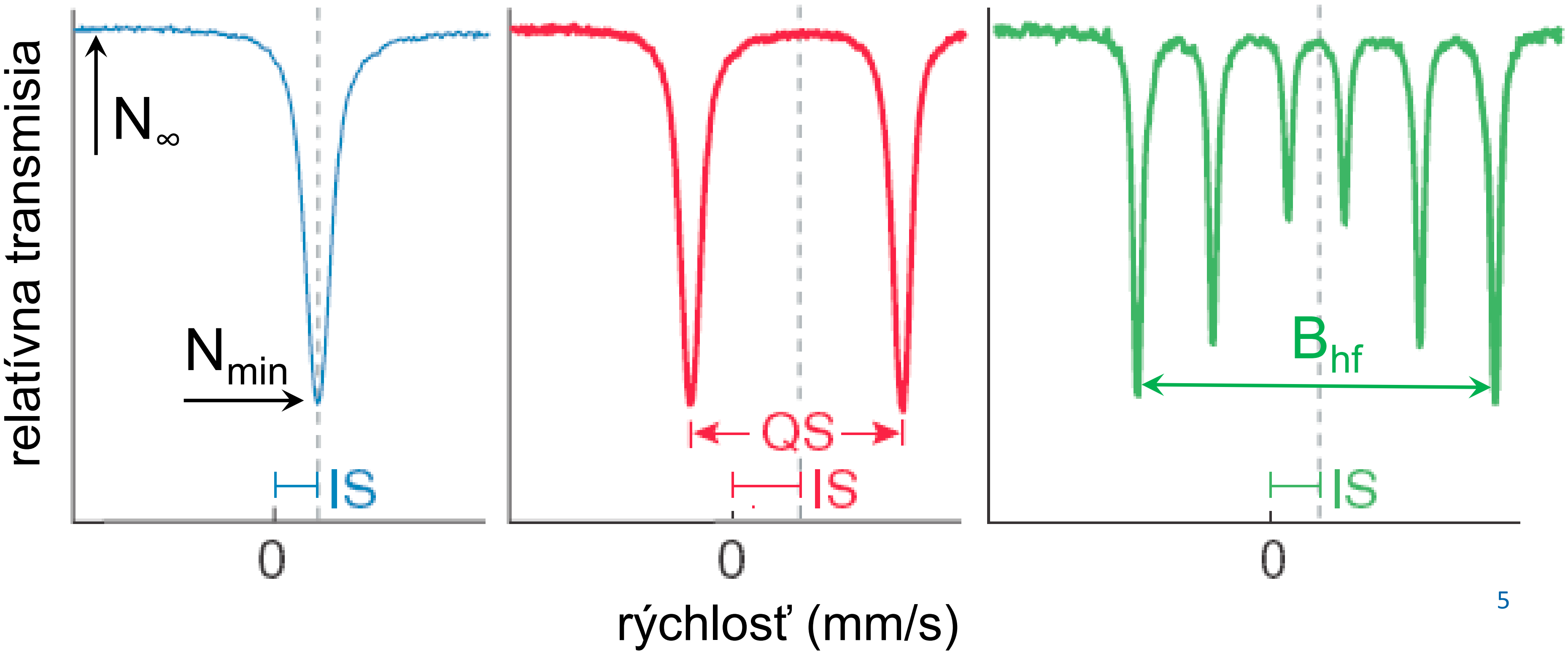
hematite
6.6 %

magnetite
93.4 %

component	Area [%]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	B_{hf} [T]
hematite	6.6	0.30	-0.21	51.52
magnetite A-site	32.6	0.29	0.00	49.16
magnetite B-site	60.8	0.64	0.00	45.91

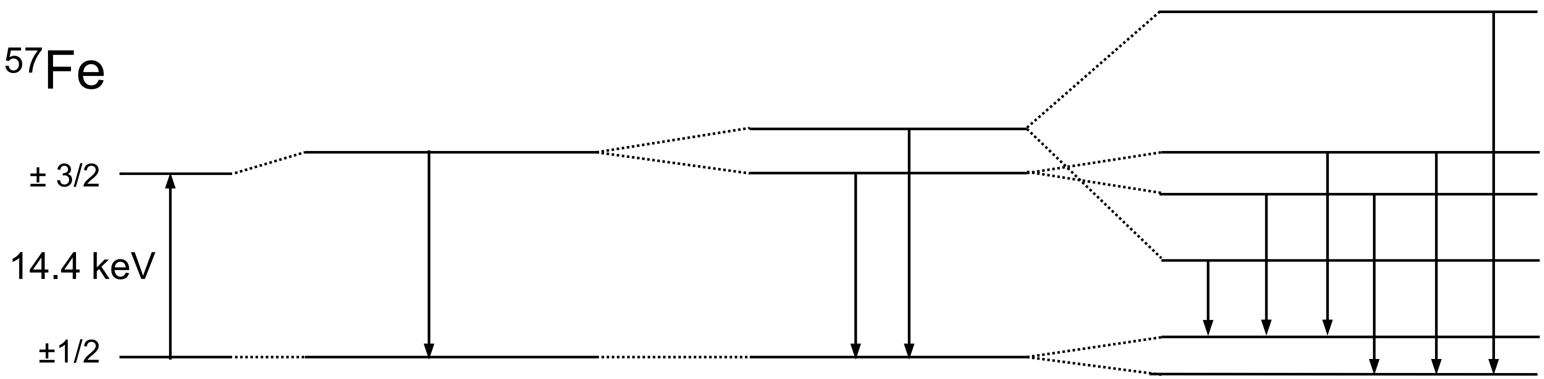
Spektrálne parametre

- izomérny posun – IS (δ)
- kvadrupólové štiepenie/posun – QS (Δ)/ ε
- hyperjemné magnetické pole – B_{hf}
- intenzita (plocha), šírka čiary, efekt: $\varepsilon = \frac{N_\infty - N_{min}}{N_\infty} .100\,(\%)$



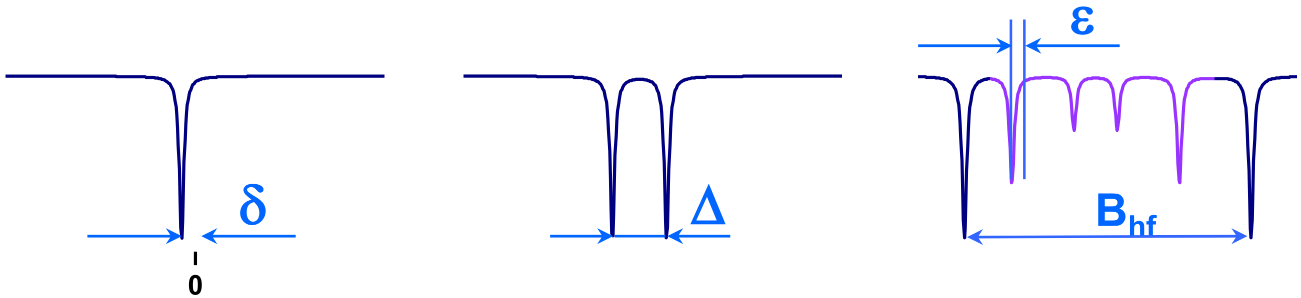
Hyperjemné interakcie

interakcia:	elektrická monopólová	elektrická kvadrupólová	magnetická dipólová



$E_\gamma = E_0(1+v/c)$

kvadrupólový posun



spektrálny parameter:	izomérny posun	kvadrupólové štiepenie	hyperjemné pole

Elektrická monopólová interakcia

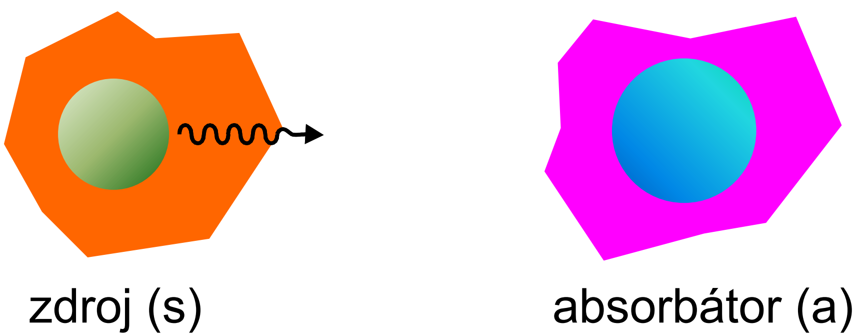
- interakcia rozloženia náboja jadra s hustotou elektrónov v priestore jadra (v zdroji a v absorbátore)
  - hustota s-elektrónov v jadre

- izoměrny posun:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 \left[R_e^2 - R_g^2 \right] \cdot \left\{ \rho_a - \rho_s \right\}$$

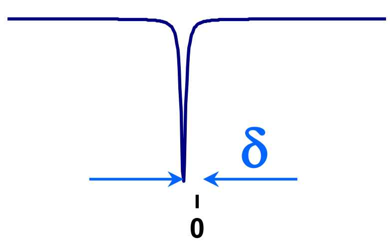
jadrové vlastnosti — elektrónové vlastnosti

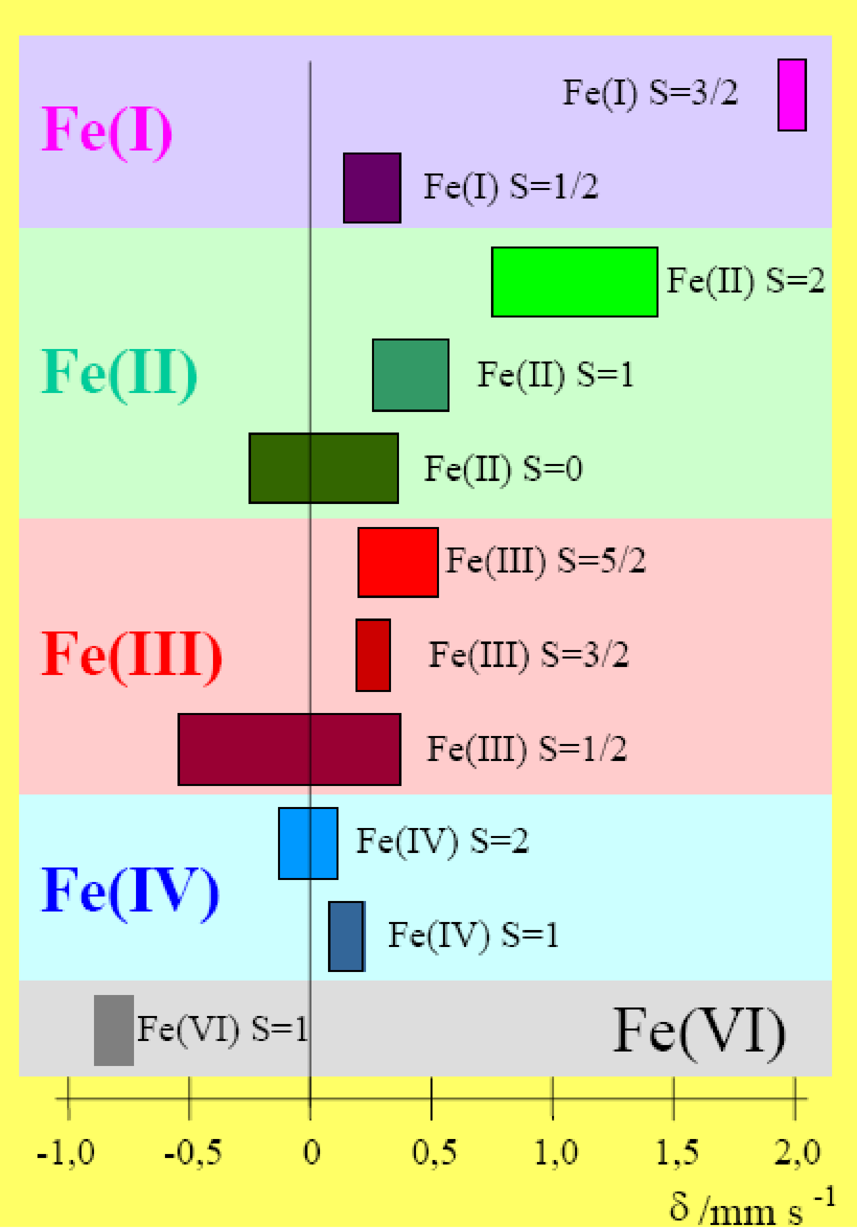
  - polomer jadra: $\boldsymbol{R_e \neq R_g}$
  - hustota elektrónov: $\boldsymbol{\rho_a \neq \rho_s}$
  - pre ^{57}Fe: $(R_e{}^2 - R_g{}^2) < 0$



Izomérny posun - δ

- určený s ohľadom na referenčný materiál (bcc-Fe)
- informácia o:
  - charaktere väzieb
  - spinovom stave (HS, LS)
  - oxidačnom stave
  - elektronegativite ligandov





Elektrická kvadrupólová interakcia

- interakcia medzi jadrovým kvadrupólovým momentom a nehomogenitami elektrického poľa

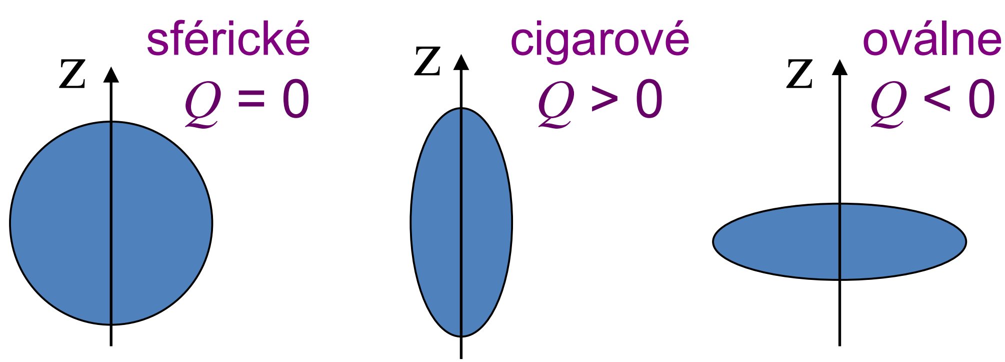
$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$$

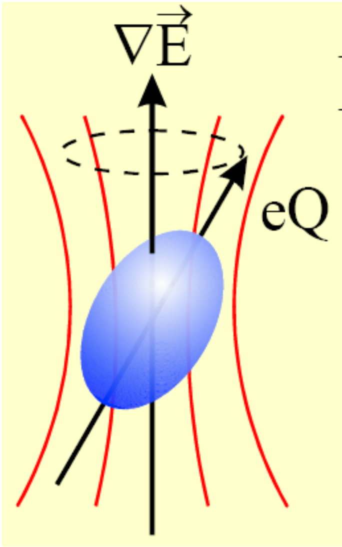
- kvadrupólové štiepenie: $\Delta = \frac{1}{2}.eV_{zz}\left(1+\frac{1}{3}\eta^2\right)^{1/2}.Q$

$0 \leq \eta \leq 1$

η – parameter asymetrie

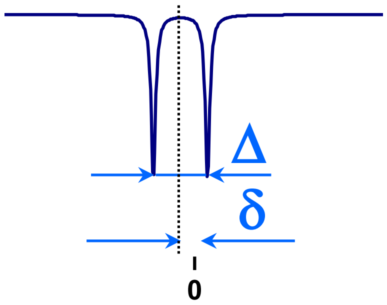
  - jadrová podmienka: elektrický kvadrupólový moment – $eQ \neq 0$ ($I > 1/2$)
  - elektrónová podmienka: EFG $\neq 0$
    - príspevok mriežky
    - príspevok od valenčných elektrónov





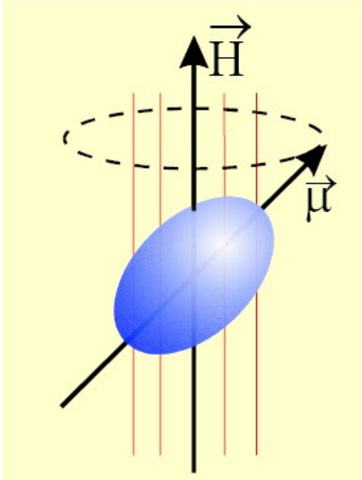
Kvadrupólové štiepenie – Δ

- informácia o:
  - lokálnej (molekulárnej alebo kryštálovej) symetrii
  - oxidačnom stave
  - charaktere väzieb
  - spinovom stave (HS, LS)



Magnetická dipólová interakcia

- interakcia jadrového magnetického momentu s vnútorným alebo aplikovaným magnetickým poľom
- magnetická energia: $E_{m_I} = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g_N \beta_N H m_I$
- magnetické štiepenie jadrových hladín (Zeemanov jav):
  - jadrová podmienka: magnetický dipólový moment $\mu \neq 0$ $(I > 0)$
  - elektrónová podmienka: $H \neq 0$
  - výberové pravidlá: $\Delta I = \pm 1$, $\Delta m_I = 0, \pm 1$

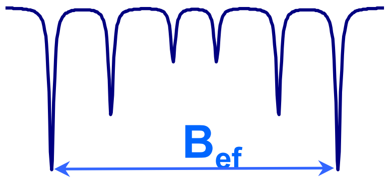


g_N – jadrový Landého faktor
β_N – jadrový Bohrov magnetón
I – jadrový spin
m_I – magnetické kvantové číslo
μ – jadrový dipólový moment
H – intenzita magnetického poľa

Hyperjemné pole

- pôvod indukcie hyperjemného poľa
  - orbitálny člen: pohyb elektrónov (žiadny príspevok z úplne zaplnených a polozaplnených sfér)
  - dipólový člen: magnetický dipólový moment
  - Fermiho kontaktná interakcia: príspevok s-elektrónov v priestore jadra
  - príspevok vodivostných elektrónov prostredníctvom výmennej interakcie

$$B_{hf} = B_{orb} + B_{dip} + B_{kon} + B_{vod}$$



$$B_{ef} = B_{hf} + B_{ext}$$

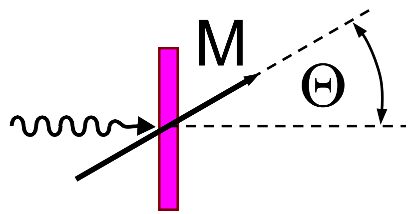
Intenzity čiar sextetu

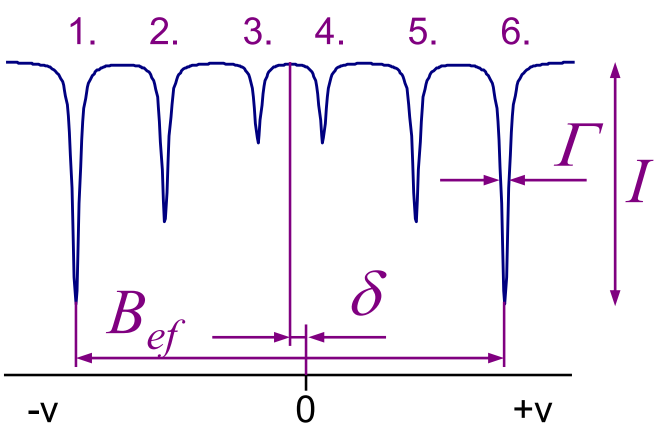
- Clebsh-Gordanove koeficienty

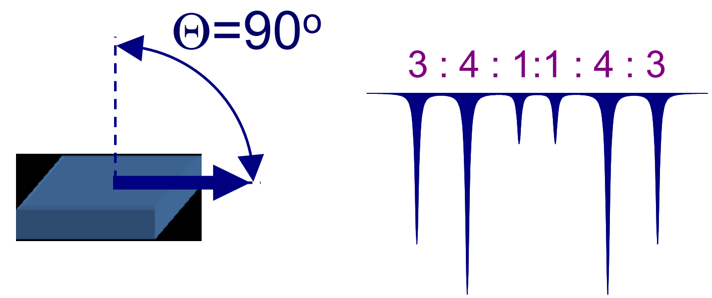
prechod	Δm_I	uhlová závislosť
$\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$	± 1	$3/4(1 + \cos^2\Theta)$
$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	0	$\sin^2 \Theta$
$\mp 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	± 1	$1/4(1 + \cos^2 \Theta)$

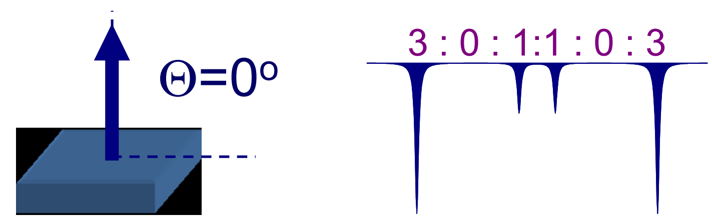
$$I_1:I_2:I_3:I_4:I_5:I_6 = 3:b:1:1:b:3$$

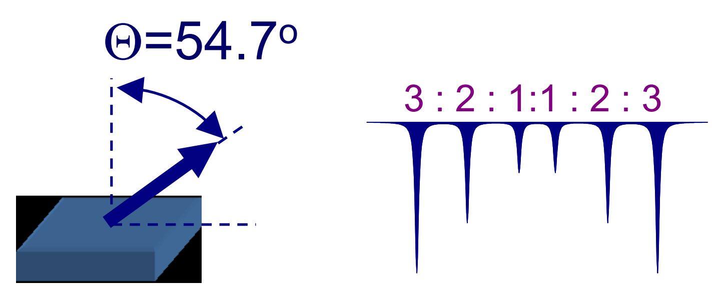
$$b = \frac{4.\sin^2 \Theta}{1 + \cos^2 \Theta}$$











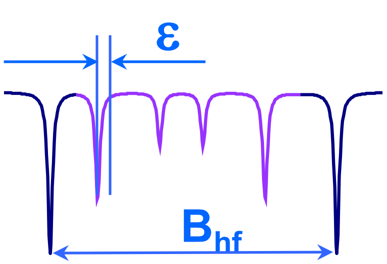
Kombinované hyperjemné interakcie

- magnetické dipólové a elektrické kvadrupólové interakcie pôsobia súčasne
  - treba použiť poruchový počet
  - magnetická interakcia je omnoho silnejšia - eigenvalues:

$$E_{m_I} = -g_N \beta_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \cdot \frac{1}{4} eQV_{zz} \cdot \frac{1}{2}\left(3\cos^2\vartheta - 1 + \eta \sin^2\vartheta \cos 2\phi\right)$$

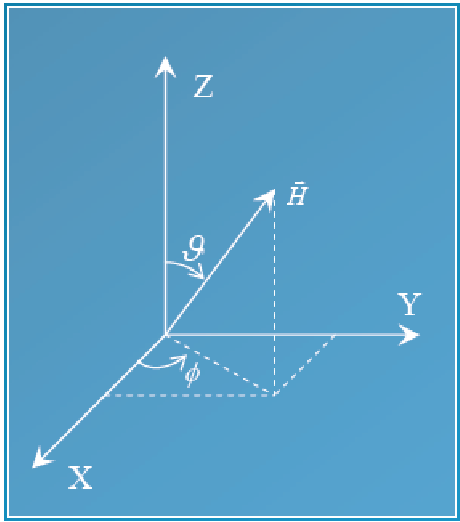
  - elektrická interakcia – z poruchovej teórie:

$$E_q = \frac{1}{8} eQV_{zz} \cdot \left(3\cos^2\vartheta - 1 + \eta \sin^2\vartheta \cos 2\phi\right)$$

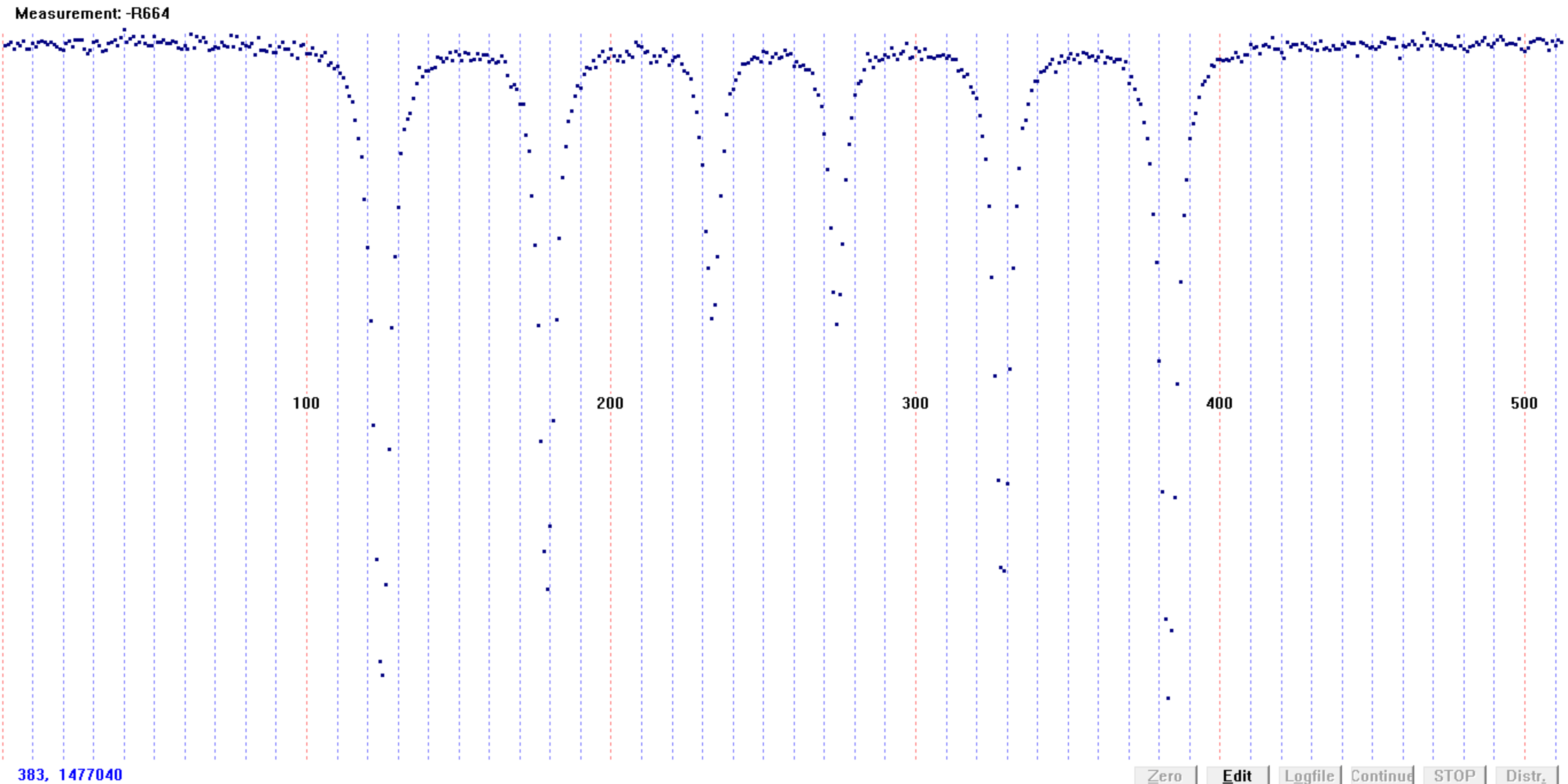


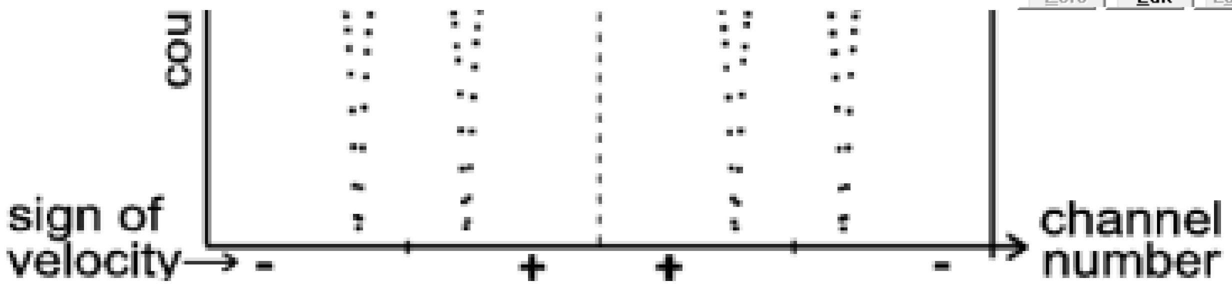
ϑ, ϕ – uhly medzi smerom magnetického poľa H a hlavnou osou EFG tenzora V_{zz}

ε – kvadrupólový posun



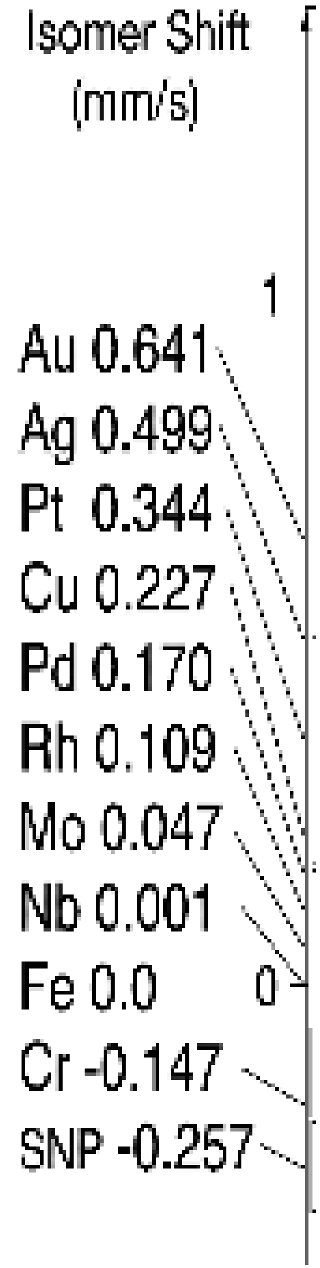
Skladanie spektra





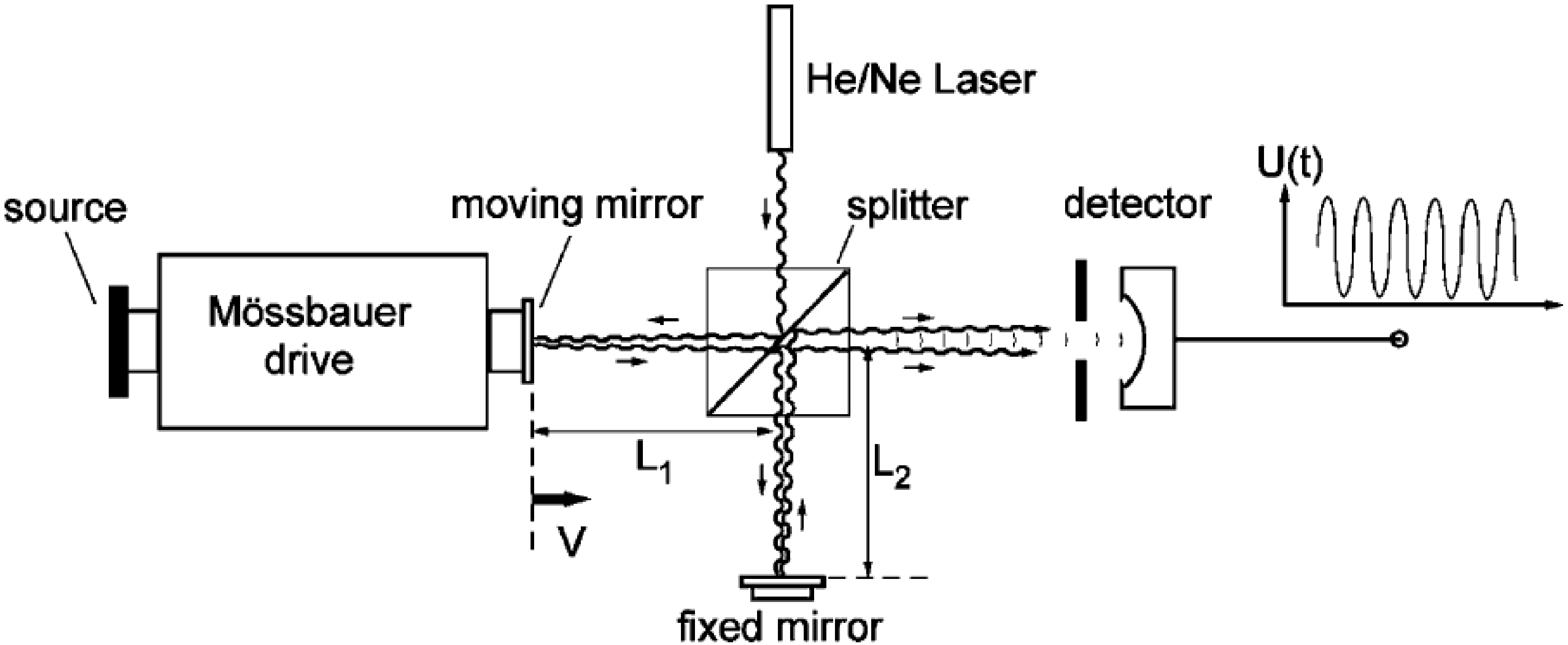
Kalibrácia spektrometra

- zdroj žiarenia: ^{57}Co v matrici Rh, Pd, Cu, Cr
  - izomérny posun ovplyvnený chemickým okolím žiariča
- nastavenie rýchlosti
  - kalibrácia rýchlostnej stupnice
  - kalibračné absorbátory
    - bcc-Fe
    - α-Fe_2O_3 (hematit)
    - sodium nitroprusid
  - nastavenie nulovej rýchlosti



Kalibrácia rýchlosti laserom

- Michelsonov interferometer
  - $\Delta S = 2.(L_1 - L_2)$



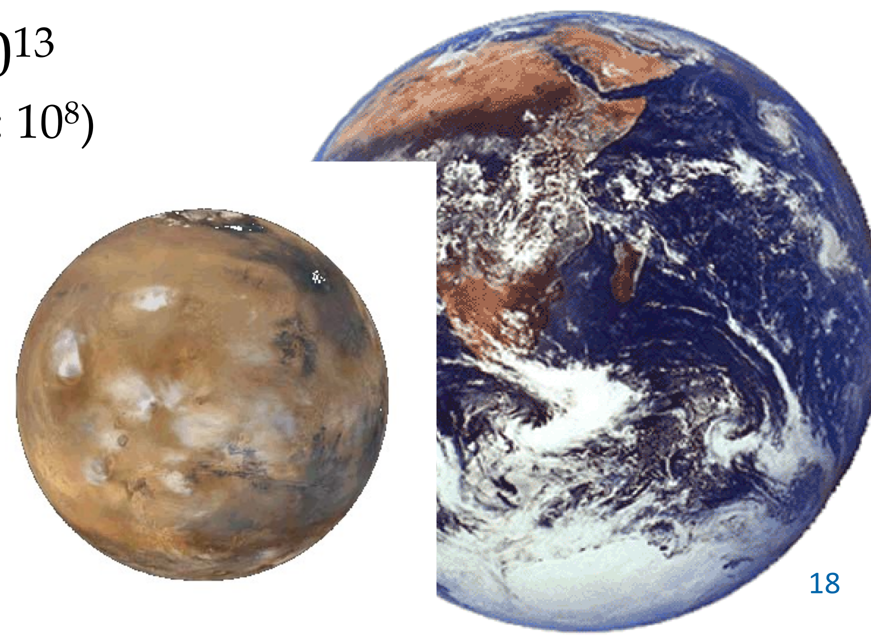
Uplatnenie Mössbauerovej spektrometrie

statické štúdie

- štruktúrne informácie (koordinácia, geometria, stochiometria, substitúcia, nekryštalické systémy - SRO)
- identifikácia fáz (magnetické *vs.* nemagnetické fázy)
- Fe^{2+}/Fe^{3+}
- energetické rozlíšenie $1 : 10^{13}$

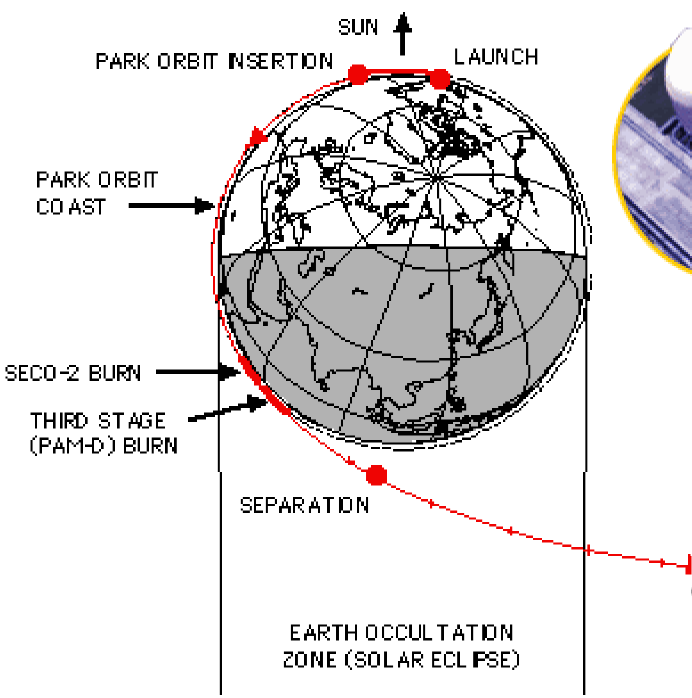
  (atómové spektrá $1 : 10^{8}$)
- teplotné a tlakové štúdie

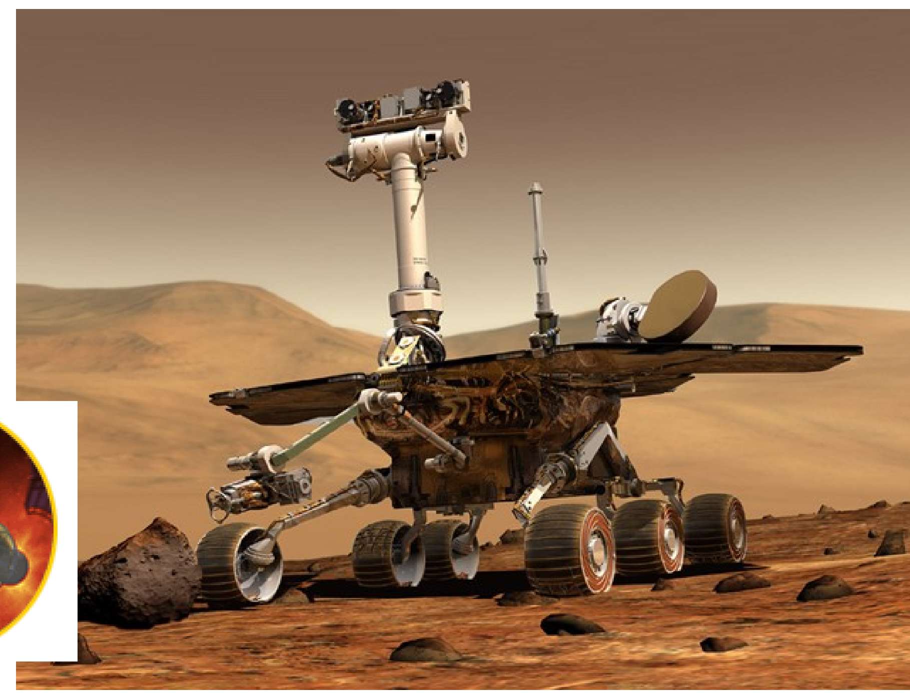
dynamické procesy:
fázové transformácie, oxidácia, difúzia, atď.



Extraterestriálne aplikácie

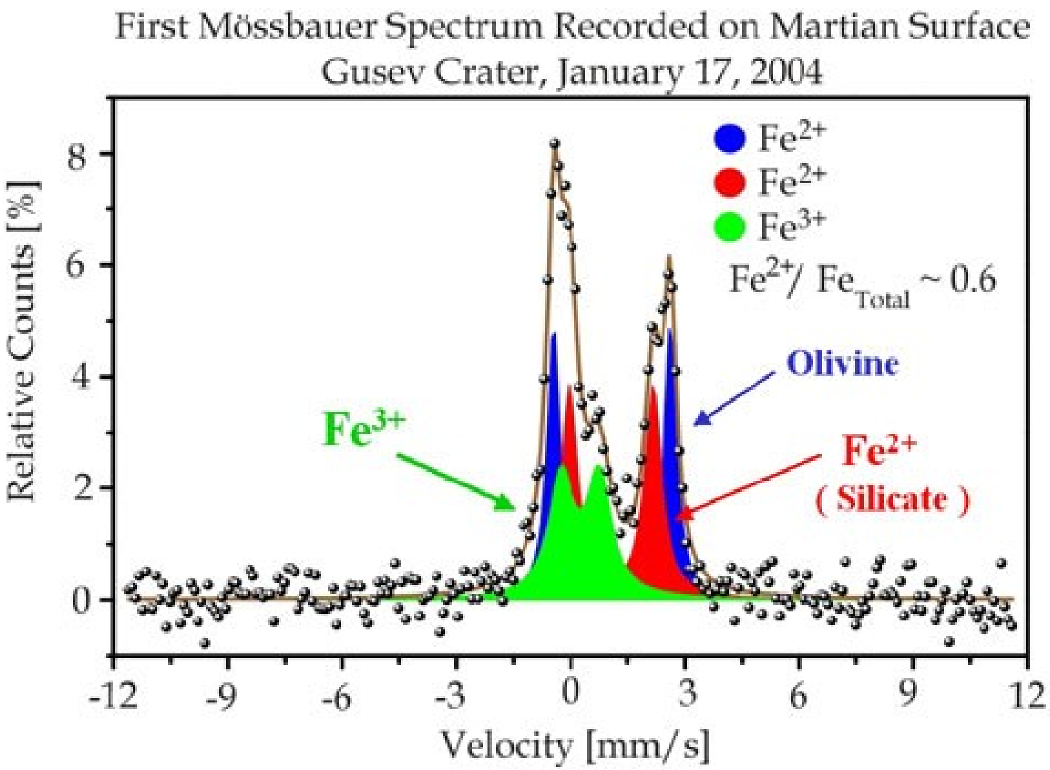
- misie na Mars
  - Mars-Express Beagle 2, 2.6.2003, Bajkonur
  - Mars Exploration Rover, 10.6.2003 MER-A Spirit
  - MER-B Opportunity, 7.7.2003, Cape Canaveral, Florida

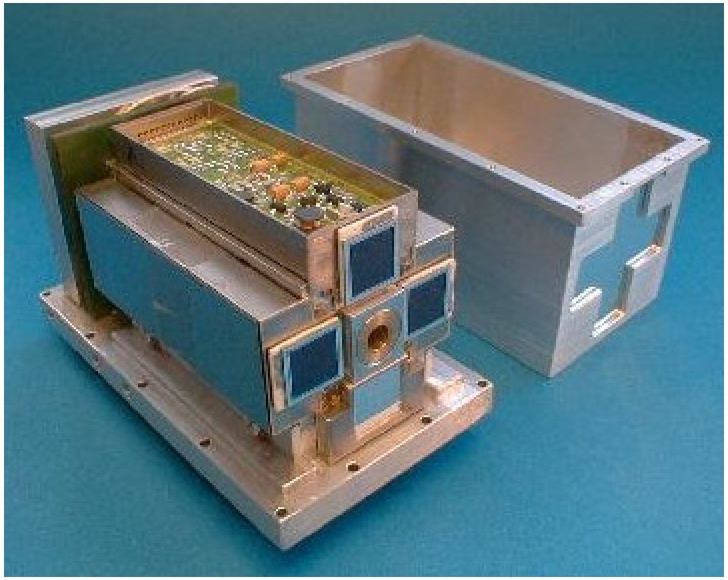




MIMOS II

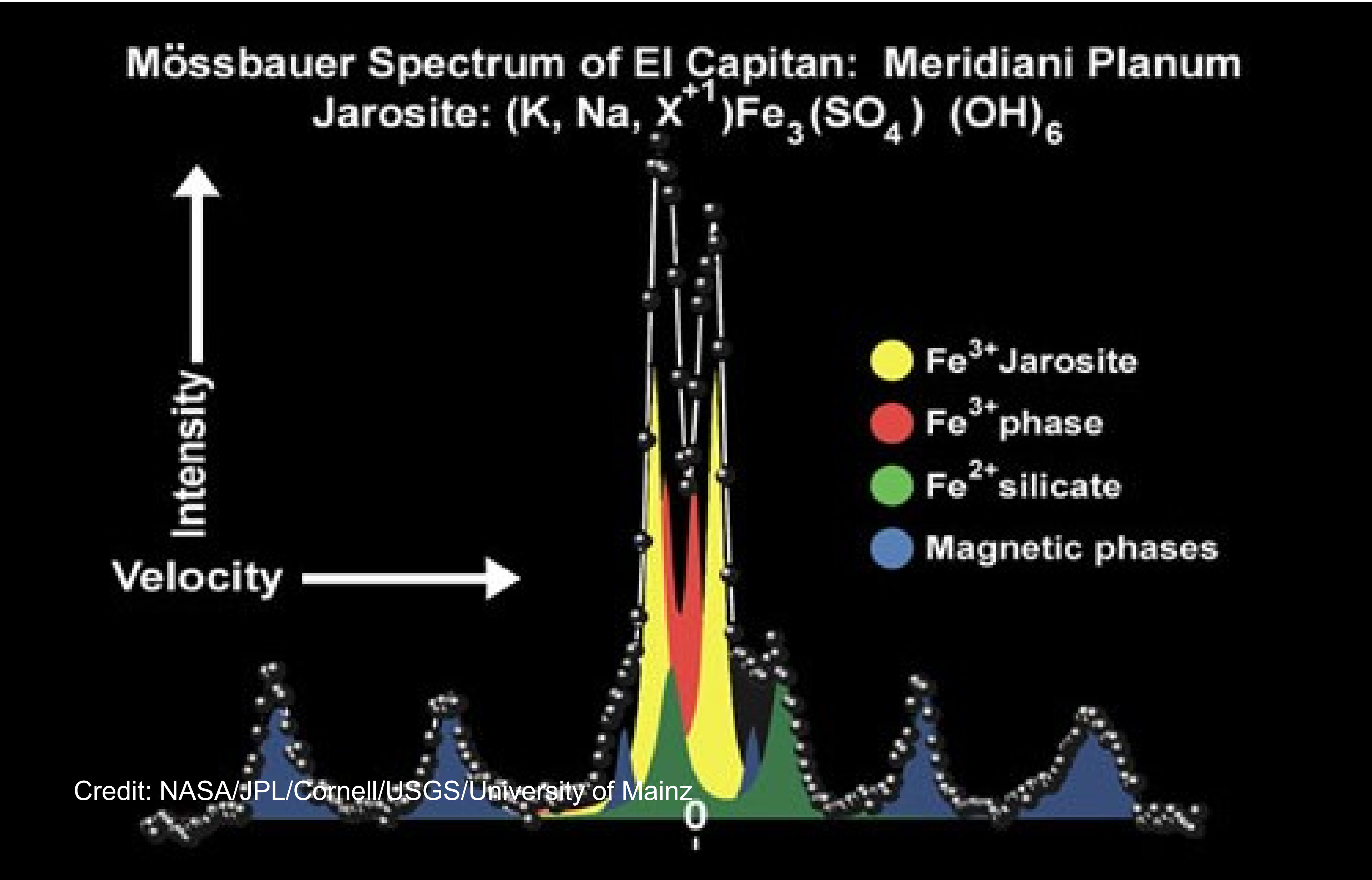
- MIniaturized MOSsbauer Spectrometer – MIMOS II
    - váha < 500g, spotreba energie < 3W, doba použiteľnosti ~6 mesiacov





Kredit: NASA/JPL/Cornell/USGS/University of Mainz

MER Spirit


Mössbauer Spectrum of El Capitan: Meridiani Planum
Jarosite: (K, Na, X+1)Fe3(SO4) (OH)6
Intensity
Velocity
Fe3+ Jarosite
Fe3+ phase
Fe2+ silicate
Magnetic phases
0
Credit: NASA/JPL/Cornell/USGS/University of Mainz

Vybrané aplikácie

- výber podľa abecedy

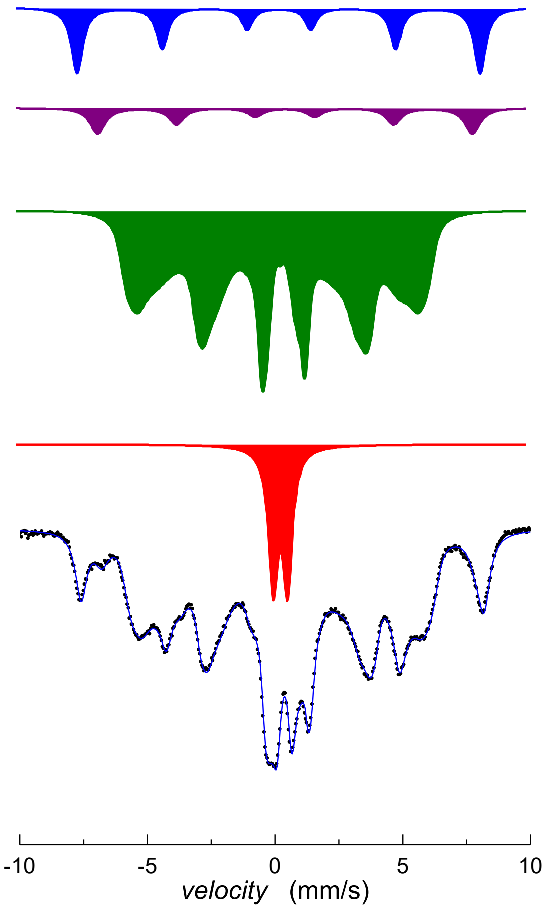
A	B	C	D	E
F	G	H	Ch	I
J	K	L	M	N
O	P	Q	R	S
T	U	V	Y	Z
			X	

pozn: Uvedené sú len aplikácie, ktoré boli realizované na ÚJFI (KJFT) autorom.

Archeológia

malé úlomky

povrchové útvary



magnetit Fe_3O_4 **A poloha**

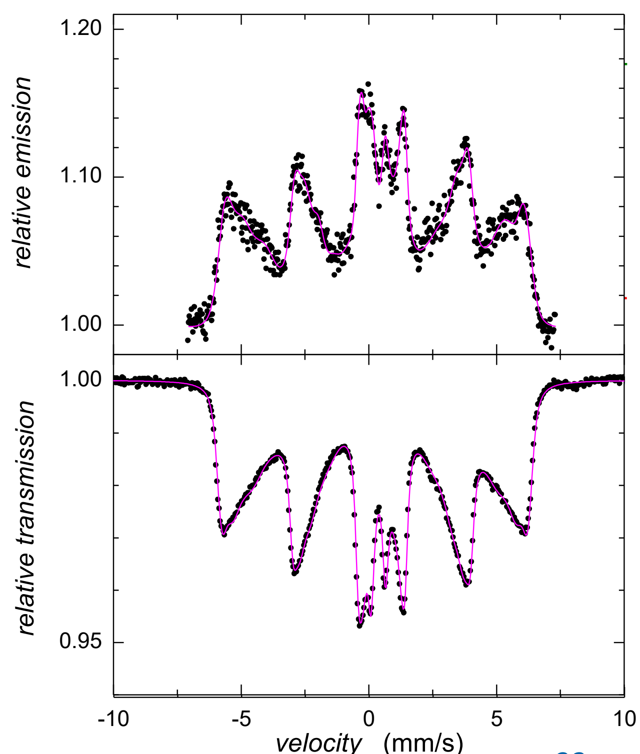
magnetit Fe_3O_4 **B poloha**

goethit α-FeOOH

odrazová geometria

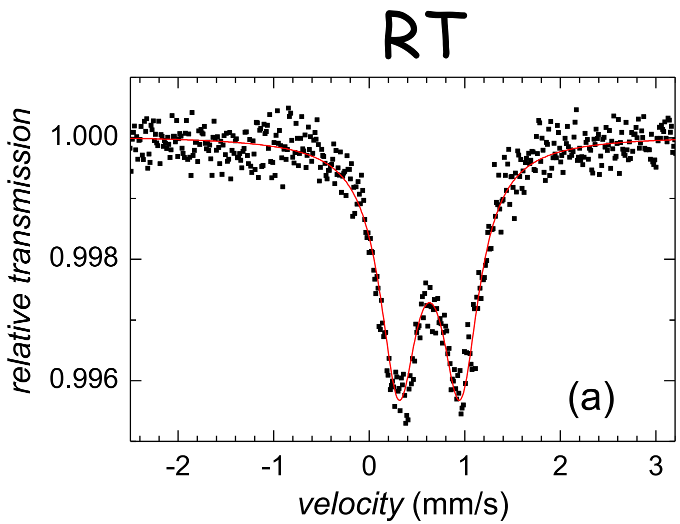
lepidokrokit γ-FeOOH

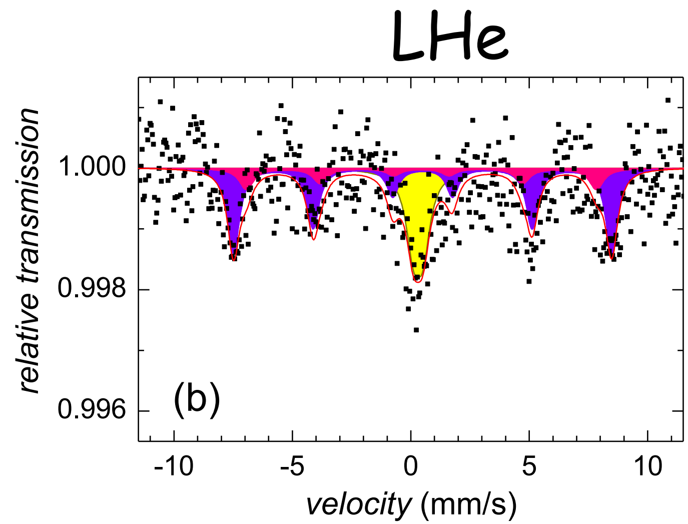
transmisná geometria

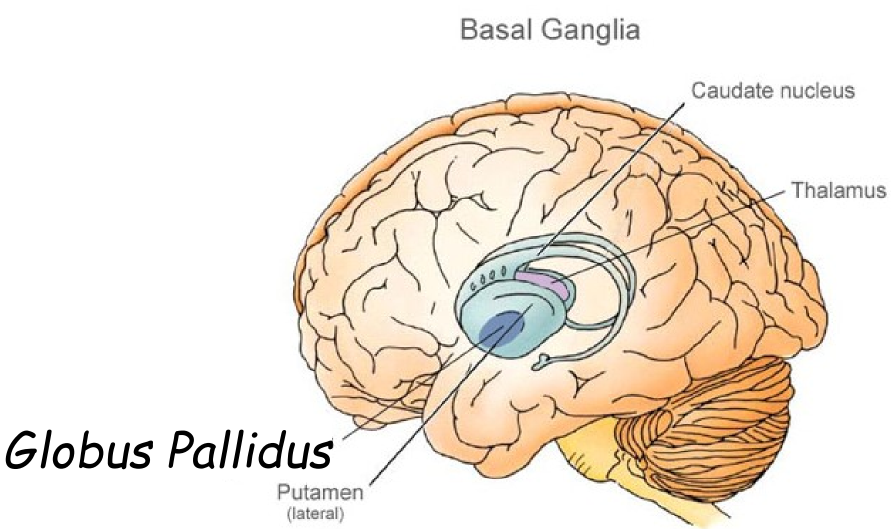


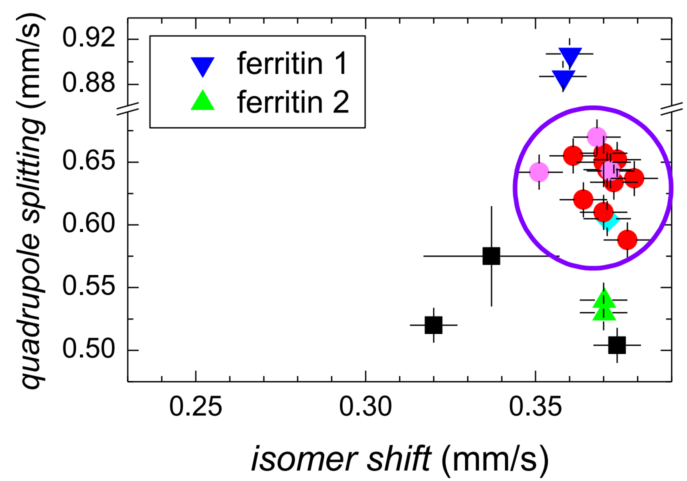
Miglierini M *et al.*: *Hyperfine Int.* **166** (2005) 651

Biológia







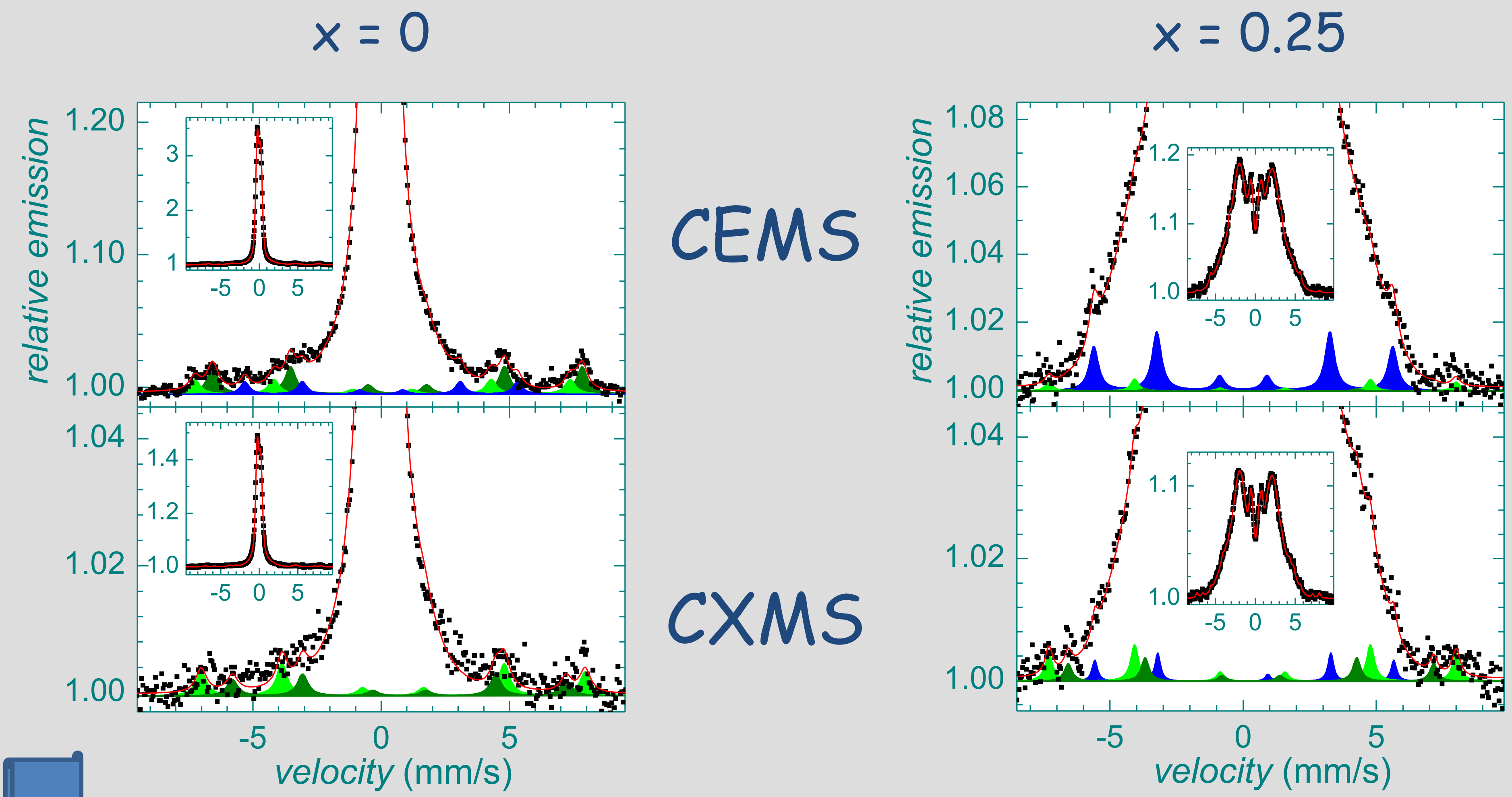


Miglierini M *et al.: Acta Phys.Pol. A* **126** (2014) 240

CEMS/CXMS

- $({}^{57}Fe_{1-x}Co_x)_{76}Mo_8Cu_1B_{15}$

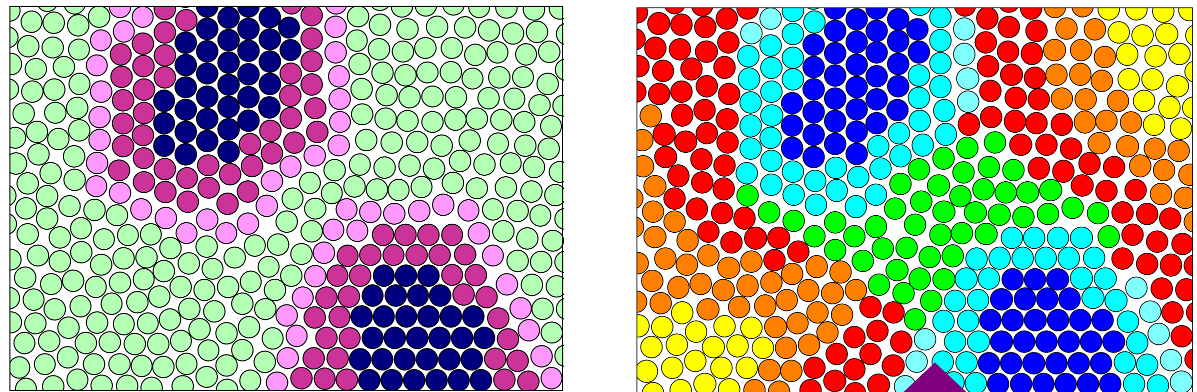
Miglierini M *et al.: Hyperfine Int.* **205** (2012) 125

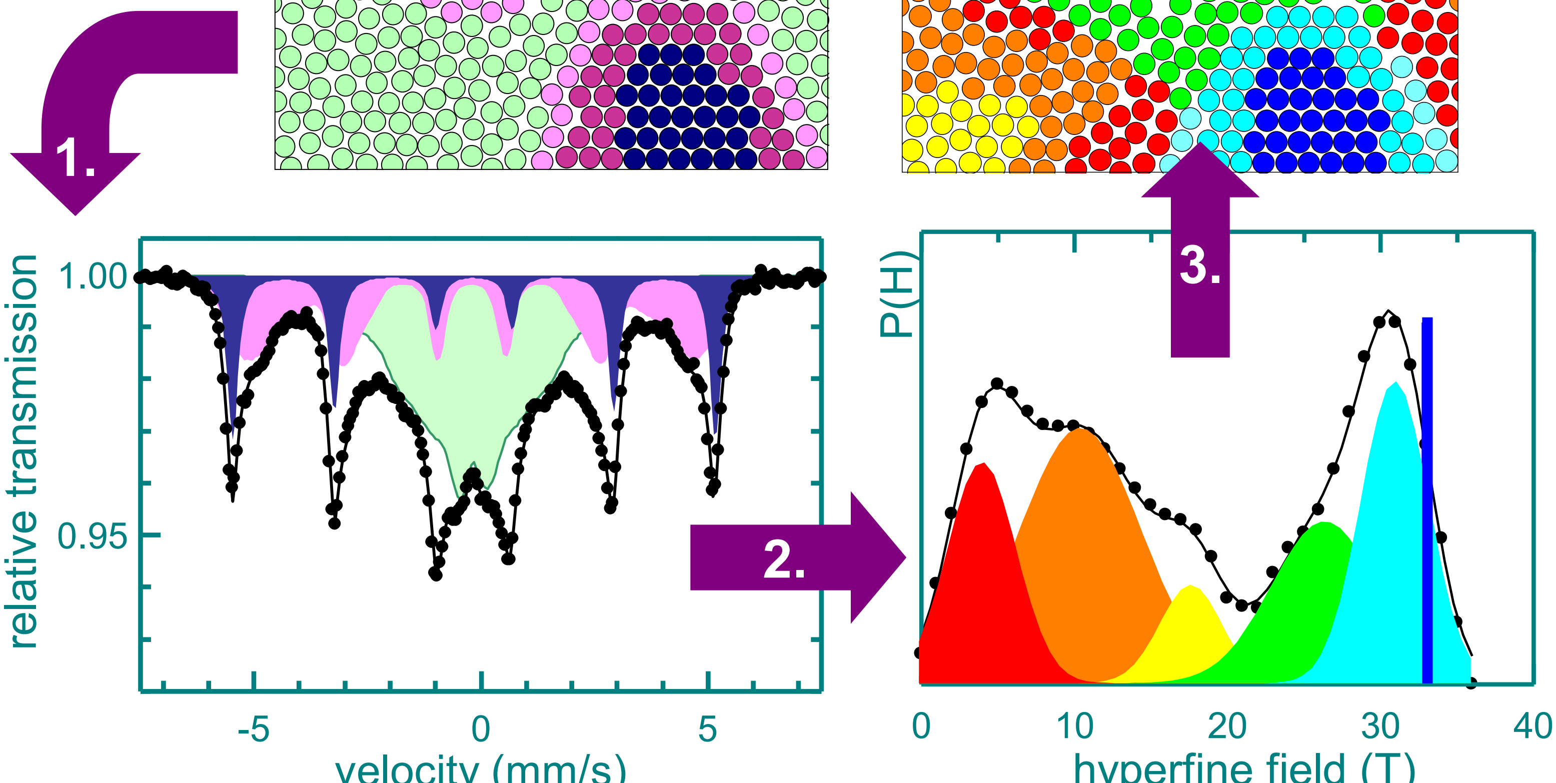


Distribúcia hyperjemných polí

štruktúrne usporiadanie hyperjemné interakcie

$Fe_{80}Mo_7Cu_1B_{12}$
$440^oC/1h$

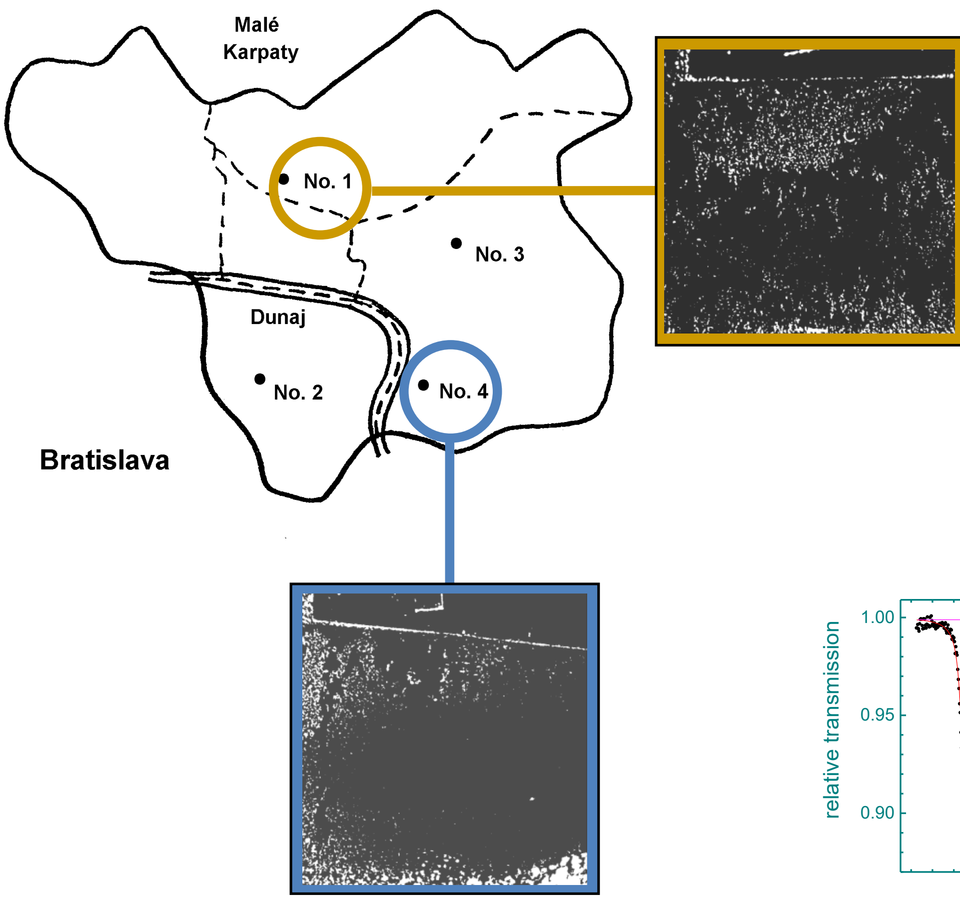


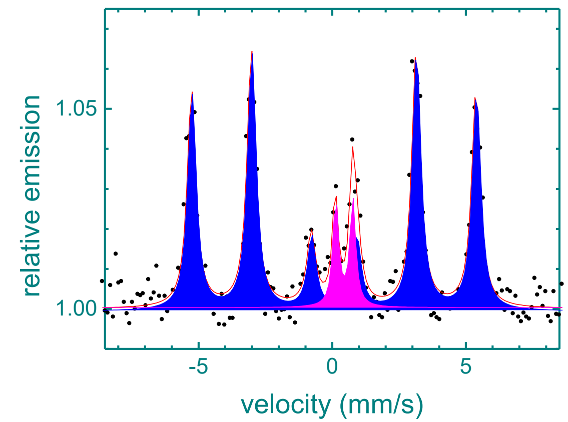


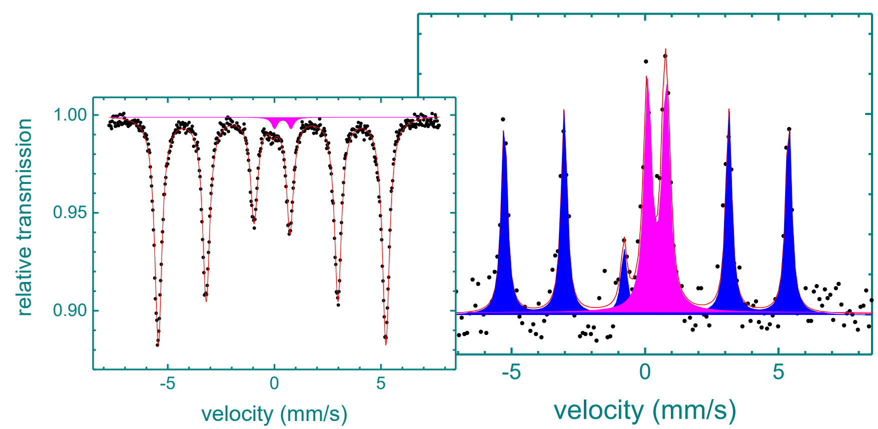
Miglierini M, Grenèche J-M: *Hyperfine Interact* **113** (1998) 375

Environmentálne aplikácie

- monitorovanie kvality ovzdušia v urbanistickej zástavbe
  - povrchová expozícia Fe-fólie (21 dní)

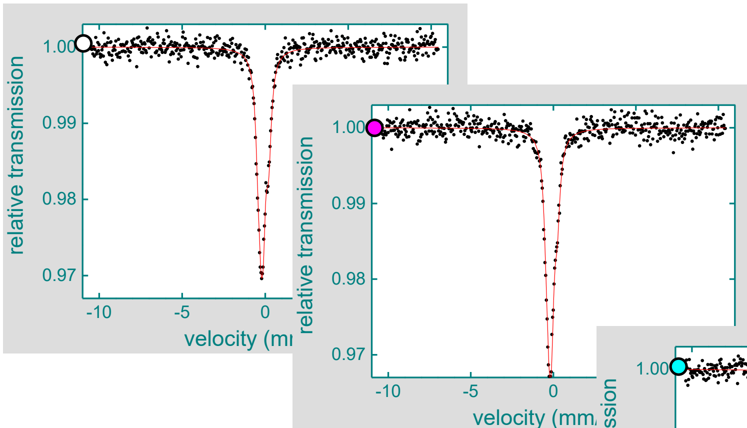




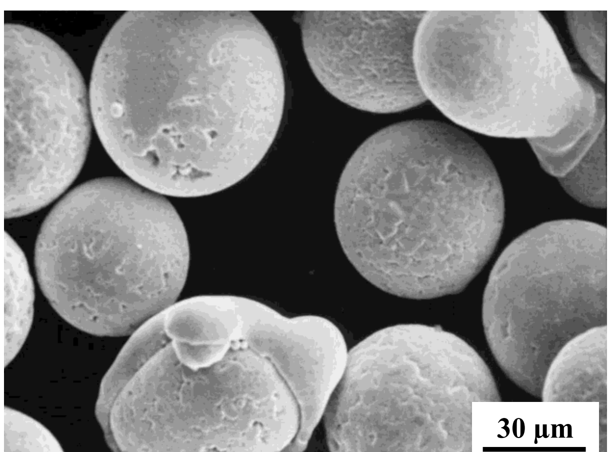


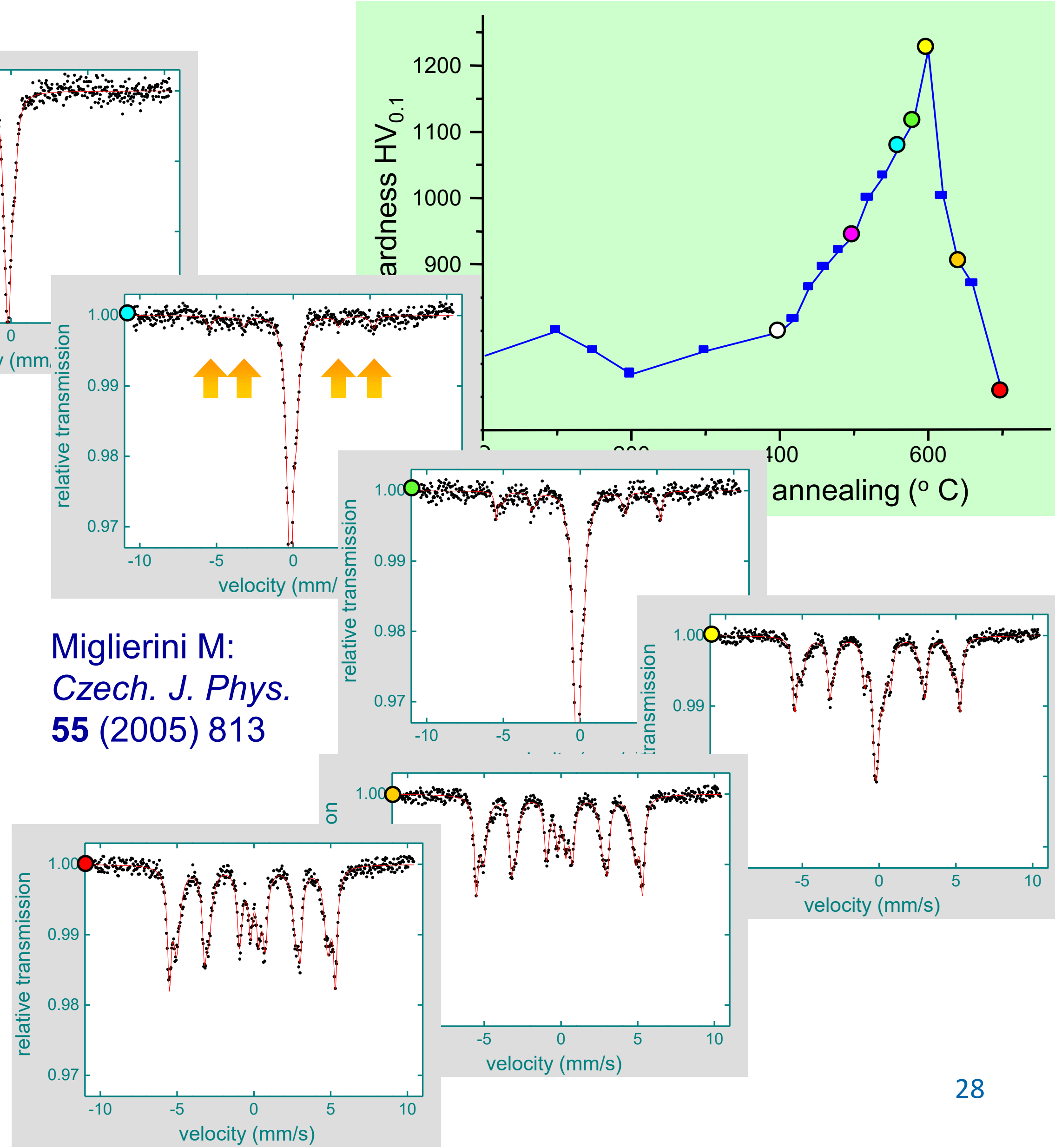
Miglierini M: *Slov. Geolog. Mag.* **9** (2003) 115

Fázová transformácia



- C 3 %, Cr 3 %, V 12 %
  - austenit → martenzit
  - fcc → bcc @ ~550 °C

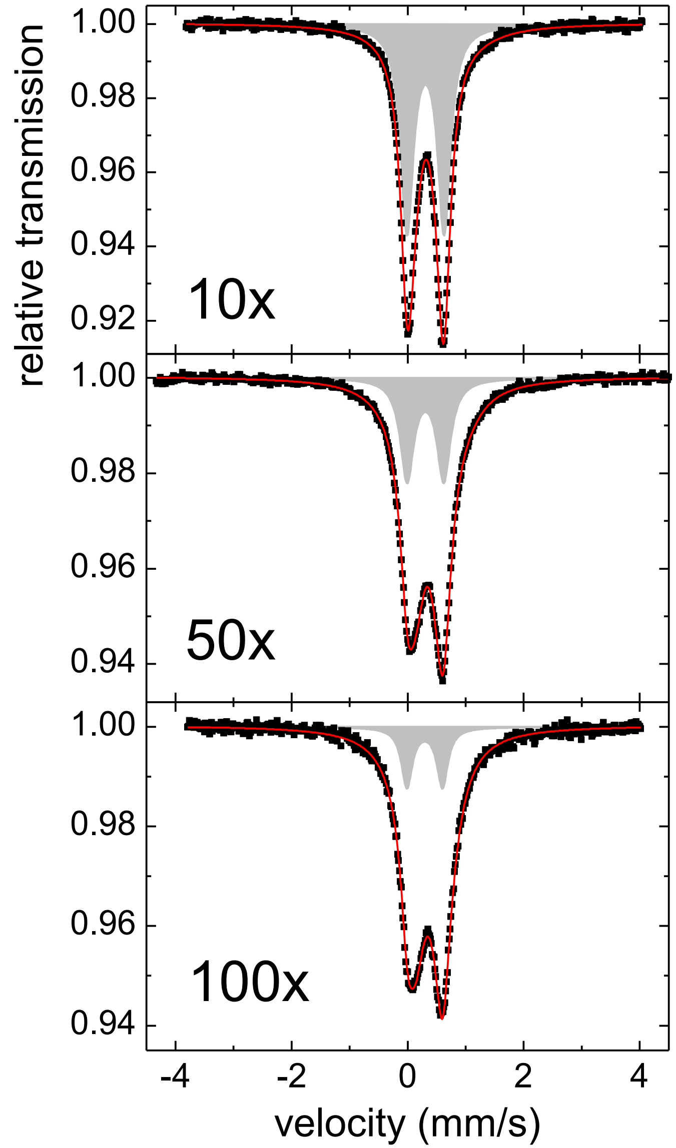




Miglierini M: *Czech. J. Phys.* **55** (2005) 813

Geológia

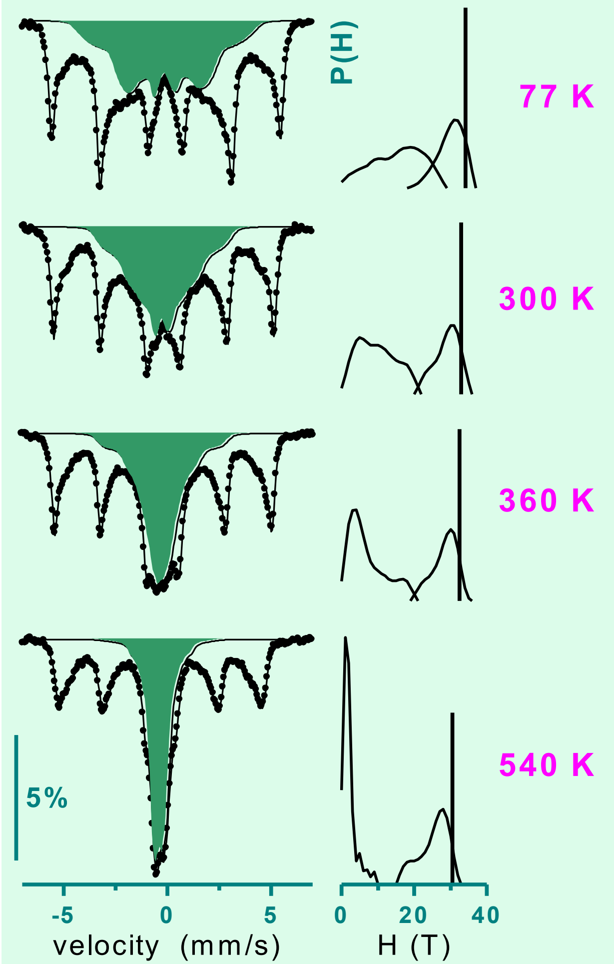
- úložisko rádioaktívneho odpadu
- pyritická oxidácia → stabilita bentonitovej bariéry
- Fe^{2+} ↓↑ počet suchých-mokrých cyklov



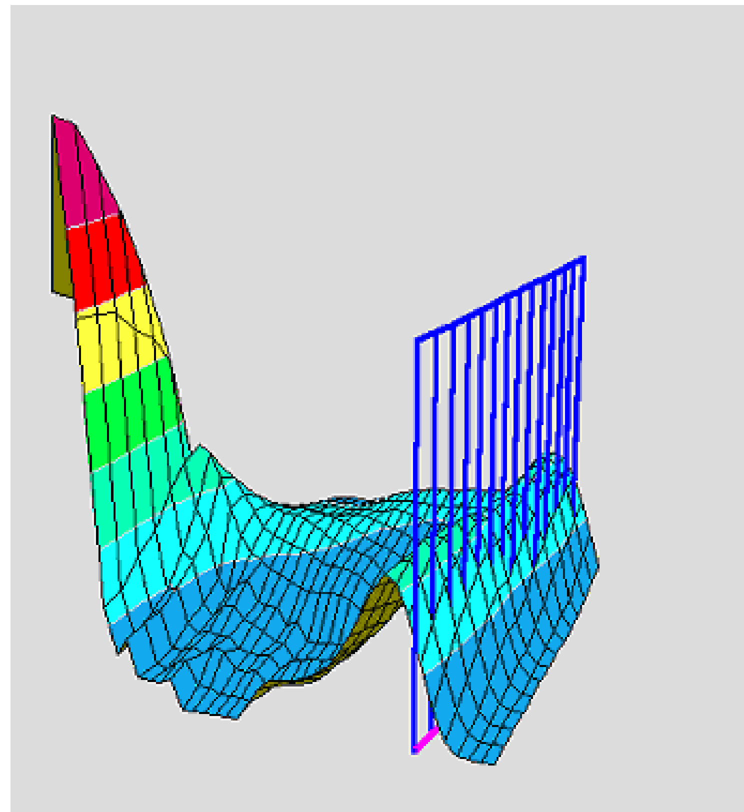
Osacký M, Šucha V, Miglierini M, Madejová J: *Clay Minerals* **47** (2012) 465

Hyperjemné polia

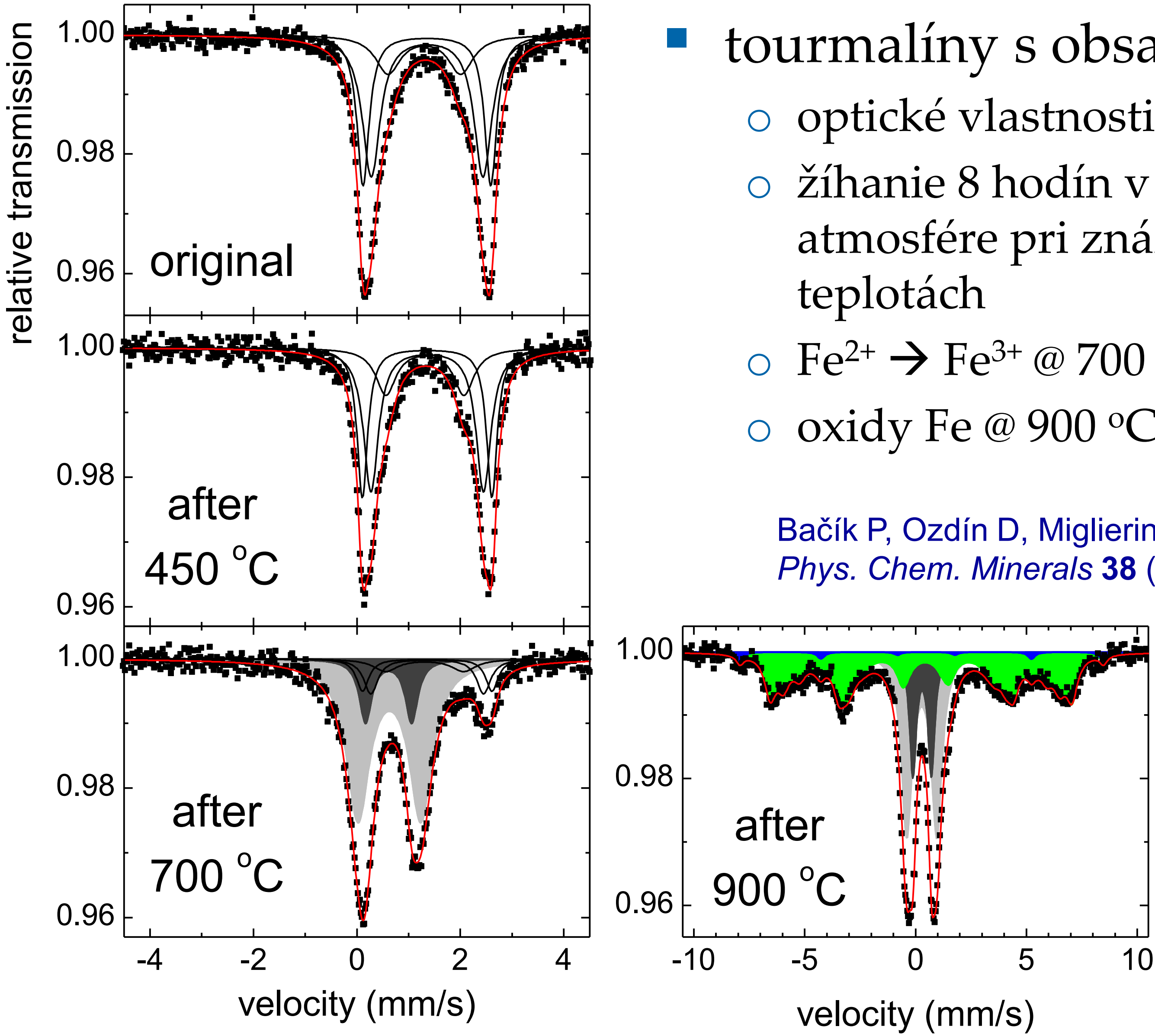
HFD → 3D-HFD



$Fe_{80}Mo_{7}Cu_{1}B_{12}$ 440°C/1h



Miglierini M, Grenèche J-M, Idzikowski B: *Mater Sci Eng* **A 304-306** (2001) 937

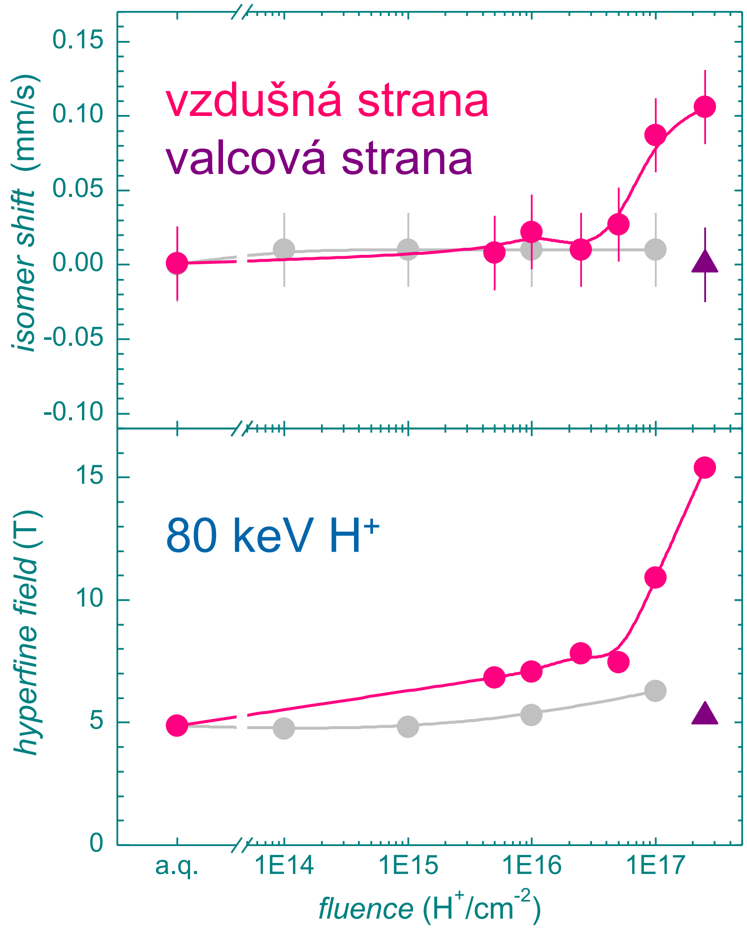


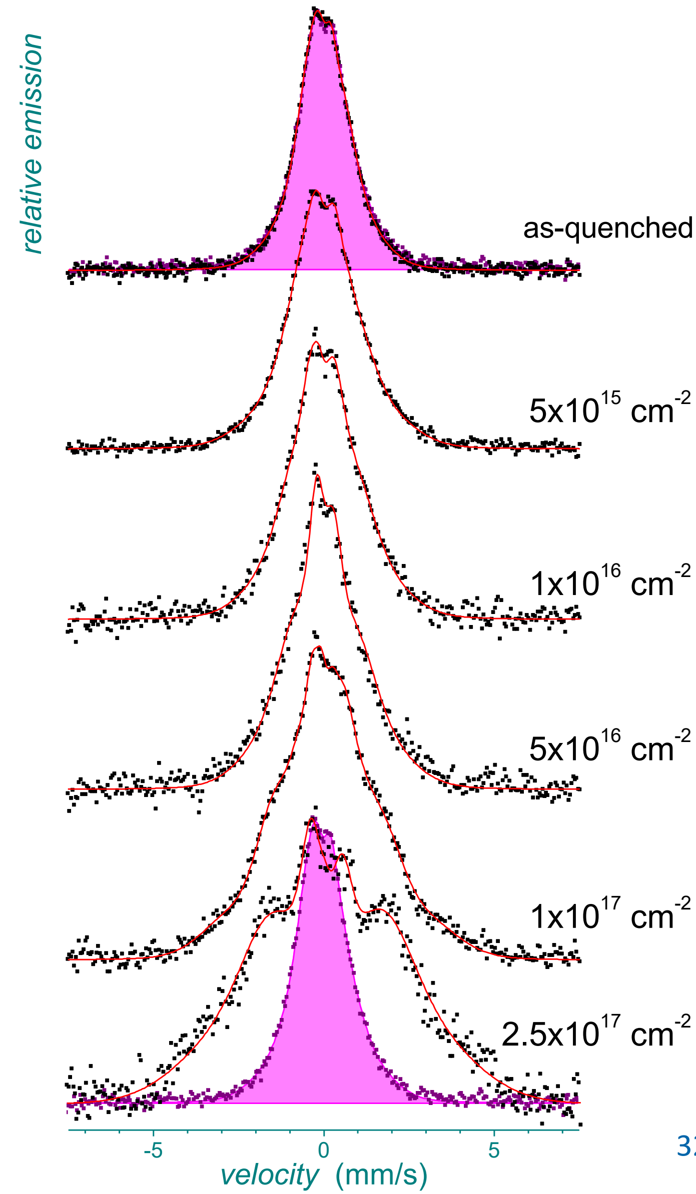
- tourmalíny s obsahom Fe
  - optické vlastnosti
  - žíhanie 8 hodín v oxidačnej atmosfére pri znázornených teplotách
  - Fe^{2+} → Fe^{3+} @ 700 °C
  - oxidy Fe @ 900 °C

Bačík P, Ozdín D, Miglierini M *et al.*: *Phys. Chem. Minerals* **38** (2011) 599

Iónová implantácia

- CEMS: $Fe_{76}Mo_8Cu_1B_{15}$

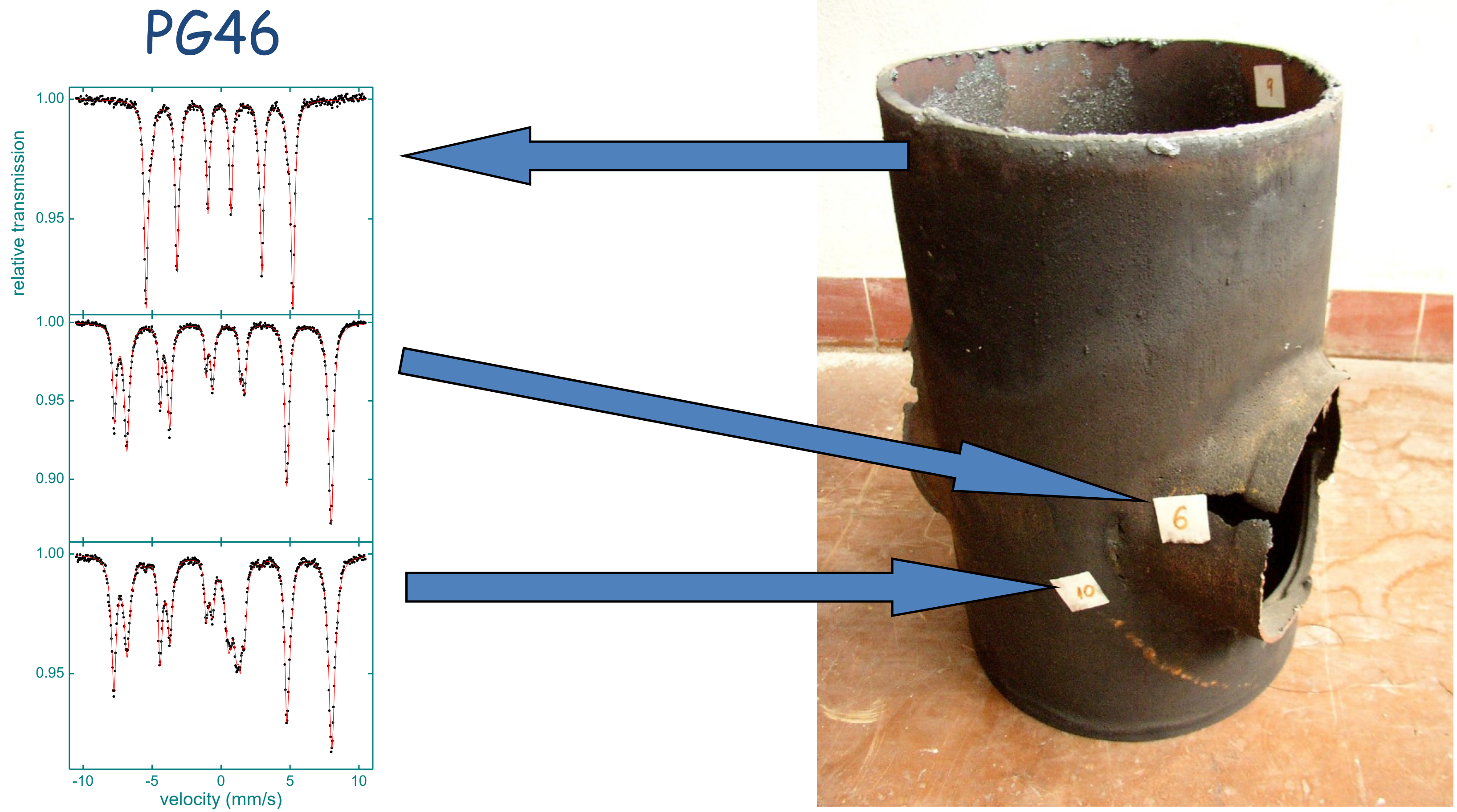




Miglierini M *et al.: Phys. Met. Mettal.* **109** (2010) 469

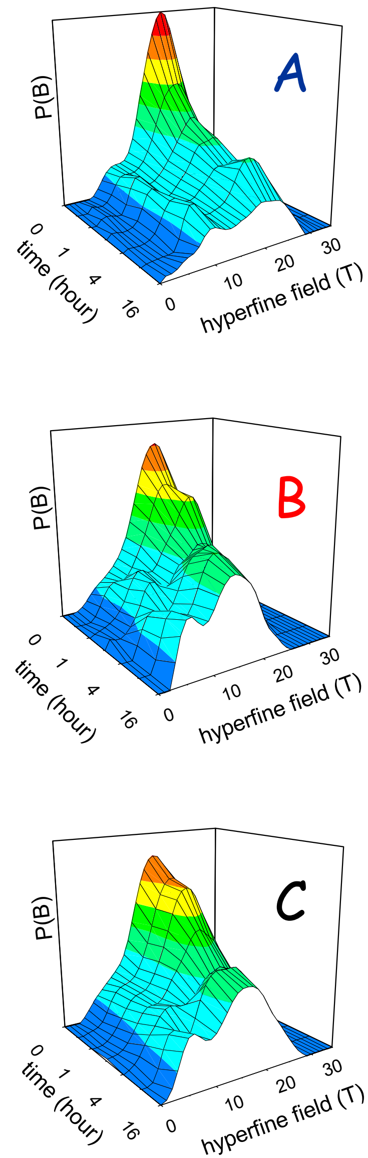
Jadrový reaktor

- parogenerátor jadrovej elektrárne



Lipka J, Blažek J, Majerský D, Miglierini M *et al.*: *Hyperfine Int.* **57** (1990) 1969

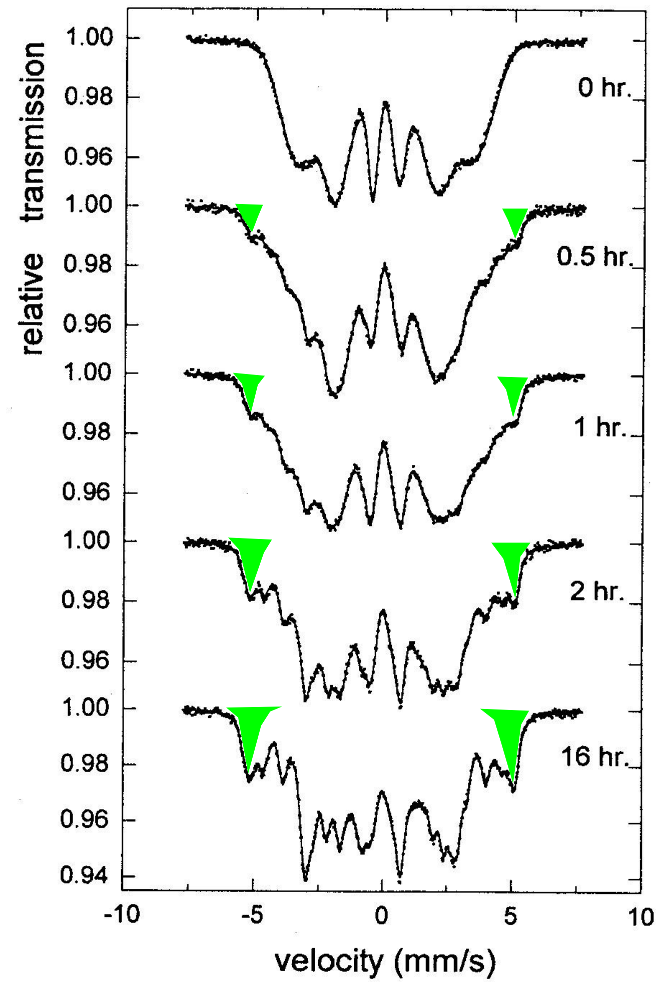
Kinetika kryštalizácie



A: $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$

B: $Fe_{70.5}Cu_1Nb_{4.5}Si_{16}B_8$

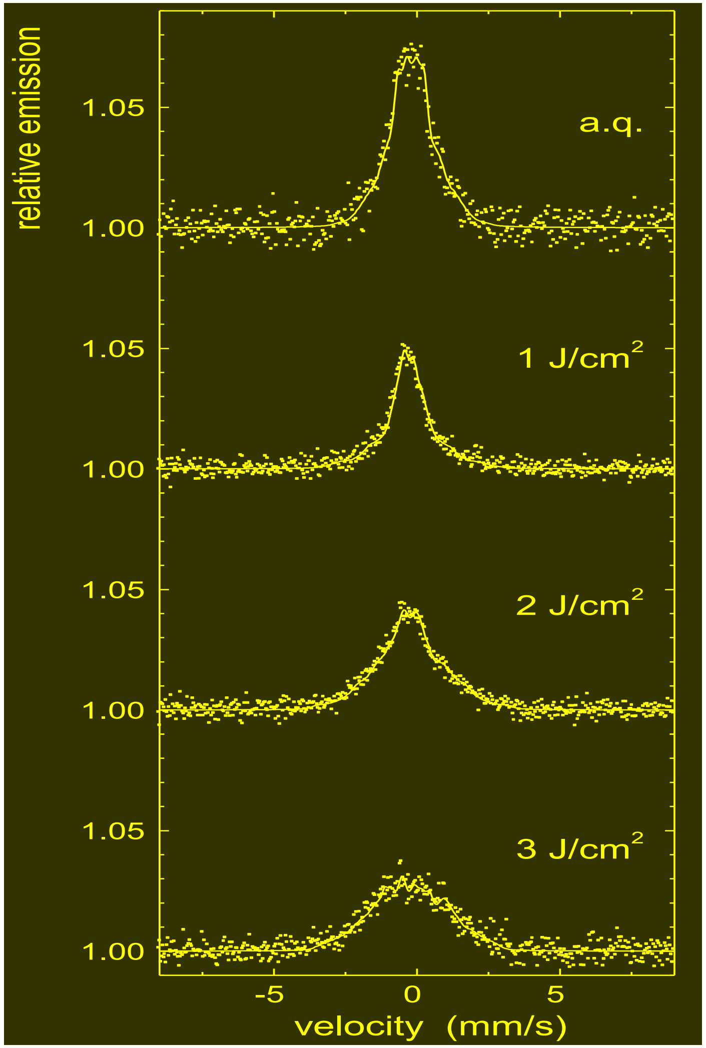
C: $Fe_{72}Cu_1Nb_{4.5}Si_{13.5}B_9$

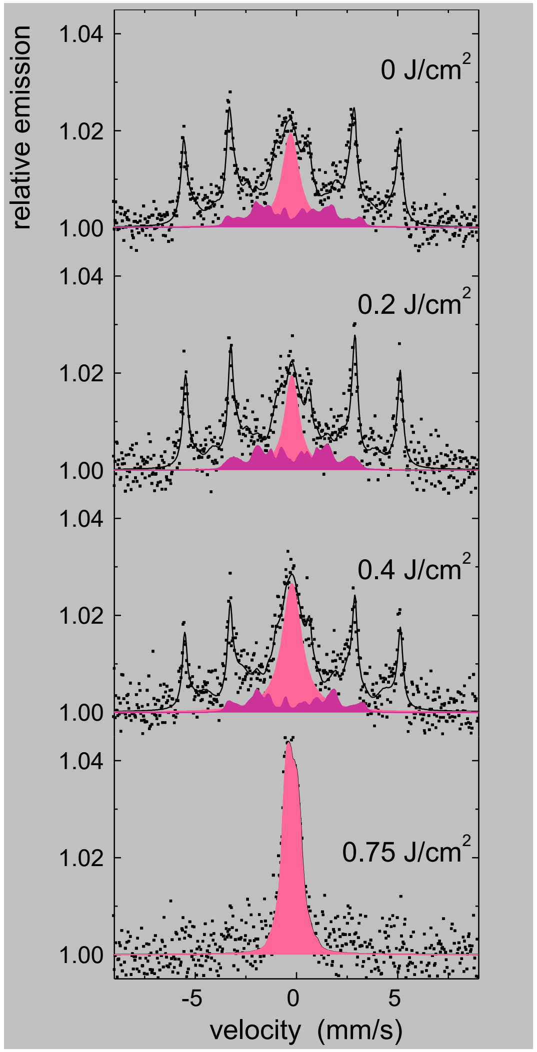


Miglierini M: *J. Phys. Condens. Matter* **6** (1994) 1431

Laserové ožiarenie

- $Fe_{76}Mo_8Cu_1B_{15}$
  - excimerový laser
  - N_2 atmosféra





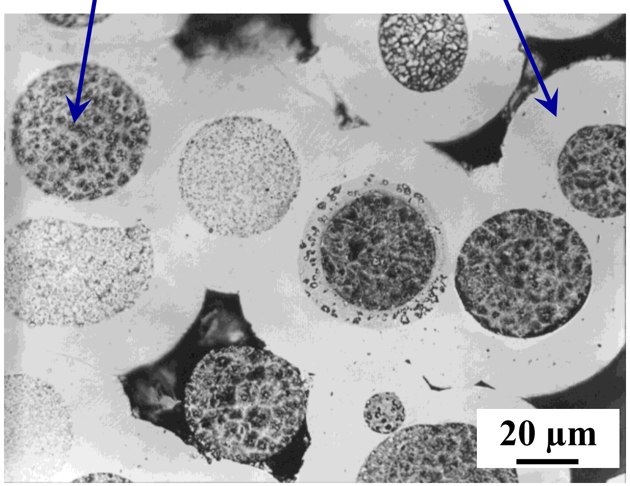
Miglierini M *et al.*: *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 10359

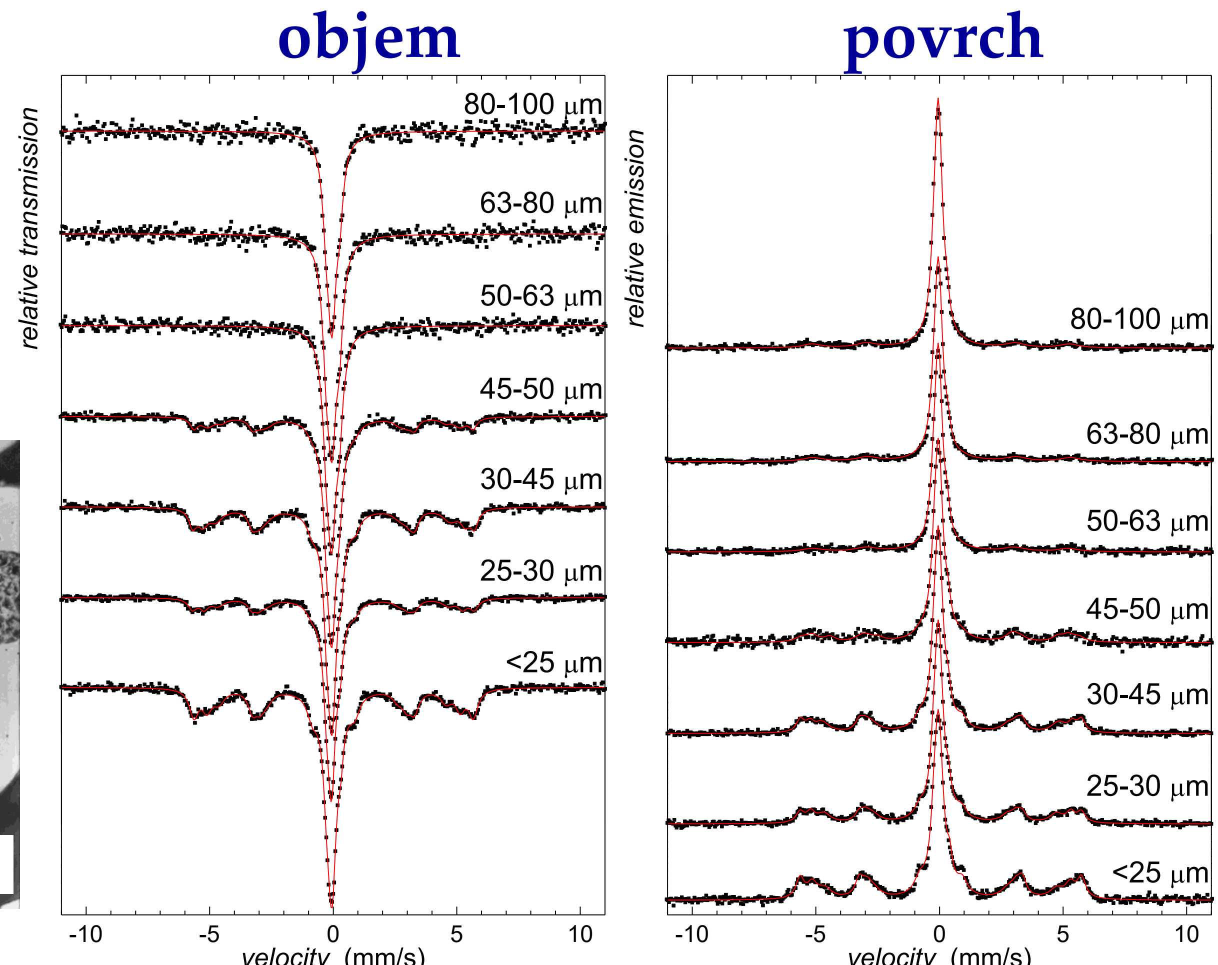
Metalurgia

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Co
2,0	0,5	0,3	3,8	2,5	5,1	14,3	11,0

objem

povrch



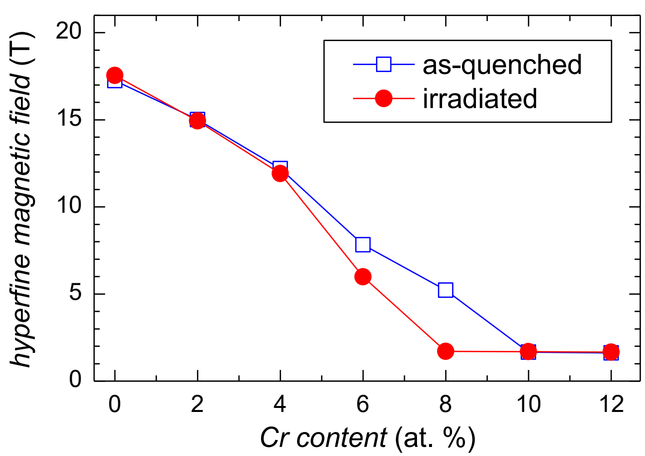


Miglierini M *et al.*: *Hyperfine Int.* **190** (2009) 51

Neutrónové ožiarenie

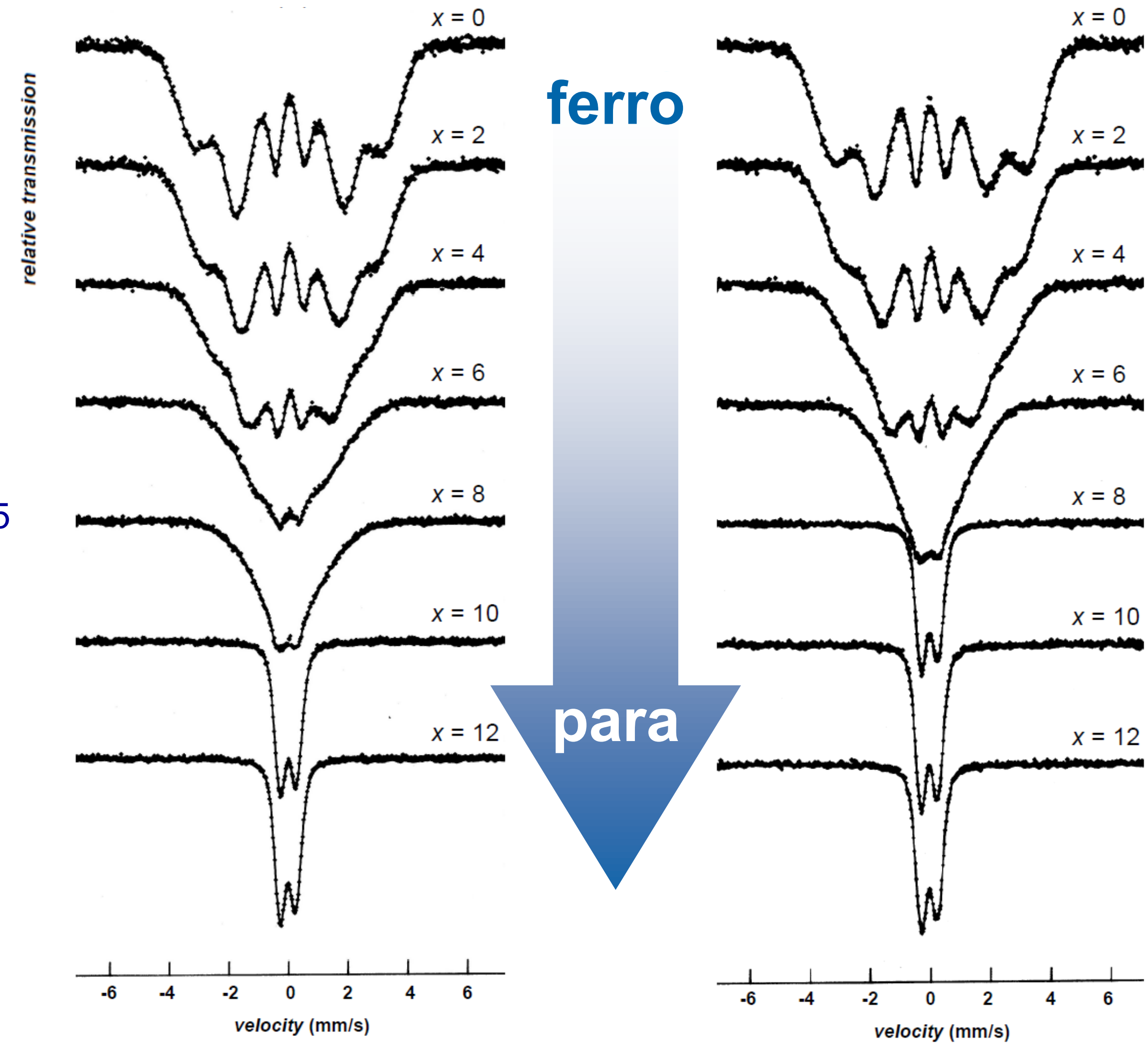
- $Fe_{30}Ni_{48-x}Cr_xMo_2Si_5B_{15}$
  - 10^{19} n/cm^2

Miglierini M: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 7225

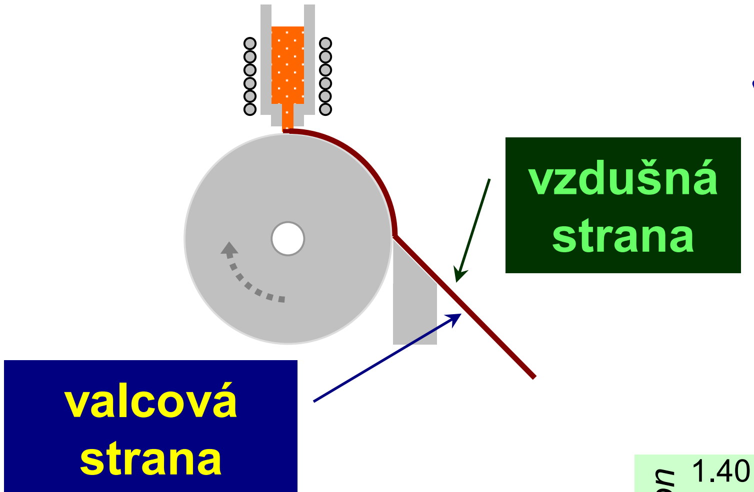


po príprave

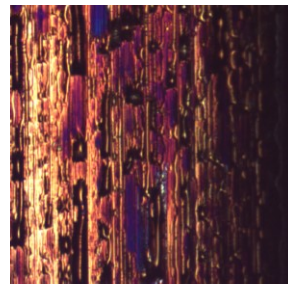
po ožiarení

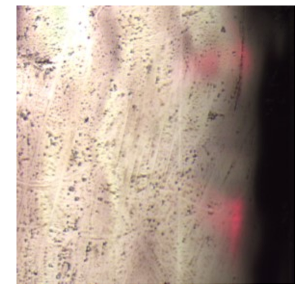


Oxidácia povrchu



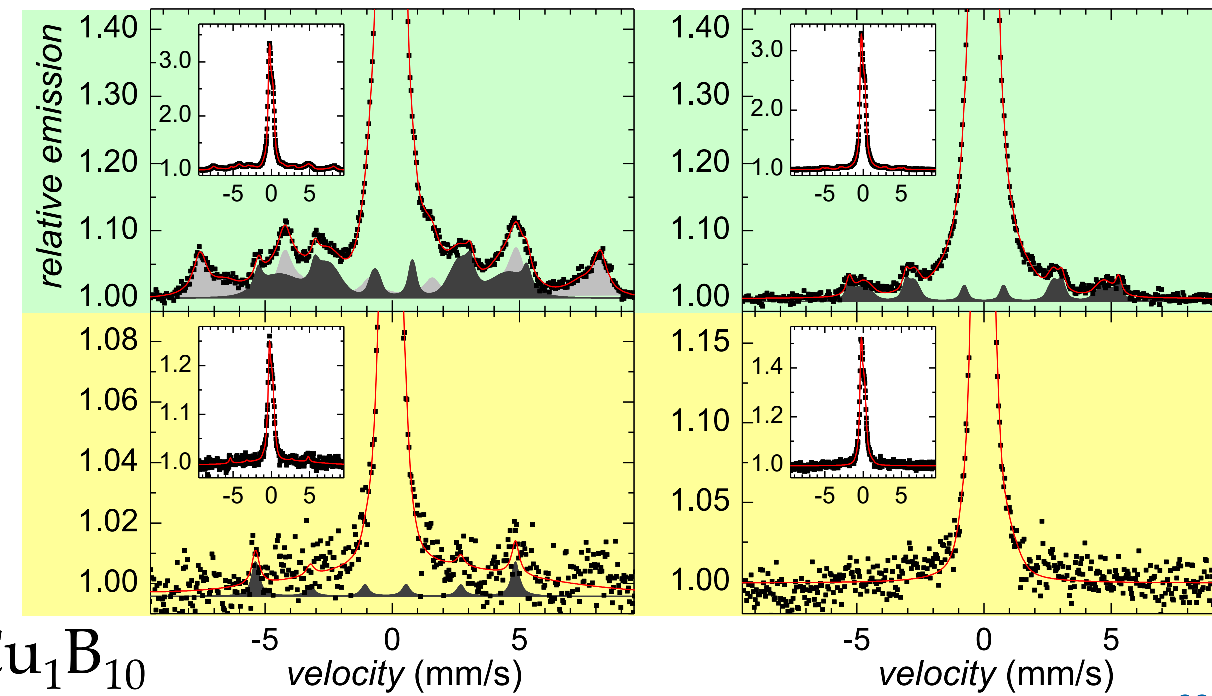
valcová strana **vzdušná strana**





CEMS
~200 nm

CXMS
~1 000 nm

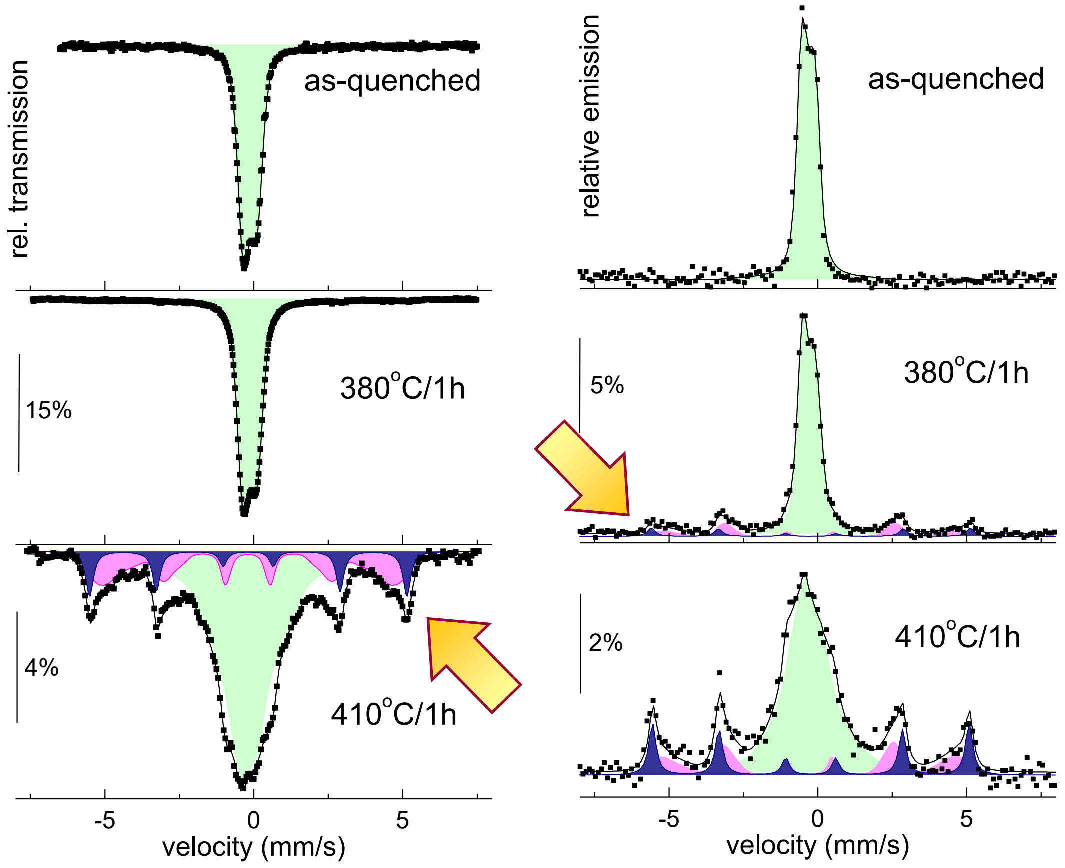


- $Fe_{81}Mo_8Cu_1B_{10}$
  - po príprave

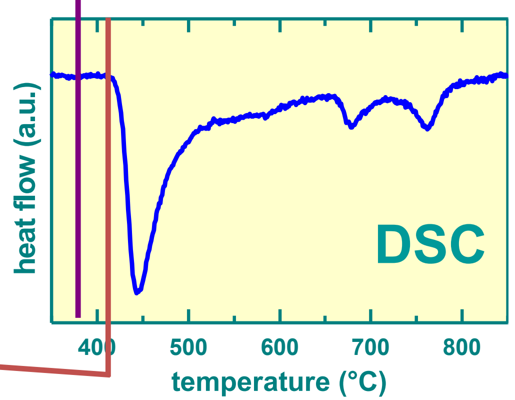
Miglierini M *et al.: Acta Phys.Pol. A* **126** (2014) 56

Počiatok kryštalizácie

transmisná geometria **experiment CEMS**



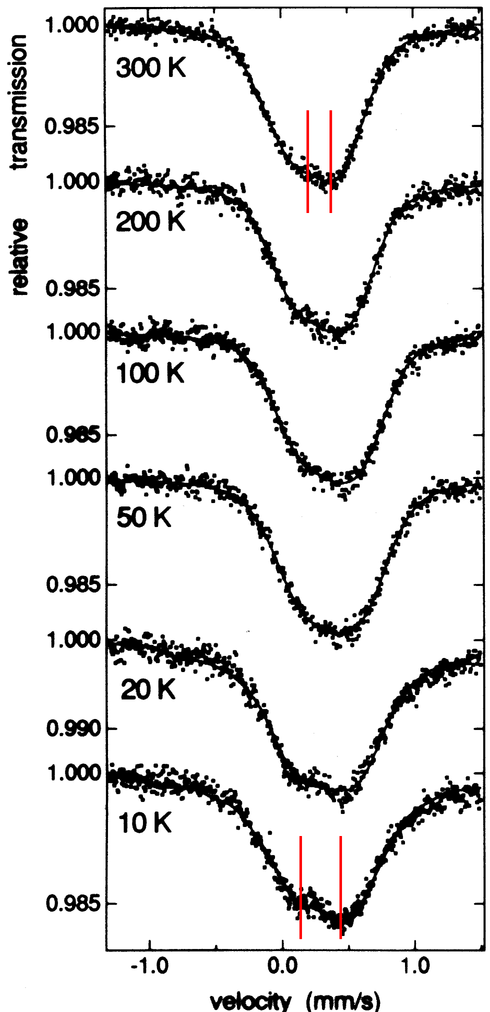
$Fe_{80}Mo_7Cu_1B_{12}$

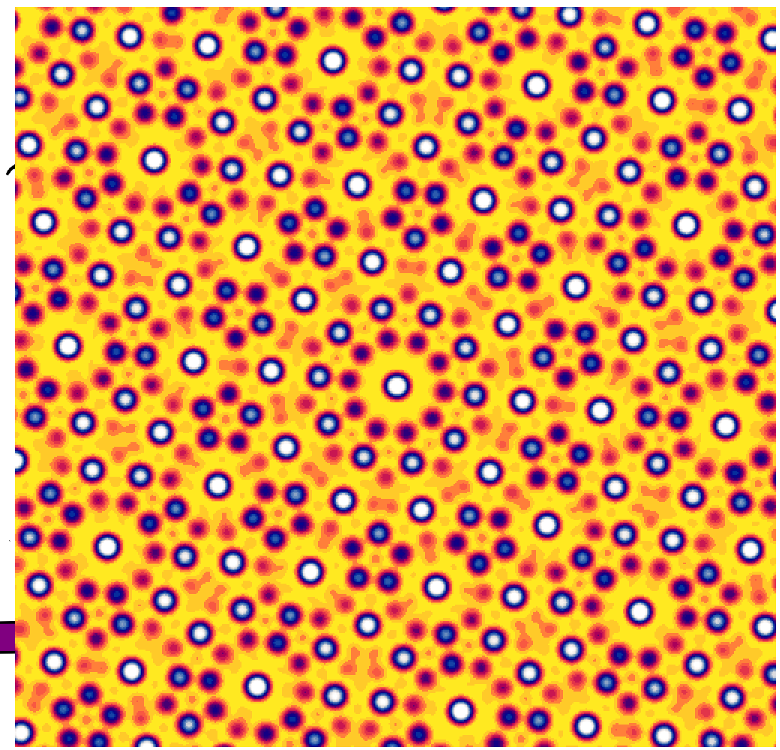


Miglierini M *et al.: Czech. J. Phys.* **51** (2001) 677

Quázikryštály

- $Al_{40}Cu_{9.7}Ge_{25}Mn_{25}{}^{57}Fe_{0.3}$





T_C = 467 K - magnetické merania **?**

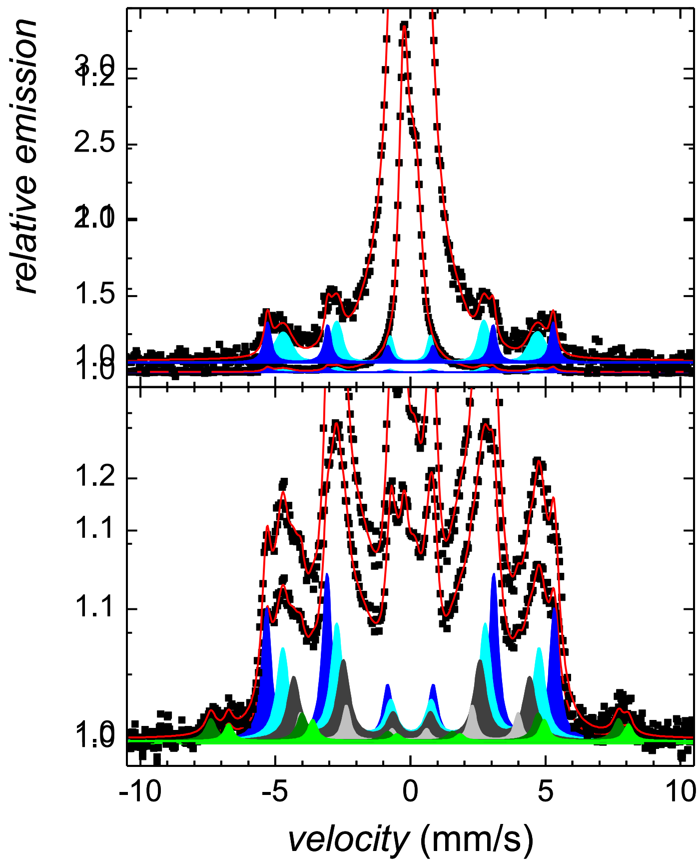
T_C = 30 K - Mössbauerova spektrometria

Nasu S, Miglierini M, Kuwano T: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 12778

Radiačné poškodenie

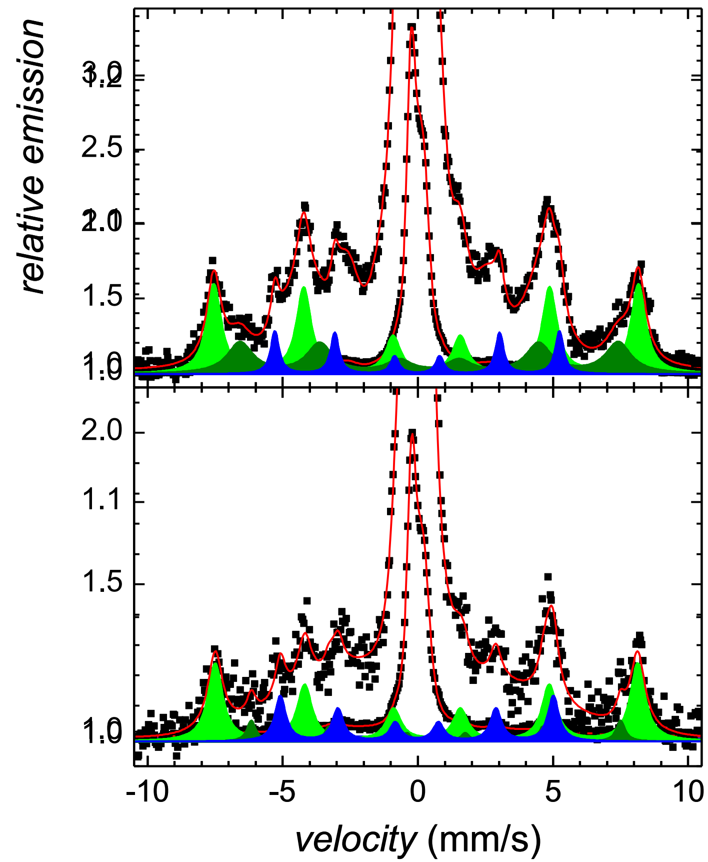
vzdušná strana

valcová strana



po príprave

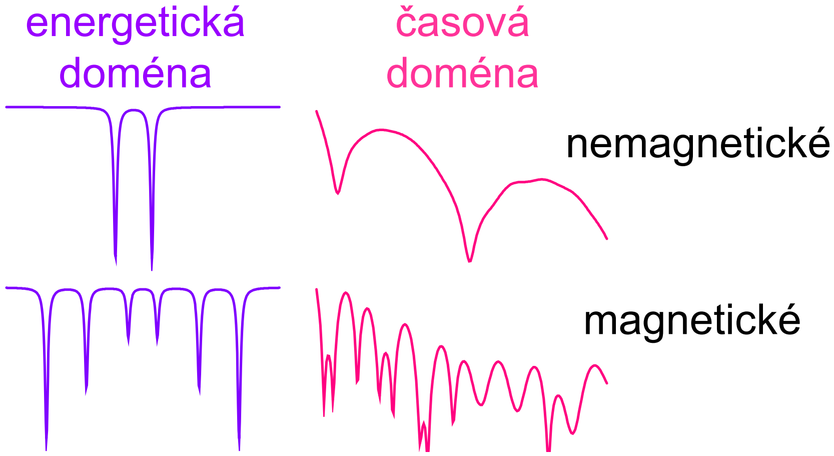
$2.5x10^{17}$ N^{+}/cm^{2}

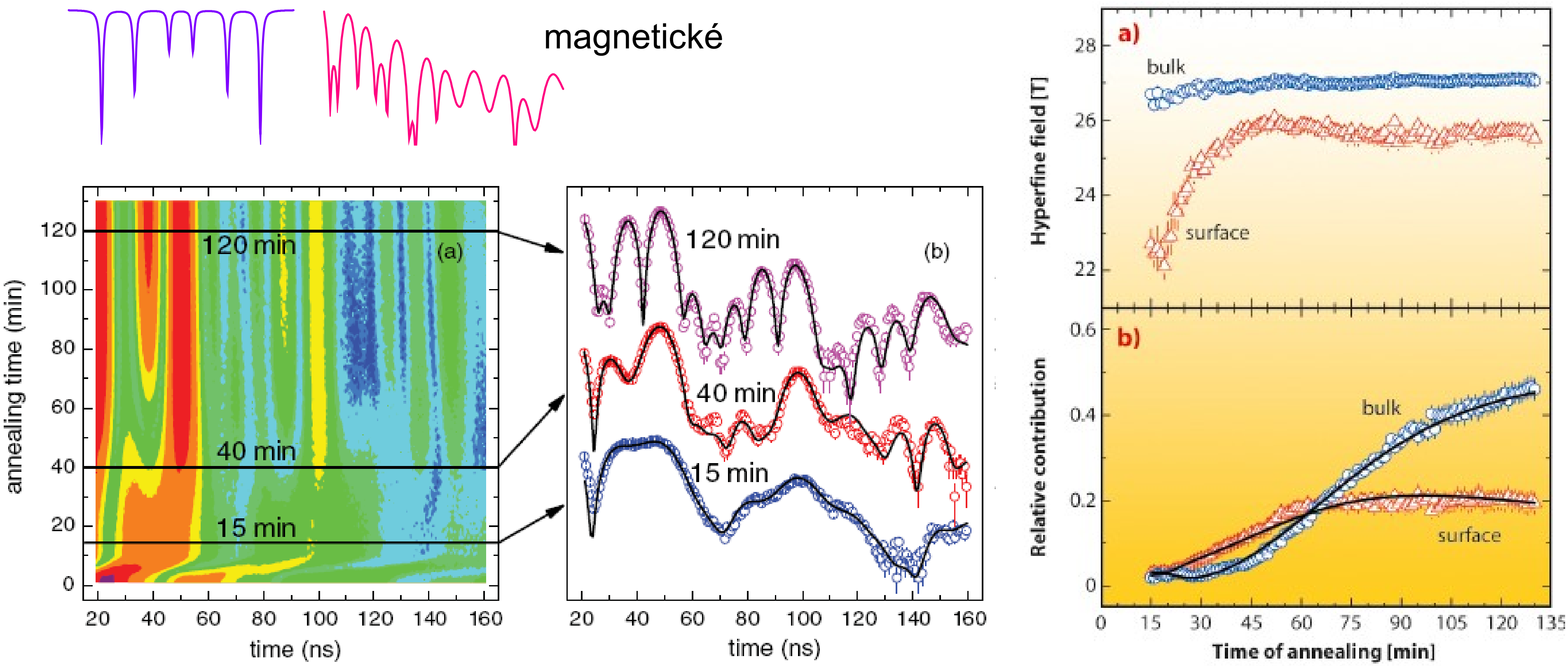


Miglierini M, Hasiak M: *Phys. Stat. Sol. A* **213** (2016) 1138

Synchrotrónové žiarenie

- kovové sklo $Fe_{90}Zr_7B_3$
- izotermické žíhanie @ 743 K



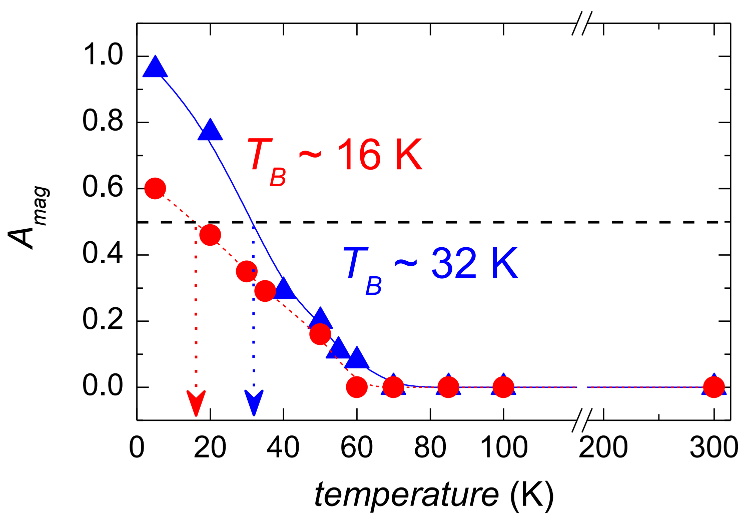


Miglierini M *et al.*: *Phys. Rev. B* **86** (2012) 020202(R)

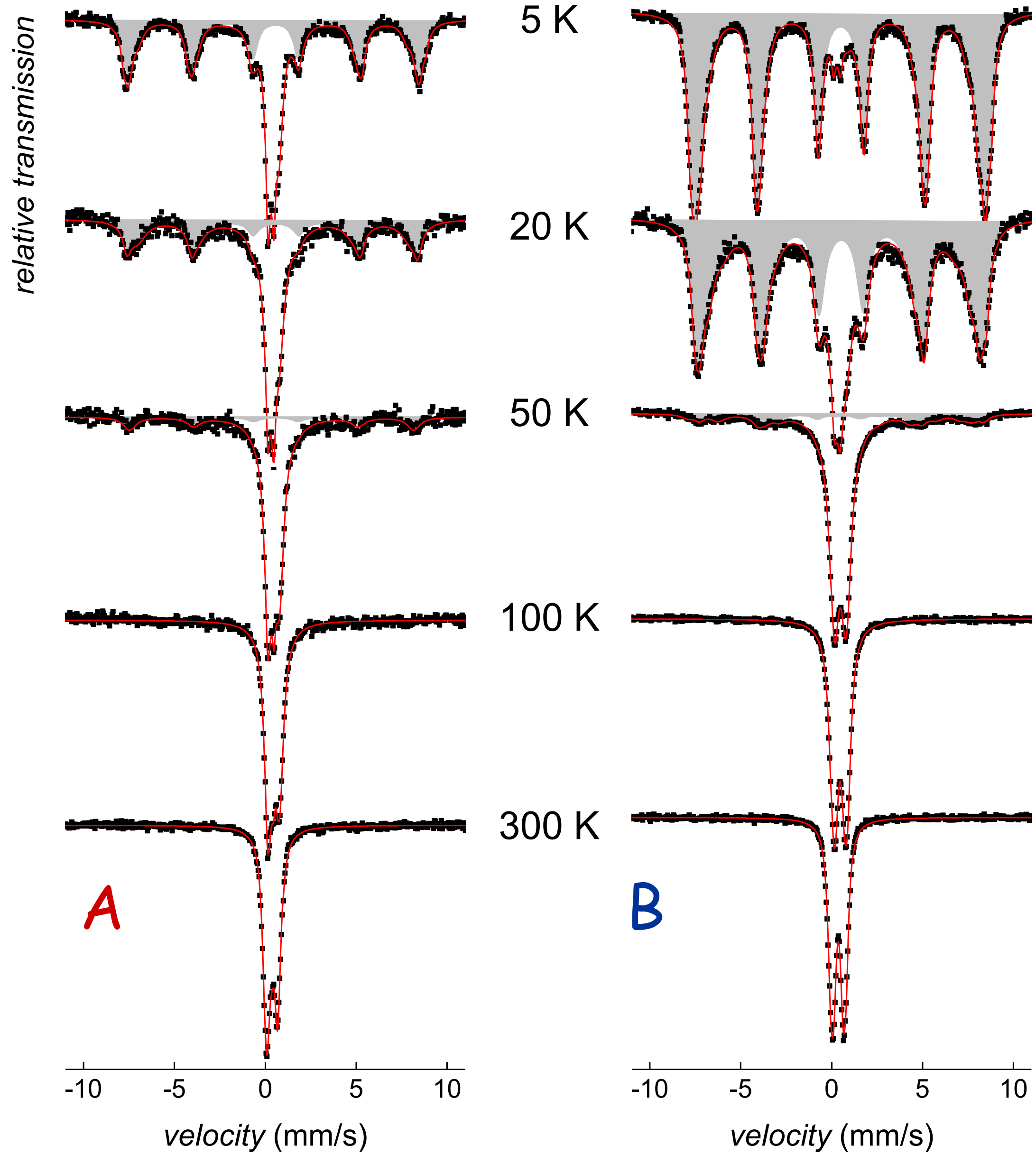
Teplotné merania

feritín:

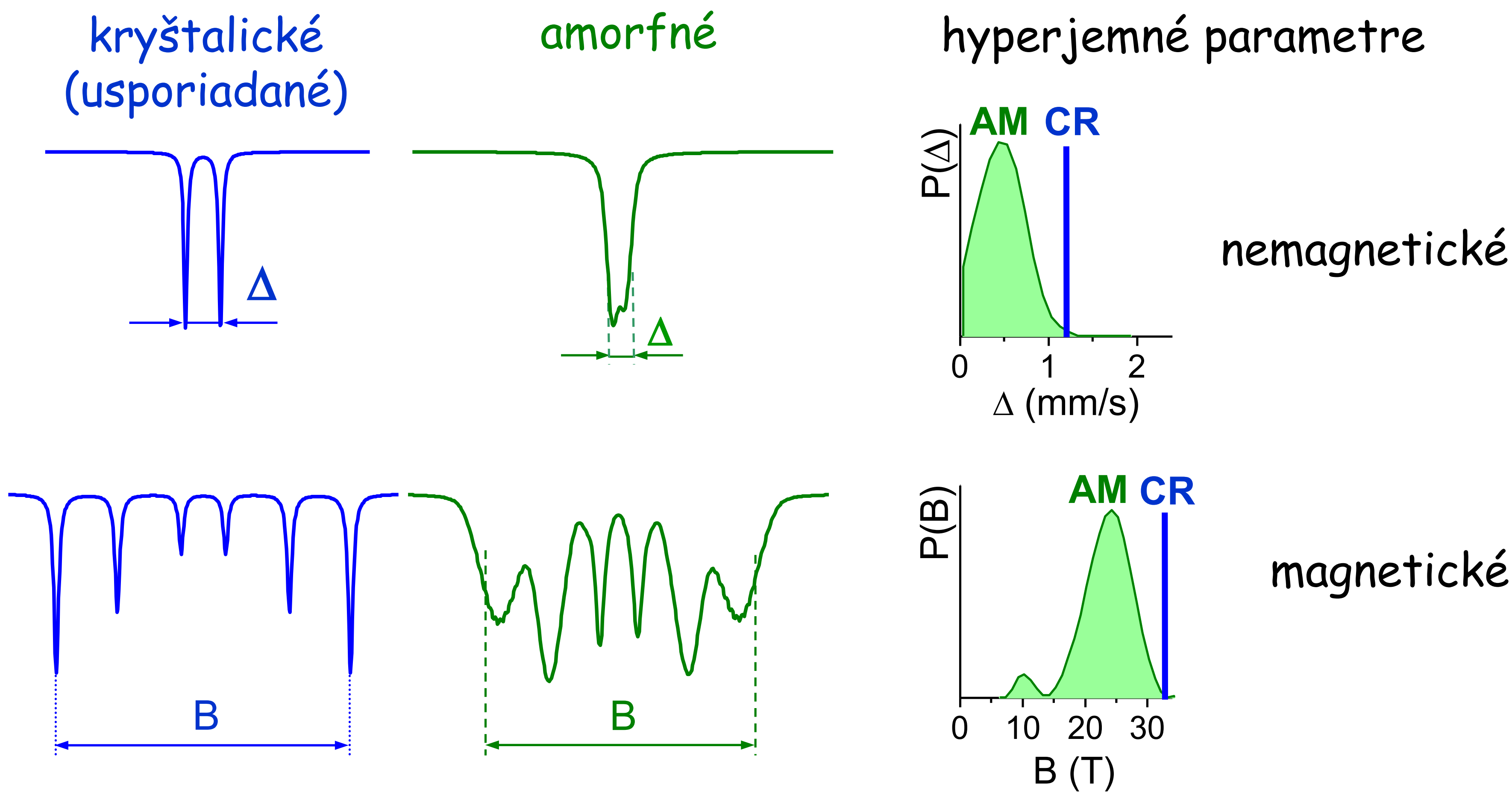
- A – ľudská slezina
- B – konská slezina



Miglierini M, Lancok A:
Acta Phys Pol **A118** (2010) 944



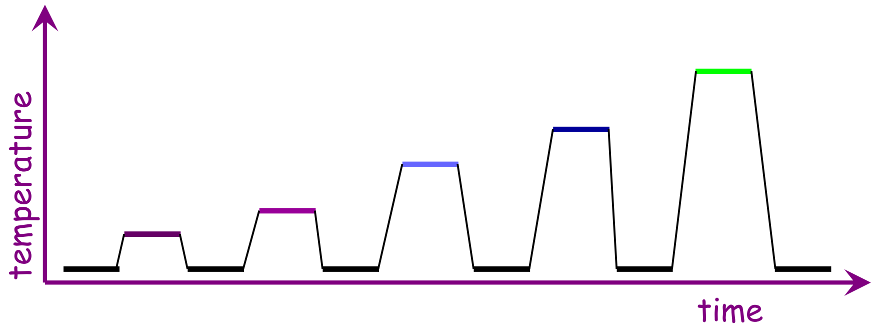
Usporiadanosť *vs.* neusporiadanosť

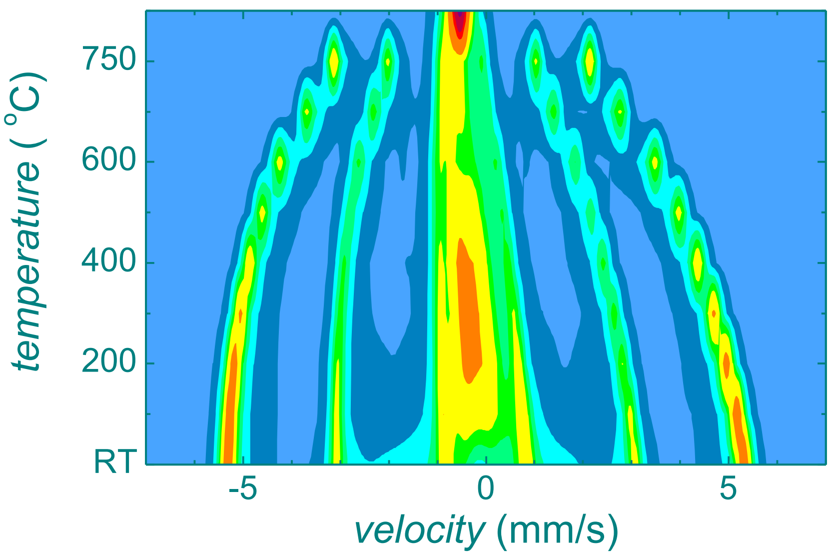


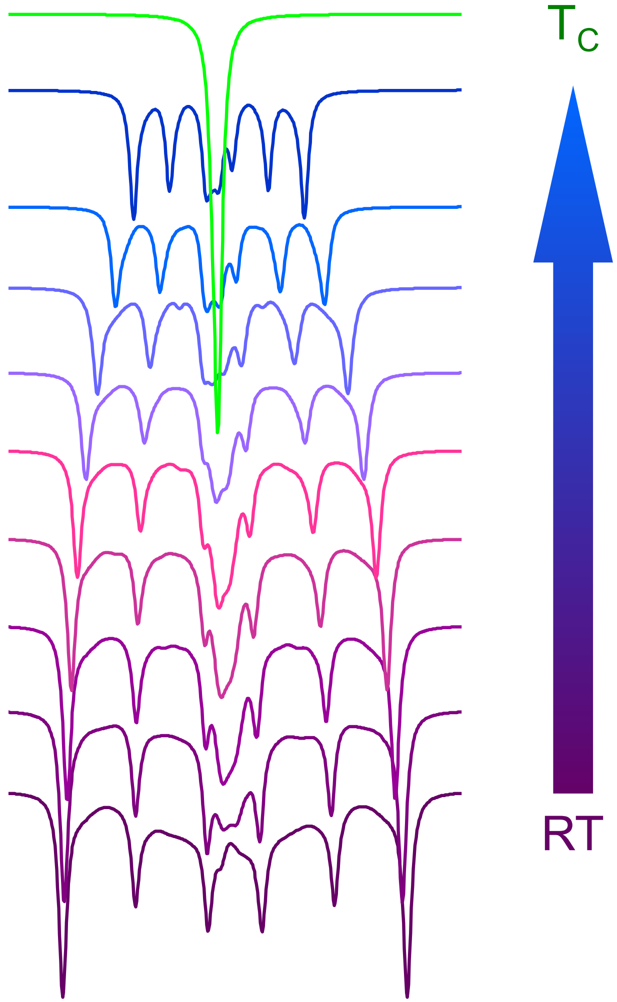
Miglierini M, Matúš P: *Pure Appl Chem* (2017) v tlači

Vysokoteplotné merania

- Curieho teplota kryštalickej fázy
- nc-$Fe_{90}Zr_7B_3$

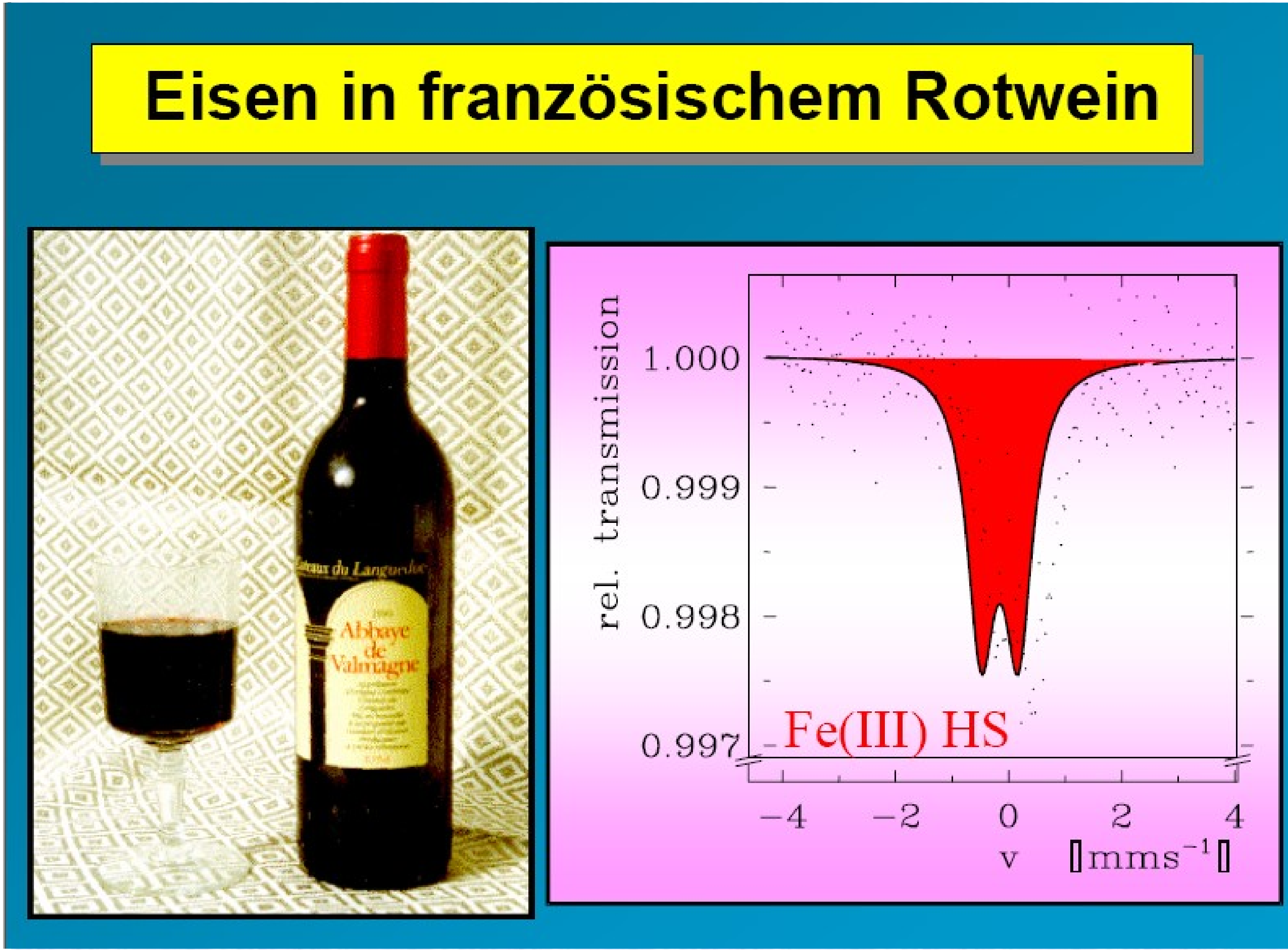






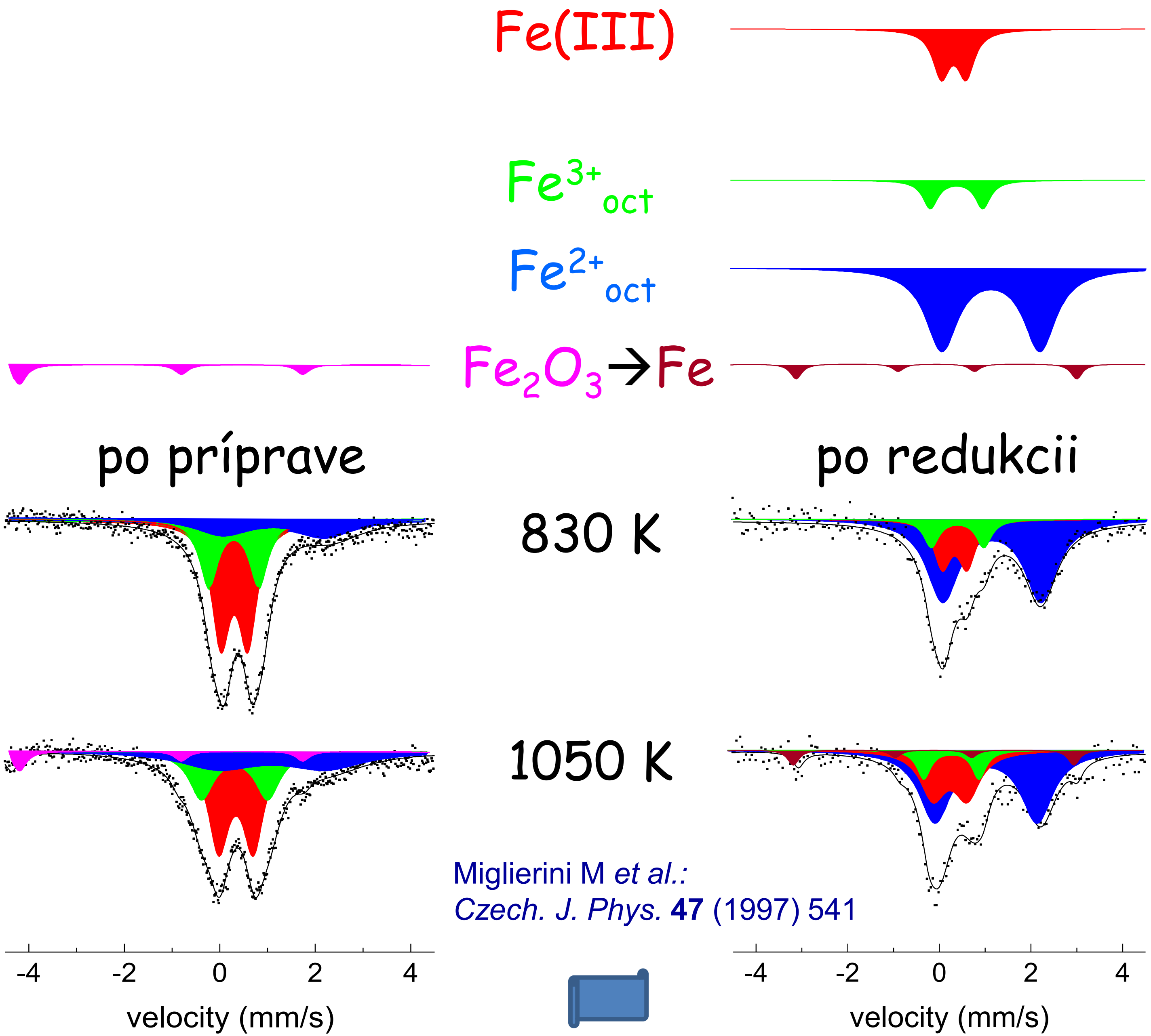
Miglierini M: *J. Optoel. Adv. Mater.* **8** (2006) 1651

eXotické aplikácie



P. Gütlich

Y-zeolity



Miglierini M *et al.:*
Czech. J. Phys. **47** (1997) 541

NH_4,Na-Y

$FeCl_3$

830 K → 1050 K

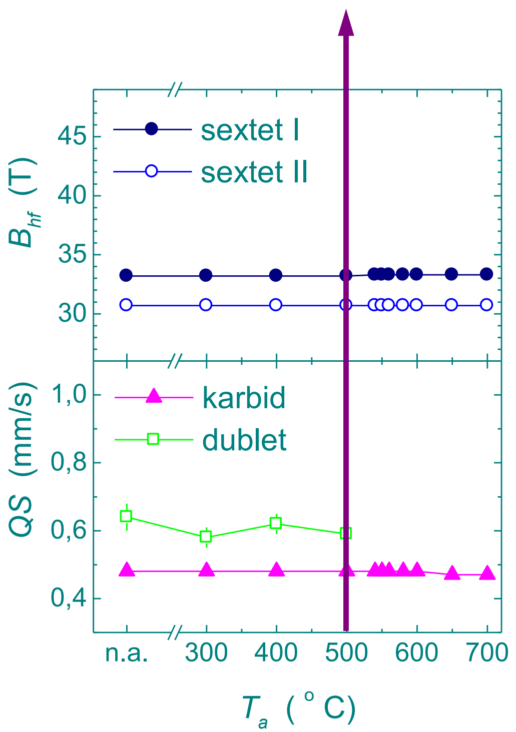
H_2 @450 °C

Zliatiny so železom

- ***hypereutektická zliatina železa***
  - 3 % C, 3 % Cr, 12 % V

fázová premena: fcc → bcc

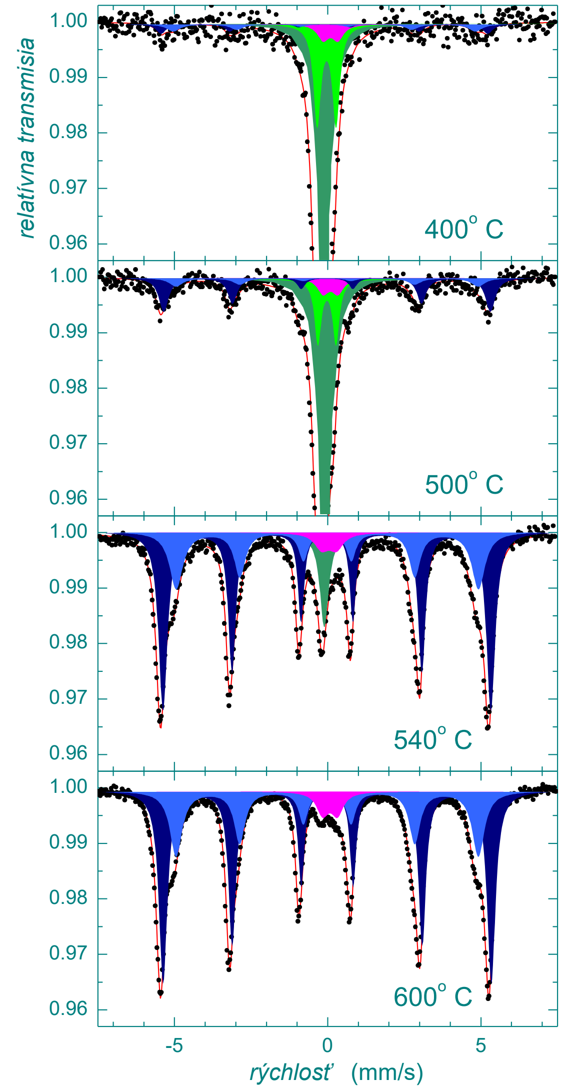
~500°C



ferit, martenzit

austenit

karbid

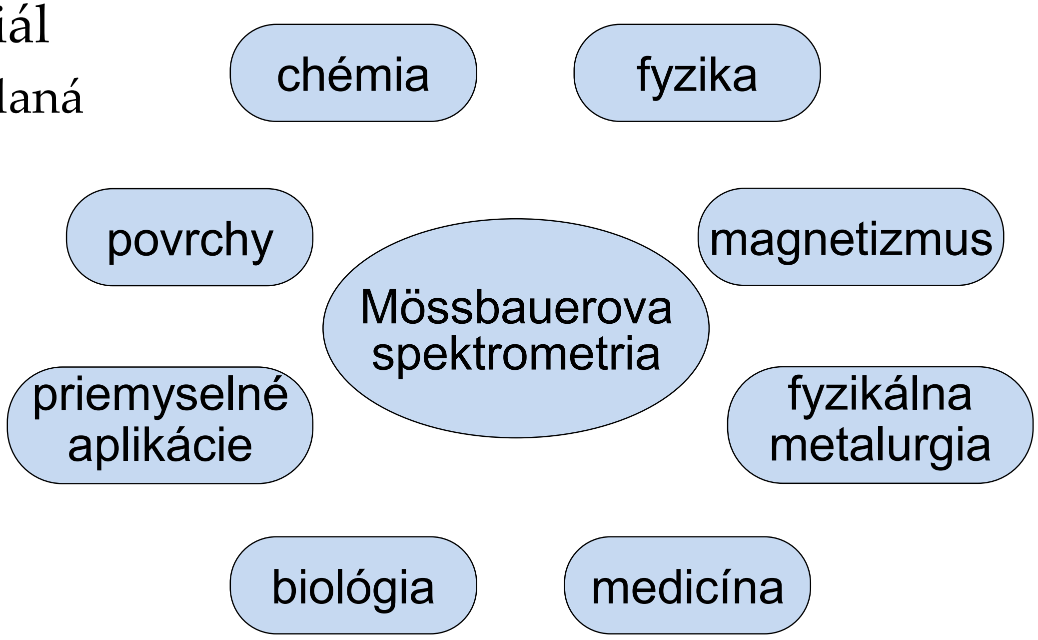


Grgač P, Miglierini M et al.: *Mater. Sci. Eng. A* **449-451** (2007) 1029

Zhrnutie

Mössbauerova spektrometria:

- výhody ☺
  - nedeštruktívna technika
  - vysoký diagnostický potenciál
    - usporiadaná vs. neusporiadaná štruktúra
  - extrémna citlivosť
  - široký rozsah aplikácií
- nevýhody ☹
  - používajú sa rádionuklidy
    - polčas rozpadu
    - bezpečnosť
    - autorizácia
  - vzorky v tuhom stave



Kde, kedy a aké usporiadanie identifikujeme.