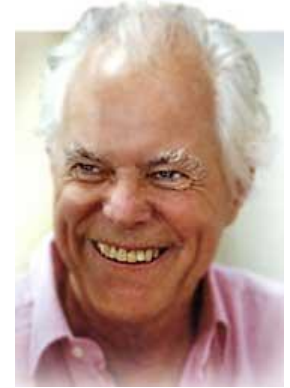


Rudolf L. Mossbauer,
Robert Hofstadter

Espectroscopía/Espectrometría de efecto Mössbauer



Rudolf Ludwig Mössbauer



Rudolf Ludwig Mössbauer
and Robert Hofstadter,
premios Nobel de física 1961

Espectroscopía / espectrometría

La espectroscopía es el campo de estudio que mide e interpreta los espectros electromagnéticos que resultan de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia como función de la longitud de onda o la frecuencia de la radiación.

La **espectrometría** es la técnica espectroscópica para tasar la concentración o la cantidad de especies determinadas.

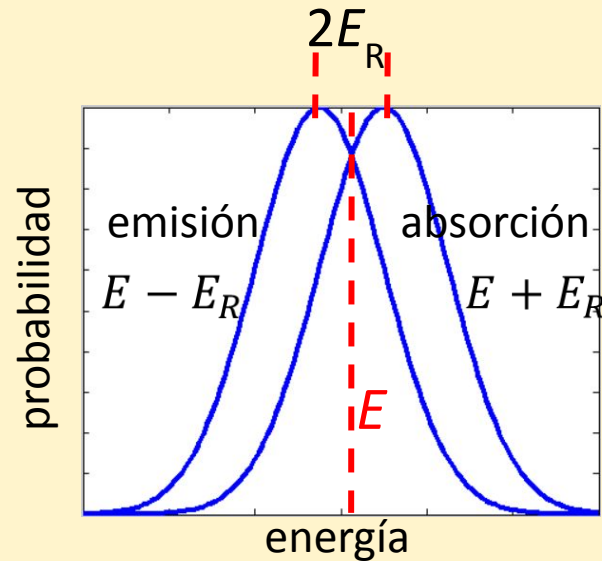
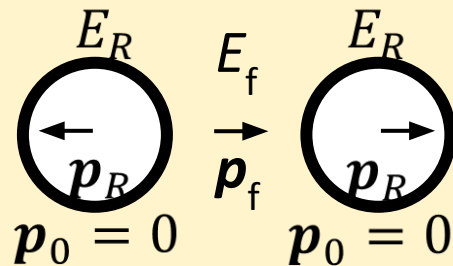
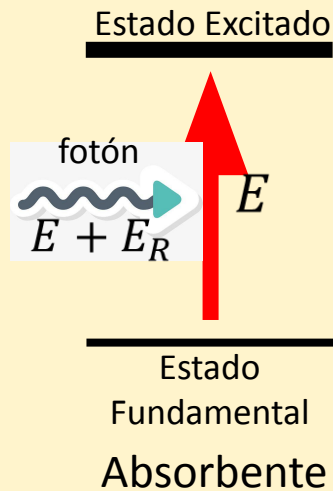
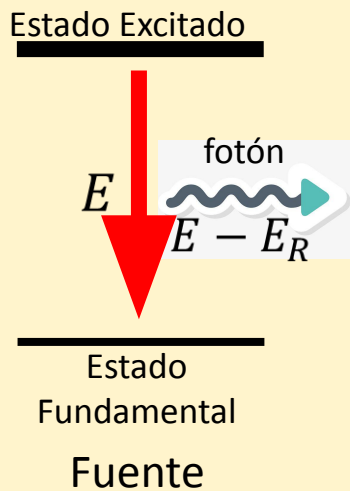
Bibliografía

Mössbauer [Spectroscopy](#), tutorial book, Yutaka Yoshida et al., (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013)

Mössbauer [Spectroscopy](#) and Transition Metal Chemistry. Fundamentals and Applications. Philipp Gütlich, Eckhard Bill, Alfred X. Trautwein, (Springer, New York, 2011).

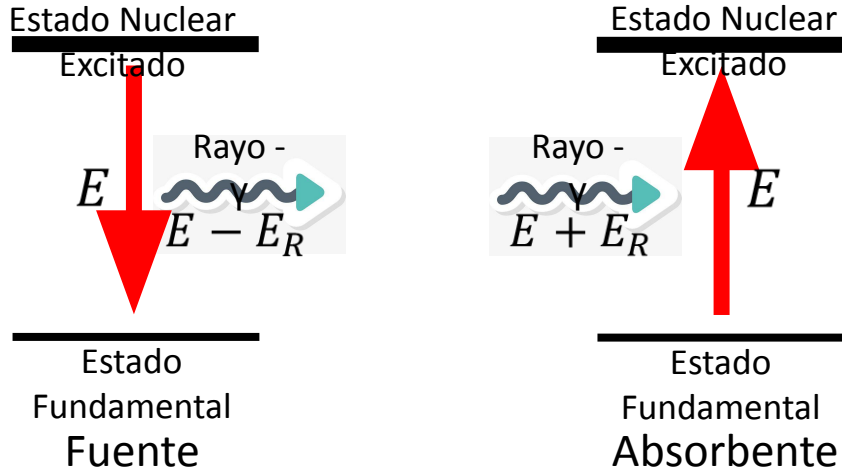
Mössbauer [Spectrometry](#), Brent Fultz, in “Characterization of Materials”, Editor: Elton Kaufmann, (John Wiley, New York, 2011).

El efecto de emisión - absorción resonante de fotones en átomos. (Kirchhoff, mediados del siglo XIX)



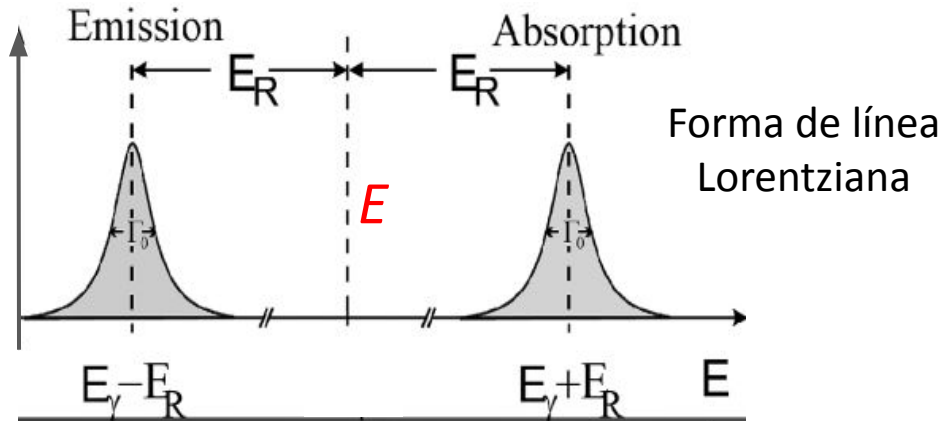
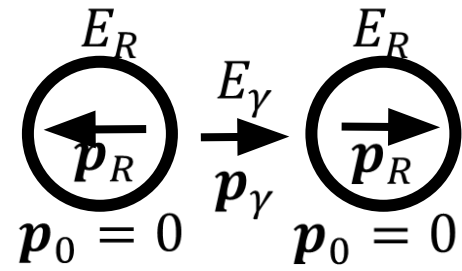
El efecto de emisión - absorción resonante de fotones en núcleos. (Mössbauer, 1957)

Núcleos
Efecto
Mössbauer
Núcleo
aislado



$$E_R = E^2 / 2m_n c^2$$

$m_n = \text{masa nuclear}$



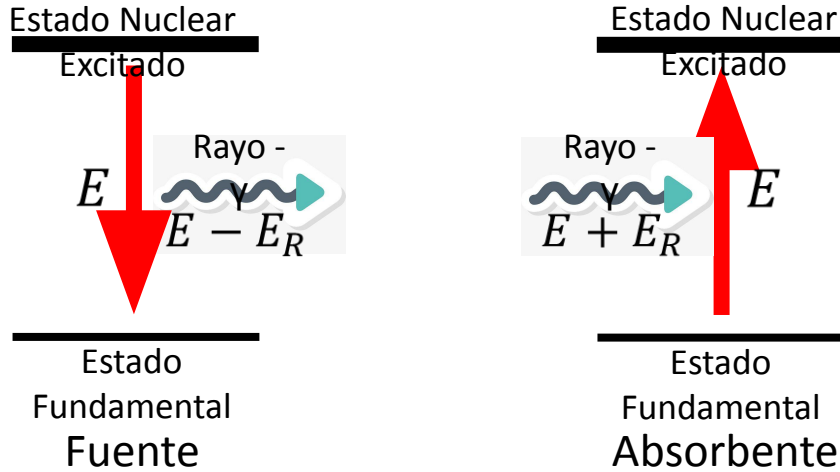
$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}$$

$^{57}\text{Fe}: E_R = 2 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$
 $\Gamma_0 = 4.7 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$

Núcleos

Efecto
Mössbauer

Núcleo
En sólido

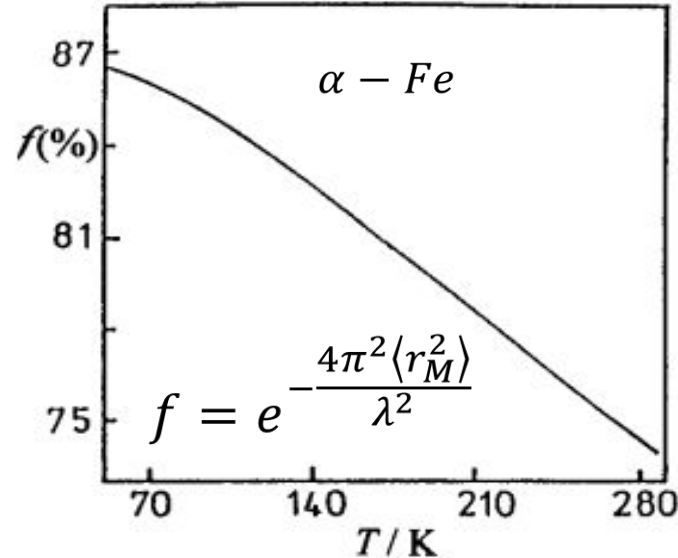
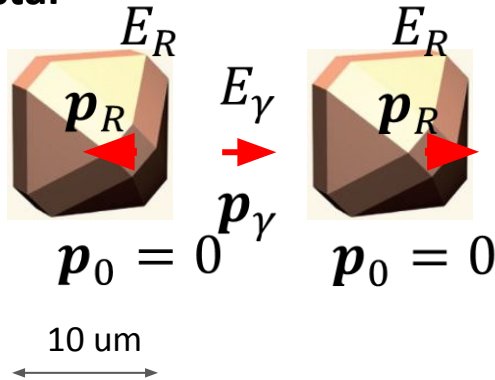


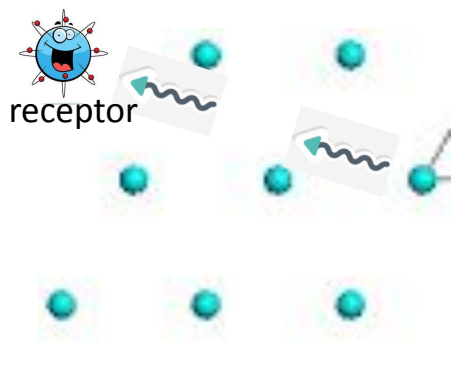
$$E_R = E^2 / 2m_c c^2$$

$$m_c = \text{masa cristal}$$

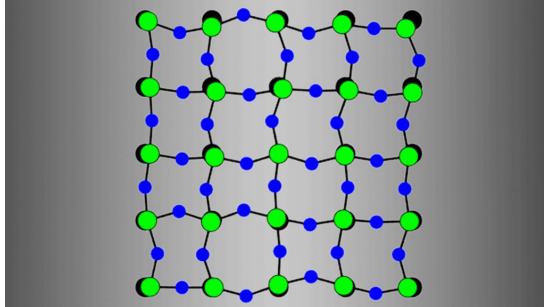
$$m_c \sim 10^{14} m_n$$

Cristal





$T \neq 0 \text{ K}$



emisor

Núcleos

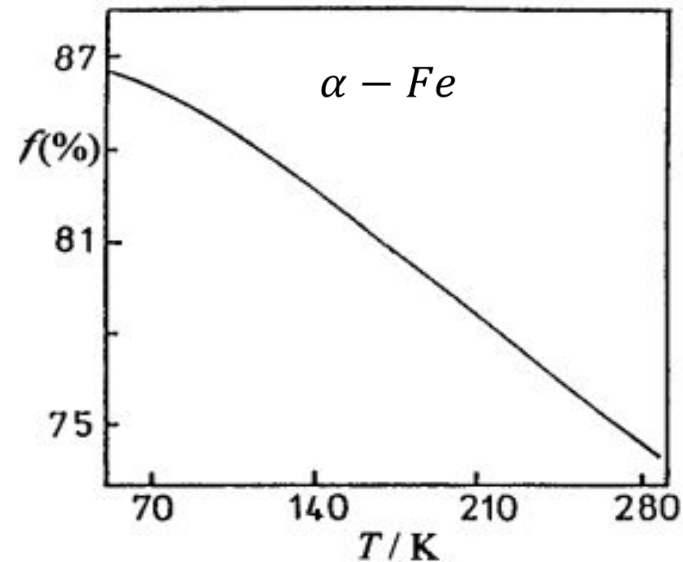
Efecto
Mössbauer

Núcleo
En sólido

$$f = e^{-\frac{4\pi^2 \langle r_M^2 \rangle}{\lambda^2}}$$

Modelo de Debye

$$f(T) = e^{-\frac{3E_R}{2k_B \Theta_M} \left(1 + 4 \left(\frac{T}{\Theta_M} \right)^2 \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right)}$$



Isótopos Mössbauer

$$E_R = E^2 / 2m_n c^2$$

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

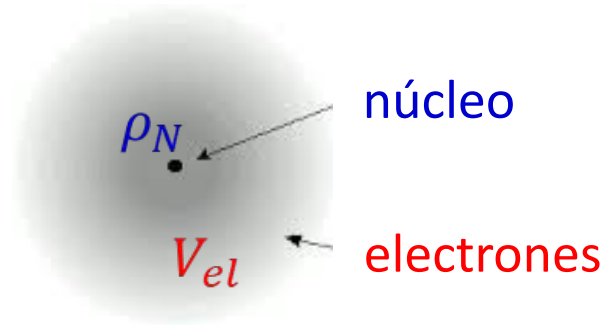
Interacciones hiperfinas

La **estructura hiperfina nuclear** está definida por corrimientos y desdoblamientos de los niveles de energía nucleares debido a la interacción multipolar electromagnética entre el núcleo y los electrones atómicos.

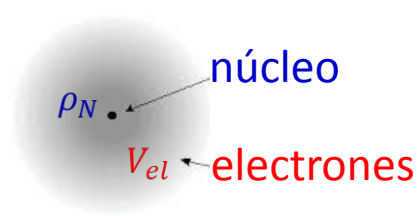
Espectro Mössbauer

Interacciones Hiperfinas

Interacción electrostática
Núcleo – electrones

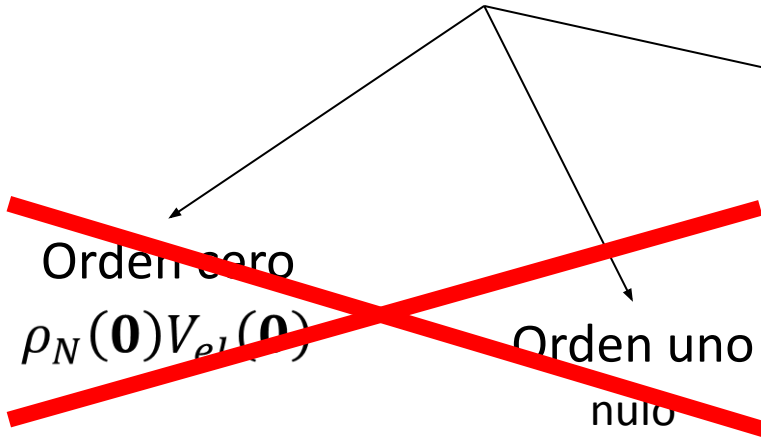


$$E = \int \rho_N(\mathbf{r}) V_{el}(\mathbf{r}) d^3r$$

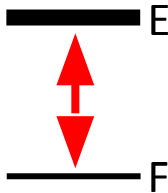


Interacción electrostática
Núcleo – electrones
Isomer Shift

Desarrollo multipolar



Las IH modifican
los niveles nucleares



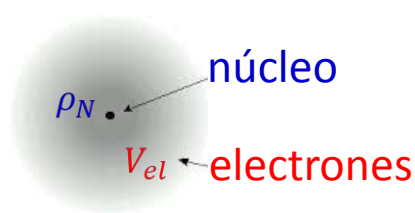
Orden dos

Corrimiento
isomérico

Interacción
cuadrupolar

núcleo

$$E = \int \rho_N(\mathbf{r}) V_{el}(\mathbf{r}) d^3r$$



Interacción electrostática
Núcleo – electrones
Isomer Shift

Desarrollo multipolar

Orden dos

Corrimiento
Isomérico δ

Término
monopolar

químico
o
isomérico

$$\delta_c = \frac{2\pi}{5} Z e^2 \left(\langle R_e^2 - R_g^2 \rangle \right) ([\psi^2(0)]_a - [\psi^2(0)]_s) = \alpha ([\psi^2(0)]_a - C)$$

factor nuclear

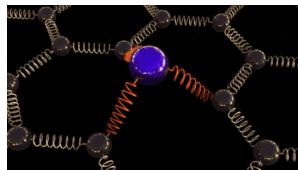
factor electrónico

Cte

acoplamiento

Doppler

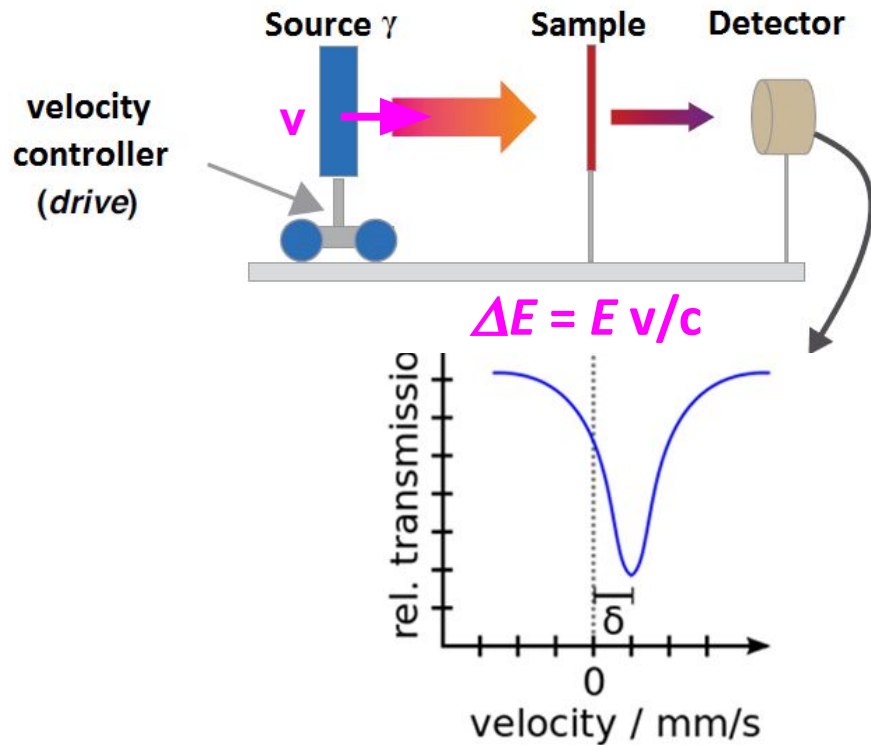
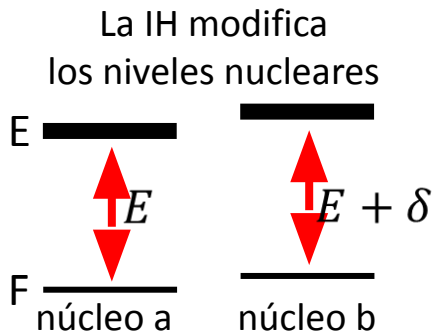
$$\delta_D = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} E_{\gamma 0}$$

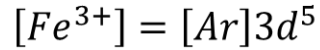
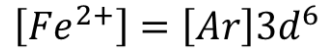
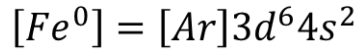


$$\delta = \delta_c + \delta_D$$

Espectro

Interacción electrostática Núcleo – electrones Isomer Shift

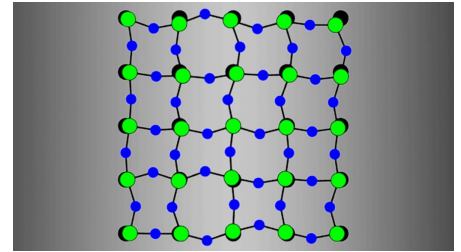




Carga iónica

$$\delta = \alpha(\psi_a^2(\mathbf{0}) - \mathbf{C})$$

ψ_a^2



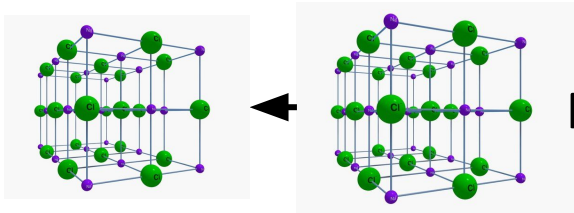
$$\delta_D \propto -\langle v^2 \rangle$$

Presión

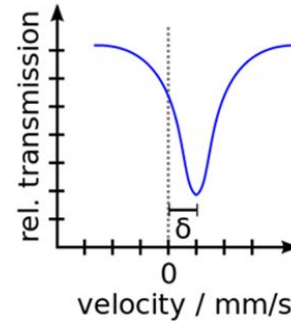
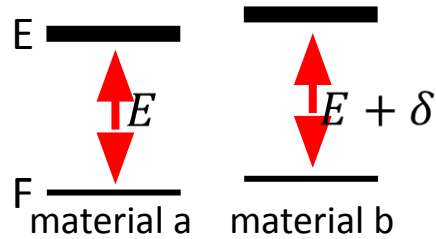
Temperatura

Modelo de Debye

$$\delta_D = -\frac{9k_B E_\gamma}{16M_{eff}c^2} \left(\Theta_M + 8 \left(\frac{T}{\Theta_M} \right)^3 \int_0^{\Theta_M/3} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right)$$



Estudio de materiales basado en el corrimiento isomérico



Forma de línea de Lorentz, de Cauchy o de Breit–Wigner

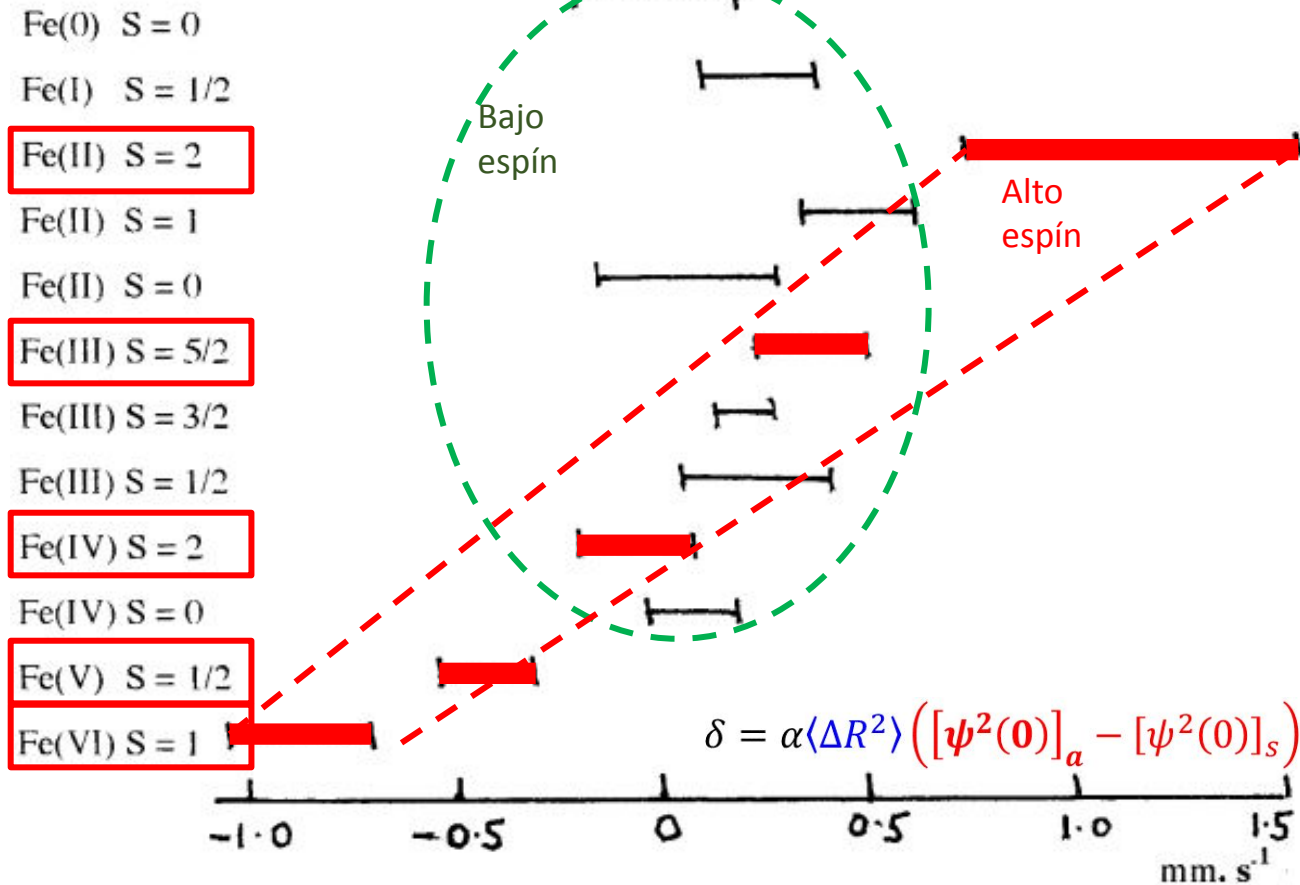
Mössbauer Spectroscopy

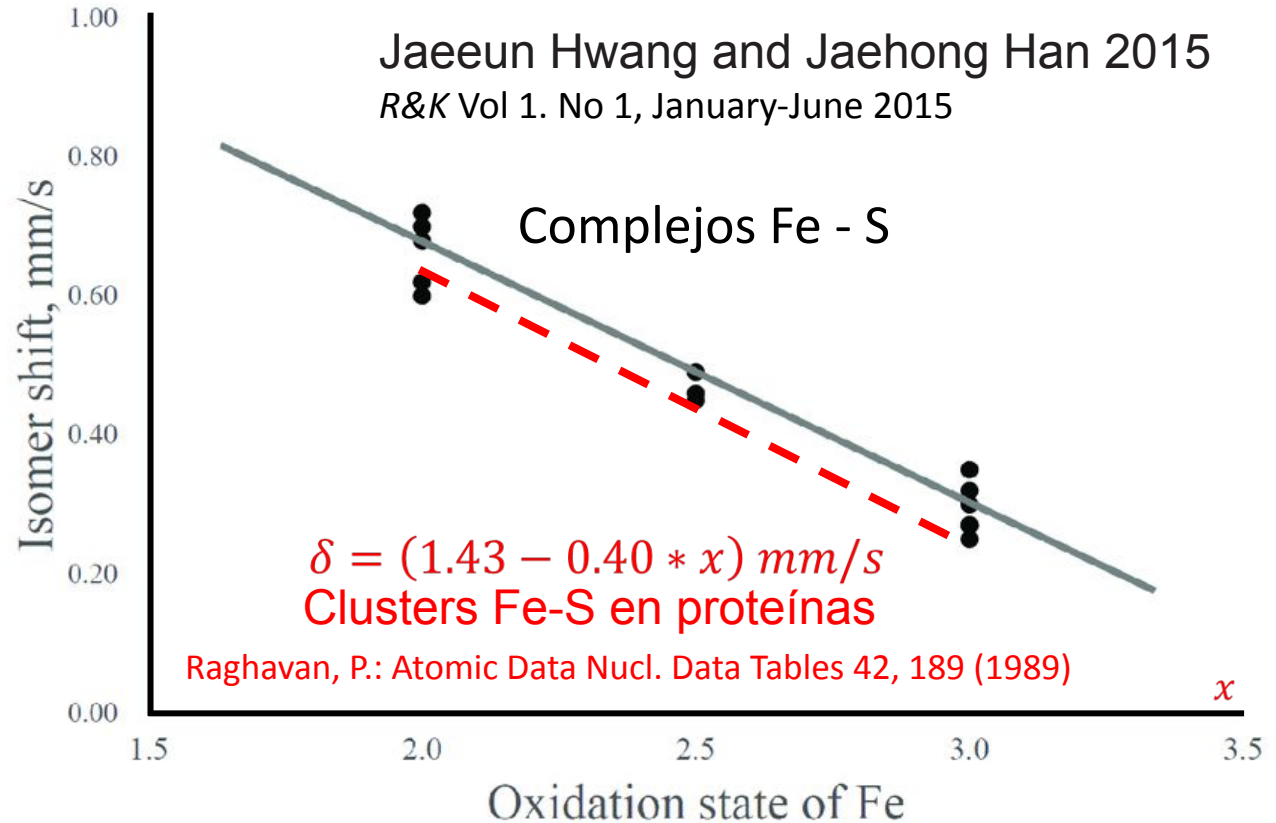
Principles and Applications

Alfred Maddock, BSc, DIC, PhD
Department of Chemistry
University of Cambridge
and
Fellow of St. Catherine's College

Corrimiento Isomérico y carga iónica

Isomer shift ranges. Room temperature values relative to soft iron.



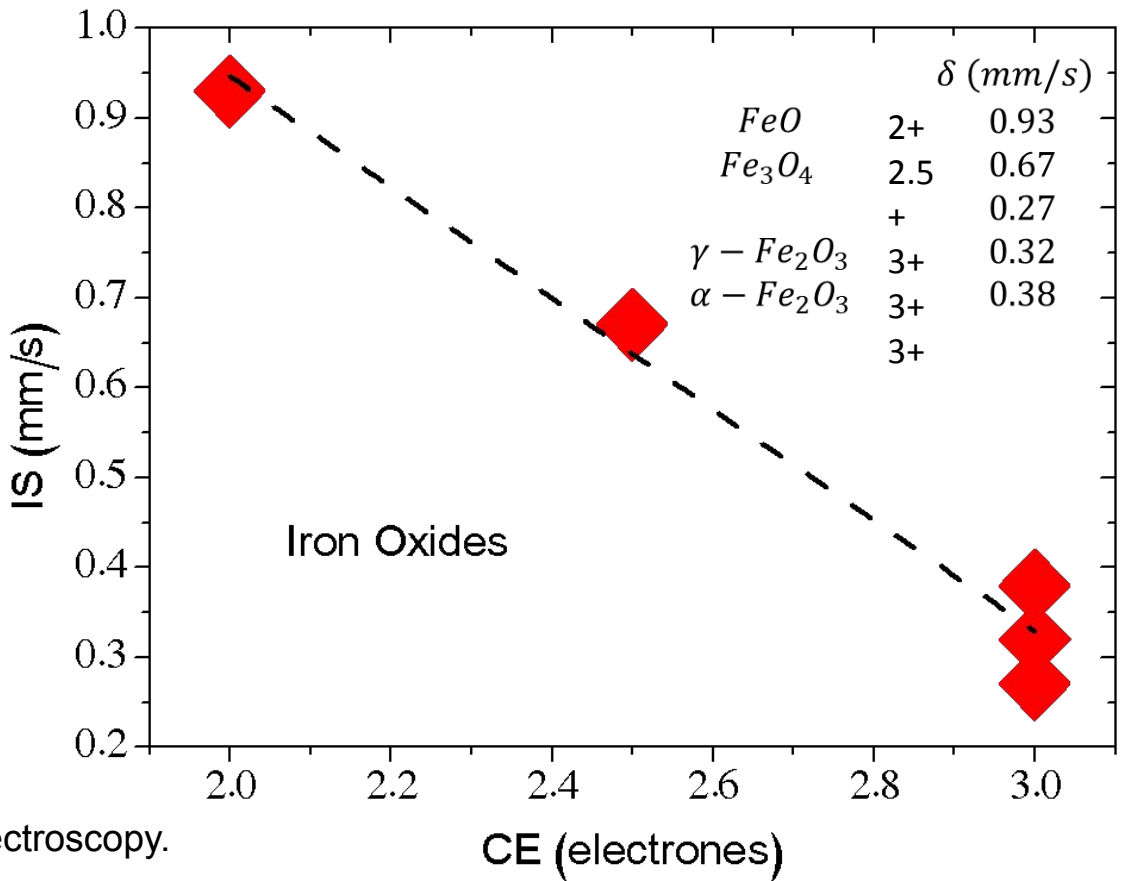


Mössbauer Spectroscopy

N. N. Greenwood
T. C. Gibb

1971

Corrimiento Isomérico y carga iónica



Greenwood, N.N., Gibb, T.C.: Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall, London (1971)

Mössbauer
Spectroscopy

N. N. Greenwood
T. C. Gibb 1971



FeF_2



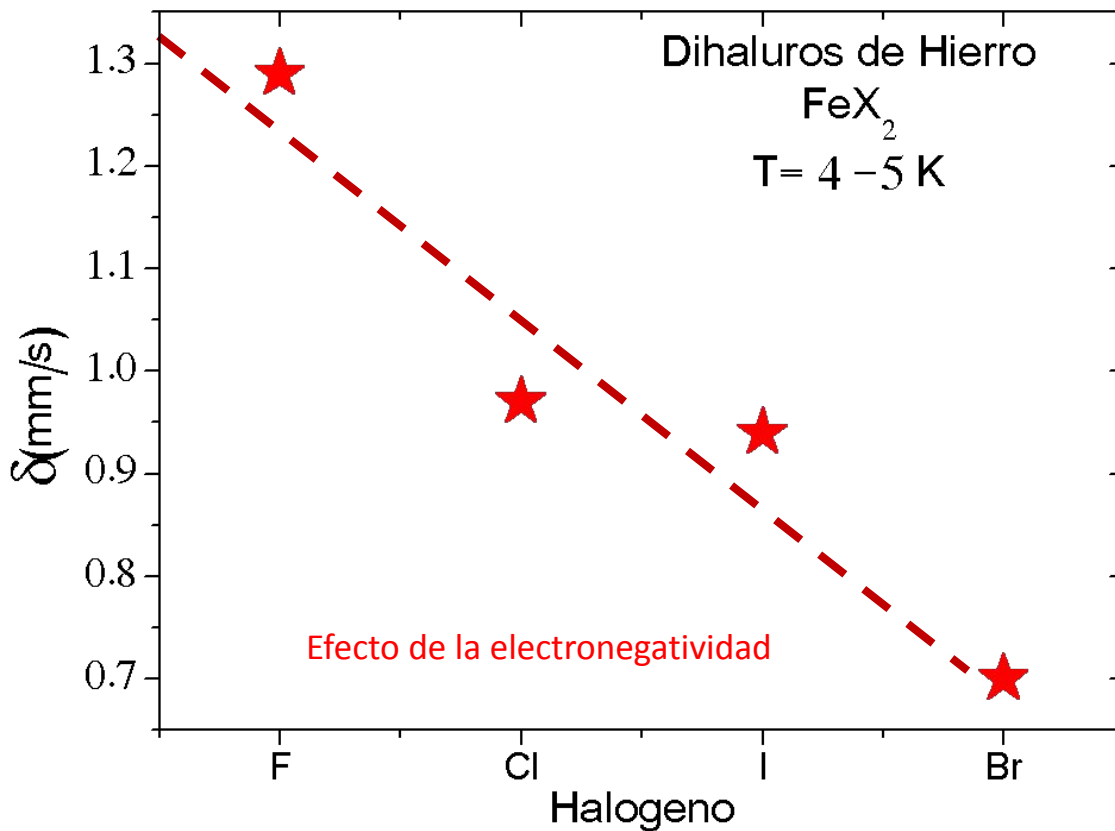
FeCl_2



FeBr_2

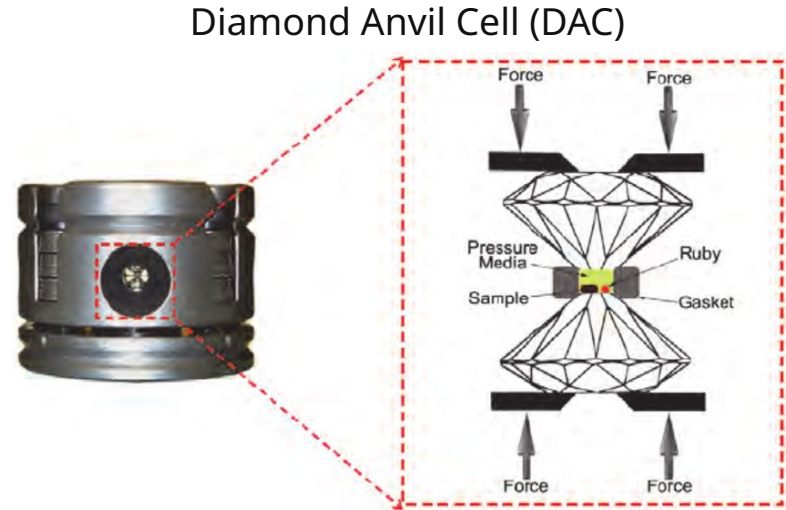
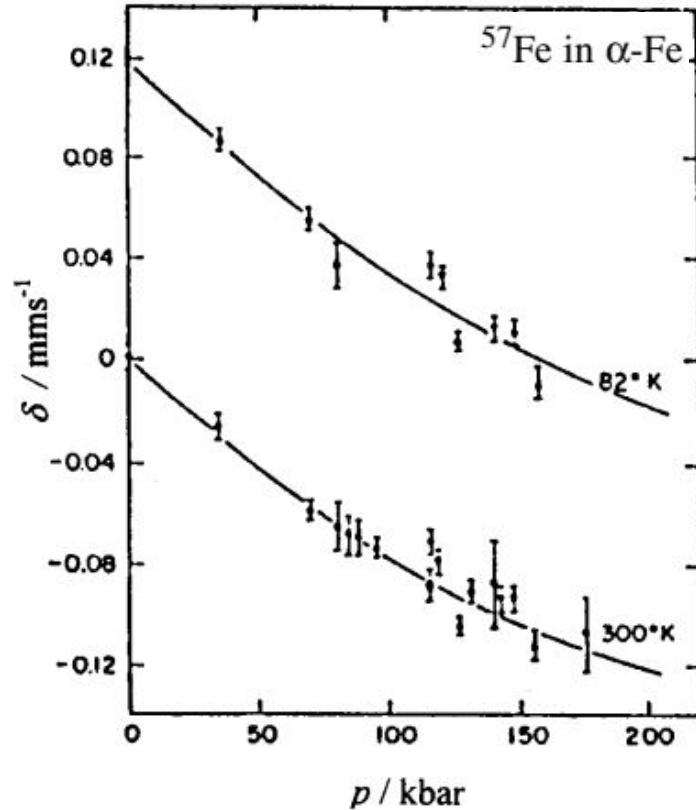


FeI_2

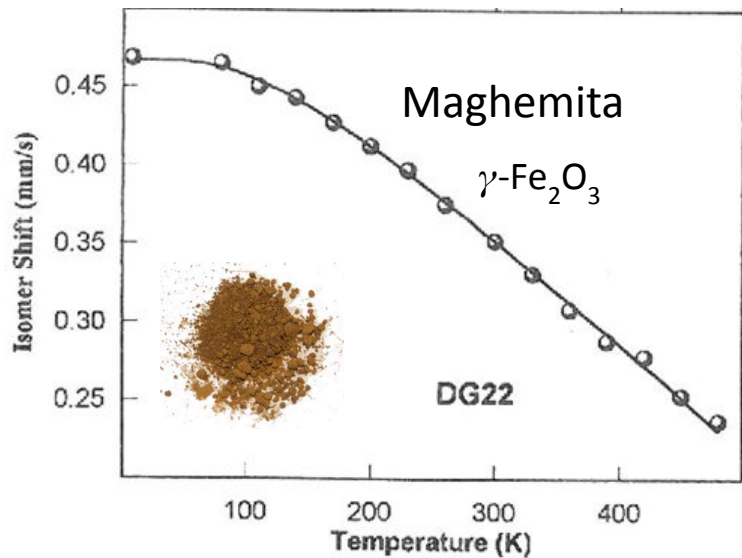


Corrimiento isomérico y presión (variación del volumen atómico)

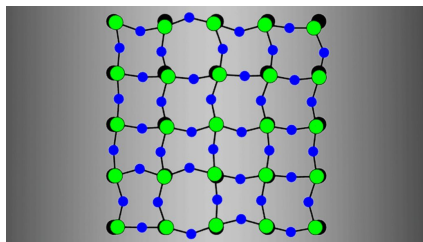
$$\delta = \alpha \langle \Delta R^2 \rangle ([\psi^2(0)]_a - [\psi^2(0)]_s)$$



Dependencia térmica del corrimiento isomérico



$$\delta_D = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} E_{\gamma 0}$$

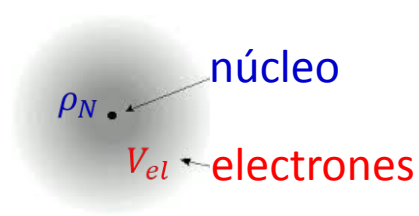


Mössbauer
Furnace
MBF-1100



DRY ICE
4K Mossbauer
Cryostat

$$E = \int \rho_N(\mathbf{r}) V_{el}(\mathbf{r}) d^3r$$



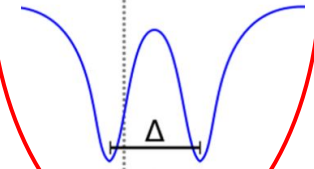
Interacción electrostática
Núcleo – electrones
Interacción cuadrupolar

Desarrollo multipolar

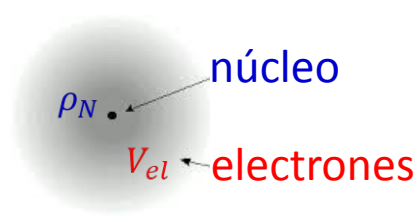
Orden dos

Corrimiento
isomérico

Interacción
cuadrupolar



$$E = \int \rho_N(\mathbf{r}) V_{el}(\mathbf{r}) d^3r$$



Interacción electrostática
Núcleo – electrones
Interacción cuadrupolar

Desarrollo multipolar

Orden dos

Interacción cuadrupolar

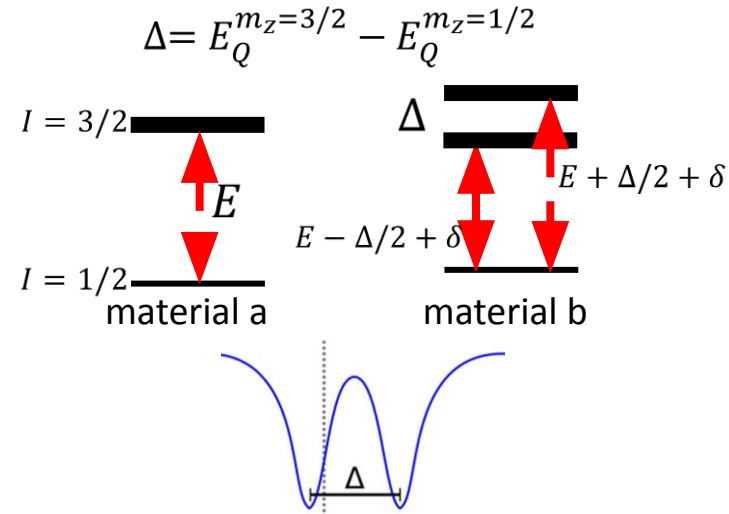
$$E_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)] V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial u \partial v}, \quad u, v = x, y, z$$

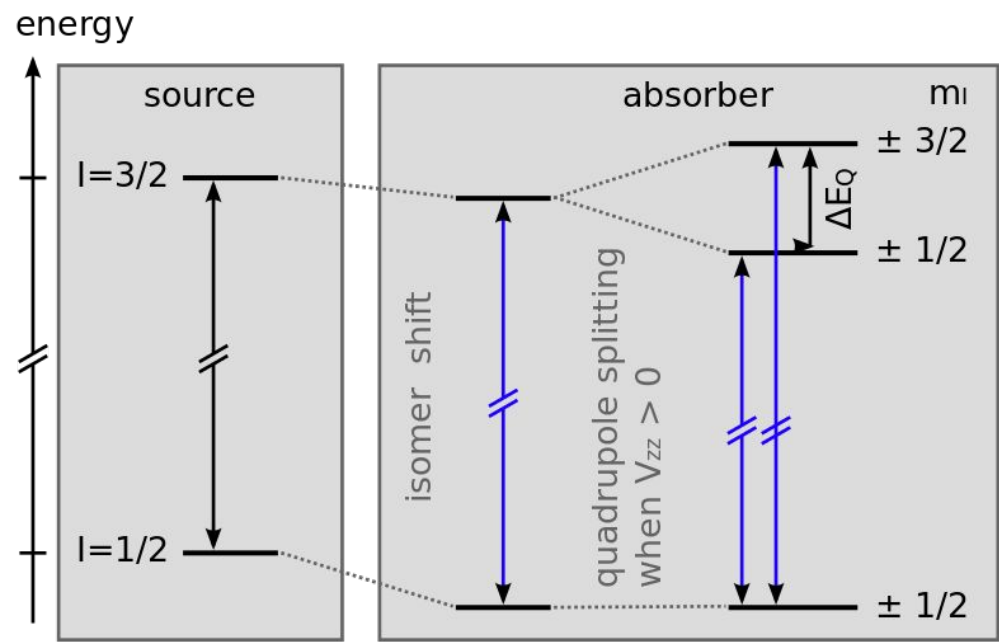
$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$$

$$eq = V_{zz} \rightarrow eQV_{zz} = e^2qQ$$

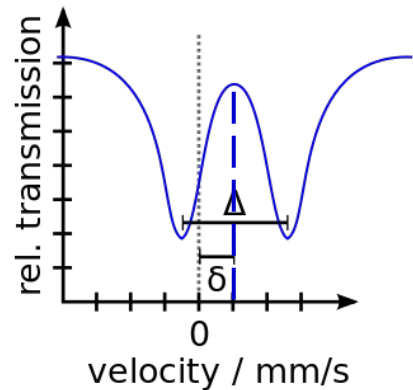
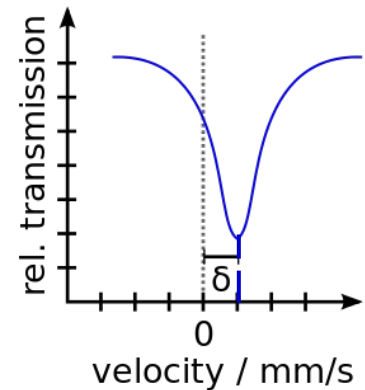


Interacción cuadrupolar



$$E_Q^{m_z=3/2} = \frac{eQ}{4} V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$


$$E_Q^{m_z=1/2} = -\frac{eQ}{4} V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$



$$\Delta = E_Q^{m_z=3/2} - E_Q^{m_z=1/2}$$

$$\Delta = \frac{eQ}{2} V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

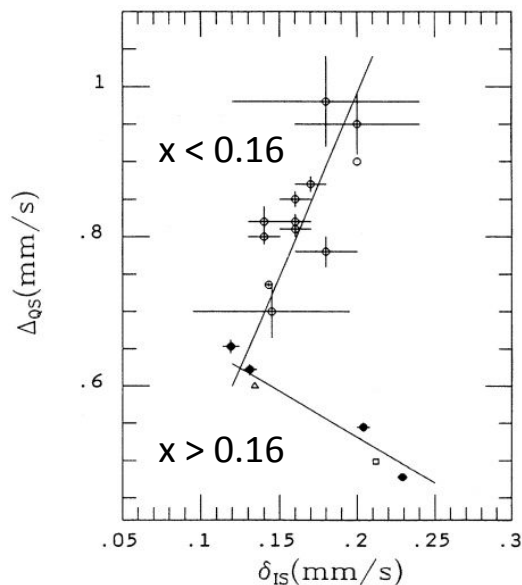
Electronic environments of ferrous iron in rhyolitic and basaltic glasses at high pressure

Natalia V. Solomatova¹ , Jennifer M. Jackson¹, Wolfgang Sturhahn¹, George R. Rossman¹, and Mathieu Roskosz²

Interacción cuadrupolar mapas

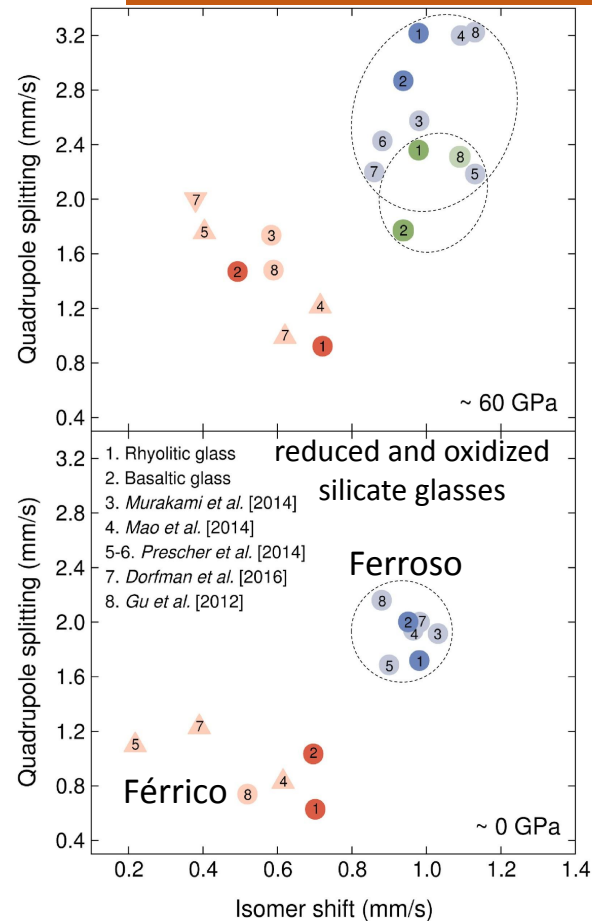
Structural composition dependence of amorphous silicon-iron prepared by ion implantation and by coevaporation: A Mössbauer study

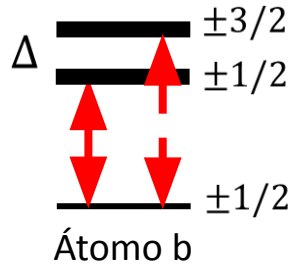
F. H. Sánchez, M. B. Fernández van Raap, and J. Desimoni



Correlation between quadrupole splitting Δ and isomer shift δ in Fe-implanted Si samples. Open circles: $x < 0.16$. Closed circles, triangle and square: $x > 0.160$.

Quadrupole splitting versus isomer shift at about (bottom) 0 GPa and (top) 60 GPa for high-pressure synchrotron Mössbauer studies on silicate glasses. Our study is in bold colors, whereas previous studies are in pastel colors.

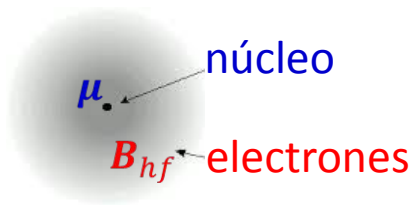




transición	Δm	dependencia angular
$\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	± 1	$1 + \cos^2 \theta_m$
$\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	0	$2/3 + \text{sen}^2 \theta_q$

Interacción Zeeman Desdoblamiento magnético

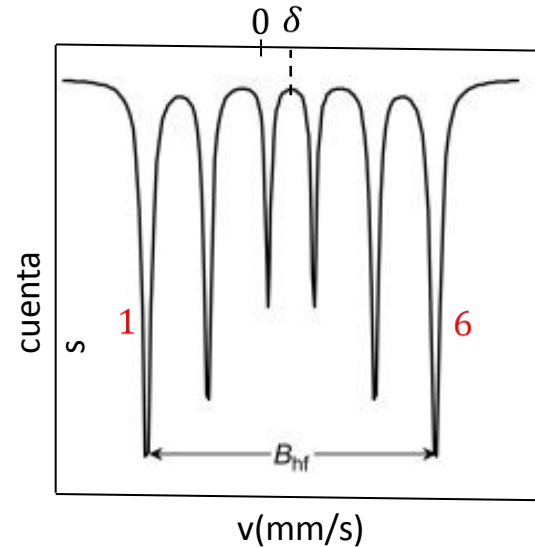
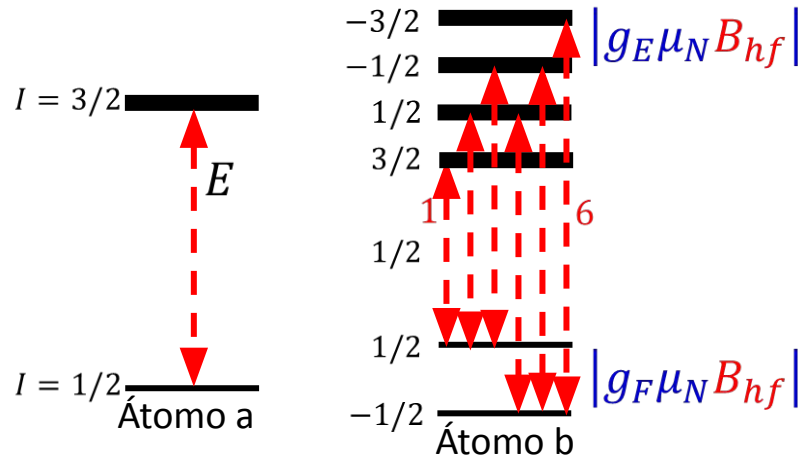
$$B_{hf} \sim C \mu_{el}$$



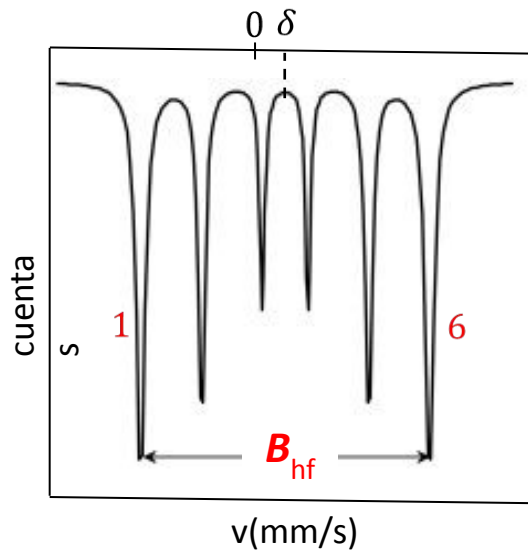
$$E = -\mu \cdot B_{hf}$$

$$E = -g\mu_N I \cdot B_{hf} = -g\mu_N m_z B_{hf}$$

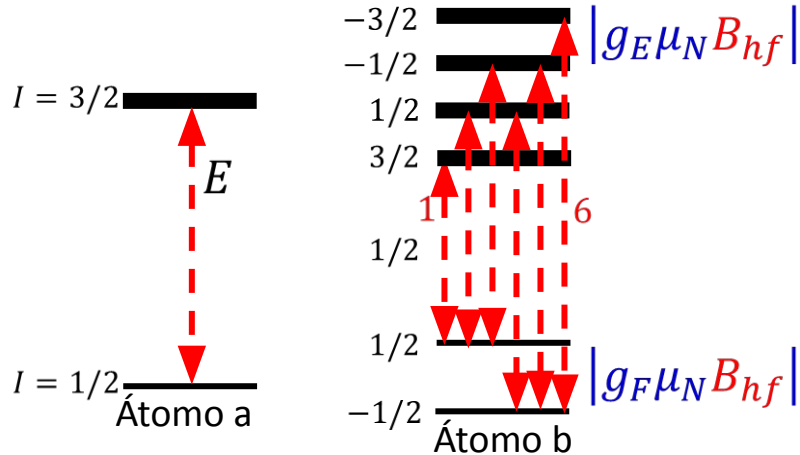
La IH modifica
los niveles nucleares



Interacción Zeeman Desdoblamiento magnético



$$E = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_{hf} = -g\mu_N m_z B_{hf}$$



$$v_1 = \delta - 0.5B$$

$$v_2 = \delta - aB$$

$$a = 0.2895$$

$$v_3 = \delta - bB$$

$$v_4 = \delta + bB$$

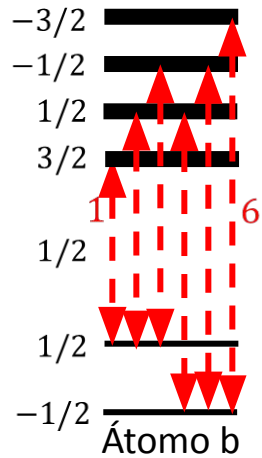
$$b = 0.0790$$

$$v_5 = \delta + aB$$

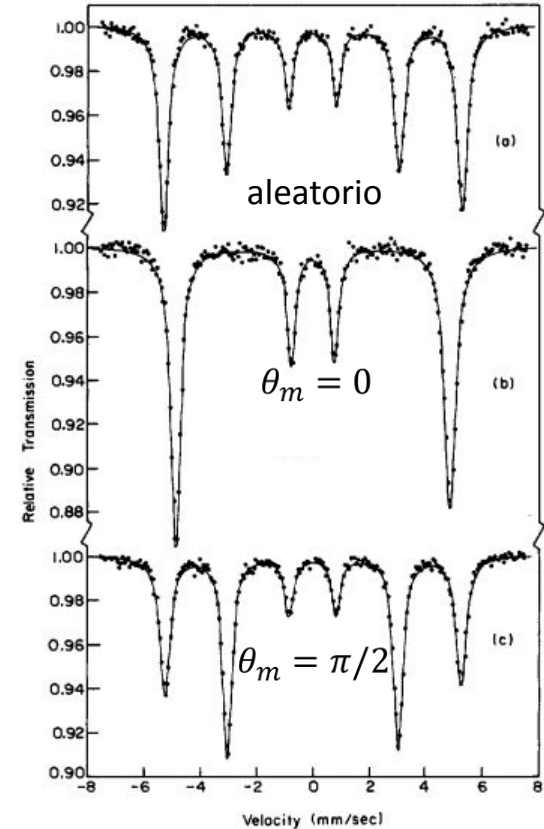
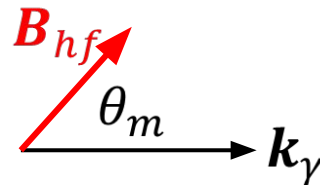
$$v_6 = \delta + 0.5B$$

Interacción Zeeman Desdoblamiento magnético

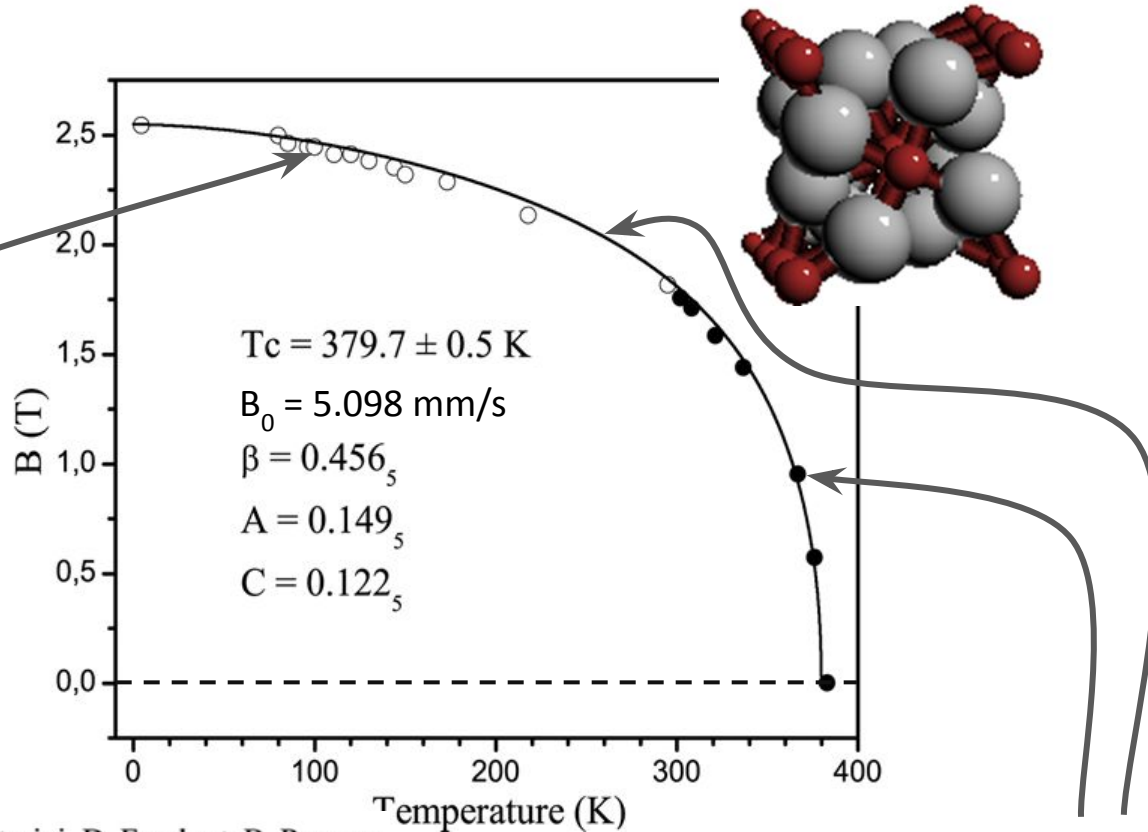
Probabilidades de transición entre los estados nucleares



transición	Δm	dependencia angular
$\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	± 1	$\frac{3(1 + \cos^2 \theta_m)}{4}$ Líneas 1 y 6
$\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	0	$\sin^2 \theta_m$ Líneas 2 y 5
$\mp \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$	∓ 1	$\frac{1 + \cos^2 \theta_m}{4}$ Líneas 3 y 4



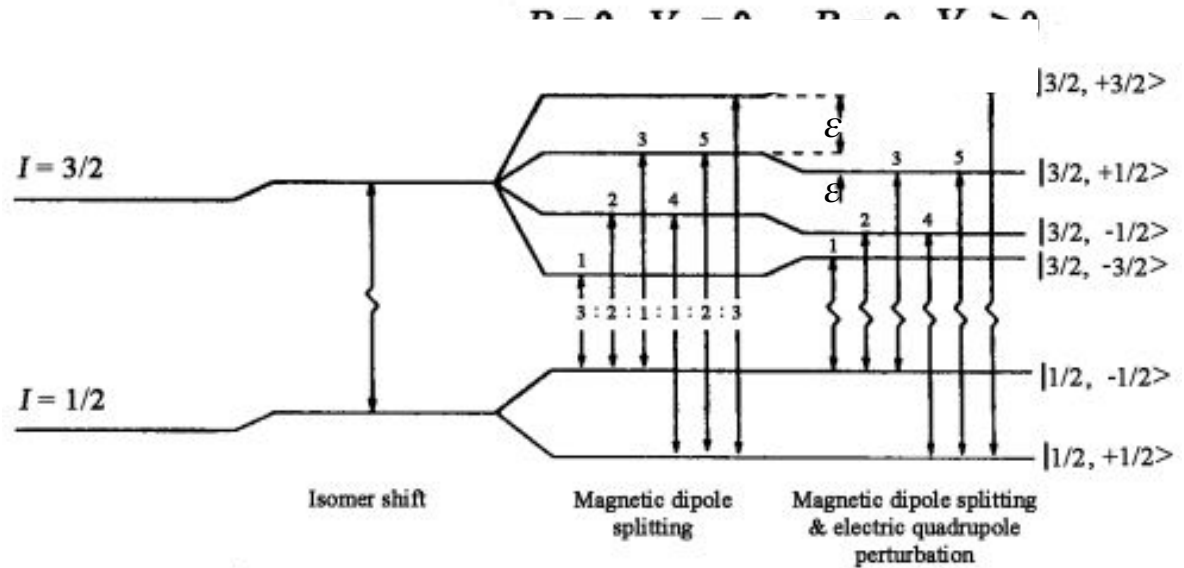
Dependencia del campo hiperfino con la temperatura



G. Le Caer, B. Malaman, G. Venturini, D. Fruchart, B. Roques,
J. Phys. F 15 (1985) 1813.

P. Mendoza Zélis^a, G. Pasquevich^a, F.H. Sánchez^{a,*}, N. Martínez^b, A. Veiga^b
Physics Letters A 298 (2002) 55–59

Interacción magnética + eléctrica



$$v_1 = \delta - 0.5B + \epsilon$$

$$v_2 = \delta - aB - \epsilon$$

$$v_3 = \delta - bB - \epsilon$$

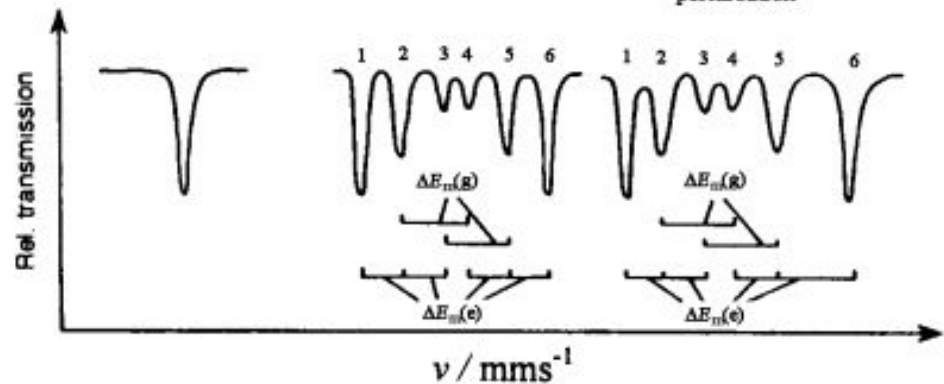
$$v_4 = \delta + bB - \epsilon$$

$$v_5 = \delta + aB - \epsilon$$

$$v_6 = \delta + 0.5B + \epsilon$$

$$a = 0.2895$$

$$b = 0.0790$$



Interacción magnética + eléctrica

$$v_1 = \delta - 0.5B + \varepsilon$$

$$v_2 = \delta - aB - \varepsilon$$

$$v_3 = \delta - bB - \varepsilon$$

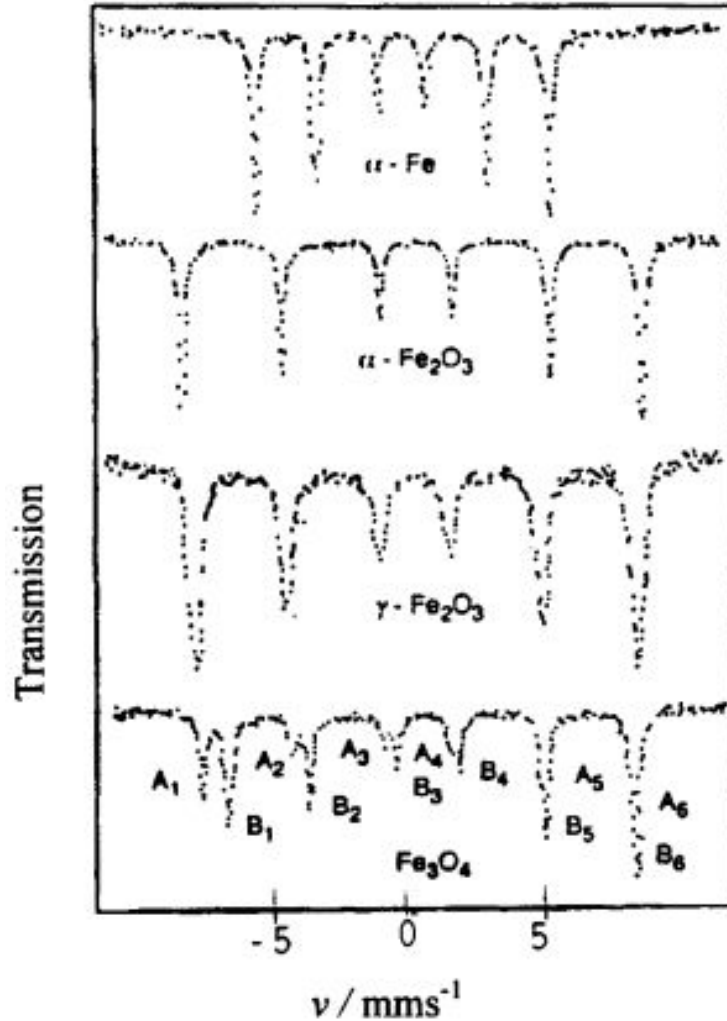
$$v_4 = \delta + bB - \varepsilon$$

$$v_5 = \delta + aB - \varepsilon$$

$$v_6 = \delta + 0.5B + \varepsilon$$

$$a = 0.2895$$

$$b = 0.0790$$



Fe bcc



Hematita



Maghemita



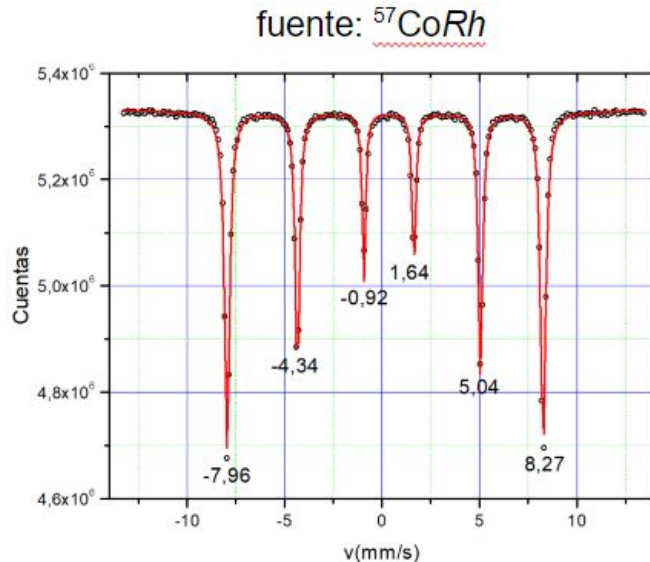
Magnetita



Interacción magnética + eléctrica

Análisis visual: interpretación en términos de lo
que se ve y de lo que se espera.

Ejemplo: óxido de Fe a RT



posiciones de los mínimos de las líneas

$$v_1 = \delta - 0.5B + \varepsilon$$

$$v_2 = \delta - aB - \varepsilon$$

$$a = 0.2895$$

$$v_3 = \delta - bB - \varepsilon$$

$$v_4 = \delta + bB - \varepsilon$$

$$b = 0.0790$$

$$v_5 = \delta + aB - \varepsilon$$

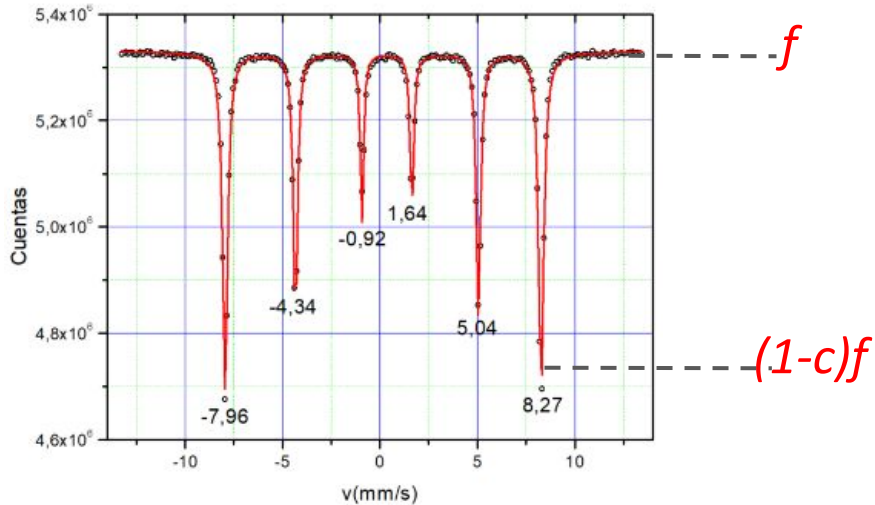
$$v_6 = \delta + 0.5B + \varepsilon$$

de estas expresiones se deduce

$$B = v_6 - v_1; \delta = (v_1 + v_2 + v_5 + v_6)/4; \varepsilon = (v_1 + v_6 - v_2 - v_5)/4;$$

Interacción magnética + eléctrica

fuelle: $^{57}\text{CoRh}$



$$v_1 = \delta - 0.5B + \varepsilon$$

$$v_2 = \delta - aB - \varepsilon$$

$$a = 0.2895$$

$$v_3 = \delta - bB - \varepsilon$$

$$v_4 = \delta + bB - \varepsilon$$

$$b = 0.0790$$

$$v_5 = \delta + aB - \varepsilon$$

$$v_6 = \delta + 0.5B + \varepsilon$$

Análisis numérico. Modelo matemático

Ejemplo: óxido de Fe a RT

Lorentziana

$$L_i(v) = (2/\pi\Gamma) [1 + \{(v-v_i)/\Gamma\}^2]^{-1}$$

Γ : ancho mitad a altura mitad

v_i : posición de la línea i

f : nivel de cuentas en el fondo

c : absorción relativa

A_i : áreas relativas.

$$A_1:A_2:A_3:A_4:A_5:A_6 = 1:2/3:1/3:1/3:2/3:1$$

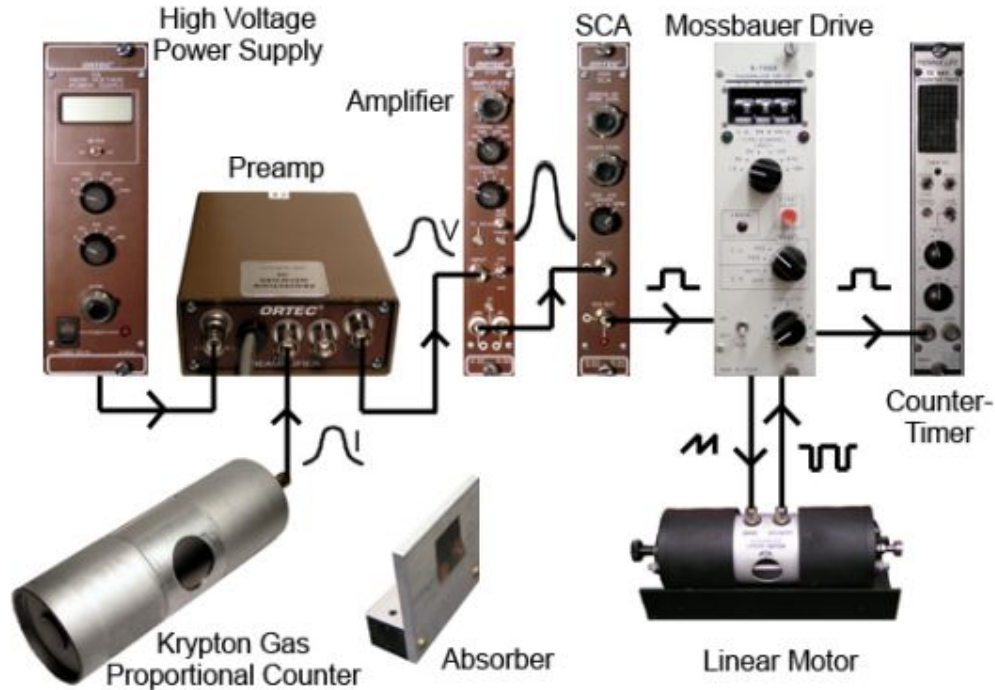
Espectro de absorción

$$E(v) = f [1 - c \sum_i A_i L_i(v)]$$

Equipo experimental



setup experimental básico



Justin Daniel King, Tesis,
Union College

setup experimental básico



Espectrómetro Mössbauer ~ USD 35000

Criostato de ciclo cerrado ~ USD 35000

Fuente ^{57}Fe 50 mCi (en América Latina) ~ USD 7000

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ decaimiento/s}$$

Vida media del nivel de 14.4 keV ^{57}Fe : $t_{1/2} = 270$ días

Criostato de ciclo cerrado ~ USD 35000

Fuente 50 mCi (en América Latina) ~ USD 7000

Probabilidad de decaimiento

$$A(t) = A(0) e^{-\lambda t} = -dN/dt$$

$$\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$$

núcleos sin decaer

$$N(t) = N(0) e^{-\lambda t}$$

$$A(0) = \lambda N(0)$$

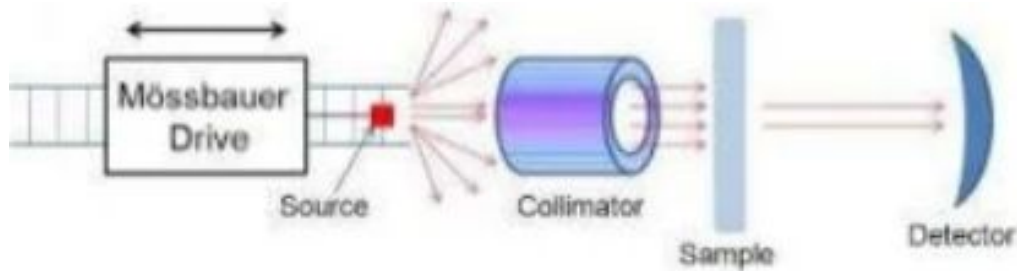
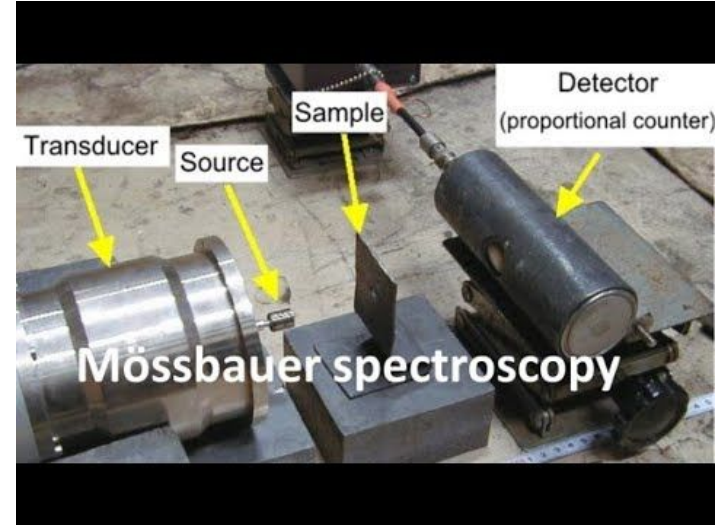
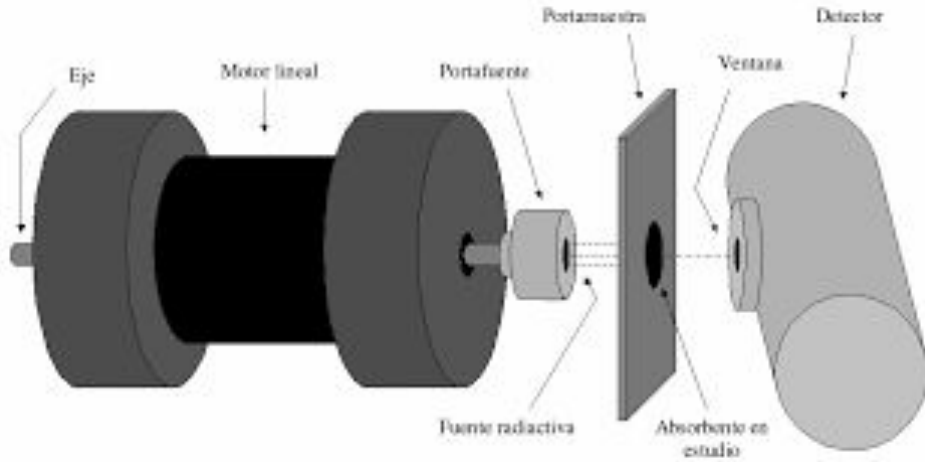
A : actividad

λ : cte. de decaimiento

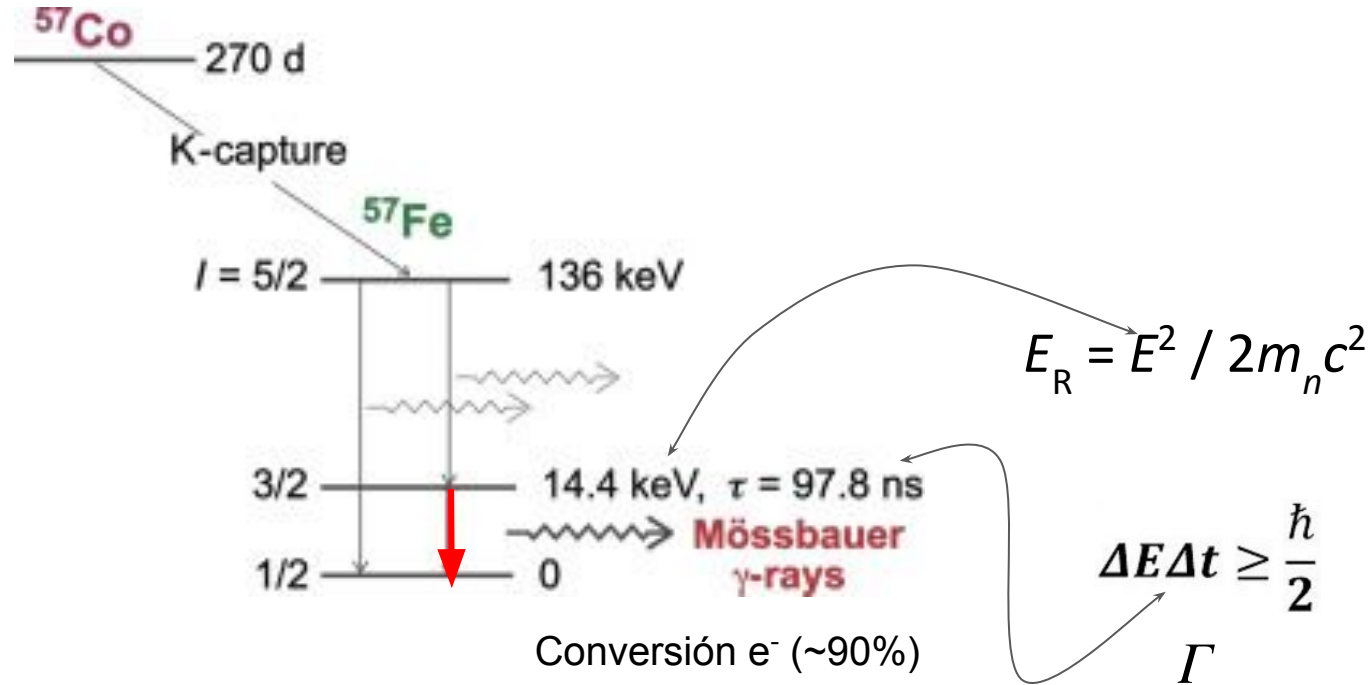
$t_{1/2}$: vida media

N : núcleos activos

Fuente, motor y detector



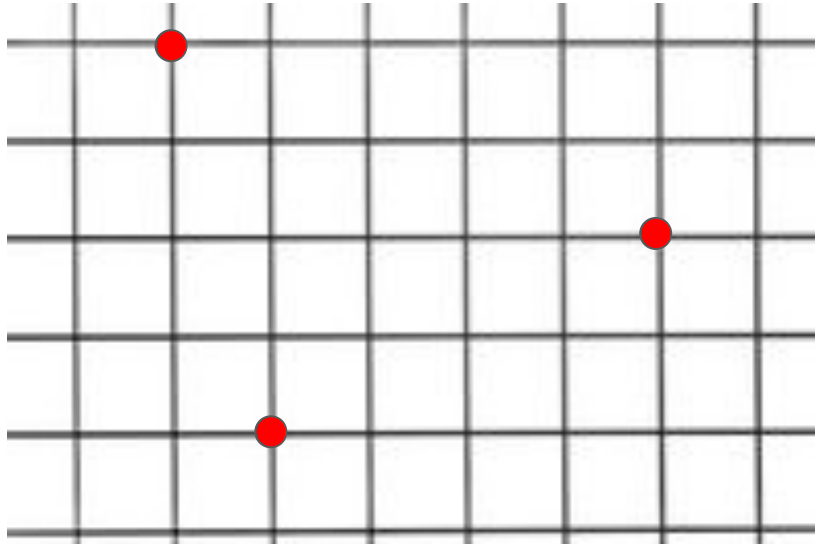
Fuente radiactiva, isótopo



Fuente radiactiva

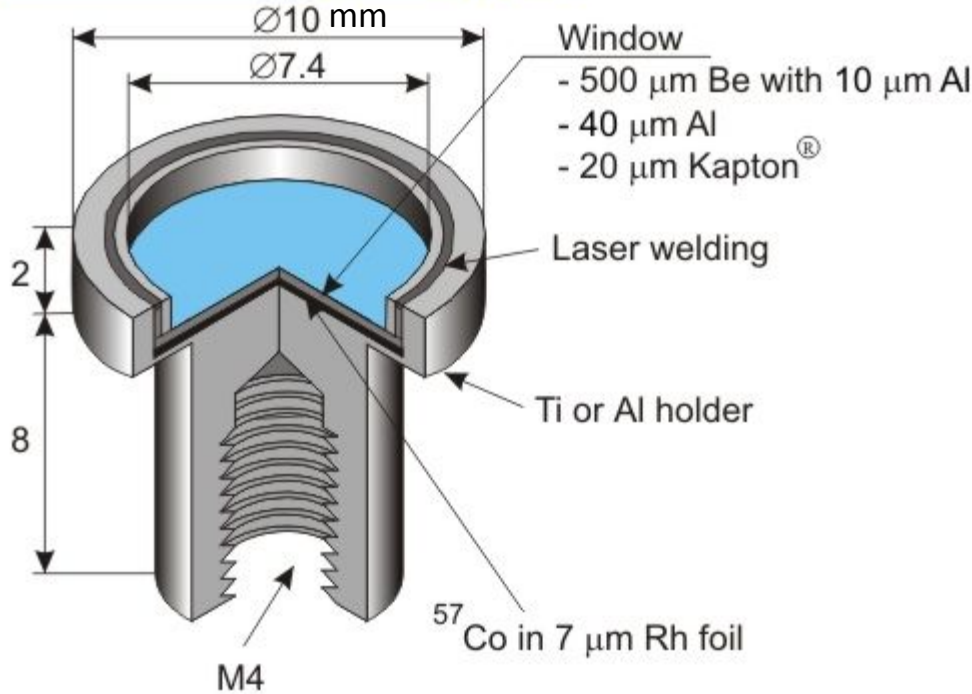
^{57}Co disperso en una matriz

cúbica
en posición sustitucional
en baja concentración
de alta rigidez
no magnética
en forma de lámina delgada
recubierta con una película protectora poco absorbente



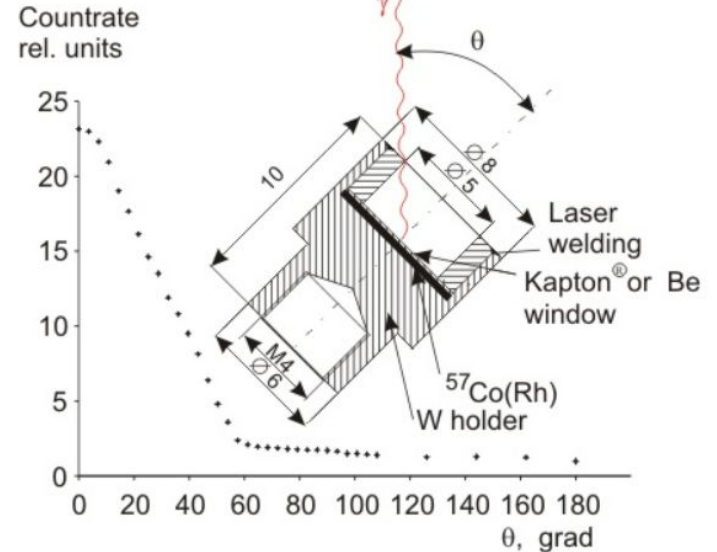
Fuente radiactiva

Source holders Type A, A(K), T



Source holders Type W(K), W(Be)

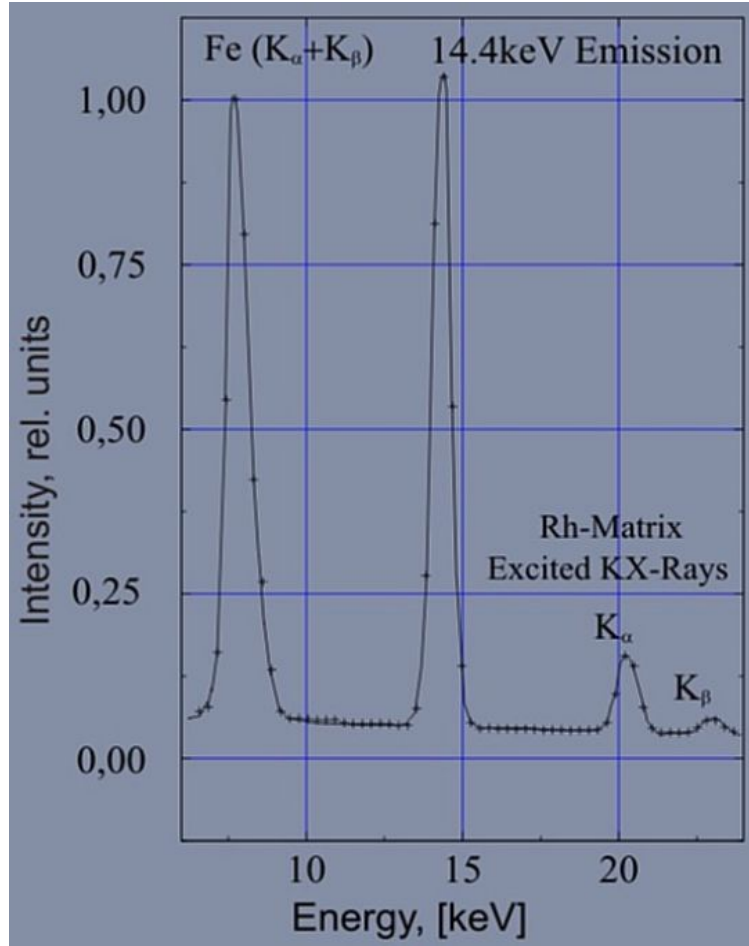
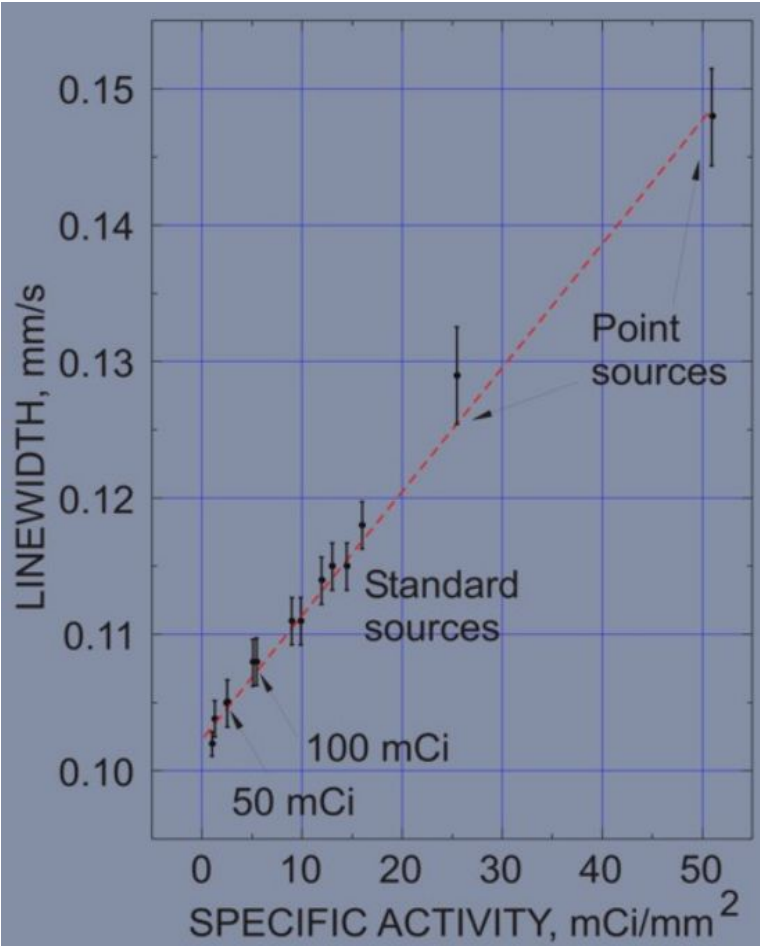
“Mössbauer torch” with Tungsten holder meets enhanced radiation safety requirements



Fuente radiactiva

Type of source	Temperature range	Window	Absorption of 14.4 keV in window	Remarks	ISO code
<p><u>Type A</u></p> <p>Al holder with Al window</p>	Liquid He – 450 K	<p>40 μm Al foil</p> <p>30 μm Al foil</p>	<p>~9.2 %</p> <p>~7 %</p>	<p>Cryogenic source.</p> <p>The radioactive material is sealed by laser welding</p>	C32231
<p><u>Type A(K)</u></p> <p>Al holder with Kapton®. window</p>	<p>4.2 K – 330 K</p> <p>The cooling must be via cold finger or exchange gas</p>	<p>20 μm</p> <p>(2.8 mg/cm²) Kapton® foil</p>	~1%	<p>Cryogenic/ Room temperature source.</p> <p>Kapton® window is glued by epoxy glue</p>	C22231

Fuente radiactiva



Fuente + absorbente, ancho de línea

Isotopic abundance 2.14(1)%

Ground state properties:

$\mu = 0.09062(3)$ nm

Excited state properties:

$E = 14.412497(3)$ keV

$E_R = 1.95883310(4) \cdot 10^{-3}$ eV

$a_{IC} = 8.20$

$\sigma = 2.56 \cdot 10^{-18}$ cm²

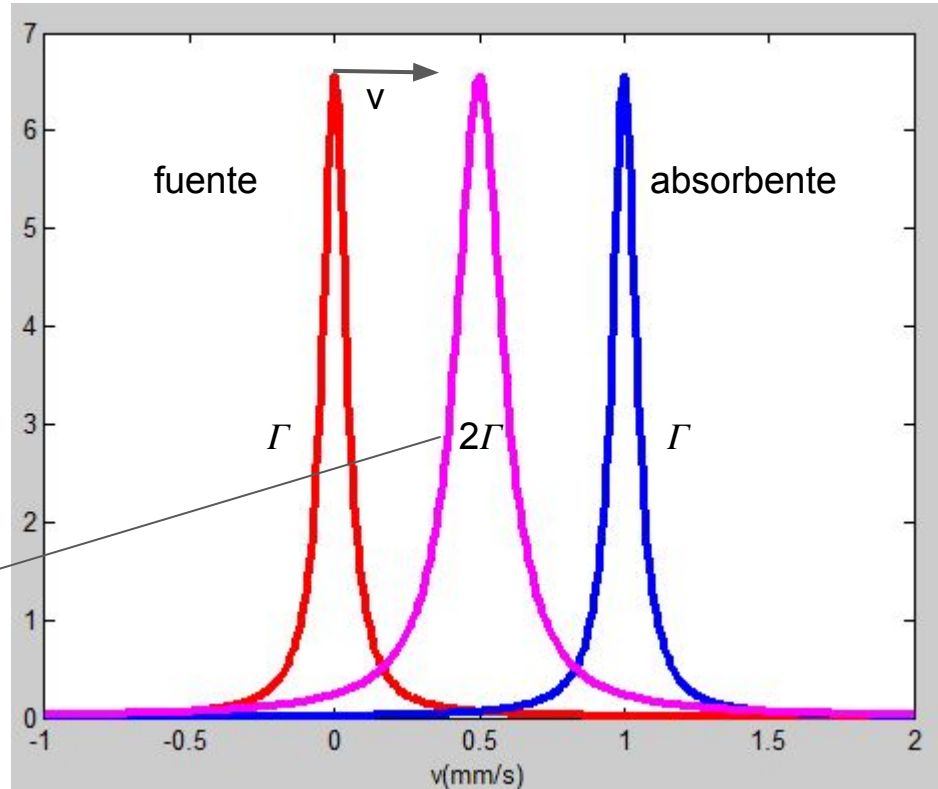
$\mu = -0.1549$ nm

▶ $Q = 0.21(2)b$

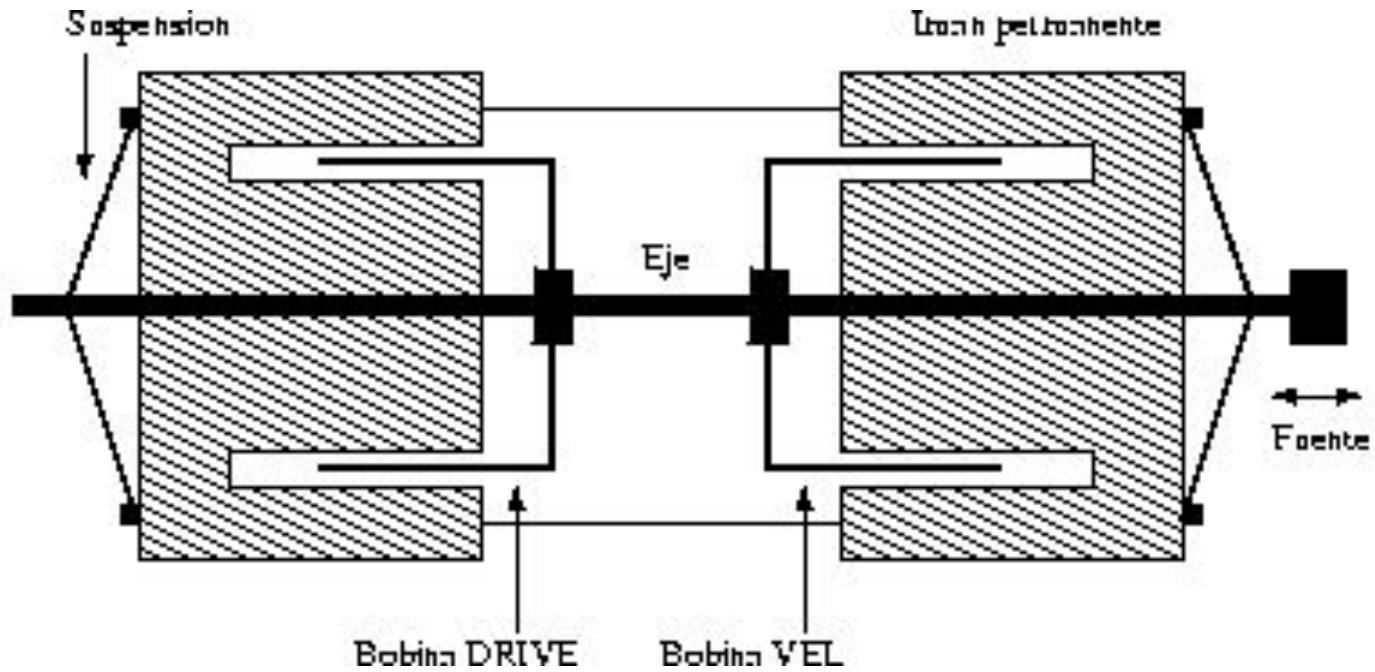
$T_{1/2} = 98.3(3)$ ns

$W = 0.194(2)$ mm/s

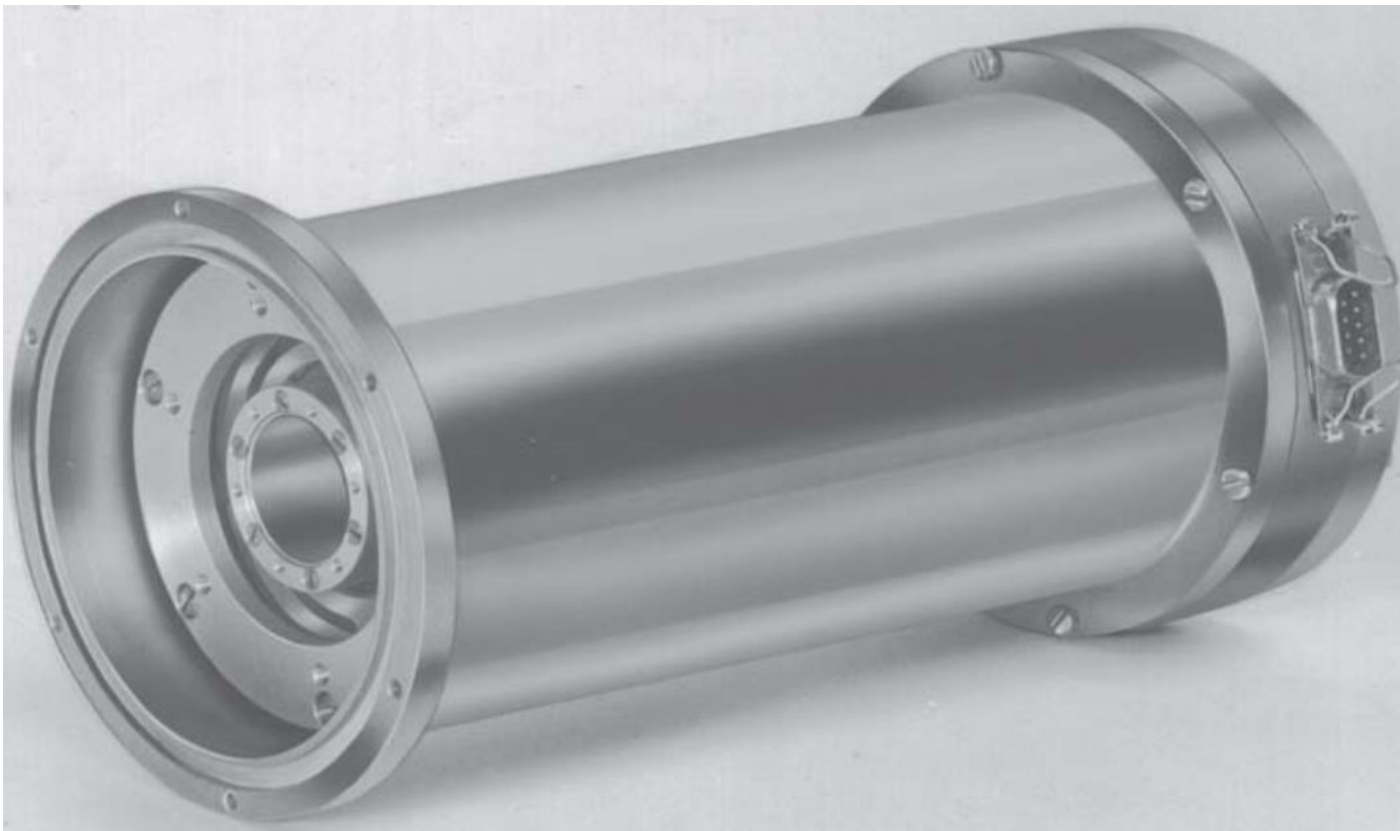
$\sim 10^{-8}$ eV



Motor



Motor

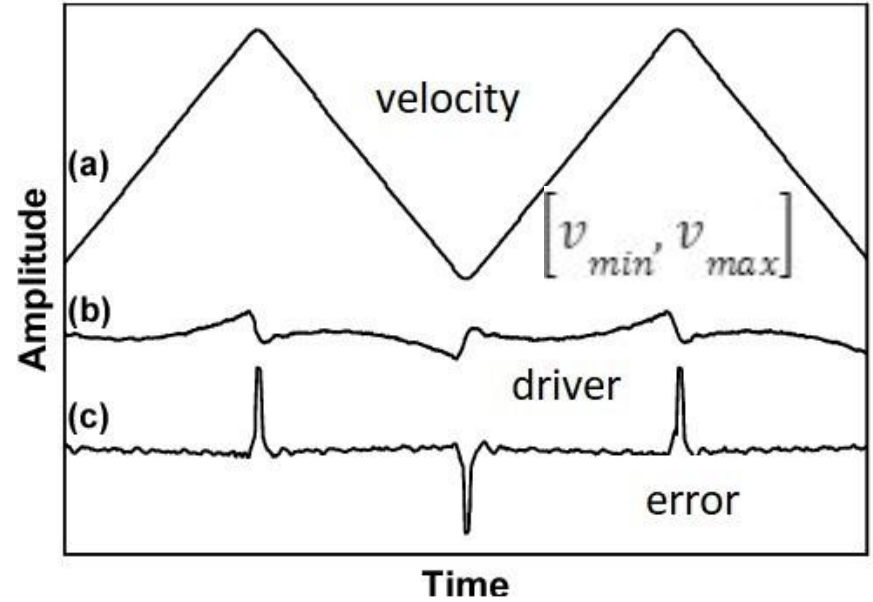


Driver electrónico



Generador de funciones
salida analógica

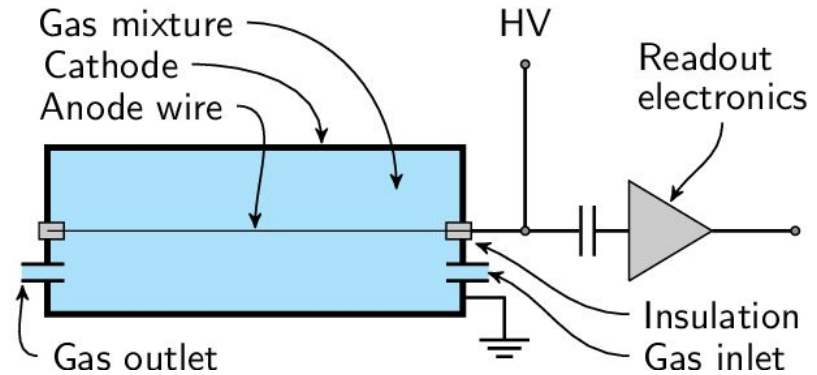
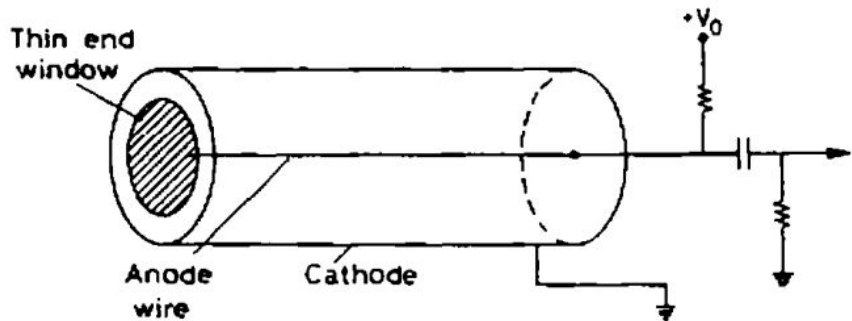
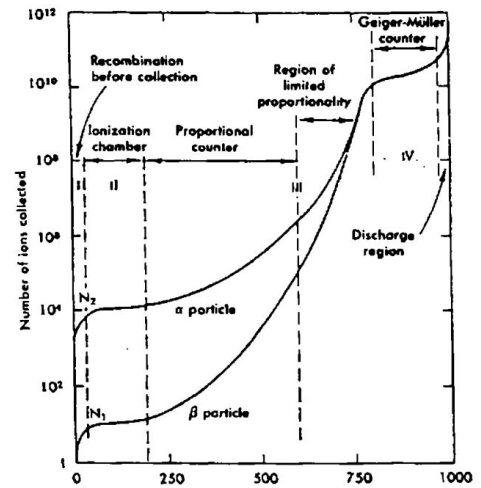
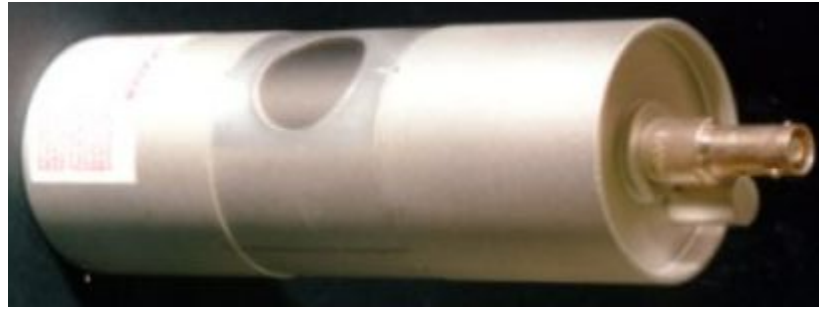
Osciloscopio



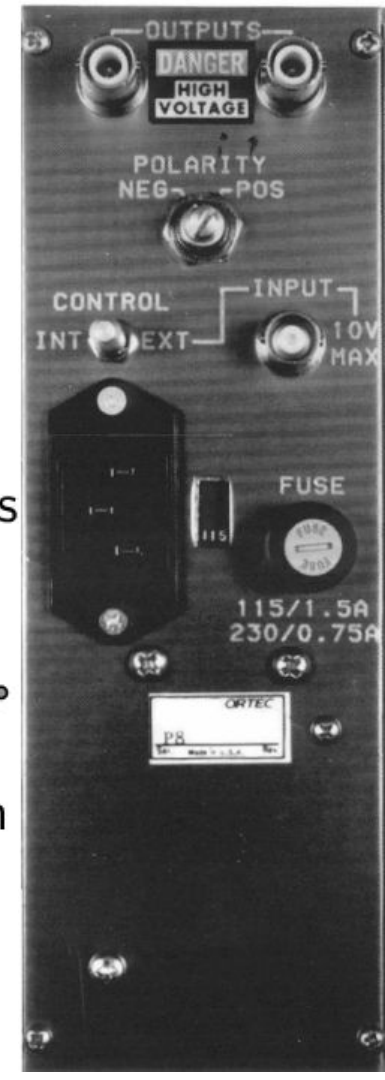
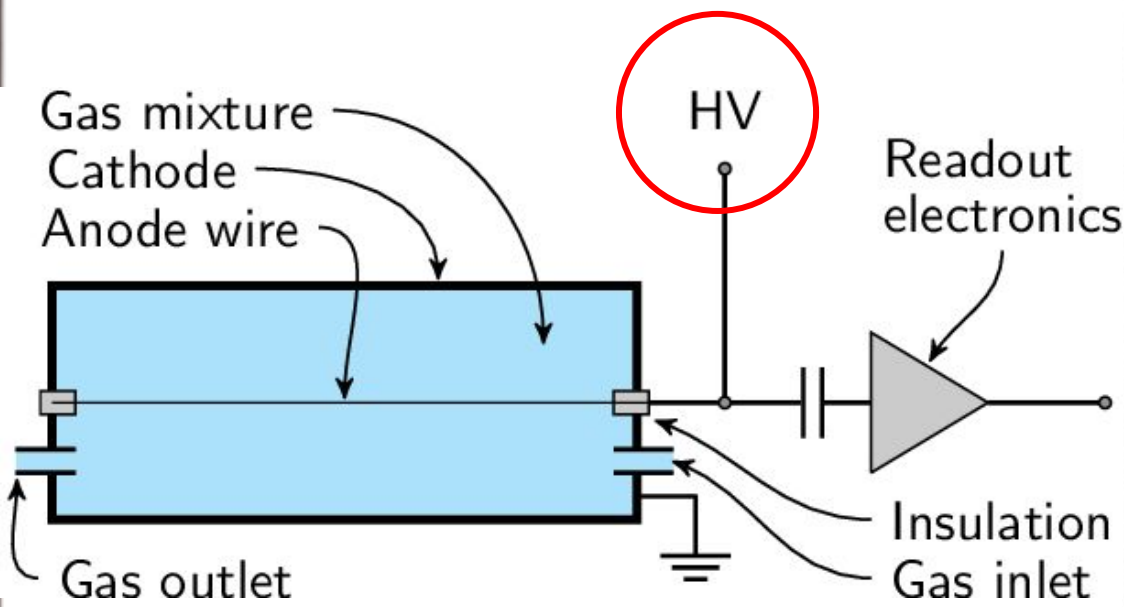
al motor

Contador proporcional

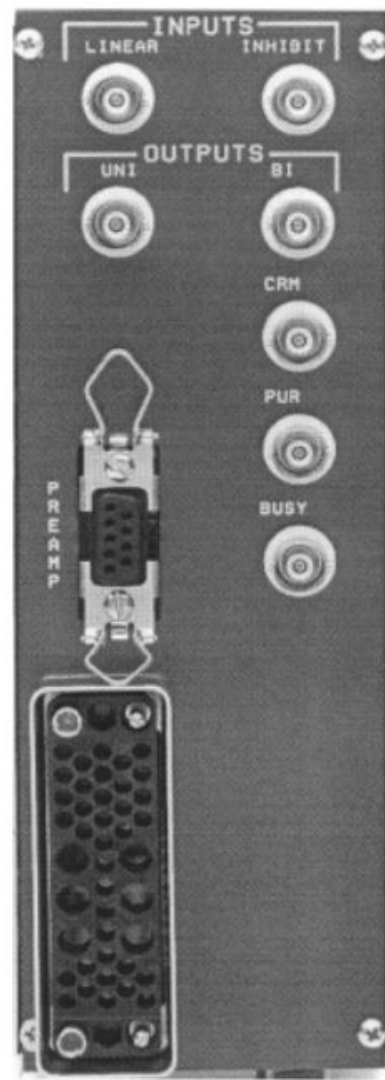
Argon/ Krypton/ Xenon + Co_2



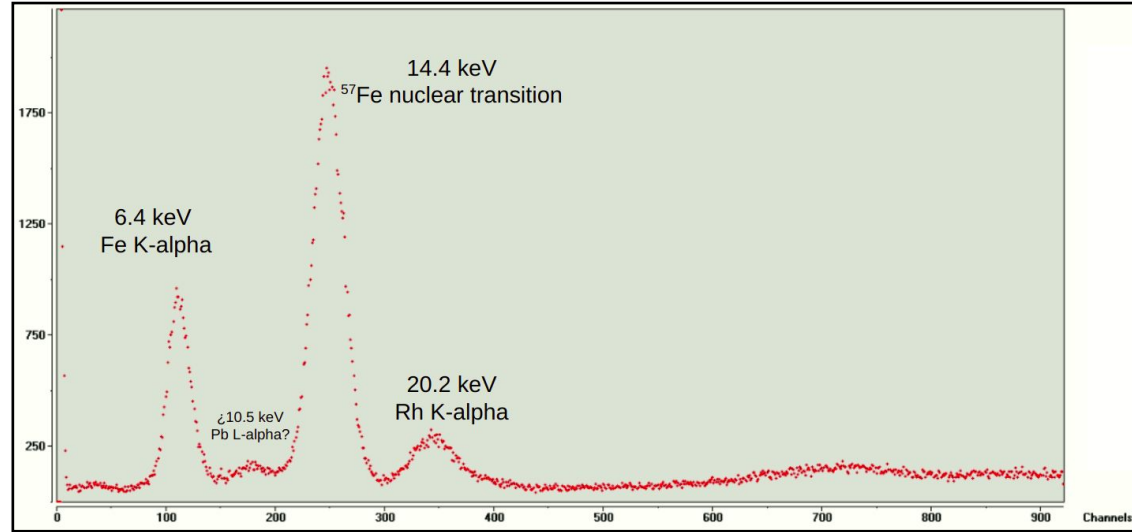
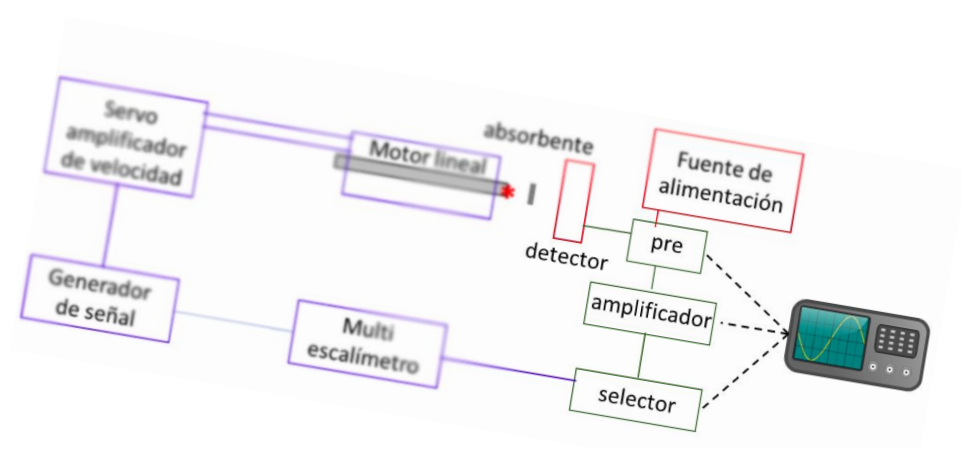
Fuente de alta tensión



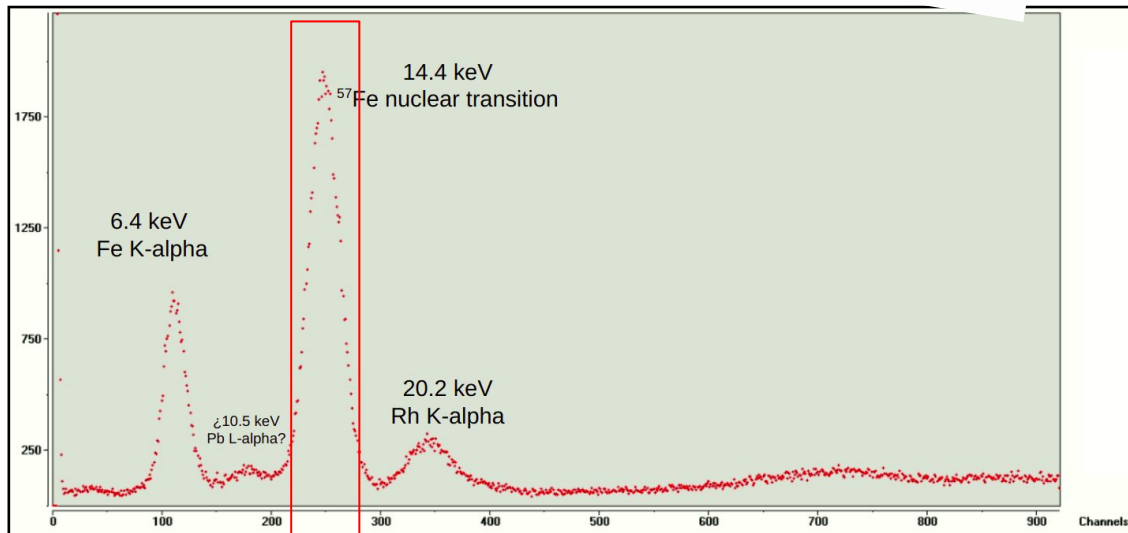
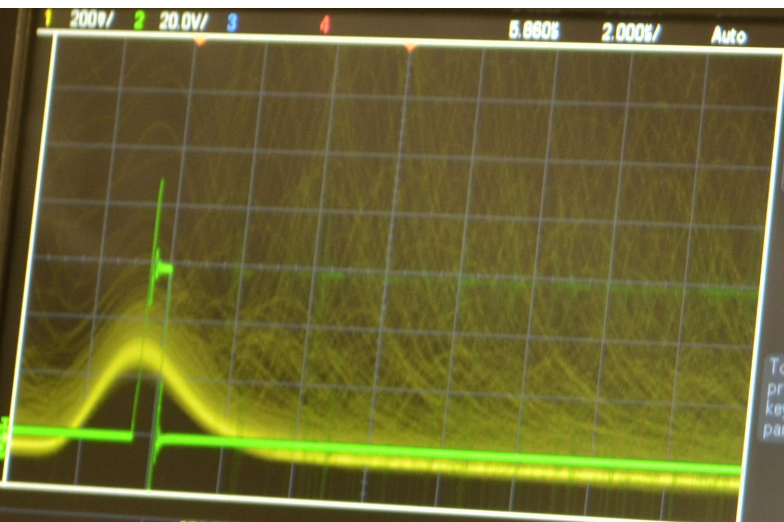
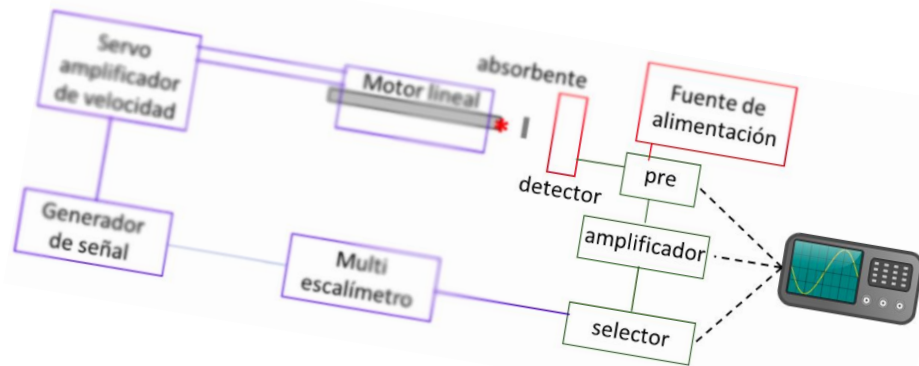
Amplificador lineal



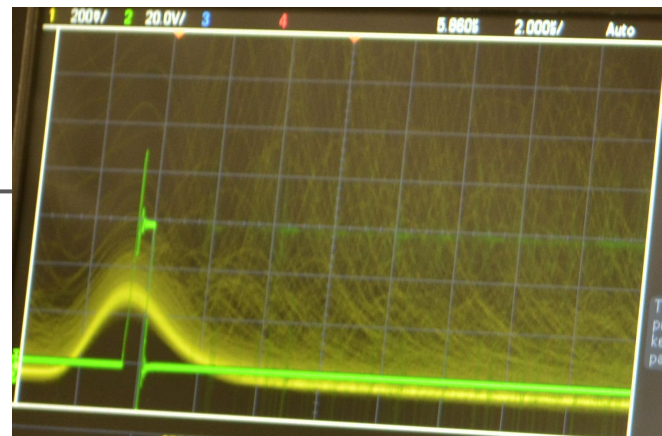
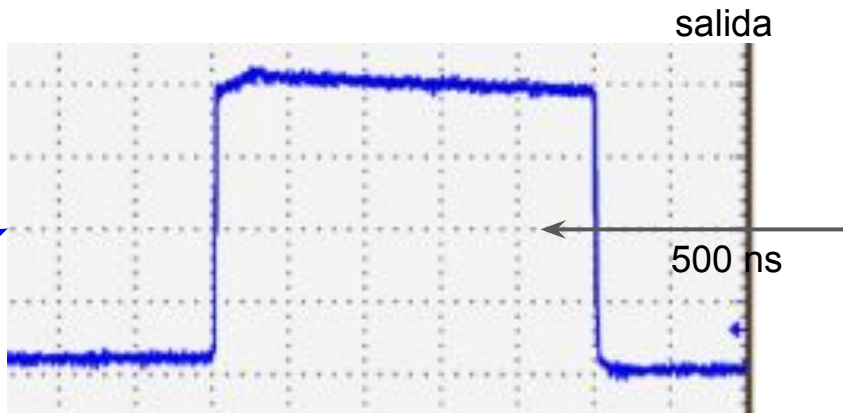
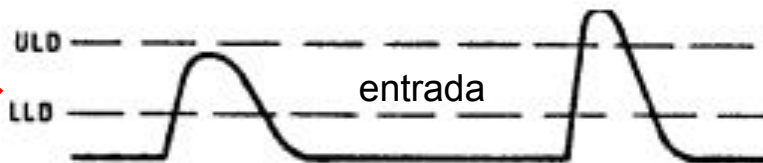
Analizador monocanal



Analizador monocanal



Analizador monocanal



Generador de forma de onda



Output Waveforms



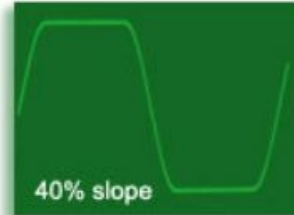
SINE



TRIANGLE
(CONSTANT ACCELERATION)

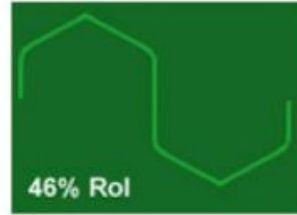


5% slope



40% slope

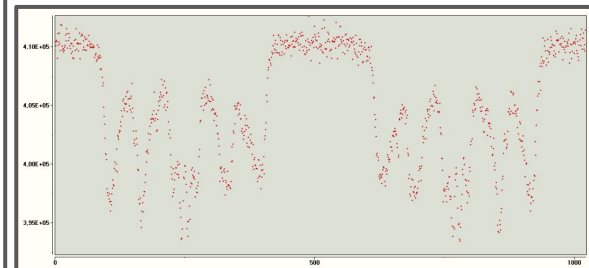
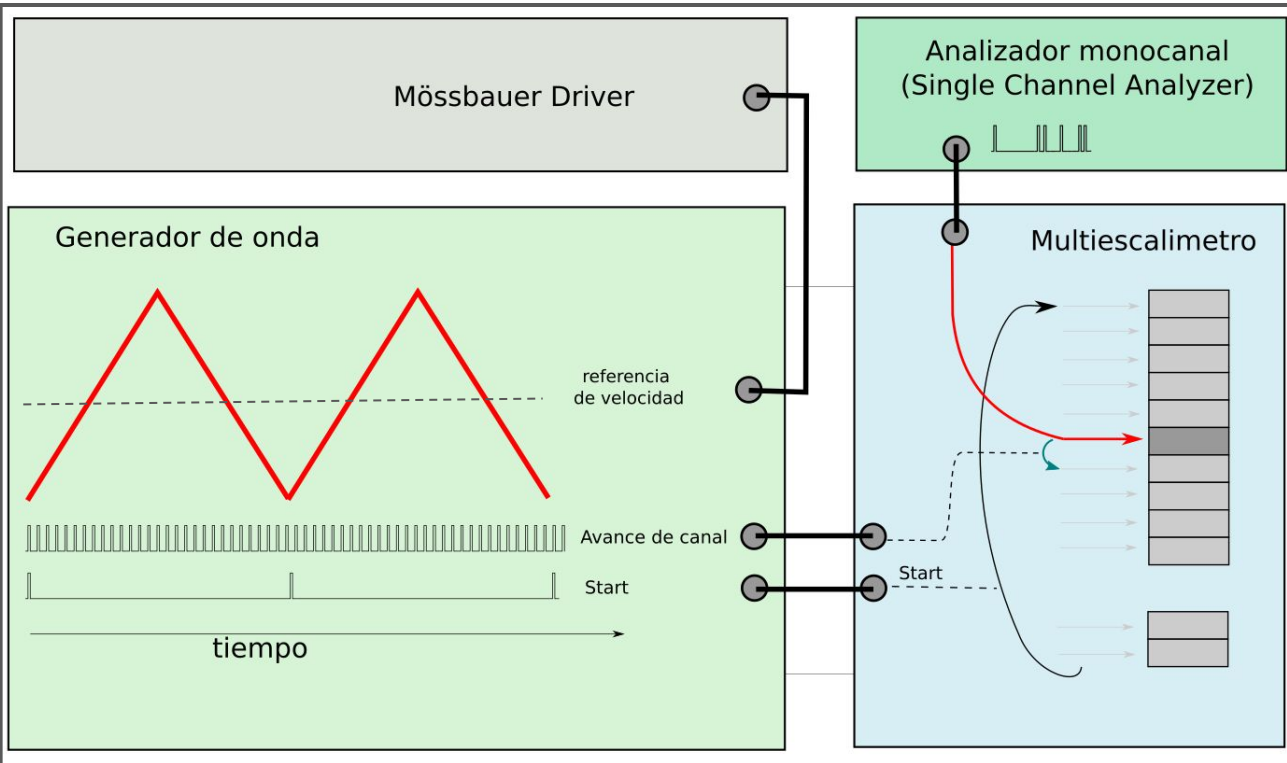
CONSTANT VELOCITY



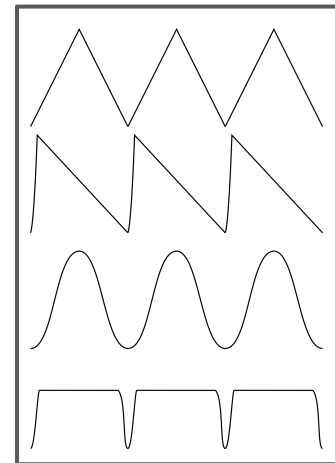
46% R_{ol}

REGION-OF-INTEREST

Sincronización canal - velocidad



- frecuencia
 - amplitud de velocidad
 - número de canales
 - forma de onda de velocidad
- | | | |
|---|--------------------------|---------------------|
| } | <input type="checkbox"/> | triangular |
| | <input type="checkbox"/> | diente de sierra |
| | <input type="checkbox"/> | sinusoide |
| | <input type="checkbox"/> | velocidad constante |



Multiescalímetro



módulo de adquisición de datos



UNLP
MODEL 101
MÖSSBAUER
DAQ

+
OUTPUT

+
INPUT

+
START

+
GATE/DWELL

+
GATE REV

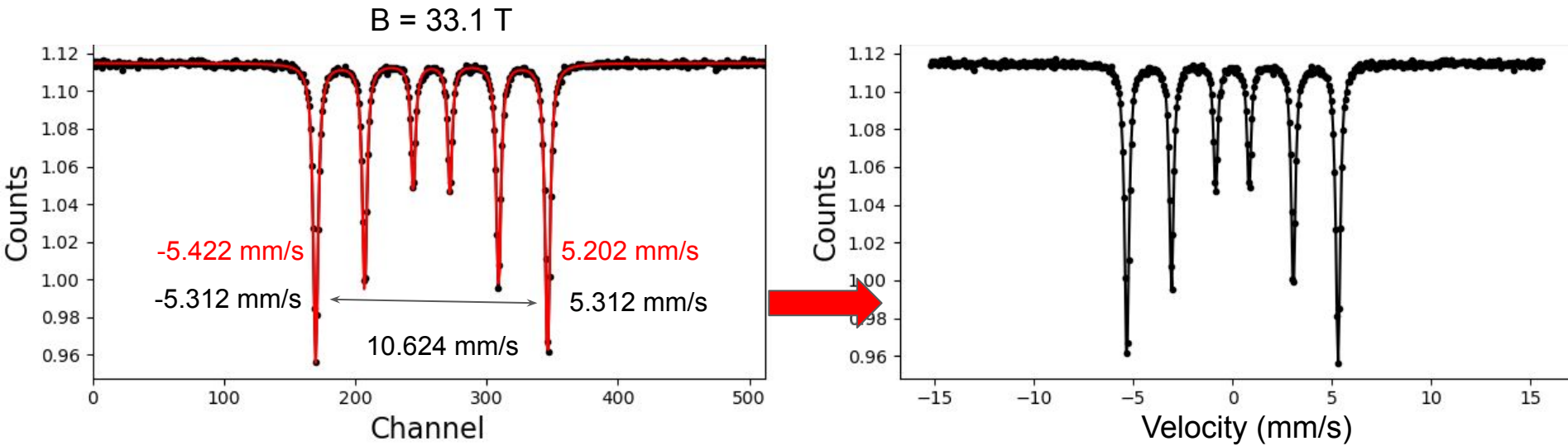
+12V 100mA
-12V 100mA

Multiescalímetro



calibración

Lámina de α -Fe de 6-12 μm



Seguridad

Contadores de radiación

Blindaje alrededor de zonas con radiactividad

Dosímetros personales

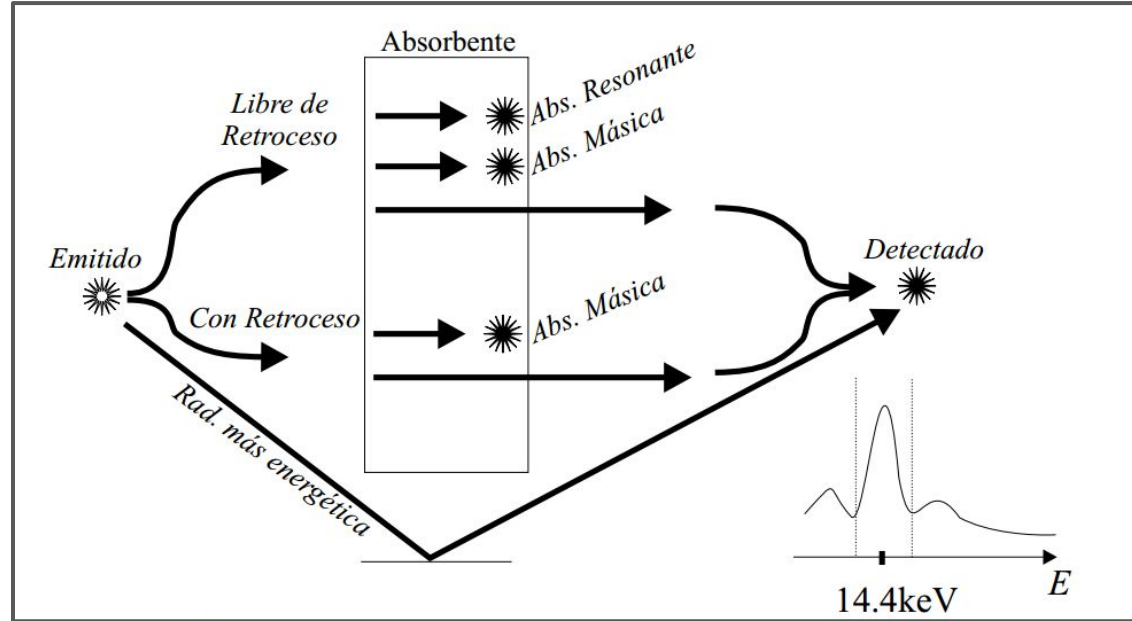
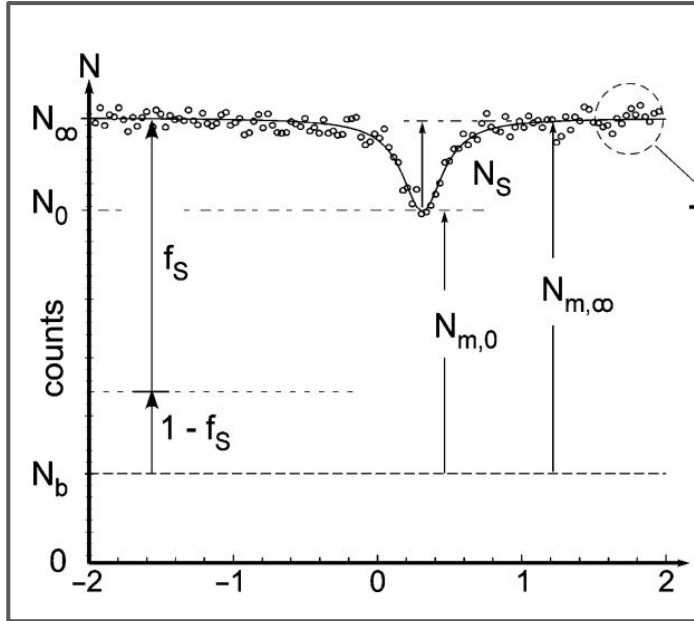
Protocolos de seguridad, utensilios protectores y herramientas adecuadas para la colocación y remoción de las fuentes radiactivas y para la operación de los equipos

Aprobación de la agencia reguladora nuclear del país



Absorbente

Radiación de 14.4 keV ¿resonante?



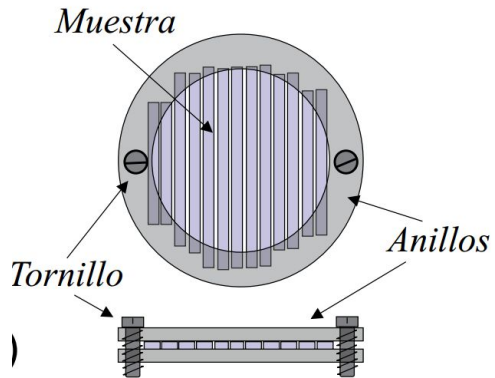
Absorbente



$\approx 20 \mu\text{m}$
x 20 mm



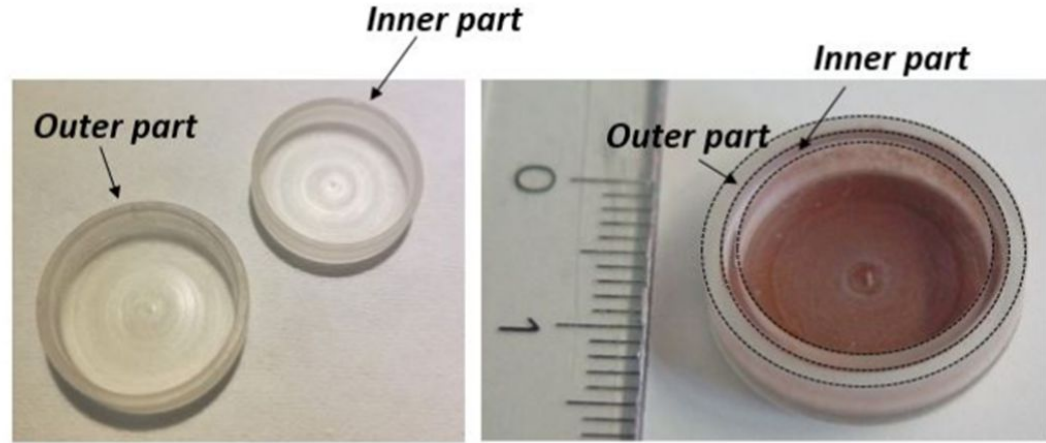
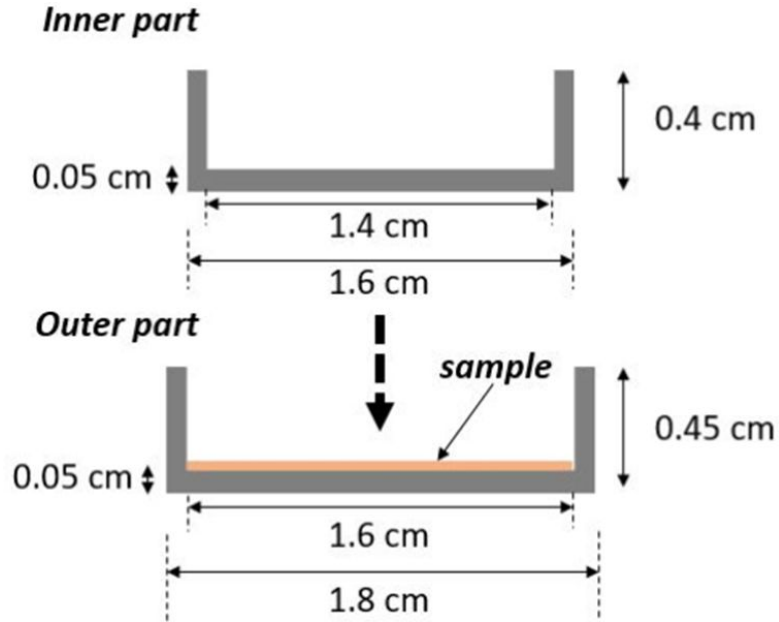
6-12 μm
x 10-20 mm



15- 25 μm
x 3-4 mm

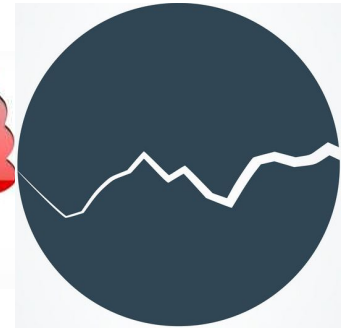
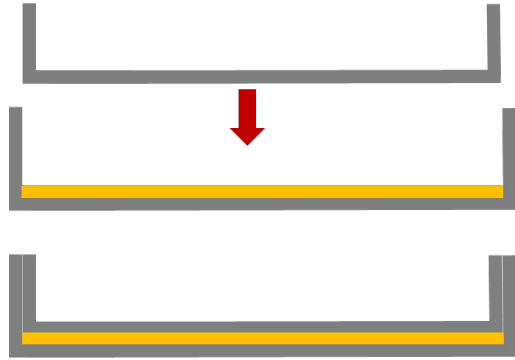


Absorbente polvo

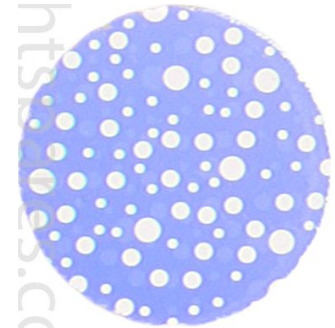


Nuestros
portamuestras
 $\phi = 20$ mm

Absorbente
polvo



Uniformidad del
espesor



Absorbente - espesor efectivo - caso singlete

$$t' = \rho (mg/cm^3) d (cm)$$

$$t'_{Fe} = x_{Fe}^m t'$$

$$t = f_a n_M t' \sigma_0 = f_a N_M \sigma_0$$

x_{Fe}^m fracción de masa de Fe

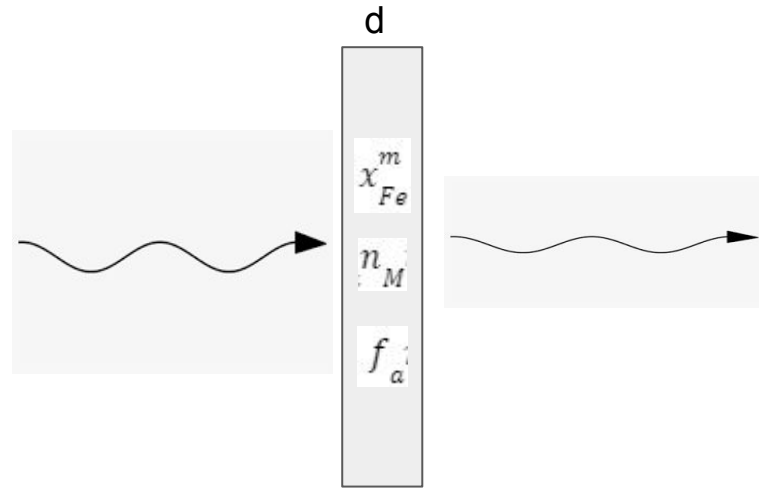
f_a factor de Lamb-Mössbauer

σ_0 sección eficaz resonante, $2.56 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$

n_M núcleos de ^{57}Fe por unidad de masa

N_M núcleos de ^{57}Fe por unidad de área

μ_e coeficiente de absorción másica



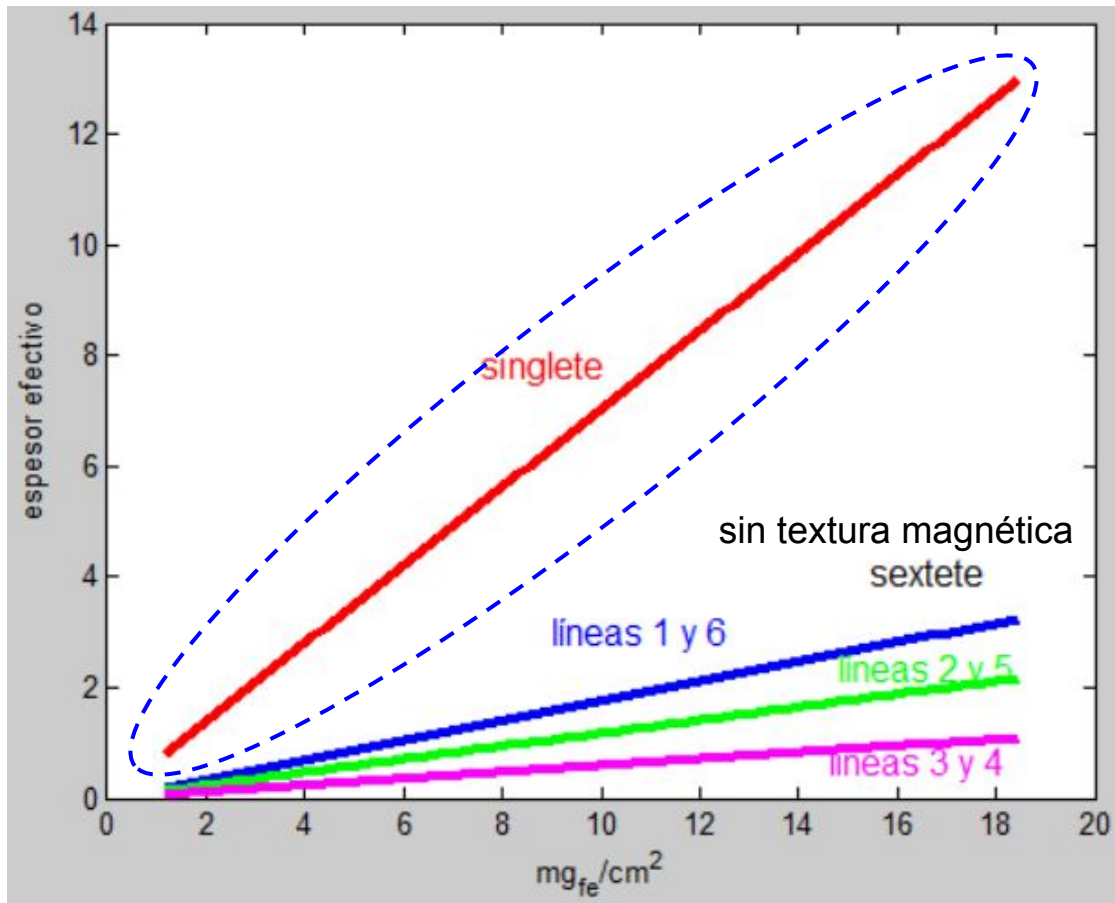
absorbente delgado

$$t \ll 1$$

absorbente óptimo

$$t'_{\text{opt}} = 1/\mu_e$$

Absorbente - espesor efectivo - sextete

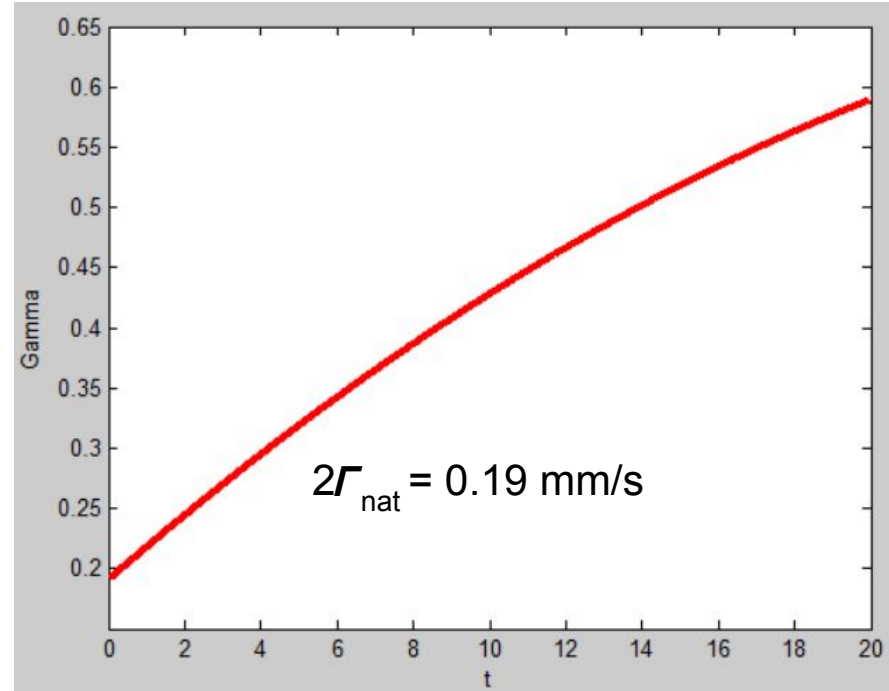


Absorbente - espesor efectivo

Ancho de línea aproximado vs. espesor efectivo

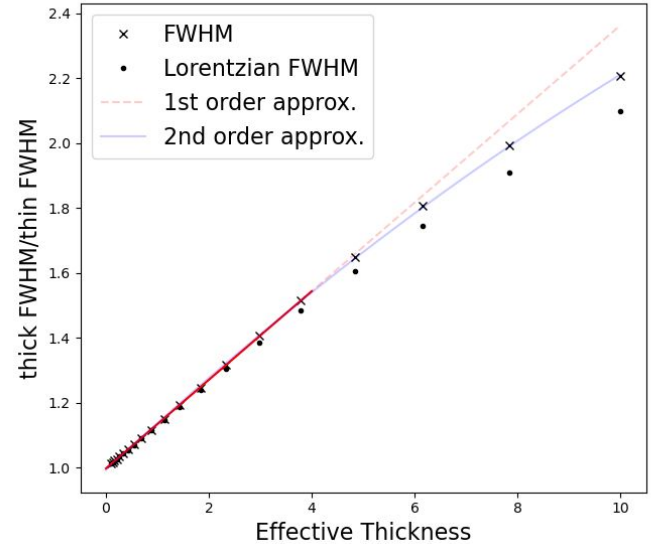
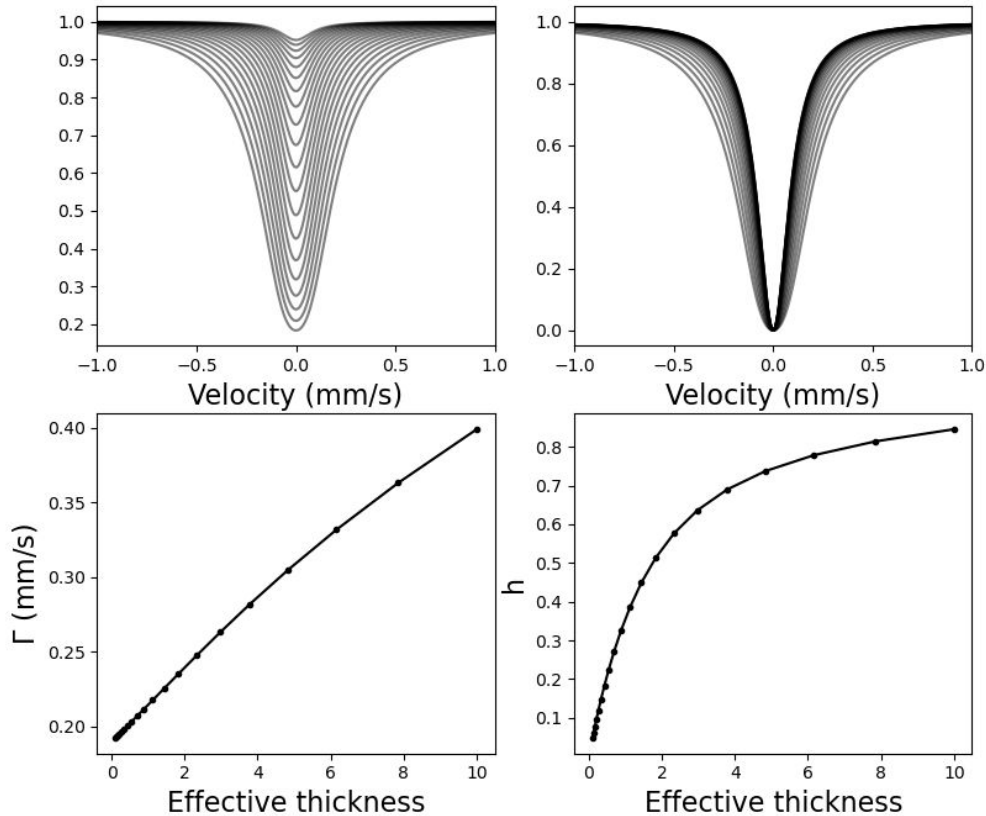
$$\Gamma_{exp}/2 = (1 + 0.135t)\Gamma_{nat} \quad si \ t \leq 4$$

$$\Gamma_{exp}/2 = (1 + 0.145t - 0.0025t^2)\Gamma_{nat} \quad si \ t > 4$$



Absorbente - espesor efectivo

Ancho de línea, ejemplos

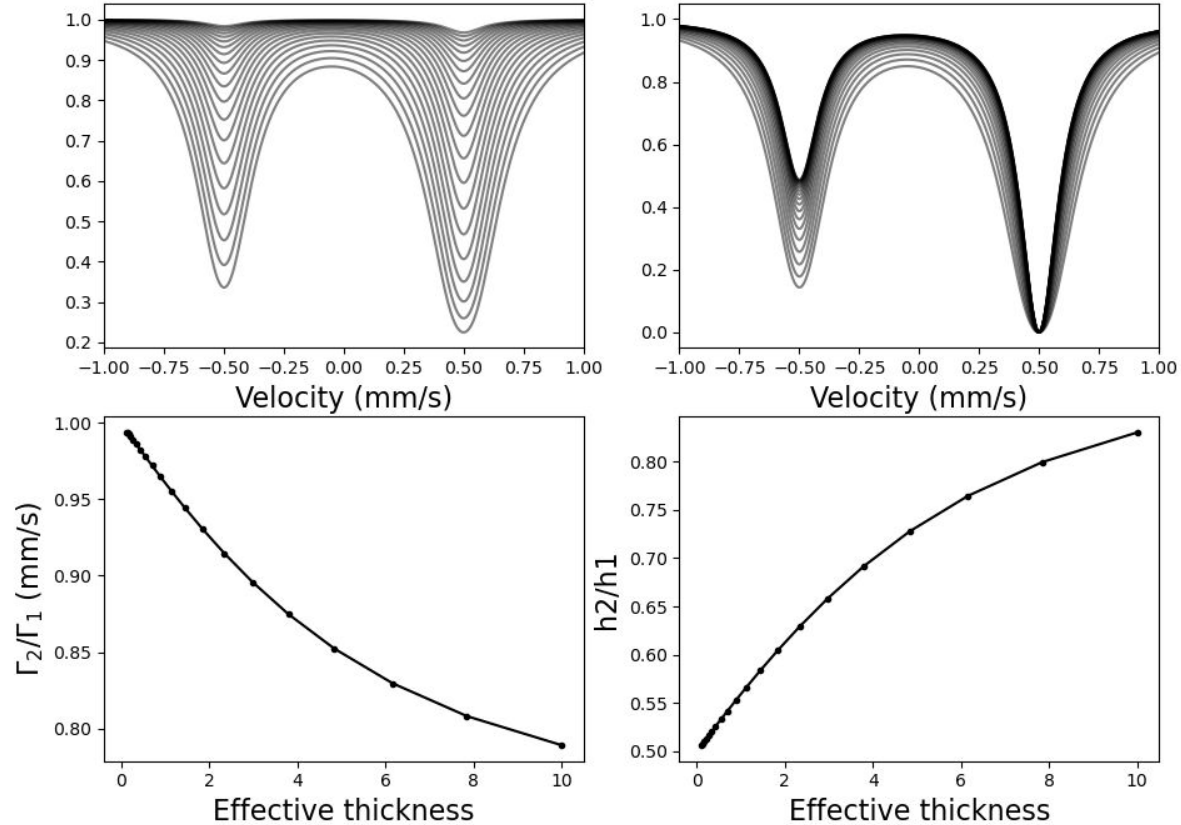


$$\Gamma_{exp}/2 = (1 + 0.135t)\Gamma_{nat} \quad si \quad t \leq 4$$

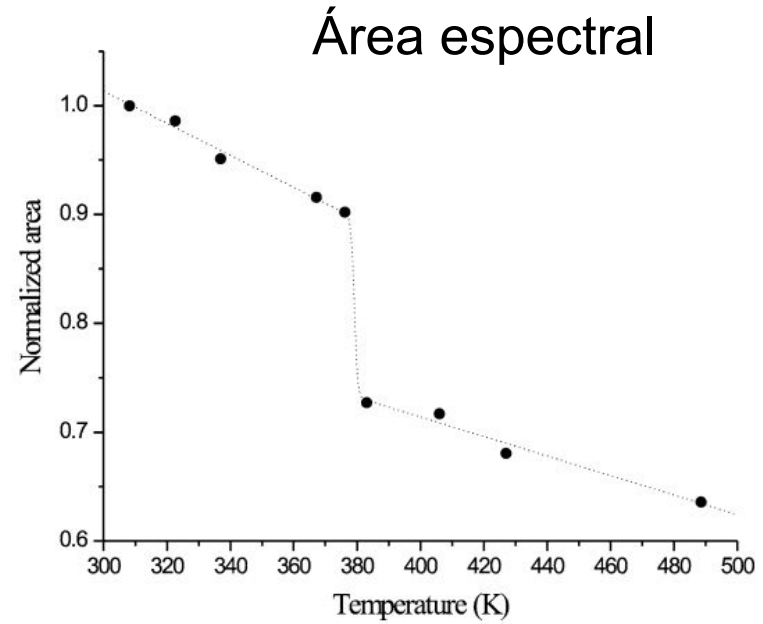
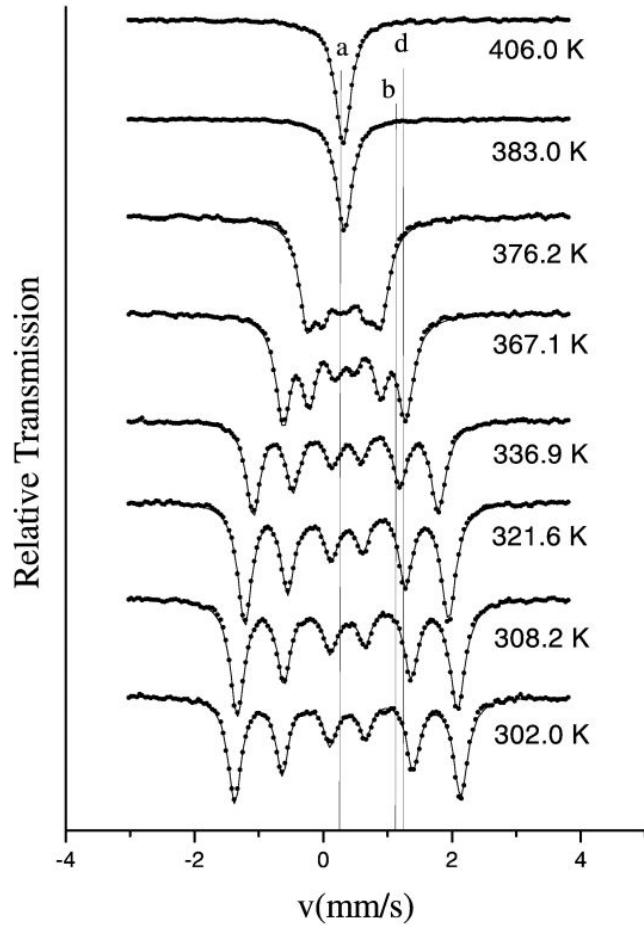
$$\Gamma_{exp}/2 = (1 + 0.145t - 0.0025t^2)\Gamma_{nat} \quad si \quad t > 4,$$

Absorbente - espesor efectivo

Ancho de línea, ejemplos



Absorbente - espesor efectivo



Absorbente

Dispersión en un dispersante inerte



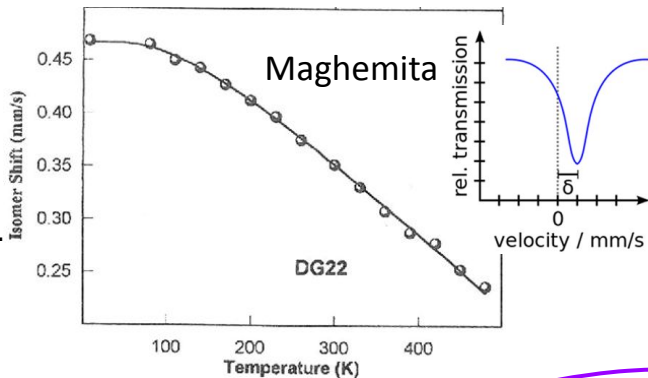
Equipo adicional - Accesorios

Criostatos y hornos

Algunos ejemplos de cantidades que varían con la temperatura

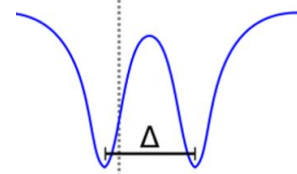
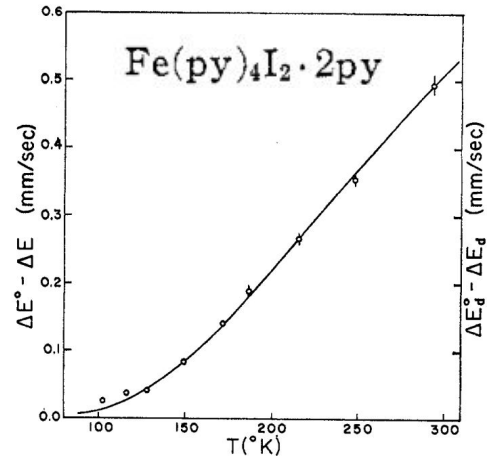
$$\delta_D = -\frac{\langle v^2(T) \rangle}{2c^2} E \gamma_0$$

Desplazamiento Doppler de segundo orden. Efecto relativista.



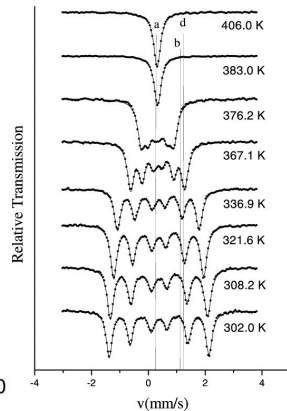
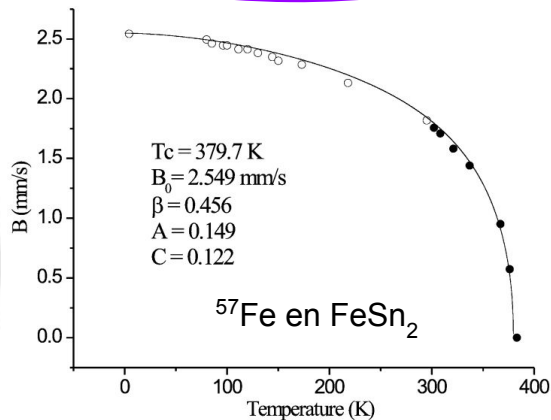
$$\Delta(T) = \Delta(0) \left(1 - \beta T^{3/2}\right).$$

V_{ZZ} originado en iones vecinos



$$B_{hf}(T) \sim B_{hf}(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^\beta\right)$$

Campo hiperfino



Criostatos y hornos

Condiciones

Baja atenuación del haz de fotones de 14.4 keV

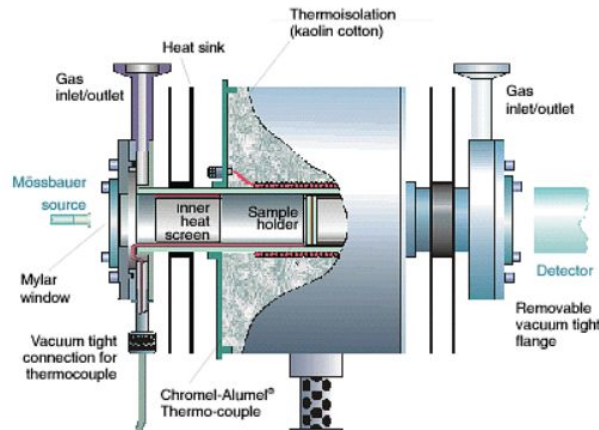
Bajo nivel de vibraciones mecánicas

Estabilidad en temperatura (evitar promedio indeseado de espectros de diferentes temperaturas).

Operan en vacío $P < 10^{-5}$ mBar, y tienen una etapa de intercambio con gas He.

Hornos

Mössbauer Furnace MBF-1100, Wissel



SPECIFICATIONS

Temperature range of sample Room temperature ... 1000°C (1100°C for a short time)

Surface temperature of housing < 180°C

Temperature gradient of sample < 5 %

Temperature sensor for sample Chromel®-Alumel® thermocouple

Max. heating voltage 40 V

Max. heating current ~ 3.5 A

Temperature gradient of sample < 5 %

Operating media air, oxygen, nitrogen, vacuum, inert gases, halogens

Cooling agent air

Diameter of the Mössbauer absorber 17 mm

Housing diameter 100 mm

length 135 mm over all

Weight ~ 1,3 kg

Criostatos

**MBBC - HE0106 -
Wissel**



**SHI-850-5 -
Janis**



DRY ICE 4K



Criostatos

DRY ICE 4K



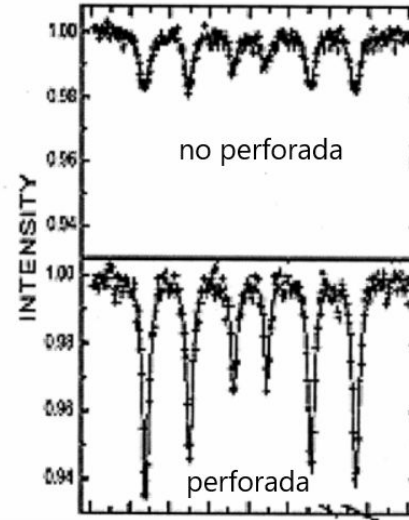
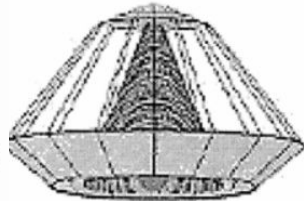
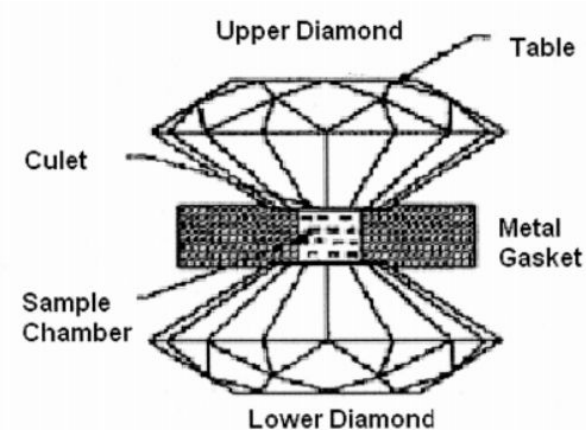
SPECIFICATION

Temperature range	<4K to 325K (420 and 800K options)
Cooling power	2.0W at 4.2K
Temperature Stability	$\pm 10\text{mK}$ below 10K, $\pm 20\text{mK}$ between 10-50, $\pm 50\text{mK}$ between 50-100K, $\pm 100\text{mK}$ for temperatures $\geq 100\text{K}$
Sample environment	Exchange Gas (variable pressure)
Sample space	D. 50mm, L. 50mm as standard (custom sizes available)
Vibration at sample *	± 20 nm with anti-vibration options
Cool down time to	<4hrs to 4K
Compressor	Air or water cooled options available
Wiring *	DC, RF and fiber optic options available
Optical access *	Two aluminised Mylar windows (see window materials for other options)
Base temperature	4.2K
Hold time	N/A
Temperature controller	Lakeshore 336 as standard (Other controllers available on request)
Magnetic Field	Designed to suit requirements (see magnet options)

Celdas (anvil) de alta presión

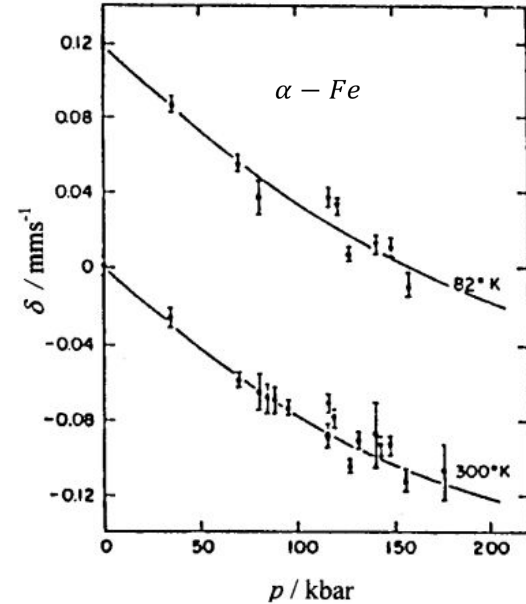
$P > 500 \text{ GPa}$

Advantages of perforated DAC



↑
fotones γ

↑
fotones γ



Aplicación de campo magnético



6-9 / 10-12 T

Standard OptiMag systems specifications

Model	Magnetic field strength	Field homogeneity	Sample tube diameter
*Th-OM-d	6 to 9 T	± 0.5 to $\pm 0.1\%$	1.25 to 1.75 in
*Th-OM-d	10 to 12 T	$\pm 0.1\%$	1.25 to 1.75 in
Special-OM-d	Horizontal field	± 0.5 to $\pm 0.1\%$	1.25 to 1.75 in

*Specify a number for the intensity of the magnetic field.

h: Specify the homogeneity "h"

d: Specify the diameter of the sample chamber "d"

[Contact us](#) for horizontal field magnets and double or triple axis coil systems.

$B < 20\text{--}50$ mT en la posición de la fuente radiactiva de ^{57}Co (ensanchamiento de línea)

Paramagnetos

$B > 1.6$ T \rightarrow ensanchamiento > 0.5 mm/s.

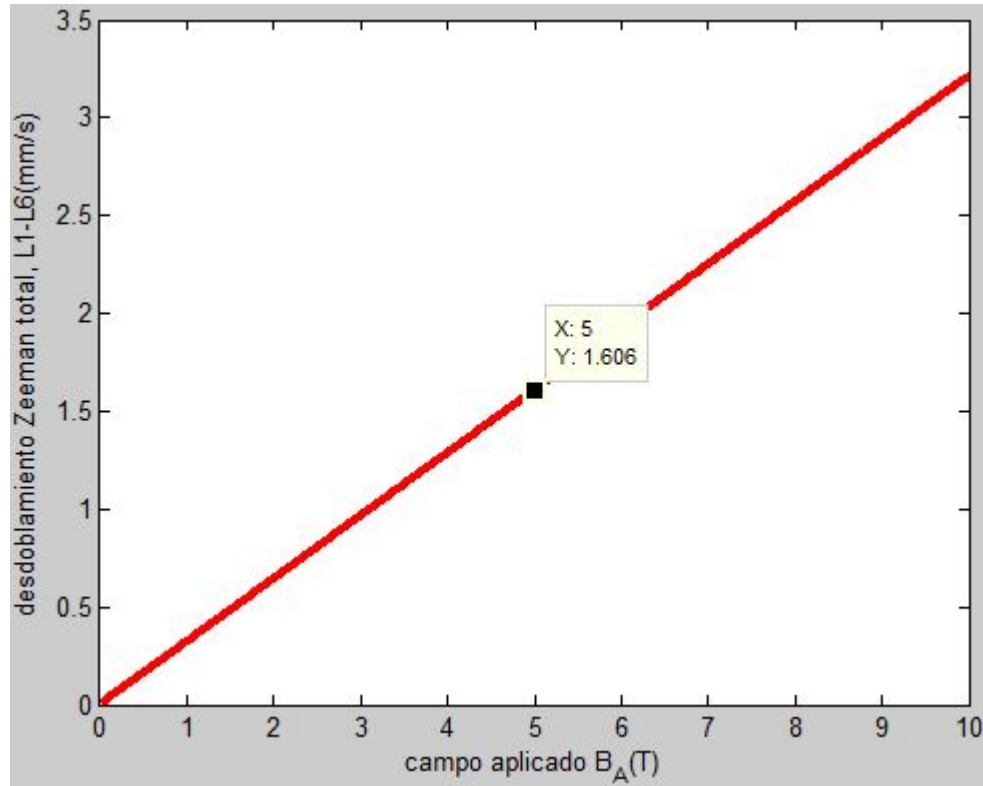
$B > 5$ T desdoblamiento Zeeman > 1.6 mm/s en paramagnetos

Ferro, ferri y antiferromagnetos

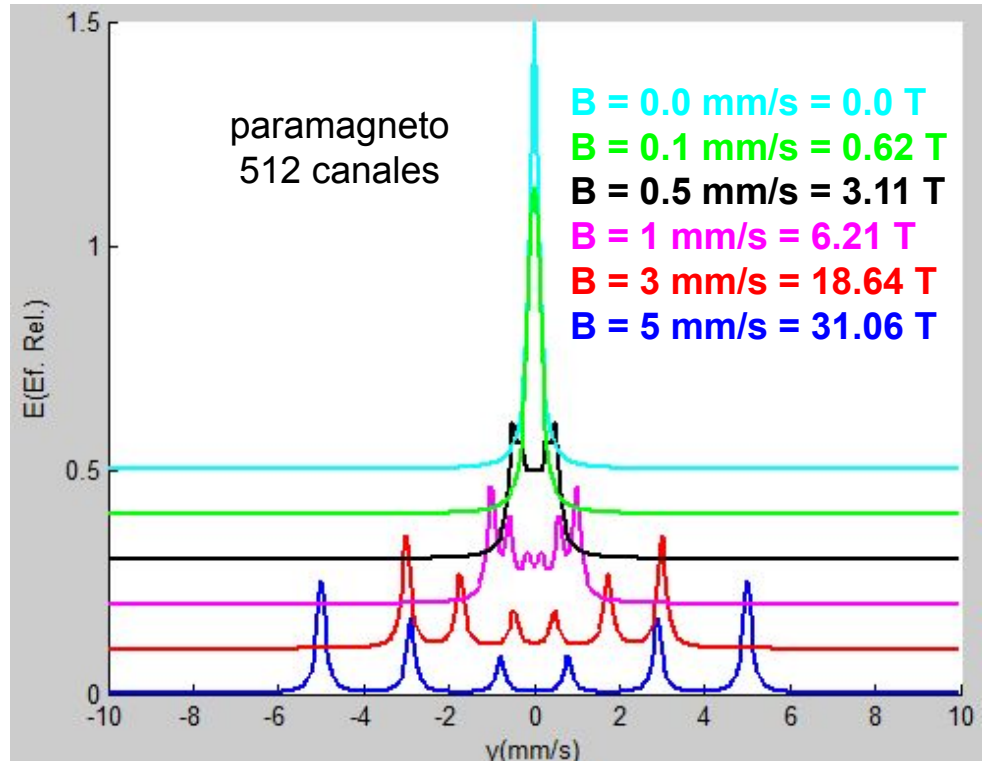
Reorientación de los momentos magnéticos

Alteración del patrón magnético

Aplicación de campo magnético



Aplicación de campo magnético



$E = \text{Fondo} - \text{Espectro medido}$

Buenas prácticas experimentales

Minimización de vibraciones

- Elección adecuada de la ubicación del Lab
- Uso de accesorios atenuadores
- Acceso sólo de personas autorizadas
- Acceso sólo cuando es estrictamente necesario
- Verificar que el bloque fuente-motor-absorbente esté firmemente montado
- Eliminar rozamientos en el motor

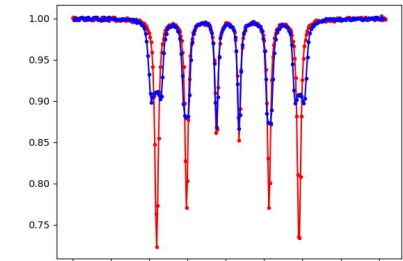
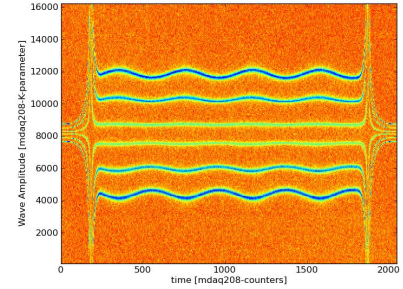
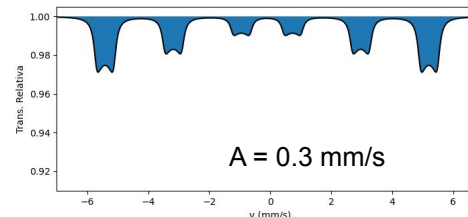
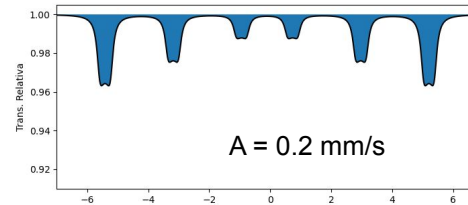
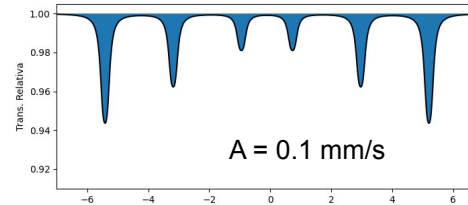
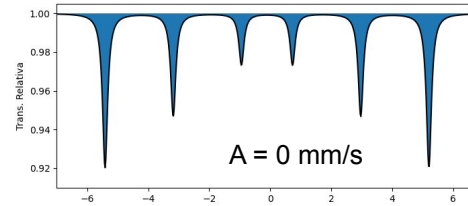
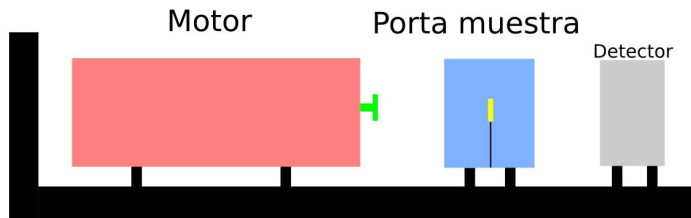
velocidad relativa
fuente absorbente



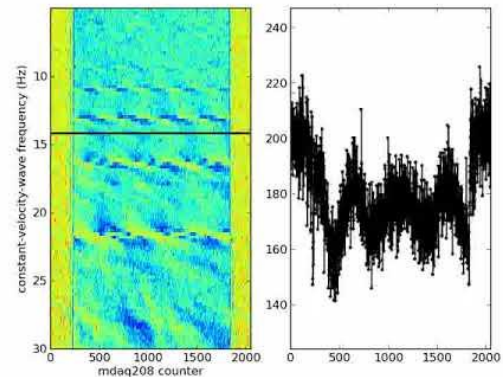
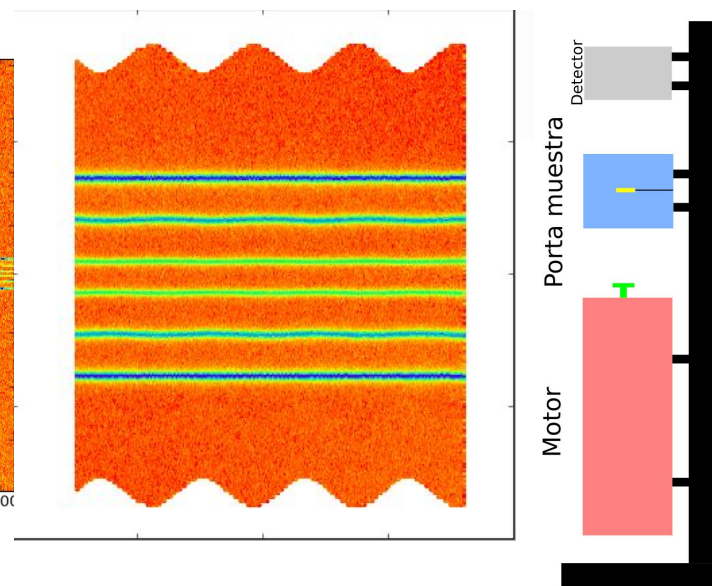
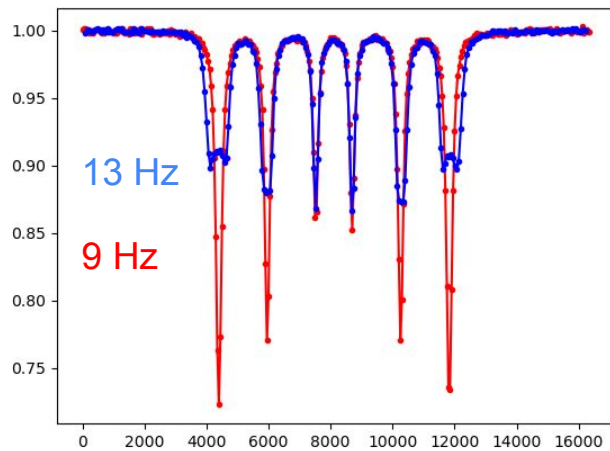
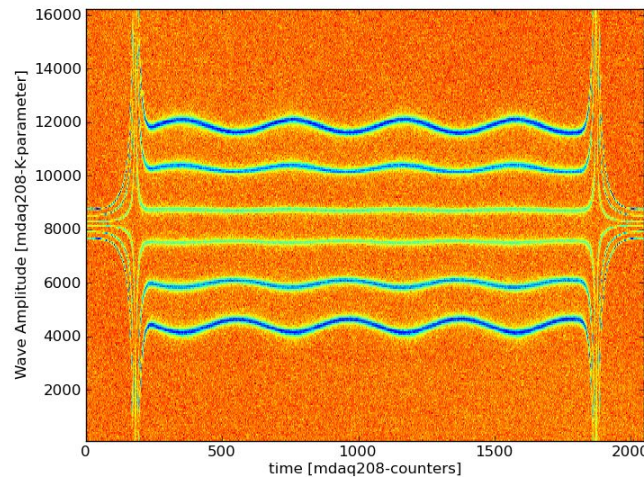
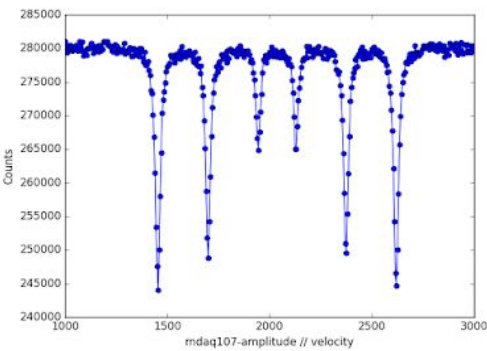
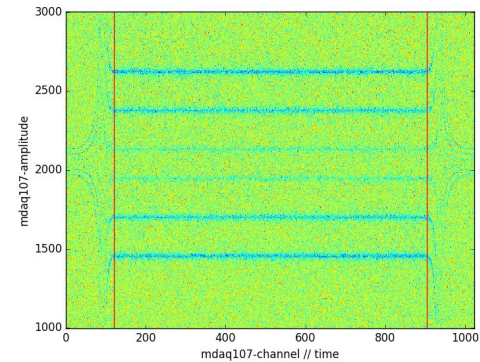
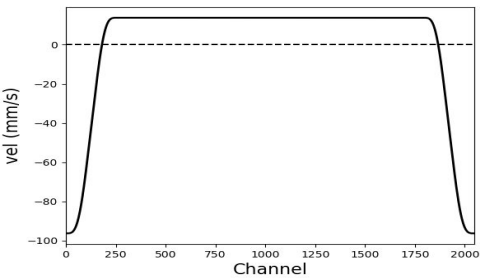
$$\Delta x = x_0 \sin(\omega t)$$

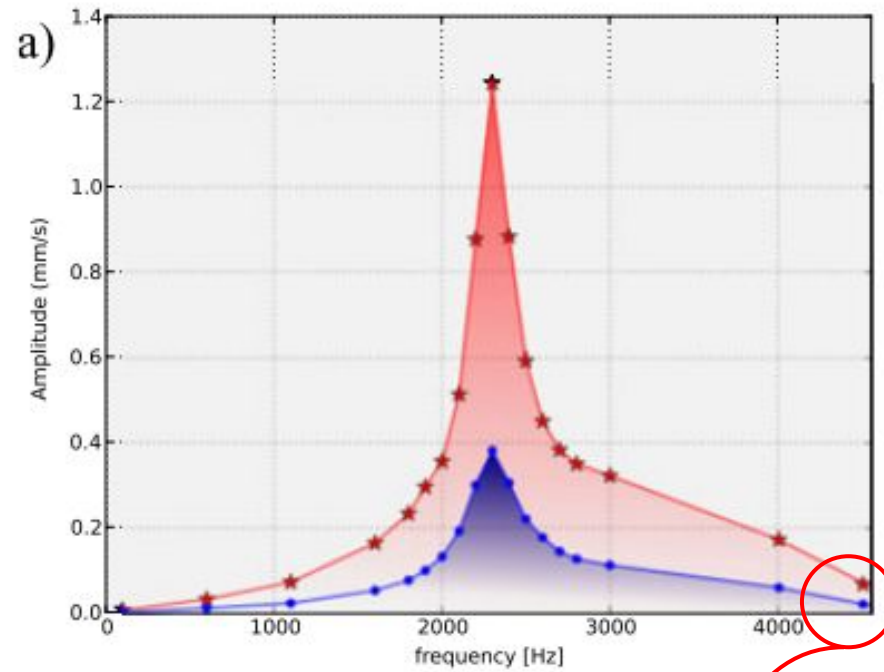
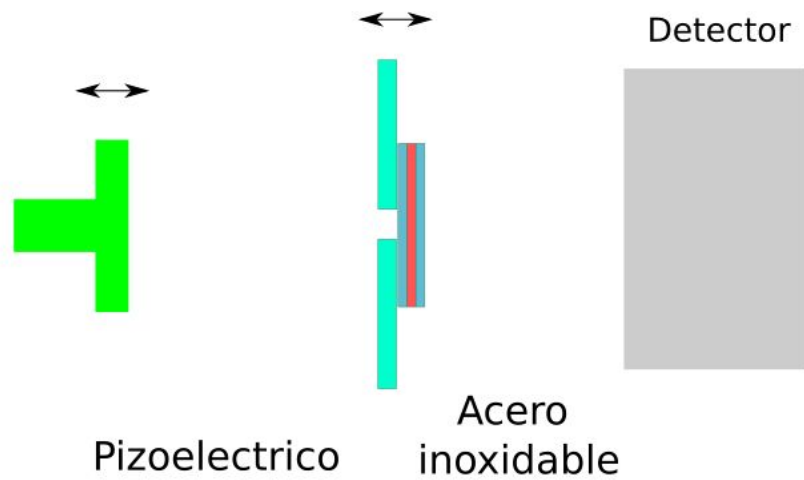
$$\Delta v = x_0 \omega \cos(\omega t)$$

$$\Delta v = A \cos(\omega t)$$



Caracterización de vibraciones:
 A = 0.02 mm/s
 f = 4500 Hz
 x₀ = 7 nm
 Hyperfine Interact (2014) 224:205–215
<https://doi.org/10.1007/s10751-013-0844-3>





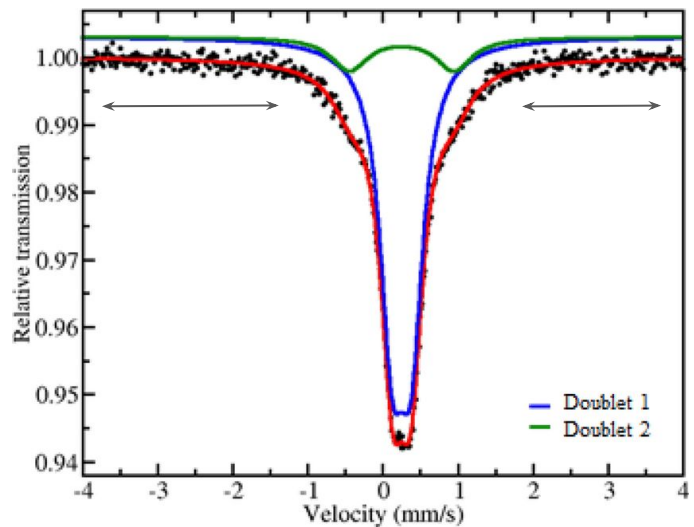
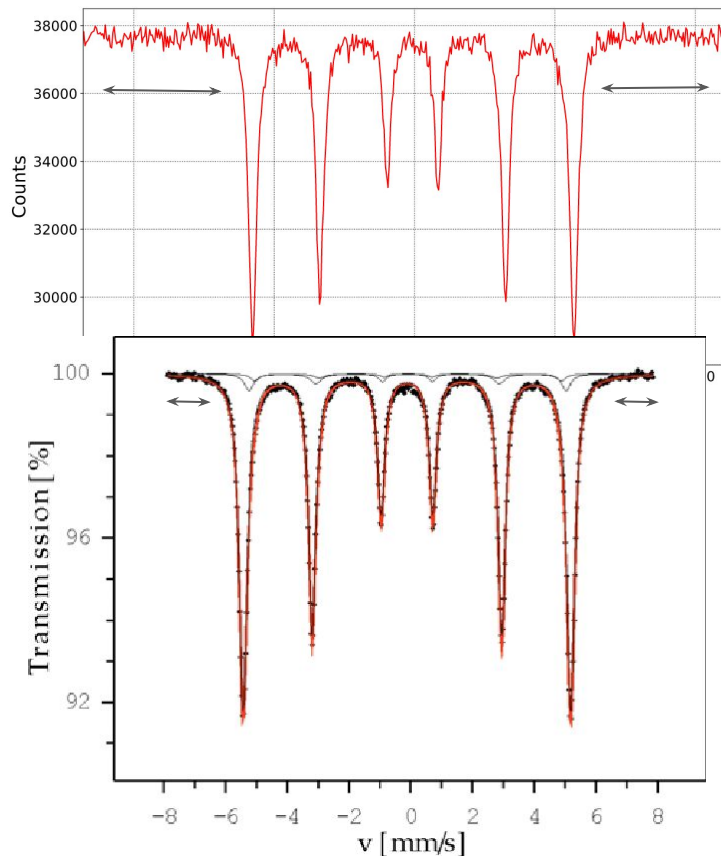
Selección del rango de velocidades

Tener en cuenta

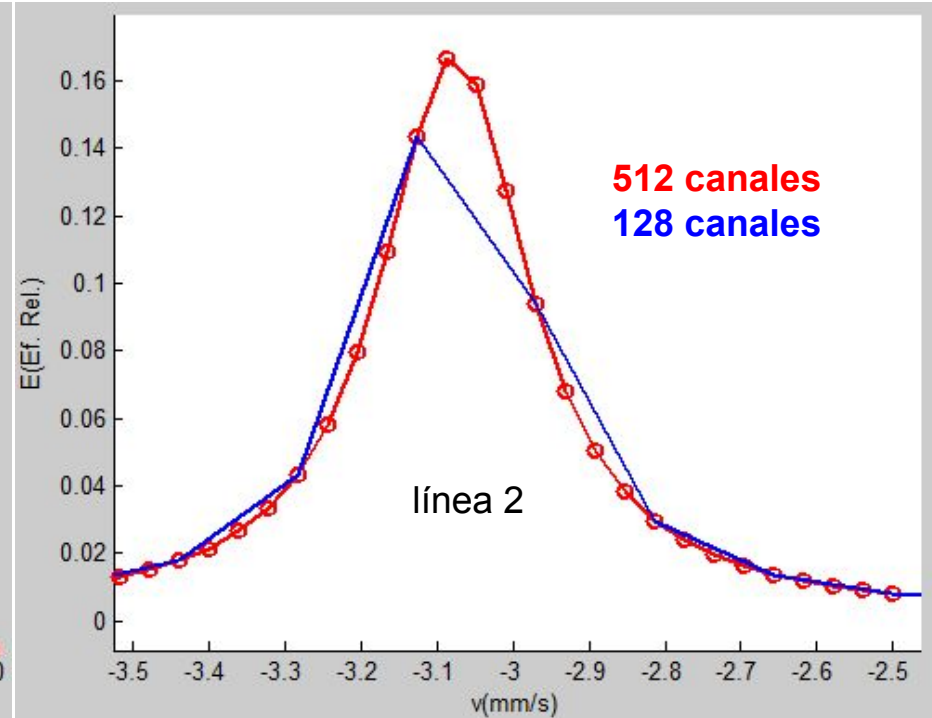
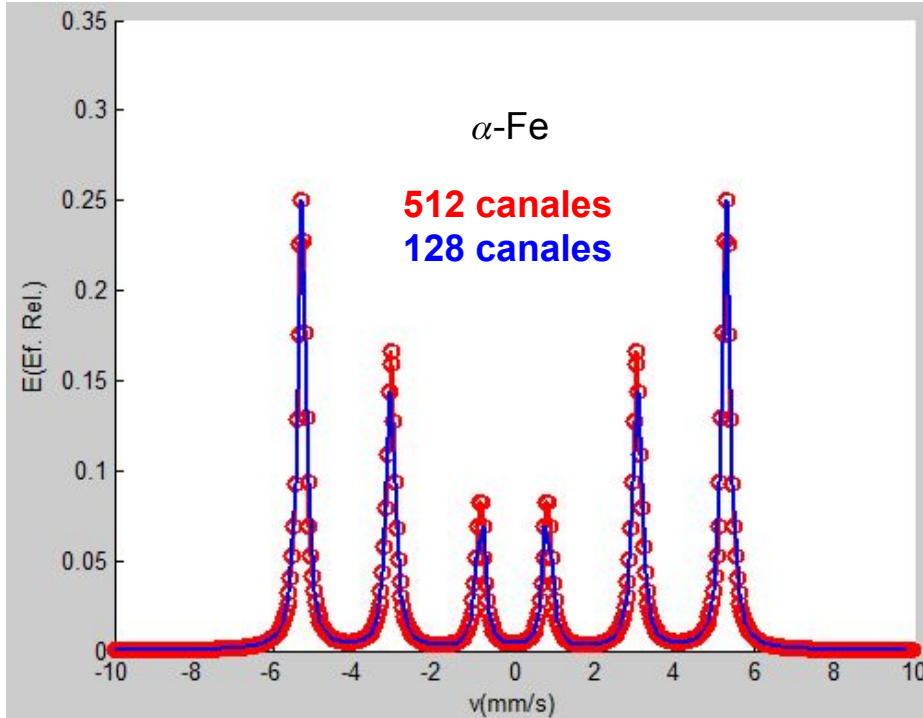
Suficientes canales para determinación de fondo

Buena resolución de las líneas espectrales

Tiempo de adquisición



Selección del número de canales



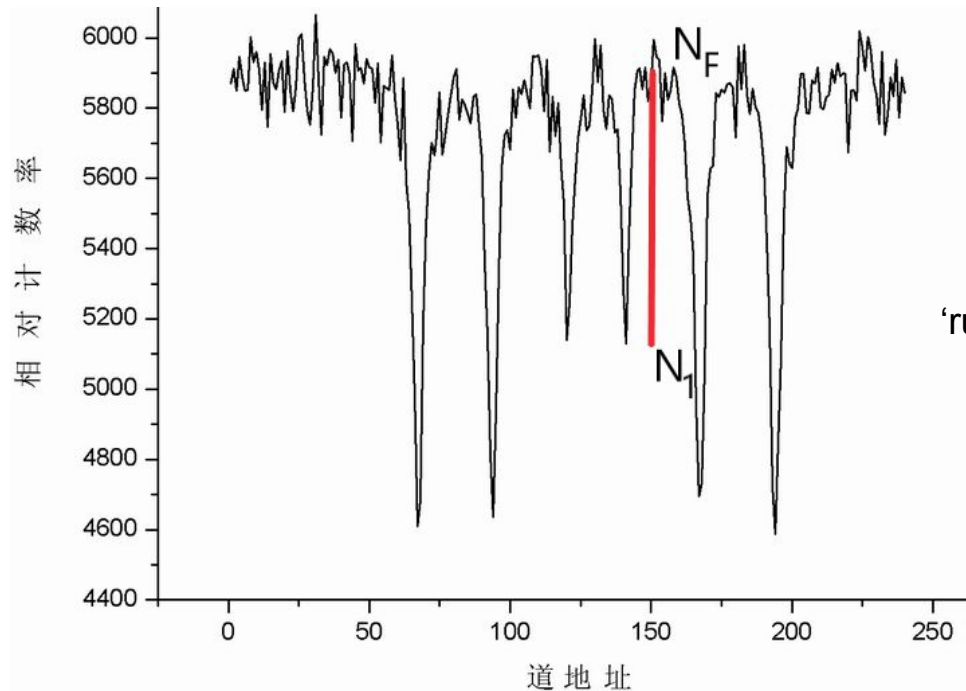
E = Fondo - Espectro medido

Resolución $\Delta v = \frac{v_{\max} - v_{\min}}{N}$

$v_{\max} = (nc/2) * (0.25/5)$

al menos 5 puntos por encima del ancho a mitad de altura, para una línea de 0.25 mm/s => 13 mm/s

Estimación del tiempo/contaje de medida (relación señal-ruido del espectro)



'señal' $S = N_F - N_1$

'ruido' $r = \sqrt{(\Delta N_1)^2 + (\Delta N_F)^2} = \sqrt{N_1 + N_F}$

'ruido/señal' $R_S = \frac{\sqrt{1+a}}{1-a} \frac{1}{\sqrt{N_F}} \quad a = N_1/N_F$

cuentas en el fondo para una R_S dada

$$N_F = \frac{(1+a)}{(1-a)^2 R_S^2}$$

Estimación del tiempo/contaje de medida (relación señal-ruido del espectro)

cuentas en el fondo para una R_s dada

$$N_F = \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)^2 R_s^2}$$

Deseamos $R_s = 0.01$

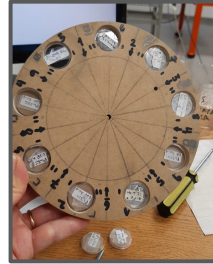
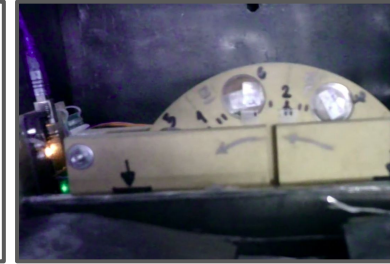
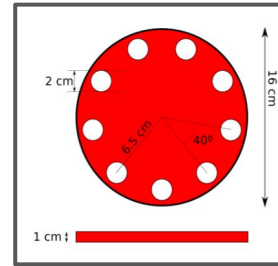
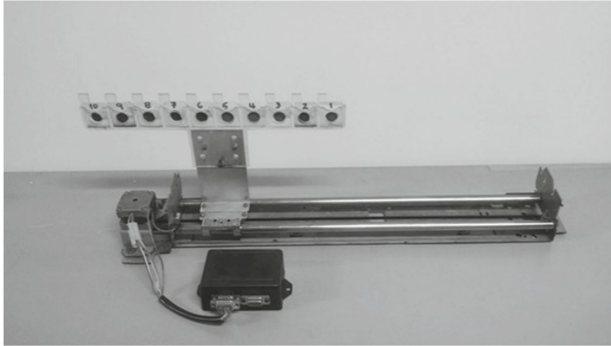
Determinamos (medida parcial), $\alpha = (N_1/N_F)_{\text{parcial}} \sim 5200/5900 = 0.88$

Obtenemos, $N_F(t) = 1336500$

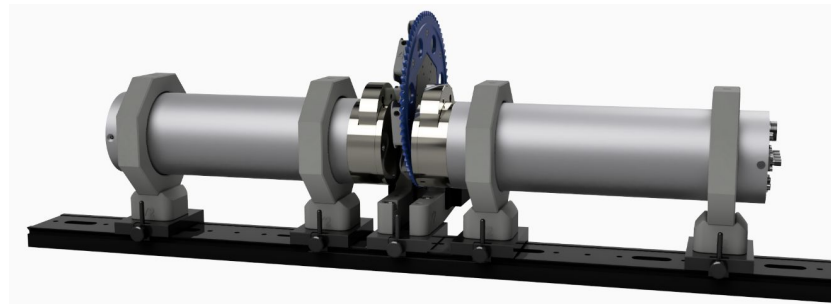
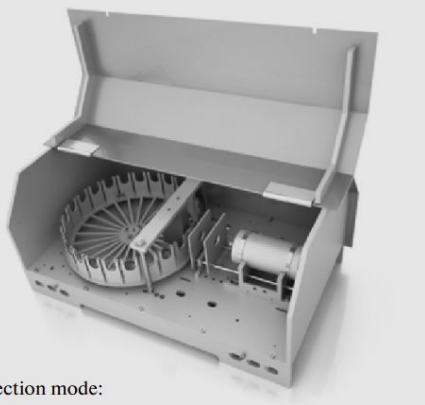
Si el conteo en el fondo es $T_F \sim 10$ cuentas/s

Tiempo estimado de medida $t = N_F/T_F \sim 1.5$ días

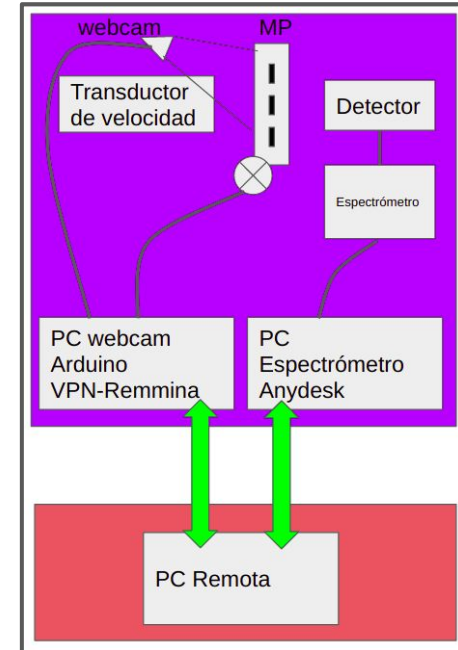
Monitoreo remoto / multiportamuestras



López, J. H., J.et.al."Hyperfine Interactions 238 (1).
<https://doi.org/10.1007/s10751-017-1424-8>.



<https://www.mossbauer-spectrometers.com/>
MS 96



Connection mode:

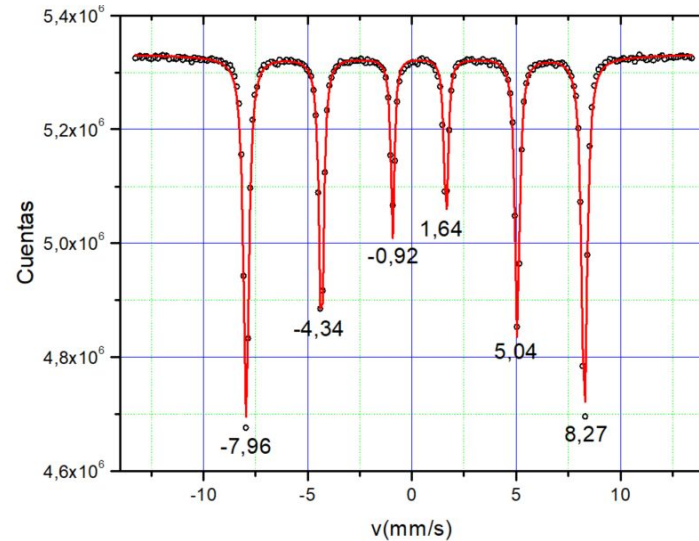
Silaev, A. A., Godovikov, S. K., Postnikov, E. B., Radchenko, V. V., & Silaev, A. A. (2013). Remote access mössbauer spectrometry. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 77(6), 790–794. doi:10.3103/s1062873813060324

Análisis y modelado de los espectros

Análisis visual: interpretación en términos de lo que se ve y de lo que se espera.

Ejemplo: óxido de Fe a RT

fuelle: $^{57}\text{CoRh}$



posiciones de los mínimos de las líneas

$$v_1 = \delta - \frac{B}{2} + \varepsilon; v_2 = \delta - 0.2895B - \varepsilon; v_3 = \delta - 0.0790B - \varepsilon;$$

$$v_4 = \delta + 0.0790B - \varepsilon; v_5 = \delta + 0.2895B - \varepsilon; v_6 = \delta + \frac{B}{2} + \varepsilon;$$

de estas expresiones se deduce

$$v_6 - v_1 = B; v_1 + v_2 + v_5 + v_6 = 4\delta; (v_1 - v_2) - (v_5 - v_6) = 4\varepsilon$$

Análisis visual: interpretación en términos de lo que se ve y de lo que se espera.

Ejemplo: óxido de Fe a RT

fuelle: $^{57}\text{CoRh}$

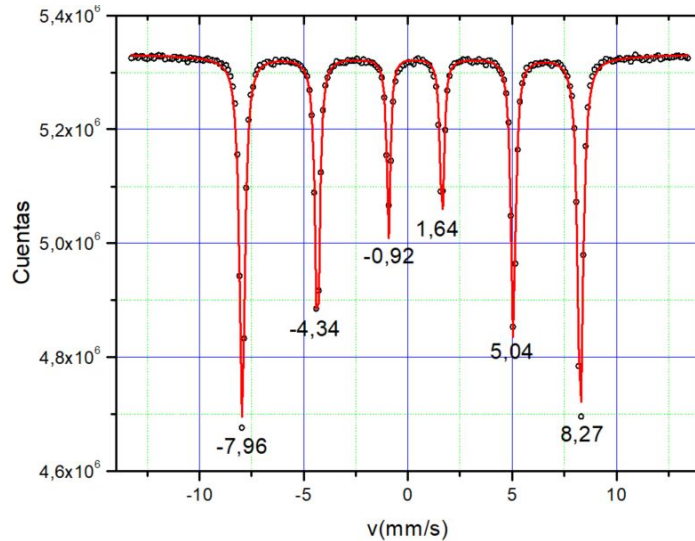
obtenemos

$\delta \sim 0.25$ mm/s; $B_{hf} \sim 16.28$ mms = 50.7 T; $\varepsilon \sim -0.10$ mm/s

Un ajuste con un programa sofisticado debería darnos valores próximos a estos estimados.

El corrimiento isomérico está medido relativo al de la fuente ($^{57}\text{FeRh}$). Para expresarlo relativo al α -Fe se deben sumar 0.11 mm/s para compensar el corrimiento isomérico de Fe en Rh relativo al α -Fe. Luego, los parámetros determinados por este método simple son:

$\delta \sim 0.36$ mm/s; $B_{hf} \sim 16.28$ mms = 50.7 T; $\varepsilon \sim -0.10$ mm/s

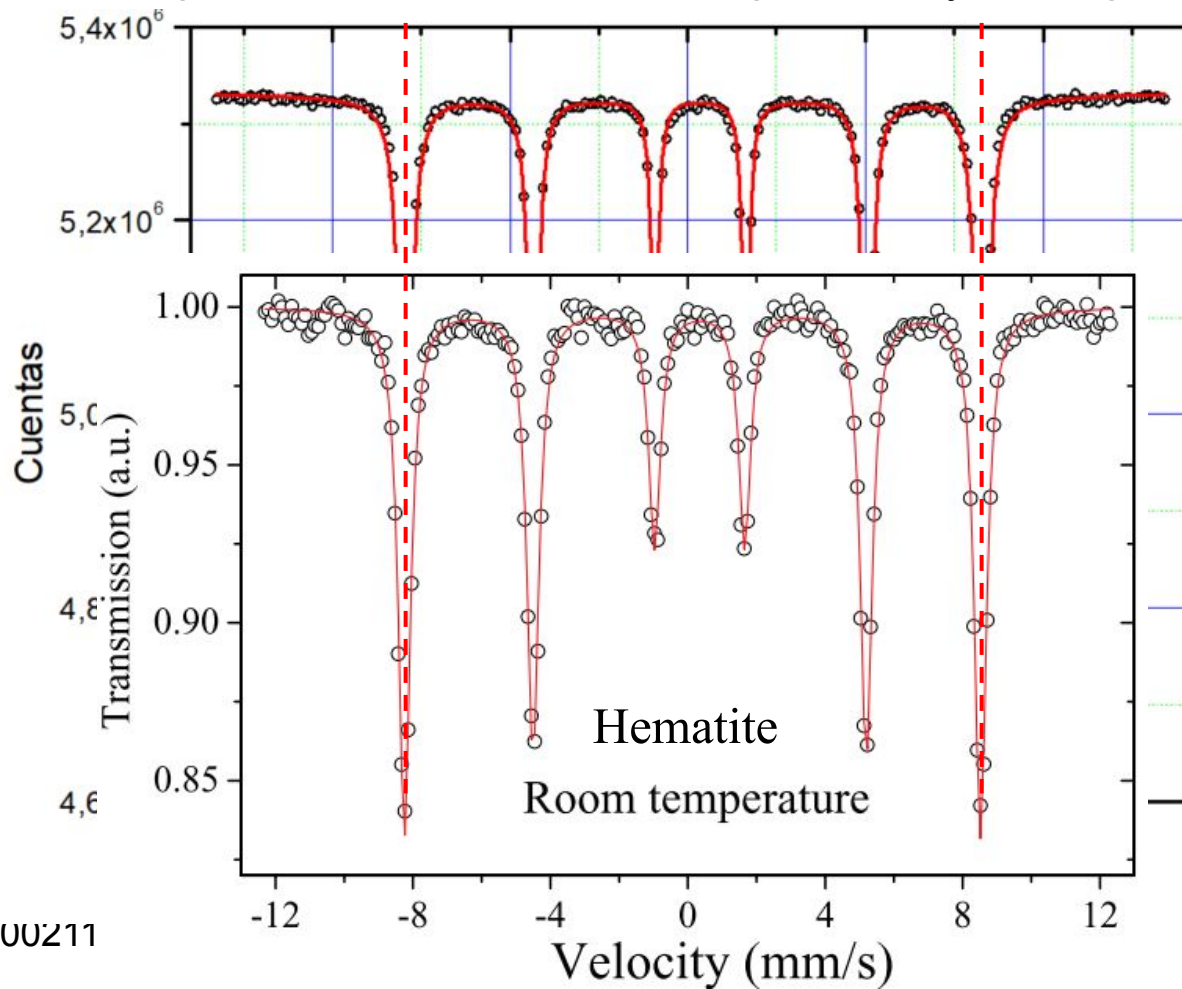


Estos valores, estimados por un método simple, se aproximan a los correspondiente a la hematita

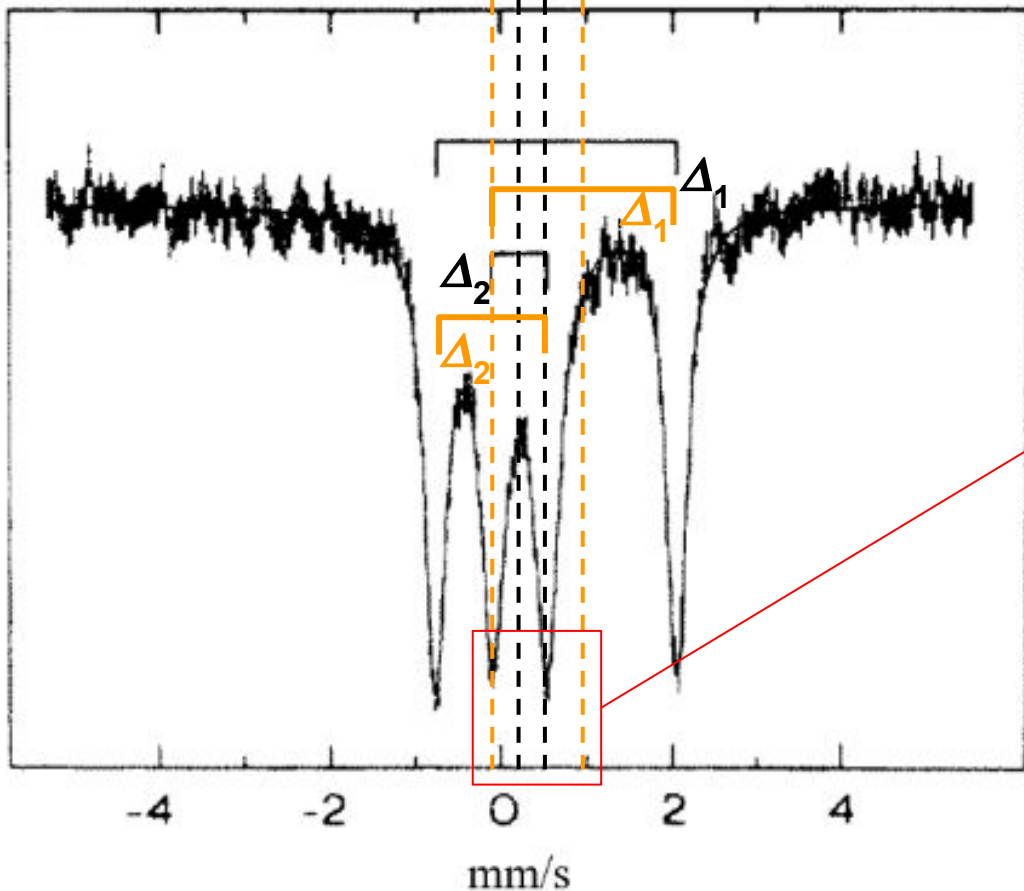
$\delta = 0.37(1)$ mm/s; $B_{hf} = 16.6$ mms = 51.8(1) T; $\varepsilon \sim -0.11(1)$ mm/s

(Murad and Cashion, 2004)

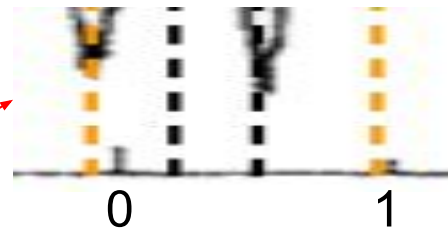
Análisis visual: interpretación en términos de lo que se ve y de lo que se espera.



Análisis visual: interpretación en términos de lo que se ve y de lo que se espera.



Aparentemente son 2 dobletes. ¿Qué asignación es correcta? ¿La indicada con líneas negras o naranjas?



$$0.5 < \delta_1 < 0.6 \text{ mm/s}$$

$$0.3 < \delta_2 < 0.4 \text{ mm/s}$$

$$-0.3 < \delta_1 < -0.2 \text{ mm/s}$$

$$0.9 < \delta_2 < 1.0 \text{ mm/s}$$

$$\Delta_1 \sim 2.4 \text{ mm/s}$$

$$\Delta_2 \sim 0.5 \text{ mm/s}$$

$$\Delta_1 \sim 2.0 \text{ mm/s}$$

$$\Delta_2 \sim 1.5 \text{ mm/s}$$

Programas de ajuste

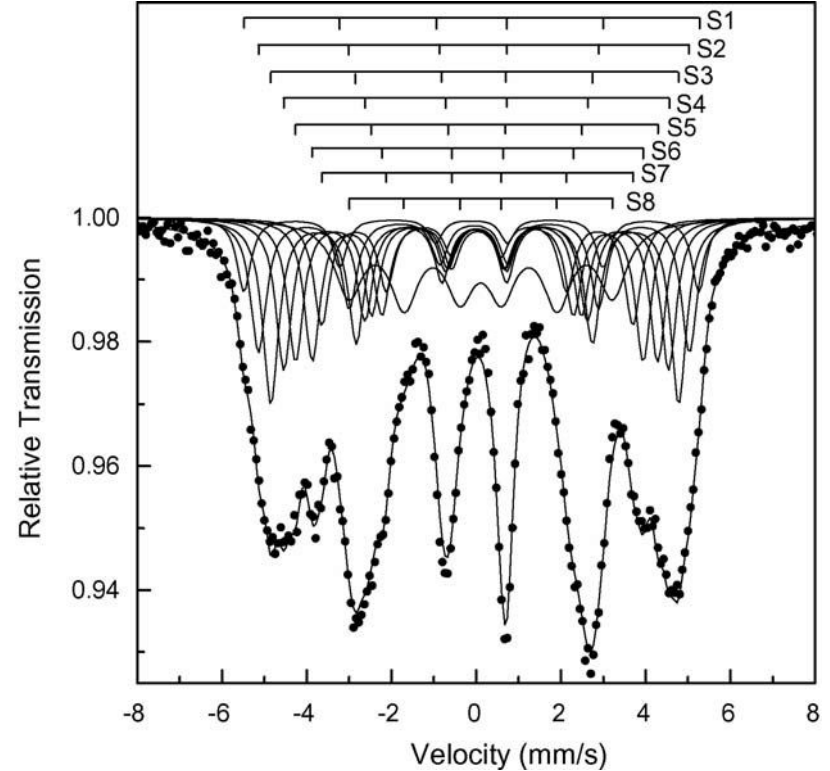
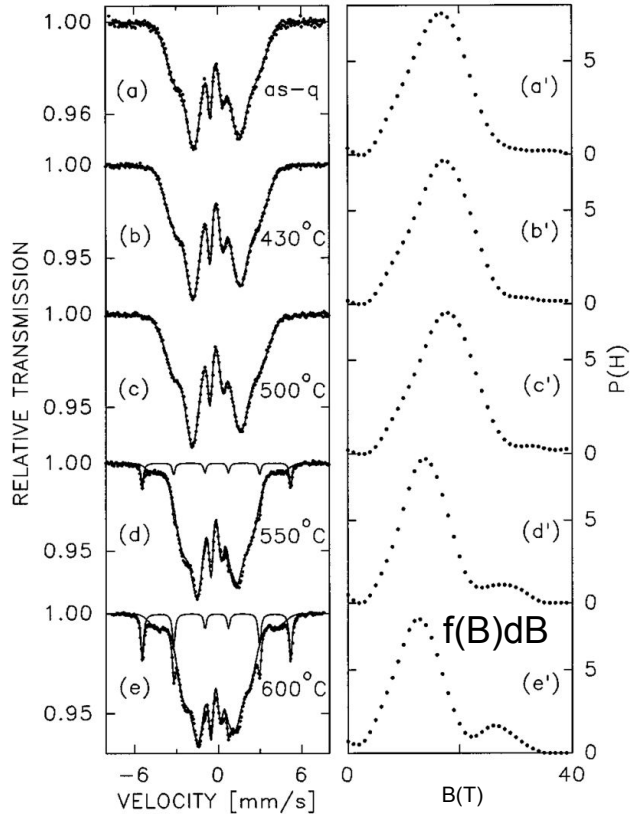
1. Moessfit (<http://climbindex.eu/Moessfit/>).
2. MossA (<http://www.clemensprescher.com/programs/mossa>).
3. Happy Sloth (<http://www.happysloth.ru/index.html> and [e-mail:happysloth@mail.ru](mailto:happysloth@mail.ru)).
4. iMoss (<https://researchdata.edu.au/mossbauer-spectra-fitting-program-imoss/653627>).
5. Recoil (<http://activistteacher.blogspot.com/search/label/Recoil> , http://mosstool.com/learn_recoil.html)
6. Mosstool (http://mosstool.com/learn_fitprog.html , <http://mosstool.com/links.html>).
7. Vinda by H. P. Gunnlaugsson, (Hyperfine Interact. (2016) 237:79, <https://e-ms.web.cern.ch/content/vinda>).
8. Moss Win (<http://www.mosswinn.com/english/mwabout.htm>).
9. UnivemMS (<http://moss.ip.rsu.ru/wp-content/uploads/2017/05/UnivemMS.zip>, http://moss.ip.rsu.ru/?page_id=73).
10. CMspectra (<https://files.catbox.moe/o4s7nm.zip>).
11. Fit ;o) (<http://hjollum.com/jari/zdebug/fit/>, <https://www.youtube.com/watch?v=7laCCbHsrRo&t=1s>)
12. WinNormos (http://www.wissel-gmbh.de/index.php?option=com_content&task=view&id=55&Itemid=116)
13. Programas de usuario, *ad hoc*.

A tener en cuenta en un modelo de ajuste

- Las transiciones nucleares tienen una distribución Lorentziana de energías. Ello conduce a que su contribución a un espectro se describa con distribuciones Lorentzianas de la velocidad fuente-absorbente. Todo análisis y/o ajuste del espectro tiene que tener en cuenta este hecho.
- Las propiedades del sólido, eléctricas y/o magnéticas, pueden estar distribuidas por razones composicionales, por desorden estructural: en las posiciones atómicas, por desorden químico: en las ocupaciones atómicas de las diferentes especies, por existencia de impurezas, por distribución de tamaños de nanopartículas que dan lugar a la influencia derivada de la distribución de relaciones superficie/volumen, etc. Esas distribuciones pueden aproximarse con modelos Binomial, Normal, LogNormal, etc. En el espectro ello se traduce en una distribución Binomial, Normal, LogNormal, etc., de perfiles Lorentzianos.
- Si los cristales del material no presentan propiedades elásticas anisotrópicas (el poco frecuente efecto Goldanskii-Karyagin), las dos líneas Lorentzianas de un doblete tienen la misma intensidad.
- Si no hay textura en la magnetización del material, las líneas Lorentzianas de un sextete tienen la relación de intensidades: 3:2:1:1:2:3. La existencia de textura conduce a relaciones $3:x:1:1:x:3$, con x en el intervalo $[0,4]$. Otras relaciones de intensidades no son físicamente aceptables para una componente espectral tipo sextete.

Distribuciones e histogramas

Distribución de interacciones magnéticas (sextetes) en un amorfo magnético metálico + contribución de una fracción creciente de fase cristalina.

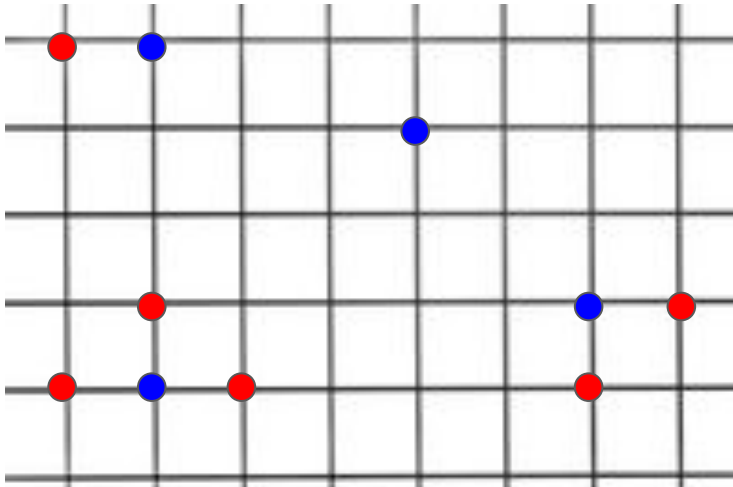


Distribuciones e histogramas

Correlaciones:

B vs. δ ; $\delta = \delta_0 + c_1 * B$ $P(B)dB \rightarrow P(\delta)d\delta$
 B vs. Δ ; $\Delta = \Delta_0 + c_2 * B$? $P(B)dB \rightarrow P(\Delta)d\Delta$
 Δ vs. δ ; $\Delta = \delta_0 + c_3 * \delta$? $P(\Delta)d\Delta \rightarrow P(\delta)d\delta$

● Impureza no magnética en matriz magnética



Para histogramas

“parámetro de suavidad”:

$P(B)$ continua con derivada continua + Condición sobre valor máximo de la derivada

líneas
Voightianas:

convolución de Gaussiana y Lorentziana $V(x; \sigma, \gamma) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx'$

$$G(x; \sigma) \equiv \frac{e^{-x^2/(2\sigma^2)}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

$$L(x; \gamma) \equiv \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)}$$

- En el laboratorio Mössbauer la mayor parte del trabajo se realiza fuera del mismo. (Tener respeto por la radiactividad).
- Extremar las precauciones para eliminar vibraciones espurias.
- En 3 años una fuente de inicialmente 50 mCi, tiene una actividad de sólo 3 mCi: ¡Es tiempo de cambiarla!
- Armar el mejor absorbente posible teniendo en cuenta criterios de espesor.
- Mantener el equipo bien alineado, y la radiación bien ventaneada.
- Mantener el laboratorio a temperatura constante.
- Hacer buenas elecciones del rango de velocidades y del número de canales a emplear.
- Agrupar muestras que requieran condiciones de medida similares.
- Implementar portamuestras múltiples que se puedan manipular de forma remota.
- Enriquecer la información sobre la muestra con medidas complementarias pertinentes y usar modelos adecuados. Hacer reuniones frecuentes del grupo para discutir los resultados abiertamente.
- En el marco de una investigación, si es posible, hacer medidas sistemáticas variando un parámetro a la vez.
- Buscar información adicional en la literatura. Participar de eventos científicos, seminarios, etc.
- Si se brinda un servicio, ofrecer un reporte breve pero científica y técnicamente bien fundamentado, con conclusiones.
- Ser científicamente generoso, participar en colaboraciones y buscar la forma de compartir el equipamiento con otros colegas, especialmente locales. Que no haya **dueños** sino **responsables**.

Muchas Gracias!!

