

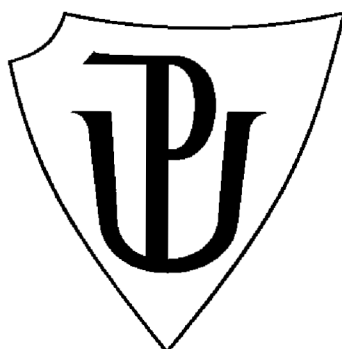
Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Společná laboratoř optiky UP a AV ČR

## Diplomová práce

Měření Lamb – Mössbauerova faktoru pomocí rezonančního  
spektrometru



Vypracovala: Bc. Tereza Schlattauerová

Studijní program: R20837 Fyzika

Studijní obor: 1702T001 Aplikovaná fyzika

Vedoucí práce: doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.d.

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou prací vypracovala samostatně pod vedením doc. Mgr. V. Procházky, Ph.D. a také, že jsem použila zdrojů, které, jsou uvedeny v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci .....

.....

podpis

Děkuji doc. Mgr. Vítu Procházkovi, Ph.D. za vedení a oporu při práci na tématu. Poděkovat bych chtěla také mojí rodině a dále děkuji IGA projektu vedeném na Univerzitě Palackého v Olomouci (IGA\_PrF\_2022\_003) za financování.

## Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Bc. Tereza Schlattauerová
Název práce	Měření Lamb – Mössbauerova faktoru pomocí rezonančního spektrometru
Typ práce	Diplomová
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.d.
Rok obhajoby práce	2024
Klíčová slova	Lamb – Mössbauerův faktor, rezonanční spektrometr, Mössbauerova spektroskopie, Šťavelan železnatý dihydrát
Počet stran	42
Počet příloh	1
Jazyk	Český

## Abstrakt

Lamb – Mössbauerův faktor je klíčový parametr pro interpretaci Mössbauerovských spekter. Jeho stanovení je instrumentálně a časově náročné. Rezonanční spektrometr nabízí možnost přímého a časově efektivního určení Lamb – Mössbauerova faktoru za potřeby pouze jednoho měření daného vzorku. V práci je představena metodika pro přípravu práškových materiálů pro určení Lamb – Mössbauerova faktoru pomocí rezonančního spektrometru. Tato metoda je prezentována pomocí práškové formy dihydrátu šťavelanu železnatého.

## **Bibliographical identification:**

Autor's first name and surname	Bc. Tereza Schlattauerová
Title	Measurement of the Lamb – Mössbauer factor using a resonance spectrometer
Type of thesis	Diploma
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.d.
The year of presentation	2024
Keywords	Lamb – Mössbauer factor, resonance spectrometer, Mössbauer spectroscopy, Iron oxalate dihydrate
Number of pages	42
Number of appendices	1
Language	Czech

## **Abstract**

Lamb – Mössbauer factor is a key parameter for a correct interpretation of Mössbauer spectra. Determination of this factor is instrumentally demanding and takes a lot of time. Resonant spectrometer offers a way to directly assess the Lamb – Mössbauer factor in a timely manner while requiring only one measurement of the sample. In this work we present a method for preparation of powdered samples for Lamb – Mössbauer factor determination with the use of resonant spectrometer. This method is demonstrated on samples of powder dihydrate iron oxalate.

# Obsah

Úvod.....	7
Cíle práce .....	8
1. Teoretická část.....	9
1.1 Mössbauerův jev.....	9
1.2 Lamb – Mössbauerův faktor.....	11
1.3 Metody určování Lamb – Mössbauerova faktoru.....	12
1.4 Určení Lamb – Mössbauerova faktoru pomocí rezonančního spektrometru.....	12
1.5 Rezonanční spektrometr .....	16
2. Metodika práce .....	19
2.1 Použité materiály .....	19
2.1.1 Železo.....	19
2.1.2 Šťavelan železnatý dihydrát.....	19
2.2 Příprava vzorků.....	19
2.3 Postup výpočtu navážky .....	24
2.4 Nastavení spektrometru .....	25
2.5 Postup pro vyhodnocení dat.....	26
2.6 Korekce spekter .....	29
3. Výsledky a diskuze .....	30
3.1 $\alpha$ $^{57}\text{Fe}$ .....	30
3.2 Šťavelan zelenatý dihydrát .....	33
4. Závěr .....	38
5. Zdroje.....	39
Příloha č.1: Publikace .....	42

# Úvod

Mössbauerova spektroskopie je měřicí metoda založena na mössbauerově jevu. Její využití nalezneme zejména v oblastech metalurgie, chemie a biologie. Pro správné vyhodnocení výsledků získaných měření je důležité znát hodnotu Lamb – Mössbauerova faktoru. V praxi je získání Lamb – Mössbauerova faktoru komplikované, a to buď časově, nebo experimentálním vybavením laboratoře. Lamb – Mössbauerův faktor vyjadřuje pravděpodobnost bezodrazové interakce rezonančních fotonů s mössbauerovským jádrem [1]. Hodnota je charakteristická pro daný materiál, jeho fázi a teplotu.

V této práci je prezentován rezonanční mössbauerův spektrometr. A to pro jeho využití k jednoduchému a časově efektivnímu určení Lamb – Mössbauerova faktoru. Oproti běžným transmisním mössbauerovským spektrometrům má dvě pohybová zařízení a zajišťuje kmitavý pohyb zdroje záření, tak i detektoru. Díky vzájemné synchronizaci pohybových zařízení nesoucí zdroj záření a rezonanční detektor a znalosti spektra zářiče je možné oddělit fotony, které interagovali bezodrazově, od ostatních událostí. Zde se jedná o fotony s odrazem, Comptonův rozptyl, konverzní rentgenové fotony a temné county detektoru. Na tomto principu je založen výpočet Lamb – Mössbauerova faktoru ze spekter rezonančního spektrometru.

Pro vyhodnocení Lamb – Mössbauerova faktoru pomocí rezonančního spektrometru je důležitá homogenní tloušťka vzorku. Při experimentech se setkáváme i s práškovými materiály pro přípravu vzorků. Cílem této práce bylo vytvořit metodiku pro přípravu práškových vzorků, aby byla zajištěna homogenní tloušťka a určit pro takový vzorek hodnotu Lamb – Mössbauerova faktoru. Jako reprezentativní práškový materiál byl zvolen dihydrát šťavelanu želenatého. Šťavelany jsou krystalické pevné látky hojně se nacházející v přírodě. V laboratorní praxi mají převážně význam jako prekurzory pro přípravu nanočástic a mikročástic oxidů.

## Cíle práce

- Seznámit se s Lamb – Mössbauerovým faktorem.
- Seznámit se s problematikou měření pomocí rezonančního spektrometru.
- Určit hodnotu Lamb – Mössbauerova faktoru pro vzorek železa pomocí rezonančního spektrometru a srovnat takto určenou hodnotu s literaturou.
- Navrhnout metodiku pro přípravu práškových materiálů za zajištění homogenní tloušťky připravených vzorků.
- Proměřit připravené vzorky pomocí navržené metody a vyhodnotit Lamb – Mössbauerův faktor.



# 1. Teoretická část

## 1.1 Mössbauerův jev

Na konci 50. let 20. století objevil a popsal Rudolf Ludwig Mössbauer jev rezonanční emise a absorpce gama záření. Atomová jádra mají energetické hladiny obdobně jako elektrony v obalu. Vlastní hodnoty těchto energetických stavů jsou pak dány vlastnostmi samotného jádra a ovlivněny nejbližším okolím jader, a to formou několika interakcí.

Existence diskretních energetických hladin jádra dává možnost jádru mezi těmito stavy přecházet. Z nižšího stavu na vyšší excitovaný pomocí energie gama fotonu a při deexcitaci na nižší energetickou hladinu za vyzáření fotonu o energii rovné rozdílu těchto dvou hladin. Reálně je ale situace komplikovanější, jak bude uvedeno dále v textu.

Deexcitace neprobíhá ihned, ale po určité relativně krátké době označované jako střední doba života excitovaného stavu  $\tau$ , která je dána Heisenbergovou relací neurčitosti. Z tohoto důvodu nebude emisní energie přechodu nikdy skutečnou diskretní hodnotou, ale střední hodnotou s jistou mírou nejistoty. Emise je popsána píkem ve tvaru Lorentzovy křivky

Jakmile jádro vyzáří energii, tak vyzářený foton neodnáší pouze energii, ale i hybnost. Z toho důvodu se jádro začne pohybovat. Vlivem tohoto zpětného rázu je o kinetickou energii tohoto pohybu je snížena energie vyzářeného fotonu. Obdobná situace nastává při absorpci gama fotonu jádrem, ale s rozdílem, že aby došlo k excitaci absorbujícího jádra, musí mít foton energii vyšší o energii zpětného rázu.

Pravděpodobnost Mössbauerova jevu můžeme zvýšit různými vlivy, abychom mohli jev pozorovat v rozumném čase. Jednou variantou je snížení vlivu zpětného rázu, což by zvýšilo pravděpodobnost jevu. Jádro je součástí krystalické mřížky, která má vliv na tlumení zpětných rázů. Tlumení zpětných rázů je větší, čím silnější jsou mezijaderné vazby. Tento efekt lze ještě zesílit snížením teploty celého systému, kdy pravděpodobnost mössbauerova jevu roste s klesající teplotou.

Situace, kdy se snažíme dosáhnout rezonančního jevu pomocí identického zářiče a absorbéru, v praxi nikdy nenastane. Zářič má jasně definovaný zářivý přechod. Zatímco jádro, má v důsledku interakce s jeho okolím excitované hladiny posunuté, či rozštěpené. Z tohoto důvodu se používají pohybová zařízení pro kmitavý pohyb zářiče, nebo vzorku. Docílením

relativního pohybu zářiče vůči absorbéru (nebo i naopak) dochází k Dopplerově jevu. Ten způsobí, že se původní frekvence  $f_0$  fotonu zářiče mění v závislosti na rychlosti pohybu

$$f_m = f_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right), \quad (1)$$

kde  $f_m$  je modulovaná frekvence zářiče,  $c$  rychlost světla a  $v$  rychlost pohybu. Analogicky energie emitovaného záření je dána

$$E = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right). \quad (2)$$

Fotony zdroje záření při dopadu na absorbér po modulaci mají energie

$$E \in \left\langle E_0 \left(1 + \frac{v_{min}}{c}\right); E_0 \left(1 + \frac{v_{max}}{c}\right) \right\rangle. \quad (3)$$

Energetické rozšíření emisní křivky tímto způsobem je velmi malé. U často používaného zářiče  $^{57}\text{Co}$ , který má první zářivý přechod o energii 14,41 keV, lze pomocí modulace v řádech milimetrů za sekundu dosáhnout energetického posunu  $\delta E = v [\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot 48,06 \text{ neV}$ . Přestože by se mohlo zdát, že takto malé energetické posuny jsou nedostatečné pro efektivní zvýšení pravděpodobnosti mössbauerova jevu, energetické hodnoty o které jsou excitované hladiny posunuté z důvodu interakcí a zpětných rázů se pohybují řádově v rozmezí  $10^{-7}$  až  $10^{-4}$  eV.

Gama zářič s vhodným zářivým přechodem, který dokážeme vibračně modulovat za účelem rozšíření jeho vyzařovací charakteristiky, můžeme použít pro interakci s absorbérem a následně pomocí detektoru ionizačního záření pozorovat, co se pro jednotlivé energie dopadajícího záření děje. Vzorek, který obsahuje jádra s podobným zářivým přechodem jako zářič, bude mít vlivem elektrických a magnetických interakcí tuto energetickou hladinu rozštěpenou na několik podhladin. Tyto interakce nazýváme hyperjemnými, jelikož jejich síla je řádově mnohem nižší než například běžný Zeemanův jev pro elektrony v obalu. Zásadním faktem je, že míra a počet těchto interakcí s jádrem je přímým odrazem jeho nejbližšího okolí. Atomové složení a krystalické struktury pozorovaného vzorku dává za vznik unikátní struktury jaderných hladin, které jasně tuto látku definují. Pokud dokážeme vhodným modulovaným energetickým intervalem pokrýt všechny rozštěpené energetické hladiny vzorku, pak právě pro energie těchto hladin bude docházet k již zmíněné rezonanci, která se bude projevat deexcitačním zářením v náhodném směru. Ze získaného spektra pak můžeme efektivně určit některé zásadní vlastnosti pro oblast materiálového výzkumu jako jsou třeba chemické

vlastnosti, oxidační stavy, fázové složení, magnetické vlastnosti apod. Z tohoto důvodu je Mössbauerova spektroskopie jedna z mnoha důležitých metod pro studium látek.

## 1.2 Lamb – Mössbauerův faktor

Lamb – Mössbauerův faktor, v literatuře také označován jako  $f$  faktor, či bezodrazová frakce je jednou z veličin popisující dynamiku mřížky v pevných látkách [2] a vykazuje anizotropii [3]. Je mírou průměrné druhé mocniny amplitudy vibrací jaderné sondy promítnuté na směr vlnového vektoru fotonu [4]. Jeho hodnota závisí na materiálovém složení látky a její mřížce [5]. Lamb – Mössbauerův faktor popisuje pravděpodobnost bezzodrazové interakce rezonančních fotonů s mössbauerovským jádrem [6]. Lamb – Mössbauerův faktor je typický pro danou látku. Má závislost na teplotě a tlaku [5]. Lamb – Mössbauerův faktor úzce souvisí s Debye –Waller faktorem, který lze získat z měření rentgenové difrakce.

Znalost hodnot Lamb – Mössbauerova faktoru je klíčová pro správná vyhodnocení a interpretaci mössbauerovských spekter [6]. Příklady Lamb – Mössbauerova faktoru, pro různé materiály jsou uvedeny v tabulce č.1.

Tabulka č.1: Příklady hodnot Lamb – Mössbauerova faktoru  $f$  pro vybrané materiály.

Převzato [5].

materiál	$f$
Fe (bcc) folie	0.805(3)
Nerez, folie	0.742(10)
Fe <sub>3</sub> Al, folie	0.743(3)
Pt <sub>3</sub> Fe, folie	0.76(1)
SrFeO <sub>3</sub> , prášek	0.811(10)
SrFeO <sub>2.86</sub> , prášek	0.814(10)
SrFeO <sub>2.5</sub> , prášek	0.640(15)
FeBO <sub>3</sub> , krystal	0.81(3)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , prášek	0.793(4)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , krystal	0.792(5)
SnO <sub>2</sub> , prášek	0.628(9)
CaSnO <sub>3</sub> , prášek	0.659(7)
SnO, prášek	0.32(4)
V <sub>3</sub> Sn, polykrystalický	0.40(4)
Nb <sub>3</sub> Sn, polykrystalický	0.45(4)
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , prášek	0.590(13)

### 1.3 Metody určování Lamb – Mössbauerova faktoru

Stanovením faktoru se v literatuře zabývá značný počet publikací. V minulosti byly jeho hodnoty získány převážně pomocí transmisní mössbauerovy spektroskopie [5]. Kdy pro jeho stanovení je potřeba proměřit teplotní závislost absorbéru a stanovit Debyeovu teplotu [7, 8, 9]. To je časově velmi náročné, zejména při přihlédnutí na fakt, že pro každý neznámý vzorek, je potřeba proměřit teplotní závislost mössbauerova spektra.

Další možností získání Lamb – Mössbauerova faktoru je pomocí nepružné jaderné rezonanční absorpce synchrotronového záření vzorkem [5]. Tento přístup je extrémně náročný na vybavení výzkumného pracoviště s ohledem k potřebnému synchrotronu pro generaci synchrotronového záření.

Dále je určení Lamb – Mössbauerova faktoru možné pomocí měření se standardem. V tomto případě je měřeno spektrum vzorku s neznámou hodnotou Lamb – Mössbauerova faktoru, následně je měřen spolu se zvoleným standardem a poté měřen samotný standard. [4, 8, 10, 11, 12, 13, 14].

### 1.4 Určení Lamb – Mössbauerova faktoru pomocí rezonančního spektrometru

Obecně komplexní amplitudu prošlého záření přes absorbér  $\vec{A}_{tr}(E)$ , kde dochází k rezonanci můžeme popsat

$$\vec{A}_{tr}(E) = T(E) \vec{A}_0(E), \quad (4)$$

kde  $\vec{A}_0(E)$  značí komplexní amplitudu dopadajícího záření a  $T(E)$  energeticky závislou transmisní funkci. Budeme nyní uvažovat zdroj záření o jednom přechodu se střední energií čáry  $E_S$ . Tloušťka zdroje a efekty rozšiřující čáru zdroje jsou zanedbány. Dopadající záření ze zdroje je poté možné popsat Lorentzovou křivkou

$$\vec{A}_0(E) = \frac{\vec{c}}{E - E_S + i\frac{\Gamma}{2}}, \quad (5)$$

kde  $\vec{c}$  je komplexní normalizační vektor a  $\Gamma$  přirozená šířka čáry.

Transmisní funkce  $T(E)$  souvisí s amplitudou koherentního elastického rozptylu absorbéru [2, 6]

$$T(E) = e^{idk} e^{i\frac{2\pi\eta}{k} F(E)d}, \quad (6)$$

kde  $k$  je vlnčet záření ve vakuu,  $\eta$  udává počet mössbauerovských jader na jednotu objemu a  $d$  značí tloušťku absorbéru. [2]

Transmisní mössbauerova spektroskopie detekuje intenzitu prošlého záření vzhledem ke střední energii zdroje záření. Nejprve uvažujme absorbér s jedním přechodem, všemi mössbauerovskými jádry vykazujícími stejné okolí. Zjednodušená transmisní funkce (bez příspěvku elektronové absorpce) lze poté zapsat

$$T(E) = e^{idk} e^{-i\frac{d_{eff}}{2} \frac{\frac{\Gamma}{2}}{E-E_a+i\frac{\Gamma}{2}}}, \quad (7)$$

kde  $E_a$  značí energii přechodu (singlet) a  $d_{eff}$  efektivní tloušťku absorbéru. Efektivní tloušťka je definovaná podle

$$d_{eff} = \sigma_0 \eta f d, \quad (8)$$

zde  $\sigma_0$  vyjadřuje jaderný rezonanční diferenciální účinný průřez a  $f$  je Lamb – Mössbauerův faktor. Pro  $\sigma_0$  byla použita hodnota  $2.463 \cdot 10^6$  barn/atom [16] a pro  $\eta$  byla použita hodnota  $1.639 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  [2,6].

Mössbauerovo spektrum při měření detektorem za registrace pouze fotonů bez zpětného rázu můžeme vyjádřit následovně

$$M_n(E_s) = N e^{-\mu_e d} \frac{\Gamma^3}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} P_n(E) P_n^*(E) dE, \quad (9)$$

kde  $N$  je škálovací parametr,  $\mu_e$  koeficient elektronové absorpce. Dále rovnice obsahuje komplexní funkci  $P_n(E)$ , která popisuje relativní energetickou závislost na  $\vec{A}_0(E)$  a  $T(E)$

$$P_n(E) = \frac{e^{-i\frac{d_{eff}}{2} \frac{\frac{\Gamma}{2}}{E-E_a+i\frac{\Gamma}{2}}}}{E-E_s+i\frac{\Gamma}{2}}. \quad (10)$$

Reálné detektory však neregistrují pouze fotony bez zpětného rázu. Registrovaný signál přichází dále z detekce fotonů rozptýlených Comptonovým rozptylem o energiích 122.1 keV

a 136.5 keV, konverzního RTG záření zdroje, temných countů a fotonů 14.4 keV se zpětným rázem. Z toho důvodu je experimentálně naměřené spektrum  $M_n^{exp}(E_s)$  ovlivněno pozadím a je dáno

$$M_n^{exp}(E_s) = M_n(E_s) + B, \quad (11)$$

v tomto vztahu  $B$  značí pozadí. [2, 6]

Diskutované situace jsou platné pro ideální podmínky. Tedy pro ideální materiály a spektrometry bez vibrací. To ovšem v reálné situaci neplatí. Materiály vykazují aditivní rozšíření čar a jsou přítomné vibrace měřící aparatury. Nyní se podívejme na absorbér, který vykazuje rozšíření čar způsobené nehomogenitou jaderného okolí. Jednotlivá jádra mohou vykazovat lehce odlišné přechodové energie. To lze popsat pomocí distribuční funkce  $g_a(E'_{aj})$ , kdy zde uvažujeme aproximaci funkce na Gaussovu distribuci [2]

$$g_a(E'_a, E_a, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E'_a - E_a)^2}{2\sigma^2}}, \quad (12)$$

kde  $\sigma$  je standardní odchylka. Tedy pro takový absorbér je poté modifikována funkce  $P_n(E)$  na

$$P_n(E) = \frac{e^{-i\frac{d_{eff}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} g_a(E'_{aj}, E_{aj}, \sigma) \frac{\Gamma}{E - E'_a + i\frac{\Gamma}{2}} dE'_a}}{E - E_s + i\frac{\Gamma}{2}}. \quad (13)$$

Další ovlivnění spektra je způsobeno vibracemi aparatury, kdy také dochází k rozšíření čáry spektra. Efekt vibrací můžeme popsat také pomocí Gaussovy distribuce  $g_V(E'_s)$  [2, 6]

$$g_V(E'_s, E_s, \sigma_V) = \frac{1}{\sigma_V\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E'_s - E_s)^2}{2\sigma_V^2}}. \quad (14)$$

Spektrum  $M_{r,v}^{exp}(E_s)$ , které obsahuje zohlednění na vibrace aparatury má podobu

$$M_{n,v}(E_s) = \int_{-\infty}^{\infty} g_V(E'_s, E_s, \sigma_V) M_n(E'_s) dE'_s. \quad (15)$$

Pokud zvážíme reálný detektor, tak vztah (15) je doplněn o pozadí  $B$  a tedy spektrum  $M_{n,v}^{exp}(E_s)$  má poté tvar

$$M_{r,v}^{exp}(E_s) = \int_{-\infty}^{\infty} g_V(E'_s, E_s, \sigma_V) M_n(E'_s) dE'_s + B. \quad (16)$$

Nyní pojďme uvažovat rezonanční detektor. Ten realizuje energeticky selektivní detekci. Pro podpis konverzního materiálu rezonančního detektoru je uvažován následující vztah

$$\overrightarrow{A}_d(E) = \frac{C_d}{E - E_d + i\frac{\Gamma}{2}}, \quad (17)$$

kde  $C_d$  je normalizační reálná konstanta a  $E_d$  energie přechodu konverzního materiálu detektoru. Komplexní funkce  $P_n(E)$  tedy při použití rezonančního detektoru přechází na tvar  $P_r(E)$  ve vyjádření [2]

$$P_r(E) = \frac{e^{-i\frac{d_{eff}}{2}} \frac{\frac{\Gamma}{2}}{E - E_d + i\frac{\Gamma}{2}}}{(E - E_s + i\frac{\Gamma}{2})(E - E_d + i\frac{\Gamma}{2})}. \quad (18)$$

Pokud je zdroj a rezonanční čáry detektoru v přesném překryvu, tak zle vztah (18) zjednodušíme dosazením  $E_d = E_s$ .

Mössbauerovo spektrum poté můžeme vyjádřit

$$M_r(E_s) = N_d e^{-\mu_e d} \frac{\Gamma^3}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} P_r(E) P_r^*(E) dE, \quad (19)$$

zde  $\frac{\Gamma^3}{4\pi}$  a  $N_d$  pochází z normalizace a škálování spektra analogicky jako ve vztahu (9). Pro neideální vzorek s uvážením (12) by funkce  $P_r(E)$  měla být modifikována integrací přes různé přechodové energie, analogicky ke vztahu (13). Resonanční detektor také není ideální a spektrum je zatíženo o pozadí z nežádoucích detekcí  $B_r$ . Na rozdíl od pozadí  $B$ ,  $B_r$  lze získat přímo z měření Mössbauerova spektra, když se rezonanční detektor pohybuje vhodným způsobem vzhledem ke zdroji. Pro experimentální uspořádání s rezonančním detektorem a přihlédnutím na vibrace přechází vztah (16) na tvar

$$M_{r,v}^{exp}(E_s) = \int_{-\infty}^{\infty} g_V(E'_s, E_s, \sigma_V) M_r(E'_s) dE'_s + B_r. \quad (20)$$

Pro absorbér, kde dochází k magnetickému štěpení hladin se šesti povolenými jadernými přechody a náhodně orientované hyperjemné magnetické pole zle předchozí popis být uplatněn, pokud je energetická závislost jednoho přechodu  $L(E)$  dle

$$L(E) = \frac{\frac{\Gamma}{2}}{E - E_s + i\frac{\Gamma}{2}}, \quad (21)$$

nahrazena energetickou závislostí sextetu

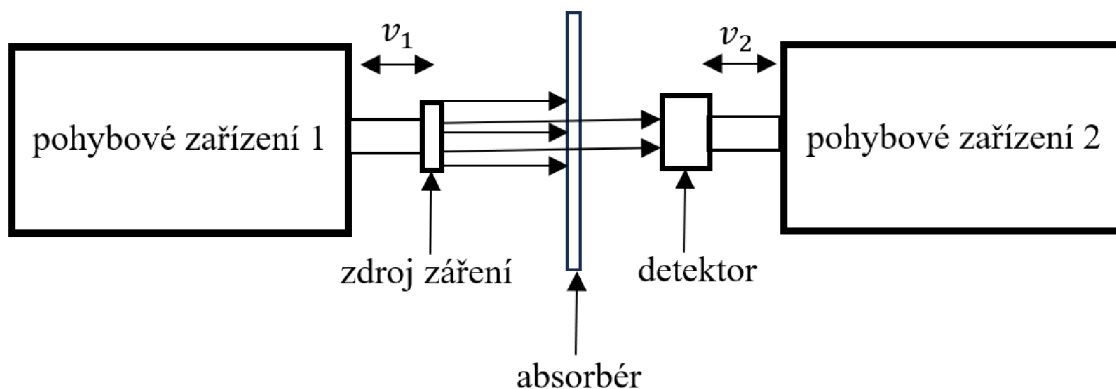
$$L_M(E) = \sum_{j=1}^6 W_j \frac{\frac{\Gamma}{2}}{E - E_{aj} + i\frac{\Gamma}{2}}, \quad (22)$$

kde index  $j$  označuje jednotlivé energetické přechody. Dále  $W_j$  značí odpovídající váhové koeficienty a  $E_{aj}$  jsou energie přechodů sextetu, seřazené vzestupně. S přihlédnutím na všechny uvažované experimentální a materiálové podmínky popsané výše, výsledné transmisní Mössbauerovo spektrum měřené pomocí rezonančního detektoru má souhrnný tvar [2]

$$M_{r,v}^{exp}(E_s) = \int_{-\infty}^{\infty} g_V(E'_s, E_s, \sigma_V) \left[ N_d e^{-\mu_e d} \frac{\Gamma^3}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{e^{-i\frac{\sigma_0 \eta f d}{2} \sum_{j=1}^2 \int_{-\infty}^{\infty} g_a(E'_{aj}, E_{aj}, \sigma) W_j \frac{\frac{\Gamma}{2}}{E - E_{aj} + i\frac{\Gamma}{2}} dE'_{aj}}}{(E - E'_s + i\frac{\Gamma_s}{2})(E - E_d + i\frac{\Gamma_d}{2})} \right) \times \left( \frac{e^{-i\frac{\sigma_0 \eta f d}{2} \sum_{j=1}^2 \int_{-\infty}^{\infty} g_a(E'_{aj}, E_{aj}, \sigma) W_j \frac{\frac{\Gamma}{2}}{E - E'_{aj} + i\frac{\Gamma}{2}} dE'_{aj}}}{(E - E'_s + i\frac{\Gamma_s}{2})(E - E_d + i\frac{\Gamma_d}{2})} \right)^* dE \right] dE'_s + B_r. \quad (23)$$

### 1.5 Rezonanční spektrometr

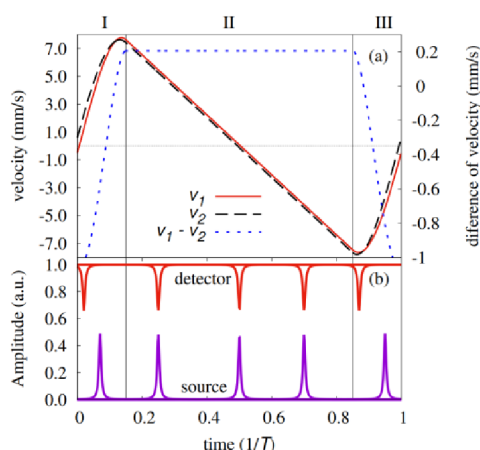
Rezonanční spektrometr OLTWINS [17] je tvořen dvěma pohybovými zařízeními, zdrojem ionizujícího záření, rezonančním detektorem, držákem vzorku a řídicím programem. Schéma spektrometru je uvedeno na obrázku č.1.



Obrázek č. 1: Schéma rezonančního spektrometru.



Narozdíl od běžně používaných aparatur pro měření Mössbauerova jevu, rezonanční spektrometr je vybaven dvěma robustními samostatnými pohybovými zařízeními [18]. Jejich pomocí je zajištěna Dopplerova modulace jak zářiče, tak detektoru. V tomto případě se jednalo o zářič  $^{57}\text{Co}$  a rezonanční detektor s konverzním materiálem  $\text{K}_2\text{Mg}^{57}\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Perioda pro obě pohybová zařízení je stejná. Rychlost pohybových zařízení je nastavena tak, aby docházelo k maximálnímu překryvu emisní čáry zářiče o energii 14.4 keV a absorpční čáry detektoru po většinu času periody, oblast II uvedena na obrázku č.2 (b). Zbytek času periody jsou emisní a absorpční čáry mimo překryv, oblast I a III na obrázku č.2 (b). Detekce bezodrazových fotonů nastává pouze v oblasti II, zatímco v oblastech I a III jsou detekovány fotony, které interagovali s mřížkou, tedy předaly část své energie do kmitů mříže. Dále se v oblasti I a III detekují fotony, které byly rozptýlené Comptonovým rozptylem 122.1 keV a 136.5 keV, temné county a konverzní RTG fotony. Pomocí proměření spektra samotného zářiče a porovnání se spektrem absorbéru je možné tyto eventy oddělit a získat informaci pouze o fotonech s bezodrazovou emisí a fotonech bez bezodrazové emise. [2]

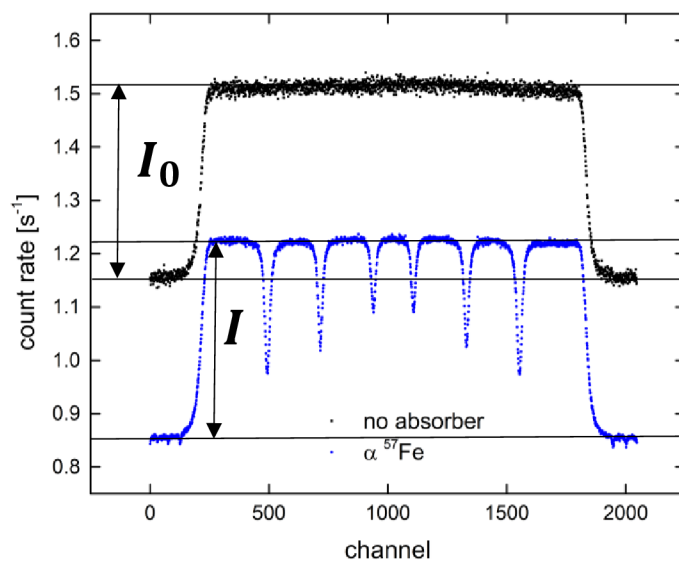


Obrázek č.2: Průběhy rychlostí pohybových zařízení (a), znázornění překryvu emisní čáry zářiče a absorpční čáry detektoru (b). Převzato [2].

Při známé kompozici absorbéru, kterou lze získat doplňujícím měření například pomocí EDS, WDS, XRF. Můžeme ze spektra absorbéru a spektra zářiče určit tloušťku vzorku  $d$  pomocí

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_e d} \quad (24)$$

kde  $\mu_e$  je elektronový absorpční koeficient,  $I$  intenzita prošlého záření absorbérkem a  $I_0$  intenzita záření bez absorbérku viz. obrázek č.3. Analogicky při znalosti tloušťky vzorku můžeme učit  $\mu_e$  pro použitou látku.



Obrázek č.3: Spektrum zářiče <sup>57</sup>Co (modrá), spektrum 28 μm α <sup>57</sup>Fe (červená). Vyznačené oblasti intenzity záření registrované detektorem bez absorbérku  $I_0$  a s absorbérkem  $I$ .

## 2. Metodika práce

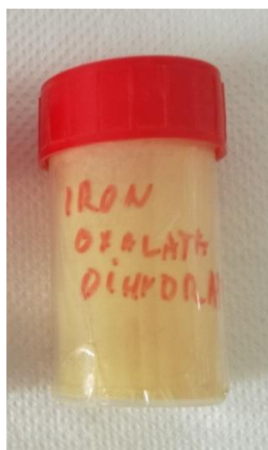
### 2.1 Použité materiály

#### 2.1.1 železo

Pro tuto práci byl použit kalibrační vzorek Ritverc  $\alpha$   $^{57}\text{Fe}$  vzorek o tloušťce 28  $\mu\text{m}$ .

#### 2.1.2 Šťavelan železnatý dihydrát

Jedná se o metalo – organickou sloučeninu kyseliny šťavelové. Často se šťavelany využívají jako prekurzory pro výrobu nanočástic a mikročástic oxidů. V této práci byl použit šťavelan železnatý dihydrát. Je to krystalická látka charakteristicky žluté barvy o sumárním vzorci  $\text{C}_2\text{H}_4\text{FeO}_6$ , která tvoří dlouhé řetězce. Šťavelan železnatý dihydrát je nerozpustný ve vodě a většině organických látek. [18] Práškový materiál je zobrazený na obrázku č.4.



Obrázek č.4: Použitý práškový šťavelan železnatý dihydrát.

### 2.2 Příprava vzorků

Pro správný výpočet Lamb – Mössbauerova faktoru je potřebné znát tloušťku vzorku, jak bylo uvedeno v předchozí kapitole. V místech interakce se zářením by tloušťka měla být homogenní, to z toho důvodu, že hodnota Lamb – Mössbauerova faktoru závisí na tloušťce viz vztah (8). U vzorků připravených od výrobce je tloušťka deklarovaná a homogenní. Problém nastává u práškových materiálů. Zde je nutné zajistit homogenní tloušťku. Cílem bylo přijít s

postupem pro přípravu vzorků s co nejnižšími náklady a časovou náročností. Pro homogenizaci tloušťky bylo provedeno několik experimentů pomocí dihydrátu šťavelanu železnatého.

Pro přípravu byla zvolena metoda sedimentace v prášku v kapalině na filtračním papíře, kdy dochází k separaci těžších nerozpustných krystalek dihydrátu šťavelanu železnatého a jejich usedání ke dnu. Tento přístup přípravy je pro šťavelan možný, protože nerozpustný ve vodě.

### 1. Překapávač

Pro první experiment byla využita prototypová sestava vytištěna pomocí 3D tiskárny na katedře experimentální fyziky Univerzity Palackého. Skládala se z 2 dílů viz. obrázek č.5. Horní díl je uchopen v laboratorním stojanu, kdy mezi spodní díl a horní díl je umístěn filtrační papír. Oba díly jsou k sobě připevněny pomocí gumičky. Voda, která prochází filtrem je shromažďována v kádince. Odvážených několik mg prášku dihydrátu šťavelanu železnatého bylo rozmícháno v 5 ml destilované vody. Takto připravená suspenze byla nalita do horního dílu.

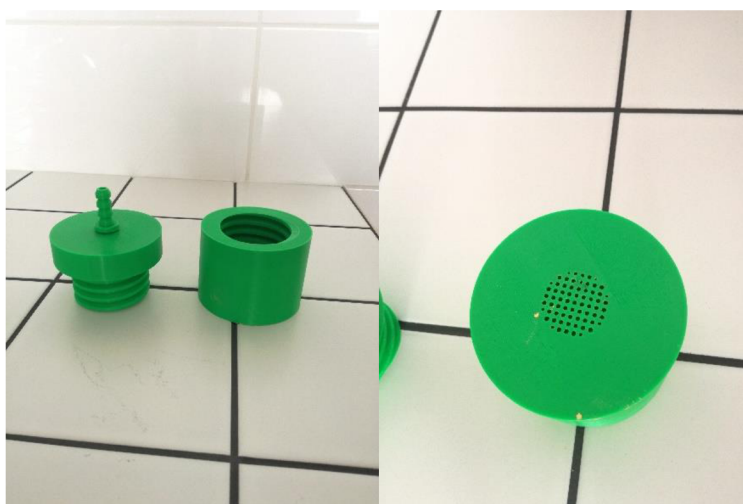


Obrázek č.5: Překapávač.

Tato metoda se ukázala jako nevhodná. Nebylo možné docílit dostatečné těsnosti mezi díly a voda unikala v místech spojů a nikoli skrze filtrační papír. Výsledkem bylo nashromáždění prášku okolo krajů filtračního papíru. I kdyby se podařilo spoje dostatečně utěsnit, tak tento způsob přípravy je časově neefektivní, příprava jednoho vzorku zabrala okolo 3h. Z této metody bylo upuštěno.

## 2. Tlakový překapávač

Pro další experiment byla použita sestava, která byla také navržena a poté vytištěna pomocí 3D tiskárny na katedře experimentální fyziky. Jednalo se o šroubovací systém tvořený ze 3 prvků. Vrchní díl s dvojicí závitů. Vrchní závit sloužil pro montáž “přechodky” k připojení vakuové vývěvy, druhý závit sloužil pro montáž ke spodnímu dílu. Spodní díl měl odtokové díry pro vodu umístěné v oblasti filtru, viz. obrázek č.6. Závit u přechodky byl zatěsněn pomocí teflonové pásky.



Obrázek. č.6: Tlakový překapávač.

Použití bylo následující. Přechodka byla připojena na výstup z vakuové vývěvy. Do spodního dílu byl umístěn filtrační papír, který byl ostřížen na průměr 2.5 cm. Spodní díl uchycen pomocí kleští v laboratorním stojanu. Pod prostor s dírami pro odtok byla umístěna nálevka pro záchyt vody. Prášek dihydrátu šťavelanu železnatého byl rozmíchán v destilované vodě, kdy bylo odváženo několik mg a zalito 10 ml destilované vody. Následně byla směs nalita do spodního dílu, který byl poté zašroubován horním dílem a zapnuta vývěva. Vzduch, který přicházel z výstupu vývěvy vytvářel uvnitř přetlak, který urychloval pronikání vody přes filtrační papír. Výsledný vzorek po filtraci je uveden na obrázku č.7.

Tento přístup nepřinesl patřičné výsledky. Jak lze na obrázku vidět, nebylo dosaženo homogenní tloušťky. Prášek je neforemně rozmístěn po filtračním papíře, jsou tvořeny shluky a prázdná místa. Při přetlaku dochází k majoritnímu úniku vody okolo filtru a jen minoritní část

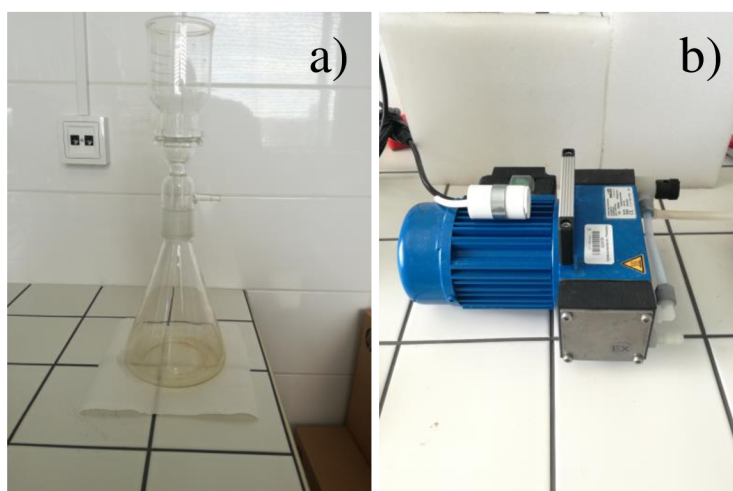
protéká filtrem. Krystaly prášku jsou unášeny s proudem vody unikající přes okraj a usedají nerovnoměrně. Byly testovány pokusy s těsněním filtračního papíru pomocí zatížením “o” kroužkem, ale bez zdárného výsledku. Ani tato metoda nepřinesla uspokojivé výsledky a byla zavržena.



Obrázek č. 7: Vzorek připravený ve přetlakové sedimentační aparatuře.

### 3. Podtlaková sedimentační sestava

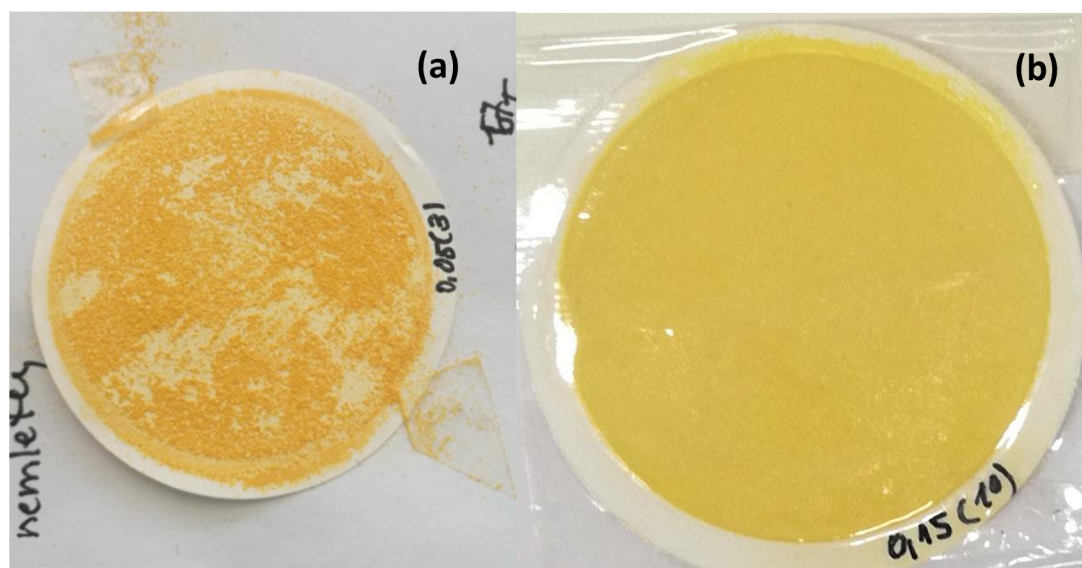
Zde bylo využito opačného přístupu, kdy místo přetlaku byl využit podtlak. Sestava byla tvořena Ermeleyovou baňkou, vrchní nálevkou, přechodovou skleněnou částí a vakuovou vývěvou, jak lze vidět na obrázku č.8. Filtrační papír byl umístěn mezi vrchní nálevku a přechodovou část, na kterou byla připojena vakuová vývěva.



Obrázek č.8: Sedimentační aparatura použitá pro přípravu vzorků (a), vakuová vývěva (b).

Příprava suspence byla stejná jako u předchozích metod. Suspenze byla poté nalita do vrchní nálevky. Moment zapnutí vývěvy se ukázal jako velmi důležitý. Pro dosažení lepších výsledků je vhodné vývěvu zapnout až po nalití suspence a ponechat ji zapnutou alespoň 5 s poté, co není možné okem registrovat žádnou vodu a úroveň vzorku. Prášek dihydrátu šřavelanu železnatého při přípravě tenké vrstvy neměl ale stále homogenní vrstvu a na vzorku vypadalo, že jsou zrna příliš velká, viz obrázek č.9 (a). Na základě tohoto pozorování se přistoupilo k namletí prášku v achátové misce, 1 g prášku po dobu 20 s. Vzorky připravené z namletého prášku měly homogenní vrstvu už při nízkých navážkách, jak zle pozorovat na obrázku č.9 (b).

Další výzvou bylo najít způsob, jak vzorky uchovat. Sice takto připravené vzorky měly homogenní vrstvu, nicméně se rozpadaly. Navíc rezonanční spektrometr vyžaduje, aby vzorek byl ve vertikální poloze. Vzorky tedy poté, co byly přesunuty na plastovou podložku byly krátce ošetřeny lakem na vlasy. Bohužel se ukázalo, že přesto stále neměly dostatečnou pevnost a rozpadaly se. Řešením bylo po nástřiku lakem na vlasy vzorky přelepit průhlednou lepicí páskou. Takto připravené vzorky mají pevnost a je možné je měřit i při vertikální poloze.



Obrázek č.9: Příklad připravené vzorku šřavelanu železnatého dihydrát, (a) nemletý (b) namletý s fixací lakem a lepicí páskou.

### Souhrn postupu:

- 1) V achátové misce třít po dobu 20 s 1 g prášku šťavelanu železnatého dihydrát.
- 2) Odvážené množství rozmíchat ve 10 ml destilované vody.
- 3) Suspenzi nalít do aparatury.
- 4) Zapnout vakuovou vývěvu.
- 5) Vývěvu vypnout 5 s poté, co není možné okem registrovat vodu na vzorku.
- 6) Vzorek přesunout na plastovou podložku a zafixovat lakem na vlasy.
- 7) Přelepít vzorek lepicí páskou.

### 2.3 Postup výpočtu navážky

Postup přípravy vzorků byl otestován, dalším krokem bylo připravit vzorky vhodné pro výpočet Lamb – Mössbauerova faktoru. Tedy o známé výšce. Pro experiment byly zvoleny různé koncentrace  $^{57}\text{Fe}$  ve vzorku na  $\text{cm}^2$ . Vycházelo se z představy projekce atomů do jedné roviny. Molekulová hmotnost šťavelanu železnatého dihydrátu je 179,89 *mu*. V tomto je zastoupeno železo pouze 1 atomem. Tedy procentuálně je železo zastoupeno

$$\frac{55.845\text{mu}}{179.89\text{mu}} \cdot 100 = 31.04 \%. \quad (25)$$

Takto vypočtené zastoupení železa počítá se všemi isotopy, ty jsou zastoupeny z 91.75%  $^{56}\text{Fe}$ , 5.85%  $^{54}\text{Fe}$ , 0.28%  $^{58}\text{Fe}$  a finálně 2.12%  $^{57}\text{Fe}$ . Tedy pro zastoupení  $^{57}\text{Fe}$  ve šťavelanu železnatém dihydrát *b* je potřeba uvážit následující součin

$$0.3104 \cdot 0.0212 = b. \quad (26)$$

Vzorek je dán průměrem sedimentátoru 40.45(2) mm, obsah pro tento průměr vychází  $S = 12.85(2) \text{ cm}^2$ . Tedy výsledný vzorec pro výpočet navážky je spojením výše uvedeného

$$\frac{c_{57} \cdot S}{b} = m_{\text{št}}, \quad (27)$$

kde  $m_{\text{št}}$  je hmotnost šťavelanu železnatého dihydrát a  $c_{57}$  koncentrace  $^{57}\text{Fe}$  na  $\text{cm}^2$ . Určené koncentrace a navážky vypočtené podle (27) jsou uvedeny v tabulce č.2. Pro jednotlivé vzorky byla dále vypočtena jejich tloušťka *d*, tedy

$$d = \frac{m_{\text{št}}}{\rho \pi r^2}, \quad (28)$$



kde  $r$  značí poloměr vzorku a  $\rho$  hustotu šřavelanu železnatého dihydrát. Tloušťky jednotlivých vzorků vypočtené podle (28) zaokrouhlené na jedno desetinné místo jsou uvedeny v tabulce č.2.

Tabulka č.2: Vypočtené navážky šřavelanu železnatého dihydrát  $m_{\text{št}}$  na základě požadované koncentrace  $c_{57}$  a vypočtené tloušťky vzorku.

$c_{57}$ [mg·cm <sup>-2</sup> ]	$m_{\text{št}}$ [g]	$d$ [μm]
0.05	0.097	33,1
0.1	0.195	66,6
0.15	0.292	99,7
0.2	0.390	133,1
0.25	0.488	166,6
0.3	0.586	200
0.35	0.684	233,5
0.4	0.782	266,9
0.45	0.880	300,3
0.5	0.978	333,8
1	1.956	666,6
1.5	2.934	1000.4

## 2.4 Nastavení spektrometru

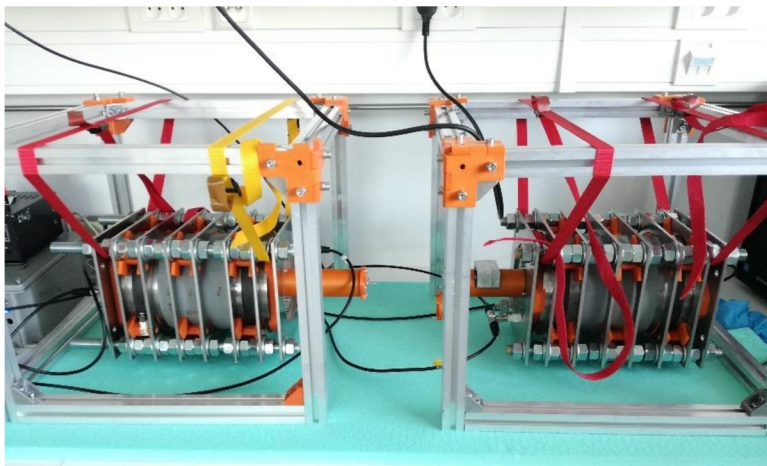
Jakmile vzorky byly nachystané pro měření, dalším krokem bylo uvést spektrometr do provozu a nastavit jej. Pro měření byl použitý rezonanční spektrometr sestavený na katedře experimentální fyziky Univerzity Palackého v Olomouci. Reálná fotografie aparatury z laboratoře je na obrázku č. 10. Pro rezonanční režim slouží kanál č.3. V řídicím programu označen jako ch3. Pro pohybová zařízení bylo použito nastavení uvedené v tabulce č.3. Rychlostní profil pohybových zařízení byl pilovitý.

Tabulka č.3: Nastavení parametrů pohybových zařízeních 1 a 2 v řídicím programu spektrometru

pohybové zařízení 1	parametr	pohybové zařízení 2	parametr
1	$t_1\text{cal}$	1.122	$t_1\text{cal}$
1	$t_1\text{type}$	1	$t_1\text{type}$
4	$t_1\text{gain}$	4	$t_1\text{gain}$
650	$t_1\text{range}$	650	$t_1\text{range}$
7.9	$t_1\text{shift}$	7.9	$t_2\text{shift}$
1	$t_1\text{vel.cor}$	1	$t_2\text{vel.cor}$

Po nastavení spektrometru bylo změřeno spektrum zářiče, uvedeno na obrázku č.13. Následovně bylo provedeno měření kalibračního vzorku 28 μm <sup>58</sup>Fe, uvedeno na obrázku č.15. Poté byly

proměřeny připravené vzorky dihydrátu šťavelanu železnatého. Veškerá měření byla provedena za konstantní teploty 21°C.

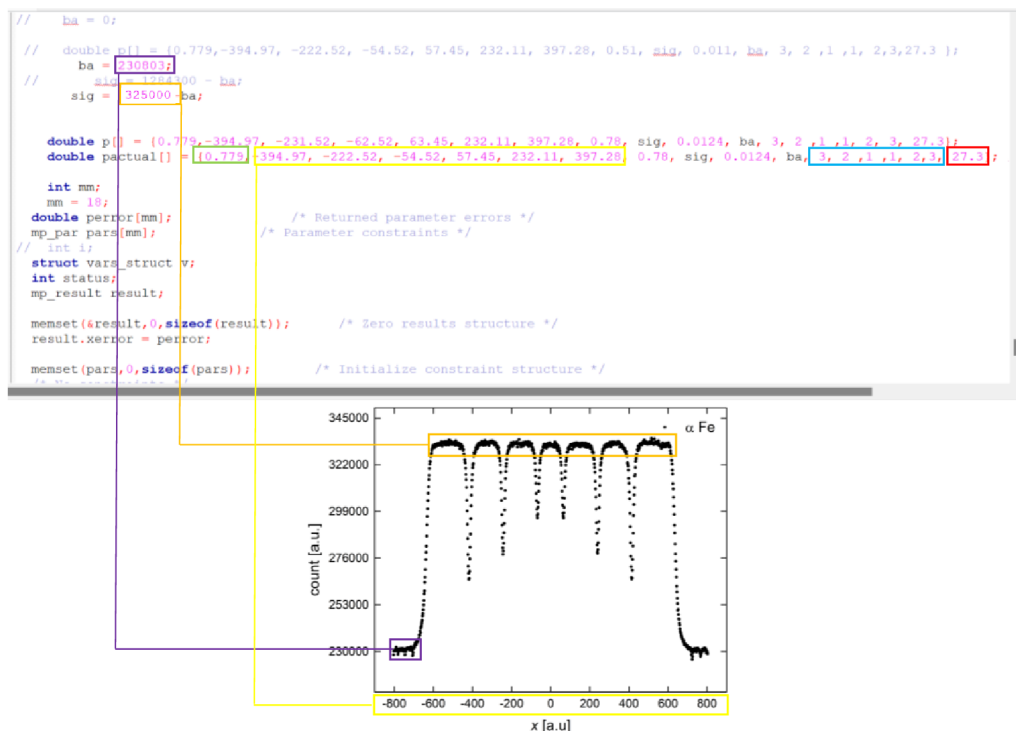


Obrázek č.10: sestavený rezonanční spektrometr v laboratoři

## 2.5 Postup pro vyhodnocení dat

Data byla zpracována v programu fitQT napsaném doc. Mgr. Procházkou PhD. na platformě C++. Výpočet faktoru v programu vychází ze vztahu (23). Zdrojový soubor dat obsahuje 2028 kanálů. Program průměruje 2 kanály do jednoho. Tedy data po zpracování obsahují pouze 1024 řádků.

Pro vyhodnocení Lamb – Mössbauerova faktoru se v programu fitQT zadávají hodnoty zvýrazněné na obrázku č.11.



Obrázek č. 11: Výřez z programu fitQT. Detail na zadávání hodnot pro výpočet fitu pro kalibrační vzorek  $\alpha$   $^{57}\text{Fe}$ .

Program tyto hodnoty využívá pro nalezení oblastí a první inicializaci výpočtu. Jedná se o pozadí mimo překryv čar zářiče a detektoru, zvýrazněné fialovou barvou. Oblasti v překryvu čar, označeno oranžovou barvou. Odhad Lamb – Mössbauerova faktoru, označeno zeleně. Odhad Lamb – Mössbauerova faktoru slouží, pro urychlení výpočtu, jeho správný či nesprávný odhad nemá na výslednou hodnotu vliv. Modrou barvou je označena oblast, kde se zadává počet čar a jejich poměr. Žlutou barvou jsou označeny polohy spektrálních čar. Tyto polohy se zadávají v “pracovních” jednotkách, které program používá při výpočtu. Opět polohy čar stejně jako odhad Lamb – Mössbauerova faktoru nemají vliv na výsledné hodnoty výpočtu, ale jejich zadání významně urychlí čas výpočtu. Červeně označení nese hodnota korigované tloušťky vzorku  $d_f$ . Dále v programu je potřebné zadat cestu k datovému souboru a souboru spektra bez absorbéru.

Hodnoty  $d_f$  byly určeny pomocí vztahu

$$d_f = k_v \cdot d = \frac{\rho_v \frac{M_v}{M_{Fe}}}{\rho_{Fe}} \cdot d, \quad (29)$$

kde  $\rho_{Fe}$  značí hustotu železa,  $\rho_v$  hustotu materiálu použitého pro přípravu vzorku,  $M_v$  molekulová hmotnost látky a  $M_{Fe}$  molekulová hmotnost železa. Celkový zlomek pro

zjednodušení označuji jako konstantu pro danou látku  $k_v$ . Pro dihydrát šřavelanu želenátého vychází  $k_v = 0.09$ . Hodnoty  $d_f$  vypočtené podle vztahu (29) jsou uvedeny v tabulce č.4.

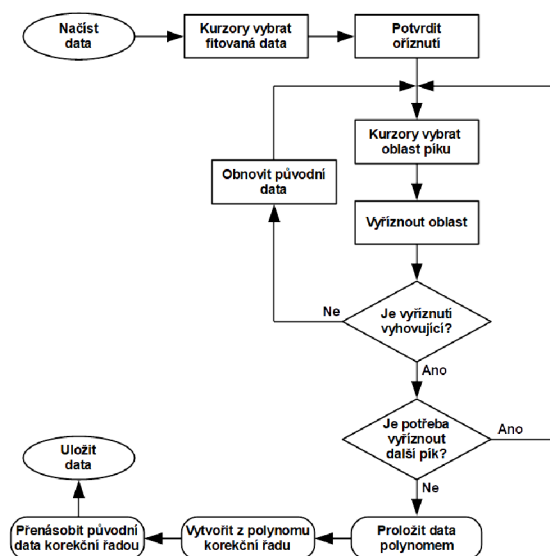
tabulka č.4: Vypočtené korigované tloušťky vzorku  $d_f$  pro jednotlivé  $c_{57}$ .

$c_{57}$ [mg·cm <sup>-2</sup> ]	$d_f$ [μm]
0.05	2.98
0.1	5.99
0.15	8.98
0.2	11.99
0.25	15.00
0.3	18.01
0.35	21.03
0.4	24.05
0.45	27.06
0.5	30.07
1	60.05
1.5	90.13

Pro vzorek  $\alpha$  <sup>57</sup>Fe byla hodnota  $d_f$  stanovena pomocí vztahu (24),  $d_f = 27.3$  μm.

## 2.6 Korekce spekter

Během měření docházelo k prohnutí spekter. Z toho důvodu byl napsán program v prostředí LabVIEW pro jejich korekci. V tomto programu byla upravena veškerá data s výjimkou vzorku  $\alpha$   $^{57}\text{Fe}$ , které bylo měřeno v krátkém časovém odstupu od sestavení spektrometru. Spektrum tohoto vzorku nebylo téměř prohnuté. Na obrázku č.12 je uveden blokový diagram programu.

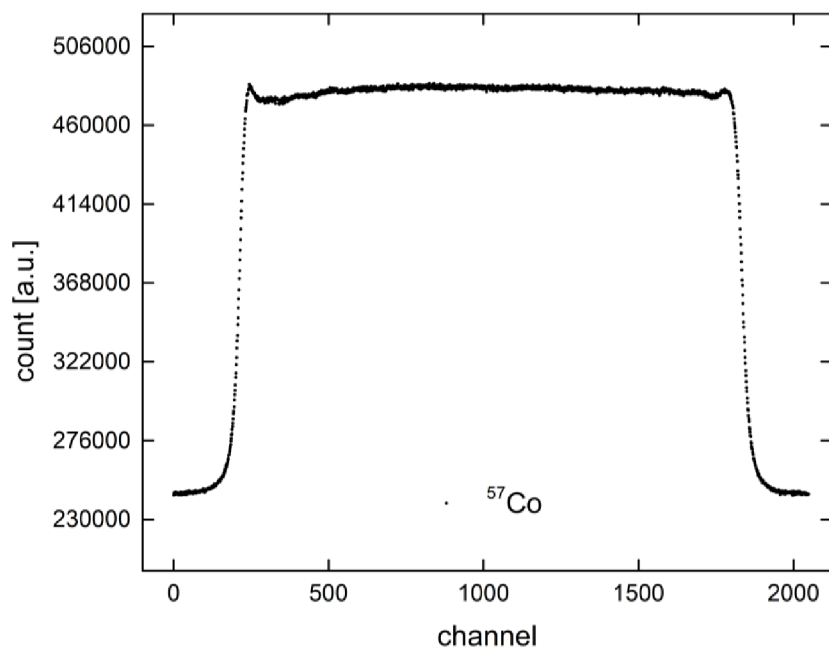


Obrázek č.12: Blokový diagram programu na korekci prohnutí spektra.

Cílem samotného programu bylo zjistit z oblasti překryvu emisní a absorpční čáry zářiče a detektoru trend modulované chyby a z tohoto trendu pak vytvořit korekční řadu, kterou pak lze násobit původní data tak, aby došlo k „narovnání“ spektra. Celý program se dá rozdělit do čtyř základních sekcí, které za sebou následují. Tyto čtyři základní sekce jsou: načtení spektra, ořez oblasti mimo překryv čar zářiče a detektoru, výřez transmisních piků, korekce dat a uložení dat. Pro korekci dat byl použit polynom 6-tého řádu.

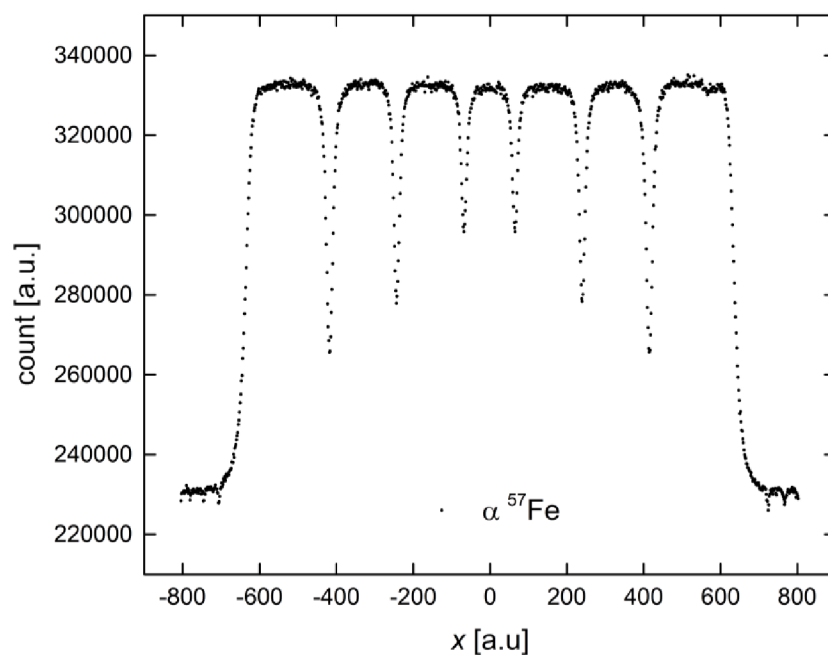
## 3. Výsledky a diskuse

### 3.1 $\alpha$ $^{57}\text{Fe}$



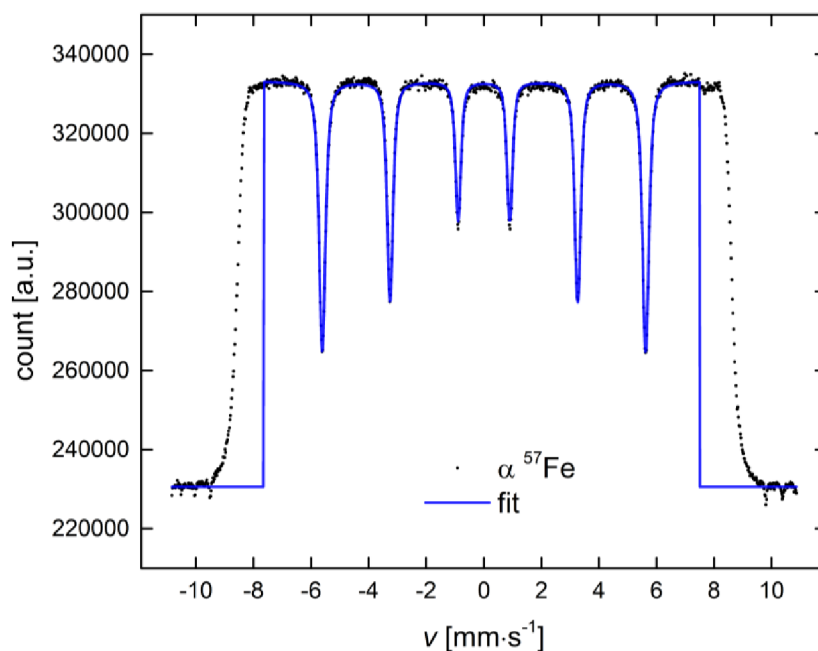
Obrázek č.13: Spektrum zářiče  $^{57}\text{Co}$ .

Na obrázku č.13 je uvedeno spektrum použitého zářiče. Můžeme pozorovat nerovnoměrnosti v oblasti překryvu detekční čáry detektoru a emisní čáry zářiče. To je způsobeno nedokonalou synchronizací pohybových zařízení. Jak je možno nahlédnout na obrázku č.10, tak pohybová zařízení jsou zavěšena na kovové konstrukci pomocí stahovacích pásů. Nedokonalé uchycení pásy, parazitní vibrace stolu v laboratorní místnosti a samotné vibrace spektrometru mají vliv na výslednou synchronizaci pohybových zařízení. Jejich precizní synchronizace je pro tento typ měření klíčová. Při zpracovávání dat se ukázalo, že u experimentů trvajících v řádech měsíců je vhodné kontrolovat synchronizaci. Opětovné synchronizování pohybových zařízení a tedy zajištění, co nejrovnější oblasti v překryvu emisní čáry zářiče a absorpční čáry detektoru má značný vliv na výsledky.



Obrázek č. 14: Spektrum  $\alpha$   $^{57}\text{Fe}$  bez kalibrace osy x.

Ze znalosti pozic čar při pokojové teplotě lze provést kalibraci osy x. Rozestup první a šesté čáry je roven  $10,6161 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Pokud odečteme pozici první (na obrázku č. 14,  $-405.509$ ) a šesté čáry (na obrázku č. 14,  $420.364$ ) a tento rozdíl podělíme hodnotou jejich rozestupu tj.  $10,6161 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  dostaneme kalibrační konstantu. Vynásobením hodnot na ose x touto konstantou získáme rychlostní osu. Spektrum  $\alpha$   $^{57}\text{Fe}$  po kalibraci osy x na rychlostní osu s fitem je uvedeno na obrázku č.15.



Obrázek č. 15: Spektrum  $\alpha$   $^{57}\text{Fe}$  s fitem

Na obrázku č. 15 je zobrazeno kalibrační spektrum s fitem. Lamb – Mössbauerův faktor vychází  $f = 0.791(2)$ , tato hodnota je v dobrém souladu s literaturou [4, 20, 21, 22, 23, 24, 25], uvedeno v tabulce č.5.

Tabulka č.5: Srovnání určeného Lamb – Mössbauerova faktoru  $\alpha$   $^{57}\text{Fe}$  pomocí rezonančního spektrometru s literaturou za pokojové teploty.

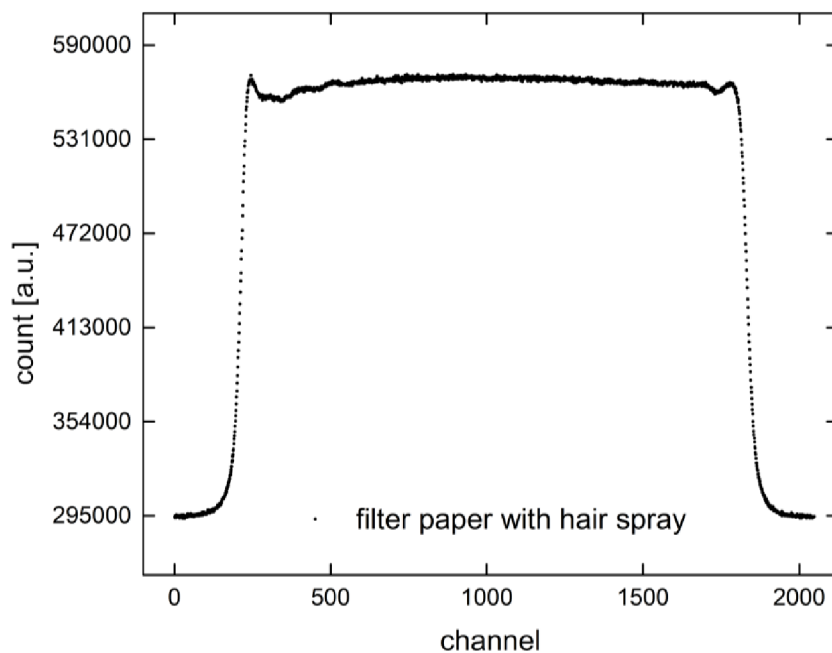
$f$	zdroj
<b>0.791(2)</b>	<b>určeno</b>
0.805(3)	[21]
0.791(30)	[22]
0.803(3)	[22]
0.801	[22]
0.796(2)	[20]
0.80(1)	[23]
0.796(2)	[24]
0.799(4)	[25]
0.7985(5)	[4]

Lamb – Mössbauerova faktor je teplotně závislý. Z toho důvodu jsou v tabulce vybrány a uvedeny hodnoty získané při obdobné teplotě, jaká byla při měření v laboratoři. Je obecně známo, že bezodrazová emise rezonačních fotonů v mössbauerově spektroskopii s klesající



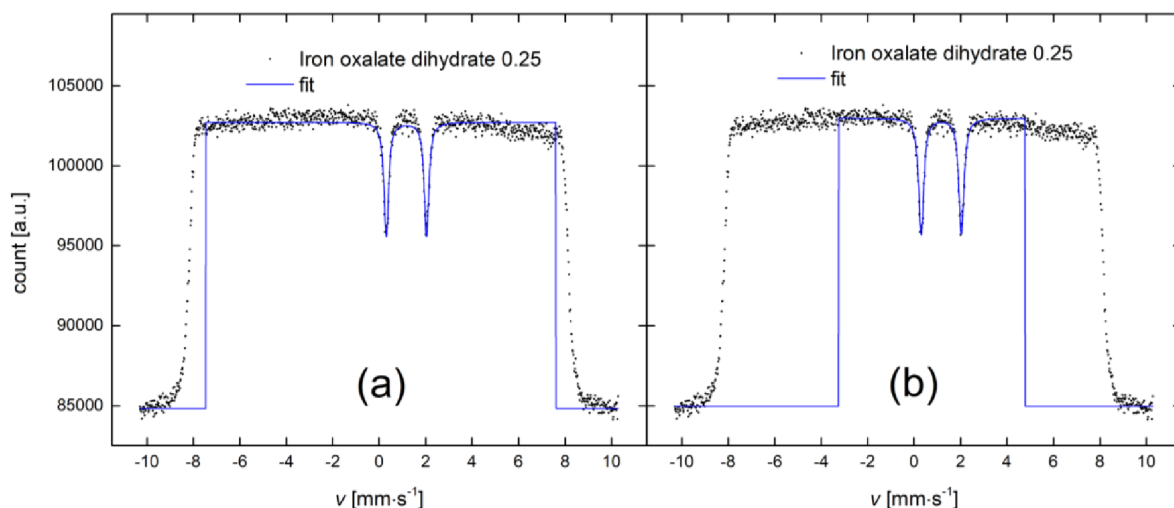
teplotou roste. Tedy se pro velmi nízké teploty okolo jednotek K hodnota Lamb – Mössbauerova faktoru roste. V publikaci [22] uvádějí hodnotu LM faktoru  $f = 0.923(3)$  pro teplotu 24 K a  $f = 0.733(12)$  pro teplotu 400 K.

### 3.2 Šťavelan železnatý dihydrát



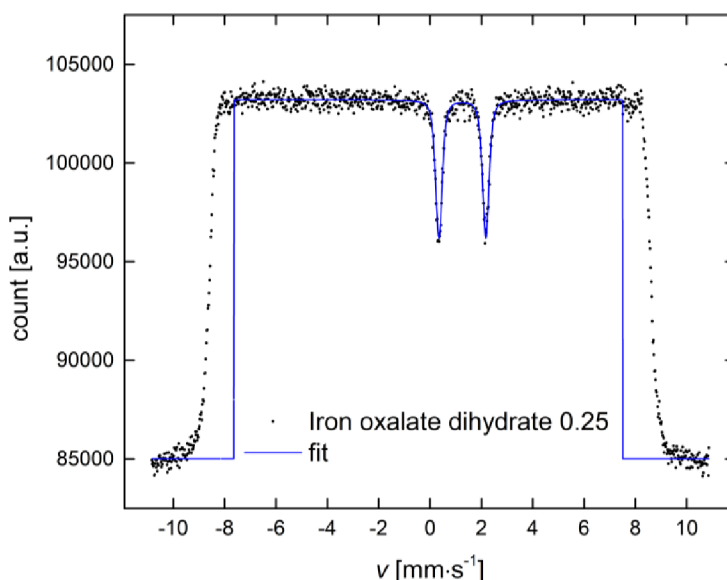
Obrázek č.16: spektrum filtračního papíru s vrstvou laku na vlasy.

Na obrázku č. 16 je uvedeno spektrum filtračního papíru s vrstvou laku na vlasy. Při porovnání spektra na obrázku č.16 a obrázku č.14 je si možné povšimnout, že se oblast II více deformuje v důvodů uvedených výše v textu. Na následujícím obrázku č.17 je uveden příklad dihydrátu šťavelanu železnatého bez korekce na prohnutí spektra.



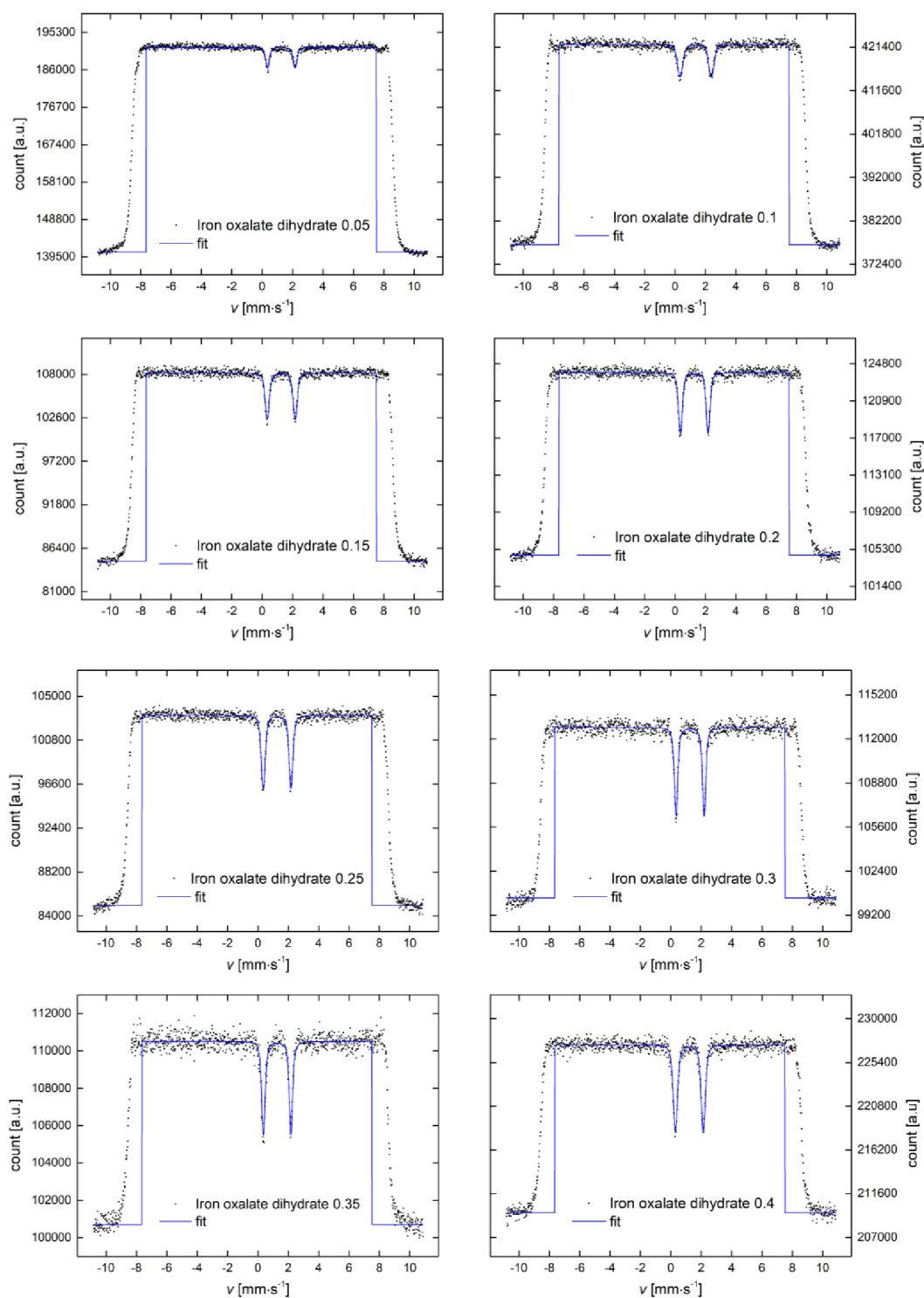
Obrázek č. 17: Spektrum šťavelanu železnatého dihydrát (Iron oxalate dihydrate) bez korekce na prohnutí spektra. Na obrázku (a) je fitace celé oblasti II, (b) fit s omezenou oblastí II.

Hodnota Lamb – Mössbauerova faktoru při fitaci celé oblasti překryvu čáry detektoru a zářiče (a) byla zatížena značnou nejistotou, která byla způsobena prohnutím spektra  $f = 0.3(2)$ . Při omezení oblasti fitace (b) se nejistota snížila o jeden řád  $f = 0.32(3)$ . Nicméně prohnutí spektra zatěžuje výpočet chybou při určení hodnoty signálu v oblasti II. Dále zatěžuje výslednou hodnotu velkou nejistotou. Na obrázku č. 18 je uvedeno spektrum stejného vzorku po korekci prohnutí spektra.

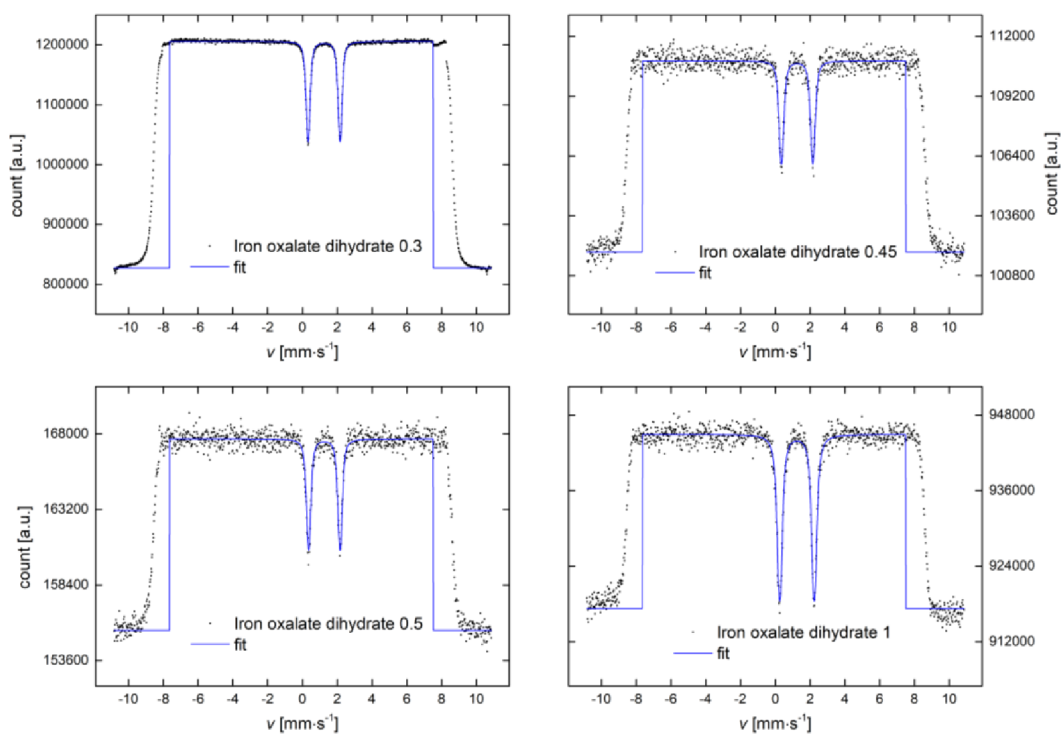


Obrázek č. 18: Spektrum šťavelanu železnatého dihydrát (Iron oxalate dihydrate) po korekci na prohnutí spektra.

Hodnota Lamb – Mössbauerova faktoru se v tomto případě rovná  $f = 0.369(5)$ , nejistota se snížila o další řád. Všechna následná uvedená spektra jsou po korekci na prohnutí.

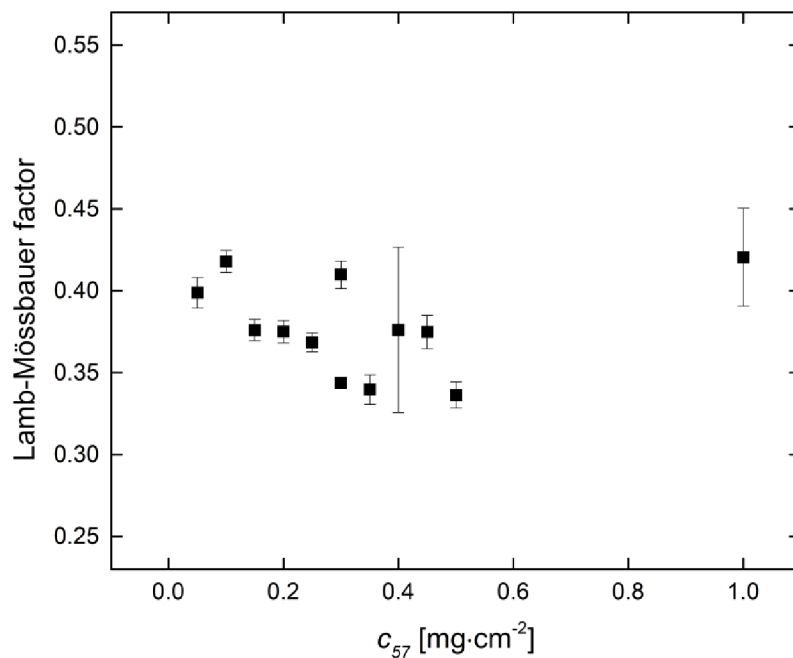


Obrázek č.19: Spektra šřavelanu železnatého dihydrát (Iron oxalate dihydrate) pro jednotlivé  $c_{57}$  s fity.



Obrázek č.20: Spektra štávelanu železnatého dihydrát (Iron oxalate dihydrate) pro jednotlivé  $c_{57}$  s fity.

Určené hodnoty faktoru pro štávelan železnatý dihydrát jsou uvedeny na obrázku č.21.



Obrázek č.21: Hodnoty Lamb – Mössbauerova faktoru pro štávelan železnatý dihydrát pro jednotlivé  $c_{57}$ .

Hodnota Lamb – Mössbauerova faktoru pro vychází  $f = 0.38(3)$ . Přestože pro stanovení hodnoty teoreticky stačí pouze jedno měření, tak pro zvýšení přesnosti bylo proměřeno více vzorků a výsledná hodnota zprůměrována. Odchytky v hodnotách a velikosti nejistot jsou dané malou statistikou individuálních měření. Použitý zářič byl v době měření 4 roky starý, jeho aktivita byla cca 10 mCi. Pro zvýšení statistiky je možností použití zářiče s vyšší aktivitou, jak je tomu u spektra v obrázku č.20. Iron oxalate dihydrate 0.3. Nebo prodloužit dobu měření. Z výsledků tohoto měření byla napsána publikace, která vyšla v roce 2023 v časopisu Chemical Papers pod názvem: Lamb–Mössbauer factor of powders determined by Mössbauer spectroscopy with resonant detector. Metoda přípravy práškových vzorků za sedimentace v kapalině je vhodná pro široké spektrum materiálů. Důležité je, aby materiál nebyl rozpustný ve vodě. Pro materiály rozpustné ve vodě se dá případně použít jiné médium, ve kterém daný materiál zůstane krystalický.

Tato metoda se ukázala jako instrumentálně a časově velmi jednoduchá a efektivní oproti metodám zmíněným v kapitole 1.4. Pro určení Lamb – Mössbauerova faktoru, není potřebné měření teplotní závislosti vzorku, využití synchrotronu nebo měření s pomocí standartu. Také pro vyhodnocení je postačující jedno měření samotného vzorku a spektra zářiče.

## 4. Závěr

Lamb-Mössbauerův faktor je důležitým parametrem pro správné vyhodnocení interpretaci mössbauerovských spekter. Jeho určení dosavadními metodami je buď časově náročné měření teplotní závislosti vzorku či vyžaduje synchrotron, nebo několik měření v kombinaci se standardem.

V této práci byl prezentován mössbauerův rezonanční spektrometr pro jeho efektivní určení Lamb – Mössbauerova faktoru. Pro stanovení hodnoty je potřebné pouze jedno měření daného vzorku a spektrum zářiče. Také bylo prezentováno jeho využití pro určení tloušťky vzorku se známou kompozicí a možnosti určení elektronového absorpčního koeficientu vzorku. Pro vzorek  $\alpha$   $^{57}\text{Fe}$ , byla hodnota Lamb – Mössbauerova faktoru stanovena  $f = 0.791(2)$ , která se nachází v souladu s literárními zdroji. Také byla určena výška vzorku  $\alpha$   $^{57}\text{Fe}$  a to 27.3  $\mu\text{m}$ .

Pro vyhodnocení Lamb – Mössbauerova faktoru touto metodou je podstatné znát homogenní výšku vzorku. Pro komerčně připravené vzorky to deklaruje výrobce. V praxi jsou často potřebné měření práškových vzorků. V práci byla prezentována metodika přípravy práškových vzorků pomocí vakuové sedimentační aparatury. Tato metoda byla založena na sedimentaci suspenze vzorku v kapalině za vytvoření homogenní vrstvy materiálu na filtračním papíře. Byla zajištěna homogenní vrstva vzorku v oblasti normály k detektoru, která klíčová pro určení Lamb – Mössbauerova faktoru. Práškovým reprezentačním materiálem byl zvolen dihydrát šťavelanu železnatého, kdy hodnota Lamb – Mössbauerova faktoru byla určena  $f = 0.38(3)$ .

Z naměřených hodnot pro tuto práci vyšla v roce 2023 publikace v časopisu Chemical Papers pod názvem: Lamb–Mössbauer factor of powders determined by Mössbauer spectroscopy with resonant detector.

## 5. Zdroje

- [1] Lipkin H. J., (1999). Mössbauer sum rules for use with synchrotron sources. *Hyper - fine Interactions* 1 349–366. [cit. 15.5.2024]
- [2] Procházka V., Novák P., Stejskal A., Dudka M., Vrba V., (2022). Lamb - Mössbauer factor determination by resonant Mössbauer spectrometer. *Phys Lett Sect A Gen Atom Solid State Phys* 442 128195. [cit. 15.5.2024]
- [3] Cianchi L., Del Giallo F., Lucchi F., Spina G., (2001). Measurement of the anisotropy of the lamb–mössbauer factor in euba2cu3o7. *Hyperfine Interactions* 136 (1) 105–123. [cit. 15.5.2024]
- [4] Szymanski K., Dobrzynski L., Satula D., Olszewski W., (2010). Recoilless fraction determination by internal standard. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 17 2815–2819. [cit. 15.5.2024]
- [5] Sturhahn W., Chumakov A., (1999). Lamb–mössbauer factor and second-order doppler shift from inelastic nuclear resonant absorption. *Hyperfine Interactions* 1 809–824. [cit. 15.5.2024]
- [6] Novák P., Schlattauerová T., Procházka V., Kopp. J., Vrba V., (2023). Lamb–Mössbauer factor of powders determined by Mössbauer spectroscopy with resonant detector. *Chemical Paper* 77 7283–7288. [cit. 15.5.2024]
- [7] Guérault H., Labaye Y., Grenéche J. – M., (2001). Recoilless factors in nanostructured iron-based powders, *Hyperfine Interactions* 136 (1) 57–63. [cit. 15.5.2024]
- [8] Sorescu M., (2002) Evolution of the mössbauer recoilless fraction during mechanochemical activation of iron oxides. *Journal of Materials Science Letters* 21 (22) 1759–1761. [cit. 15.5.2024]
- [9] Pollak H., Karfunkel U. (1993). Iron recoil-free fraction ratios in minerals with application to crocidolite. *Hyperfine Interact* 77 (1) 235–254. [cit. 15.5.2024]

- [10] Sorescu M., (2011). Recoilless fraction of cobalt-doped magnetite, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 269 (6) 590–596. [cit. 15.5.2024]
- [11] Oh S. J., Cook D. C., (1999) Mössbauer effect determination of relative recoilless fractions for iron oxides, *Journal of Applied Physics* 85 (1) 329–332. [cit. 15.5.2024]
- [12] Razdan A., (2004). Lamb–mössbauer factor using non-extensive statistics, *Physics Letters A* 321 (3) 190–193. [cit. 15.5.2024]
- [13] Rusanov V., Stankov S., Gushterov V., Tsankov L., Trautwein A. X., (2006) Determination of lamb–mössbauer factors and lattice dynamics in some nitroprusside single crystals. *Hyperfine Interactions* 169 (1) 1279–290. [cit. 15.5.2024]
- [14] Spina G., Lantieri M., (2014). A straightforward experimental method to evaluate the lamb–mössbauer factor of a  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 318 253–257. [cit. 15.5.2024]
- [15] Yang X., Jiang K., Weng S., Hu B., Zhang F., Wu Z., (1992). Determination of the recoilless-fraction for  $^{57}\text{Fe}$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by the mössbauer faraday effect. *Hyperfine Interactions* 70 (1) 1099–1102. [cit. 15.5.2024]
- [16] Röhlberger R., (2004). *Nuclear condensed matter physics using synchrotron radiation*. [cit. 15.5.2024]
- [17] Stejskal A., Procházka V., Dudka M., Vrba V., Kočíšćák J., Novák P., (2023). A dual Mössbauer spectrometer for material research, gamma optics with and coincidence experiments. *J Int Meas Conf* 215:112850. [cit. 15.5.2024]
- [18] Novák P., Procházka V., Stejskal A., (2022). Universal drive unit for detector velocity modulation in mössbauer spectroscopy. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A Accel Spectrom Detect Assoc Equip* 1031:166573. [cit. 15.5.2024]



- [19] Kopp J., (2022). Studium termicky indukované dekompozice Fe a Fe-Cu šřavelanů ve vybraných atmosféřách. *Disertační práce*. [cit. 15.5.2024]
- [20] Sturhahn W., (2004). Nuclear resonant spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (5) 497–530. [cit. 15.5.2024]
- [21] Sturhahn W., Toellner T. S., Alp E. E., Zhang X., Ando M., Yoda Y., Kikuta S., Seto M., Kimball C. W., Dabrowski B., (1995). Phonon density of states measured by inelastic nuclear resonant scattering. *Phys. Rev. Lett.* 74 3832–3835. [cit. 15.5.2024]
- [22] Chumakov A. I., Růffer R., Baron A. Q. R., Grünsteudel H., Grünsteudel H. F., (1996) Temperature dependence of nuclear inelastic absorption of synchrotron radiation in  $\alpha^{57}\text{Fe}$ . *Phys. Rev. B* 54 9596 – 9599. [cit. 15.5.2024]
- [23] Chumakov A.I., Metge J., Baron A. Q. R., Růffer R., Shvyd'ko Y. V., Grünsteudel H., Grünsteudel H. F., (1997). Radiation trapping in nuclear resonant scattering of x rays. *Phys. Rev. B* 56 8455 – 8458. [cit. 15.5.2024]
- [24] Toellner T. S., Hu M. Y., Sturhahn W., Quast K., Alp E. E., (1997). Inelastic nuclear resonant scattering with sub-meV energy resolution. *Applied Physics Letters* 71 (15) 21122114. [cit. 15.5.2024]
- [25] Johnson D. P., (1970). Resonant cross section for 14.4-keV gamma-ray absorption in  $^{57}\text{Fe}$ . *Phys. Rev. B* 1 3551 – 3554. [cit. 15.5.2024]

# Příloha č.1: Publikace

Chemical Papers (2023) 77:7283–7288  
https://doi.org/10.1007/s11696-023-02844-x

ORIGINAL PAPER



## Lamb–Mössbauer factor of powders determined by Mössbauer spectroscopy with resonant detector

Petr Novák<sup>1</sup> · Tereza Schlattauerová<sup>1</sup> · Vít Procházka<sup>1</sup> · Josef Kopp<sup>1</sup> · Vlastimil Vrba<sup>1</sup>

Received: 22 December 2022 / Accepted: 23 April 2023 / Published online: 22 May 2023  
© The Author(s) 2023

### Abstract

The Lamb–Mössbauer factor is a crucial material parameter for the proper quantitative analysis of Mössbauer experiments. We report on a method for determining the Lamb–Mössbauer factor of powdered samples. It utilizes a resonant Mössbauer spectrometer together with a customized sample preparation, which ensures a homogeneous thickness of the powdered absorbers. Compared with other methods of Lamb–Mössbauer factor determination, the presented approach is direct and requires only a single Mössbauer measurement. To demonstrate this method, the Lamb–Mössbauer factor of iron(II) oxalate dihydrate samples with varying thickness was measured. The resulting value of the Lamb–Mössbauer factor was  $0.38 \pm 0.03$ . The presented approach can be used for a large variety of powdered materials.

**Keywords** Mössbauer spectroscopy · Lamb–Mössbauer factor · Iron oxalate · Resonant detector

### Introduction

The Lamb–Mössbauer factor describes the probability of the recoilless interaction of resonant photons with Mössbauer nuclei. It depends on the atomic bonds within the crystal structure, and it is closely related to the phonon spectrum. The Lamb–Mössbauer factor can generally exhibit temperature dependence and anisotropy. The knowledge of its value is essential for the correct evaluation of Mössbauer experiments and their interpretation. The Mössbauer spectroscopy experimental results provide the relative areas of the individual spectral components. However, to extract the quantitative information on the phase composition, the corresponding Lamb–Mössbauer factor values have to be known (Sawatzky et al. 1969).

There is a number of different experimental approaches for the Lamb–Mössbauer factor determination (Sorescu 2002; Guérault et al. 2001; Pollak and Karfunkel 1993). A

frequently used method is a comparison with known standards (Szymański et al. 2010; Sorescu 2011; Barrero et al. 2013; Rusanov et al. 2006; Spina and Lantieri 2014), where the disadvantage lies in the indirectness of this method. Alternatively, the option is to measure the studied material at different temperatures (Sturhahn and Chumakov 1999), but this method is very time-consuming and expensive. Another method is based on the evaluation of the linewidth or spectral area dependence on a sample thickness (Decker and Lortz 1971). In our previous work, we have introduced an approach based on the application of the resonant Mössbauer spectrometer [i.e., Mössbauer spectrometer utilizing the resonant detector in the configuration (Procházka et al. 2022)], which was successfully tested for the alpha-iron foil (Procházka et al. 2022). This resonant detector-based method requires only a single experiment to directly determine the Lamb–Mössbauer factor of the studied material.

In this article, we present the application of the method specifically for measurements of powdered materials. In the case of a powder sample, it is necessary to prepare a homogeneous layer of the sample in the studied area. Additionally, it is necessary to know the composition and density of the studied material. The applicability of the resonant detector-based Lamb–Mössbauer factor determination for the case of powder samples is demonstrated on iron(II) oxalate dihydrate powder. The procedure to ensure the above-mentioned conditions and subsequently to determine the

This work was presented at the European Symposium on Analytical Spectrometry ESAS 2022 and 17th Czech-Slovak Spectroscopic Conference held in Brno, Czech Republic on September 4–9, 2022.

✉ Vít Procházka  
v.prochazka@upol.cz

<sup>1</sup> Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 779 00 Olomouc, Czech Republic