

# BULLETIN

ČESKOSLOVENSKÉ SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI PŘI ČSAV

ČÍSLO 15

ČERVEN 1973

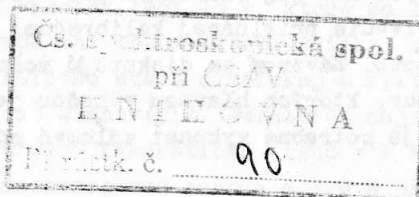
V období od 6.prosince 1972 do 20.března 1973  
pořádala Čs.spektroskopická společnost při ČSAV tyto akce :

5.schůzi zájmové skupiny pevného stavu v Praze

18.schůzi atomové sekce v Bratislavě

12.schůzi zájmové skupiny lokální elektronové mikroanalýzy

Seminář o mikrovlnné spektroskopii v Praze



# ATOMOVÁ SEKCE

18. pracovná schůze sa konala dne 9. března 1973 v Ústavu anorganické chemie SAV v Bratislavě. Schůzi řídil Ing. J. Štefanec CSc.

Na programu byly přednášky :

E. P l š k o , Geologický ústav PF UK, Bratislava : Stanovenie štatistických parametrov spektrochemických postupov sa použitia prevádzkových vzoriek.

Po rozvedení vztahov opisujúcich logaritmicky normálne rozloženie výsledkov sa podávajú rovnice umožňujúce výpočet štandardnej odchýlky z výsledkov získaných z paralelných meraní na rôznych vzorkách. V ďalšom sa na stanovení striebra v chalkopyrite testuje lognormalita rozloženia, ako aj lognormalita rozloženia obsahov uvedeného mikroprvku. Poukazuje sa na závislosť presnosti spektrochemického stanovenia od koncentrácie, pričom ako príčina jej zhoršenia pri vyšších koncentráciách sa ukazuje sakrivenie príslušnej kalibračnej krivky v dôsledku vlastnej absorpcie. Záverom sa diskutujú možnosti uplatnenie uvedených postupov, ktorých hlavnou výhodou je, že pre zistenie presnosti nie je potrebné vykonať zdĺhavé opakované merania.

M. M a t h e r n y , Katedra analytickej chémie, Hutníckej fakulty VŠT, Košice : Význam sledovania matrixefektu v porovnávacích vzorkách.

V prvom rade sa diskutujú metódy sledovania matrixefektu, pri čom sa zdôrazňuje význam stanovenia tzv. vanádových teplotných indexov. V ďalšom sa diskutujú špecifické problémy priebehu kalibračných funkcií. Zdôrazňuje sa, že aj po uskutočnení korekcie na pozadie u analytickej, alebo i u porovnávacej čiary, nemusí test linearity poskytovať kladný výsledok. Linearita sa v takýchto prípadoch narušuje neidentifikovaným matrixefektom jednej porovnávacej vzorky. V práci sa poukazuje na to, že prednostne už pri výbere porovnávacích vzoriek (etalonov) je treba tieto kontrolovať metódou vanádových indexov na mieru matrixefektu. Pre konštrukciu kalibračných funkcií slobodno použiť iba také porovnávacie vzorky, ktoré vykazujú štatisticky potvrdený jednotný matrixefekt.

A. Š v e h l a , Oravské ferozliatinárske závody, Istebné : Stručná charakteristika zdrojov chýb a porovnanie výsledkov pokusov s fotoelektrickou a fotografickou registráciou u niektorých kúskových i práškových vzoriek ferozliatin a trosiek.

Pri posudzovaní vplyvu registrácie spektra bola vypočítaná relatívna hodnota smerodajnej odchýlky (1,09 %) charakterizujúca fotografický proces a inštrumentálna chyba fotoelektrického prístroja (0,62 %). Pri analýze volfrámových trosiek na  $WO_3$  bol zistený podiel inštrumentálnej chyby fotoelektrického prístroja (0,2 %) a fotografickej registrácie (1,7 %) na rozptyl  $\Delta Y$  (počítane  $Y_w$ ) hodnot.

Na štyroch druhoch vzoriek FeSi 75 %, ktoré sa líšili homogenitou i fyzikálnym stavom bol pri spektrometrickej analýze na Al študovaný vplyv fyzikálneho stavu chemickej a fyzikálnej homogenity vzoriek na presnosť stanovenia. Relatívne najnehomogennejšie vzorky vykázali strednú kvadratickú chybu v % koncentrácie 10,4 a 8,9 %, relatívne homogenná vzorka 4,7 % a prášková vzorka (briketka) 6,3 %.

Vplyv nehomogenity výrazne prevýšil vplyv fyzikálneho stavu vzorky (kvalitu odiskrovacej plošky).

Kompletným štatistickým posúdením sa dokázal podstatný rozdiel vo výsledkoch spektrometrickeho stanovenia Al vo vzorke zataženej segregáčnymi vplyvmi a briketke v hodnote korelačného koeficienta (0,18 a 0,95) tvare obrysovej elipsy ( $\psi / \rho$  1,22 a 6,95) i hodnote  $s_C/C$  (15,4 % a 9,7 %), ako aj v hodnotách rozptylov pri štúdiu kalibračnej priamky. Kompletné štatistické posúdenie i výpočet kalibračnej priamky s príslušnými testami bolo prevedené pomocou univerzálneho programu na samočinnom počítači so súčasným zakreslením experimentálnych i vypočítaných údajov na kresliacom zariadení počítača Gier.

Vplyv osvetlenia spektrálneho prístroja (bežnou trojkondenzorovou optickou sústavou a šošovkovým rastrovým kondenzorom) sa významne prejavil u relatívne homogenných vzoriek (zo 4,7 % na 2,5 %; zo 6,3 % na 3,8 %), veľmi málo u nehomogénnej vzorky (z 10,4 % na 10,3 %) pri spektrometrickej analýze FeSi 75 % na obsah Al.

Vplyv stabilnosti budiacich podmienok na presnosť i správnosť stanovenia bol študovaný pri spektrometrickej (použitý elektronicky riadený zdroj FES 26 od fy. RSV z NSR) i spektrografickej (bežné klasické zdroje ABR 3 a DG 2) analýze FeCr na obsah Si a FeCrC na obsah Mn. Kompletným štatistickým posúdením sa potvrdil významný rozdiel u týchto zdrojov najmä v korelácii (0,95 a 0,57) tvare obrysovej elipsy (6,04 a 1,99) v hodnote ortogonálneho regresného koeficienta (1,20 a 1,47) i hodnote  $s_C/C$  (10,4 % a 33,8 %) pri stanovení Si v FeCr.

Pri štúdiu kalibračných priamok sa stabilita budiacich i optických podmienok prejavila najmä na hodnotách smerodajnej odchýlky charakterizujúcej reprodukovateľnosť opakovaných paralelných odpálení i intervale spoľahlivosti.

Záverom možno zhrnúť, že podiel zistenej inštrumentálnej chyby fotoelektrického prístroja či chyby fotografického postupu na celkovú chybu nie je podstatný a že rozhodujúci vplyv majú chyby spôsobené fyzikálnym stavom, fyzikálnou a chemickou nehomogenitou vzoriek ferozliatin a trosiek, nestabilitou činnosti budiaceho zdroja, nestabilitou postupu látok

do výboja a čiastočne aj osvetlením prístroja.

Programy pre samočinný počítač sú k dispozícii u Ing. Schiessala, prom.fyzika, ŠDVÚ Bratislava.

E. K r a k o v s k á , M. M a t h e r n y , Katedra analytickej chémie Hutníckej fakulty VŠT, Košice : Sledovanie závislosti zmien štatistických parametrov rozptylových diagramov a kalibračných funkcií časovo-rozkladajúcou technikou.

Metódou časového rozkladu sa sledovali spektrochemické vlastnosti MgO-matrixu, kde sa sledovali spektrochemické vlastnosti čiar Al, Ca, Fe a Si vo vzťahu k Co-porovnávaciemu prvku. Pri budení v oblúku striedavého prúdu sa vyskúšali za použitia anodickej polarizácie dve varianty; menovite 50 zápalov za sekundu a 25 zápalov za sekundu. Za týchto experimentálnych podmienok sa stanovili parametre rozptylových diagramov a parametre kalibračných priamok, ktoré sa podrobili štatistickému testovaniu.

Výsledkom štatistického hodnotenia je, že sa dokázalo že za nevýhodnú časť budenia treba prednostne považovať obdobie 1,5 ms od začiatku zapálenia oblúka a čiastočne aj posledný 0,8 ms periódy horenia. Pri vylúčení týchto časov sa dosahuje v priemere štandardná odchýlka hodnoty  $s_Y$  v rozpätí od 0,015 až 0,030.

J. K u b o v á , E. P l š k o , Geologický ústav PF UK, Bratislava : Vplyv dĺžky homogenizácie vzorky na presnosť výsledkov spektrochemickej analýzy.

V úvode prednášky sa rozoberajú možné vplyvy pôsobiace na presnosť výsledkov spektrochemickej analýzy. Tieto možno rozdeliť na vplyvy experimentálneho zariadenia a na vplyvy nehomogénnosti vzorky. Sledovali sme presnosť opakovaných stanovení vybraných mikroprvkov v antimonite, magnezite a kremičitanovej hornine. Vzorky sme homogenizovali v achátovej miske s vnútorným porovnávacím prvkom a uhlíkovým práškom rôzne dlhé doby (1, 3, 5 a 10 minút). Pre jednotlivé prípady sme stanovili štandardné odchýlky a tieto štatisticky porovnali. Z vykonanej analýzy sme zistili, že za daných podmienok nie je potrebná



dlhšia homogenizácia než 3 minúty. Okrem toho sme zistili, že s dobou homogenizovania sa menia i hodnoty  $\Delta Y$ . Znamená to, že štandardy a vzorky je potrebné vždy homogenizovať rovnakú dobu, pretože v opačnom prípade môžu vzniknúť systematické chyby.

E. M a r t i n y , E. P l š k o , V. S t r e š k o ,  
Geologický ústav PF UK a Geologický ústav SAV, Bratislava :  
Štatistické vyhodnotenie výsledkov analýz silikátových hornín  
analyzovaných atómovou absorpčnou spektrofotometriou.

Pri stanovení prvkov metódou AAS, podobne ako pri ostatných analytických metódach treba počítať s určitými náhodnými i systematickými chybami. Nakoľko AAS v poslednej dobe sa stále viac a viac využíva pri riešení analytických úloh spojených so zisťovaním zloženia geologických materiálov, bola venovaná pozornosť spoľahlivosti výsledkov týchto analýz.

Keď skutočná koncentrácia "c" sledovaného prvku má byť čo najspoľahlivejšie zistená, tak momentálna reálna koncentrácia

$$c_e = c + e_c \quad (1)$$

kde  $e_c$  je odchýlka spôsobená chybami pri vážení, pipetovaní, nasávaním do spektrofotometru a pod. Rozloženie hodnôt  $c_e$  sa považuje za lognormálne.

V atómovej absorpcii sa ako analytický signál sleduje absorbanca ktorá cez Beerov zákon súvisí lineárne s meranou koncentráciou. Očakávaná absorbanca

$$A_0 = K c_e \quad (2)$$

kde konštanta "K" sa považuje za nezávislú od koncentrácie a jej hodnotu za známu. Zmeraná absorbanca "A" súvisí potom s očakávanou absorpciou "A<sub>0</sub>" podľa :

$$A = A_0 \pm e_A \quad (3)$$

kde  $e_A$  je odchýlka absorpcie. Dosadením rovnice 1 a 2 do rovnice 3 táto má potom tvar

$$A = K (c + e_c) + e_A \quad (4)$$

pričom odchýlka od koncentrácie môže mať  $\pm$  charakter. Z rovnice 4 potom vyplýva, že vzťah medzi analytickým signálom "A" a hľadanou koncentráciou vzorky "c" je zaťažený nielen chybami sta-

novenie absorpcie, avšak na čo sa často zabúda, i rozdielom medzi reálnou momentálnou koncentráciou prichádzajúcou do prístroja a skutočnou koncentráciou zodpovedajúcou obsahu sledovanej zložky vo vzorke.

Pre štatistické vyhodnotenie výsledkov stanovení Mn, Fe, Ca, Mg, Na a K v silikátových bázických horninách boli použité výsledky z 20 prírodných vzoriek s premenlivým chemickým zložením (analyzované paralelne) a analýzy štandardov W-1 a bazaltu (ZGI), ktoré boli analyzované 20 krát metódou AAS.

Pri zisťovaní presnosti boli vypočítané príslušné štandardné odchylky za predpokladu lognormálneho rozloženia. Relatívne štandardné odchylky ako pre referenčné materiály tak i pre prírodné vzorky sa od seba zásadne nelíšia.

Pri zisťovaní správnosti výsledkov analýz referenčných materiálov boli porovnané priemerné hodnoty s doporučenými. Vypočítaný bol interval koncentrácií zodpovedajúci násobeniu i deleniu druhým momentom lognormálneho rozloženia, v ktorom sa výsledok nachádza s pravdepodobnosťou zodpovedajúcou rozmedziu štandardnej odchylky. Hodnoty doporučenej literatúry pre sledované štandardné referenčné materiály ležia vo všetkých prípadoch v uvedenom intervale. S toho je možné usúdiť s dostatočnou štatistickou istotou, že hodnoty sledovaných prvkov stanovených metódou AAS nie sú zaťažené systematickými chybami.

#### Zájmová skupina automatické spektroskopie

Ve dňoch 5. až 9. března 1973 byl již podruhé uspořádán v Ostravě kurz automatické spektrometrie. Kurz pořádal spolu s ČSSS Dům techniky ČVTS v Ostravě; za Čs. spektroskopickou společnost jej vedl Ing. K. Kuboň.

Pro účastníky kurzu byl vydán přepracovaný a doplněný sborník, který je dobrou pomůckou pro pracovníky kvantometrických laboratoří.

Kurz byl rozdělen do dvou částí :

V první části se účastníci seznámili s teoretickými



základy optické a rentgenové spektrometrie, metodikou rozborů atd. Bylo předneseno 10 přednášek.

Druhá část trvající tři dny byla věnována praktickým cvičením v kvantometrických laboratořích ve VŽKG, NHKG a TŽ VRSR v Třinci.

#### Zájmová skupina lokální elektronové mikroanalýzy

12. pracovní schůze se konala dne 20. března 1973 ve Výzkumném ústavu pro sdělovací techniku A.S. Popova v Praze. Schůzi řídil Ing. F. Štorek.

Na programu byly tyto přednášky :

F. O d e h n a l , Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno : Příprava preparátů pro sledování v elektronovém řádkovacím mikroskopu.

Při studiu struktury silikátových hmot pomocí elektronového řádkovacího mikroskopu používáme vzorku upraveného jako :

1. Lom pevným vzorkem, při čemž často lomová plocha je leptána.
2. Nábrus pevného vzorku, převážně s naleptanou nábrusovou plochou.
3. Práškový preparát.
4. Zmrazená kaše.
5. Neupravený preparát, sledujeme-li povrchovou vrstvu.

Takto připravený preparát je nutno připevnit na hliníkový stolek kruhového tvaru (u Cambridge Stereoscanu průměr stolku je 12 mm a dovoluje připevnit preparáty do výšky 10 mm a průměru stolku). Takto připevněné preparáty nelze ještě sledovat v elektronovém řádkovacím mikroskopu, neboť dopadem primárního svazku elektronů na vzorek vzniká el. náboj, který nutno odvádět, aby se sledovaná místa nenabíjela. V problematice silikátových hmot se dokonale vodivé preparáty vyskytují ojediněle. Z toho důvodu opatřujeme zpravidla povrch sledovaných

preparátů tenkou vodivou vrstvou, která zajišťuje odvod vznikajícího náboje i při vyšším urychlovacím napětí a současně zachovává věrnou fotografickou podobu povrchu vzorku.

Vodivou vrstvu na povrchu vzorku získáváme dvěma způsoby :

- a) nástřikem : Používá se spray s vysokým obsahem stříbra, ale častěji hliníku.
- b) vakuovým napařením vodivé vrstvy : Nejčastěji se používají tyto materiály : hliník, zlato, Au-Pd, stříbro, měď, uhlík.

M. M o r a v e c , Výzkumný ústav sdělovací techniky A.S. Popova, Praha : Použití elektronového mikroanalýzátoru (EMA) a elektronového řádkovacího mikroskopu v mikroelektronice.

Úvodem byla podána informace o mikroanalýzátoru fy Cambridge, Mark IIA, z roku 1962.

V elektronice se EMA používá ke stanovování makrokomponent v polovodičových materiálech a ke kontrole jejich stechiometrického složení; dále k určování nežádoucích příměsí, zde musí být EMA často nahrazována jinými metodami (hmotová analýza). Důležitým využitím EMA je sledování koncentračního spádu jednotlivých složek epitaxních filmů směrem od substrátu k povrchu, protože tento gradient ovlivňuje další použití v elektronice (diody, svítivost). Vlastní analýzy se provádí na kolmých nebo šikmých výbrusech, buď metodou pomalého snímání nebo krokovou bodovou analýzou.

Obdobným problémem je studium mnohavrstevových struktur ("supermříže"), které se skládají z pravidelně se opakujících velmi tenkých vrstev (řádově mikrony) dvou různých materiálů (GaAs a GaP). Pokud rozlišovací schopnost nepřesáhne tloušťku jednotlivé vrstvy (u nás 3  $\mu\text{m}$ ), lze z průběhu velmi pomalého snímání a bodových analýz stanovit počet a tloušťku vrstev a jejich složení.

Zvláštní kapitola byla věnována problematice analýzy tenkých vrstev, hlavně dvěma metodám, u kterých není třeba znát tloušťku analyzované vrstvy. Metoda Djuričova je vhodná pro binární filmy, je v ní zahrnuta korekce na vliv substrátu, avšak její použití je omezeno na oblast lineární závislosti mezi rtg.

intenzitou a tloušťkou filmu. (Pro slitinu 80 % Ni, 20 % Cr na keramickém substrátu při 20 kV je tato oblast až do 1000 Å.) Philibert navrhl pro dvousložkové filmy metodu výpočtu z poměru intenzit obou prvků, naměřených současně v jednom bodě vzorku. Obě metody vyžadují, aby byly k dispozici standardy z čistých prvků o známých tloušťkách.

V. L a i c h t e r , Výzkumný ústav sdělovací techniky A.S.Popova, Praha : Sledování nehomogenit v GaAs řádkovací elektronovou mikroskopií pomocí luminiscenčního módu.

Vedle využití napětového kontrastu v obrazu sekundárních elektronů a elektromotorického kontrastu ve vodivostním módu nachází při aplikacích v elektronice své uplatnění i luminiscenční mód, zejména při sledování polovodivých materiálů typu  $A^{III}B^V$ . V našich laboratořích byl předmětem zkoumání galiumarsenid, který vykazuje výraznou katodoluminiscenci v blízké infračervené oblasti. Po kratším teoretickém rozboru mechanismu uvažovaného jevu byl diskutován vztah popsany Caseyem a byla hledána závislost luminiscenční účinnosti na koncentraci volných nositelů proudu. Z experimentů vyplynulo, že tato závislost je zcela překryta lokálními vlivy různých nečistot a krystalových poruch. Zásluhou lokálních změn v luminiscenční účinnosti bylo možno vyšetřovat v katodoluminiscenčních mapách fluktuace v rozdělení stopových příměsí a průsečíky dislokačních čar s povrchem vhodně upravených vzorků GaAs, jak bylo předvedeno na četných diapozitivech. Vzorky byly prohlíženy v řádkovacím elektronovém mikroskopu JSM-U3, jako detektoru katodoluminiscence byl použit fotonásobič s katodovou citlivostí S-1, urychlovací napětí bylo zvoleno 25 kV a proudy vzorkem se upravily asi na  $1,5 \cdot 10^{-8}$  A. Z výsledků se dospělo k závěru, že využitím katodoluminiscenčních vlastností GaAs lze zviditelnit s rozlišením 3 - 5  $\mu$ a s poměrně velkou citlivostí tzv. růstové pruhy vznikající teplotními fluktuacemi na rozhraní tavenina - pevná látka při pěstování krystalu, dále sídla dislokací s vysegregovanými příměsami a jiné nehomogenity či poruchy mřížce, jakož i mechanické poškození povrchu jako jsou např. zaleštěné rýhy po leštění.

## MOLEKULOVÁ SEKCE

Zájmová skupina spektroskopie pevného stavu

5.pracovní schůze se konala dne 20.února 1973 v Ústavu radiotechniky a elektroniky ČSAV v Praze. Schůzi řídil RNDr.A.Vaško DrSc.

Na programu byly tyto přednášky :

A. B o h u n , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Absorpční a emisní jevy látek v kondenzovaném stavu.

Úkolem referátu je ukázat na několika vybraných příkladech užitečnost použití optické spektroskopie pro řešení problémů spojených s absorpčními a emisními pochody v pevných látkách. Hlavní pozornost je věnována úloze kationtových a aniontových příměsí.

První část referátu ukazuje, že pomocí měření absorpčních příp. emisních křivek na systému alkalických halogenidů, dopovaných olovem, thalliem, mědí event. ionty transitivních prvků, ve formě roztoků, krystalů nebo tavenin, lze stanovit model příměsového centra a jeho symetrii. Na základě tohoto modelu je pak možno vypočítat pomocí teorie MO energetické schéma příměsového centra.

V další části referátu jsou diskutovány problémy spojené s rekombinační luminiscencí (úloha barevných a luminiscenčních center a elementární mechanismus).

Pomocí diagramu potenciálových křivek jsou diskutovány tři okruhy otázek : existence a využití bezfononových čar, jemná struktura absorpčních a emisních pásů aniontových (např.  $O_2^-$  a  $NO_2^-$ ) a kationtových (Pb, Tl, Bi) příměsí v různých iontových krystalech, a konečně vysvětlení mechanismu horké luminescence. Při této příležitosti jsou uvedeny příklady využití infračervených spekter pro stanovení aniontové příměsí v krystalech alkalických halogenidů.

Výše zmíněné problémy u rekombinační luminescence byly diskutovány také pro systém aluminofosfátových skel s Mn.

Nakonec je věnována pozornost jevům, kterým se souborně říká kooperativní a které hrají podstatnou úlohu ve foto-fyzikálních a fotochemických jevech, probíhajících za účinku záření s menší energií nežli je potřebná k přímému vyvolání těchto jevů. Jejich mnohokvantový charakter je demonstrován na systémech fluoridů žíravých zemin aktivovaných vzácnými zeminami (kaskádní a kooperativní elektronové přechody).

Závěrem je poukázáno na existenci dosud ne zcela objasněného jevu, zvaného antiresonance. Jako příklad je uvedena absorpce fluoridu vápenatého s Dy.

I. P e l a n t , Matematicko-fyzikální fakulta UK,  
Praha : Dvoufotonová absorpce v kondensovaném stavu.

Dvoufotonová absorpce jako jeden z nelineárních optických jevů (současná absorpce dvou fotonů, pozorovatelná pouze při dostatečně silných světelných tocích - laser, nikoli stupňovitý nebo kumulační proces) se v posledním desetiletí stala užitečným nástrojem ke studiu optických vlastností a pásové struktury pevných látek. Používá se jednak metody dvoufotonové excitace luminescence, jednak účinnější metody dvoufotonové spektroskopie (získané dvoufotonové absorpční spektrum doplňuje informace poskytované konvenčním jednofotonovým spektrem, protože výběrová pravidla jsou obecně v obou případech různá). Ke klasifikaci energetických hladin může dále sloužit měření polarizační závislosti dvoufotonové absorpce, tj. velikosti absorpčního koeficientu jako funkce úhlu svíraného vektory polarizace dvou dopadajících světelných svazků.

Kromě toho má dvoufotonová absorpce řadu dalších aplikací ve fyzice. Používá se např. k vytvoření vysokých objemových koncentrací excitonů při zkoumání nejrůznějších excitonových interakcí v polovodičích (biexciton) k dosažení homogení inverse při čerpání laserů s organickými barvivy a k měření délky trvání picosekundových laserových pulsů. Teoreticky byl také navržen způsob získání výkonných obřích laserových pulsů pomocí stimulované dvoufotonové emise.

K. P o l á k , Ústav fyziky pevných látek ČSAV,  
Praha : Luminescence alkalických halogenidů aktivovaných transi-tivními prvky.

Studium emisních vlastností iontů transitivityních prvků v alkalických halogenidech spadá do širší problematiky spektroskopie transitivityních prvků v iontových krystalech. Současný stav v tomto oboru je poznamenán značnou nerovnováhou mezi počtem prací zabývajících se absorpcí a emisí. Tato situace je také důsledkem podstatně menšího zájmu teoretiků o vypracování exaktních mechanismů pro luminescenci, které by sloužily jako základ při analýze experimentálních výsledků. Avšak i v absorpční spektroskopii vznikají problémy s interpretací nalezených struktur a rozštěpení základních pásů, poněvadž několik jevů (spin-orbitální interakce, Jahn-Tellerův efekt, interakce porucha - porucha, statická porucha okolí aj.) může mít přibližně stejný řádový účinek na základní spektrum. Je proto nutné vytvořit určitý základní přehled všech jevů, které je nutno při studiu absorpčních a emisních vlastností iontů transitivityních prvků vzít v úvahu, a jednotlivé otázky zkoumat postupně. Tento příspěvek je věnován hlavně otázkám symetrie příměsového centra, mechanismu d-d přechodů a významu teorie molekulárních orbitálů pro kvalitativní vysvětlení intenzit absorpčních pásů. Pro ilustraci je použita soustava  $MCl : Ni^{2+}$  ( $M=Li, Na, K, Rb$ ).



J. F i a l a , Matematicko-fyzikální fakulta UK,  
 Praha : Některé luminiscenční vlastnosti monokrystalů AgCl.

Referát se zabývá podstatou intrinsiktní fotoluminiscence nedotovaných monokrystalů AgCl. Po úvodní stručné charakteristice stříbrných halogenidů z hlediska jejich krystalické a elektronové struktury jsou probrány základní vlastnosti optického absorpčního spektra AgCl a jeho interpretace v rámci pásového modelu. Následuje přehled luminiscenčních vlastností, excitační a emisní spektra, teplotní závislost luminiscence a jejího dozívání. Z těchto údajů je pak možno charakterizovat luminiscenci čistého AgCl jako proces elektronděrové rekombinace probíhající na luminiscenčním centru, které má charakter děrové pastí s velmi krátkou dobou života zachycené díry. Je navrženo zjednodušené energetické schéma AgCl s luminiscenčními centry a pastmi ovlivňujícími průběh luminiscence. Dále je v přednášce diskutována těsná souvislost center a dislokací v AgCl.

Druhá část referátu je věnována diskusi fyzikální podstaty těchto luminiscenčních center. Po probrání prvního plansibilního Matyášova modelu je ukázáno na jeho některé nedostatky. Následuje přehled posledních experimentálních výsledků, které nepotvrdily existenci samezachycené díry ve formě  $V_k$  center ve stříbrných halogenidech, ale naopak ukazují pravděpodobnost zachycené díry ve formě  $A_g^{2+}$  centra. V závěru je poukázáno na to, že dosavadní experimentální materiál neumožňuje dosud s jistotou určit charakter luminiscenčního centra.

L. K r a t ě n a , J. M i š e k , Ústav radiotechniky a elektroniky ČSAV, Praha : Rekombinační záření ve fosfidu galitém a jeho výzkum metodami optické spektroskopie.

V úvodní části jsou uvedeny a zdůvodněny cíle výzkumu fosfidu galitého a elektroluminiscenčních prvků na jeho bázi. Bezprostředním cílem je zavedení nových polovodičových materiálů a prvků pro optoelektroniku; v dlouhodobém programu je výzkum fyzikálních vlastností nových materiálů metodami optické a EPR spektroskopie.

Jsou krátce vysvětleny některé pojmy spojené se zářivou rekombinací v polovodičích, uvedena pásová struktura GaP

a některé vlastnosti této sloučeniny.

Dále jsou uvedeny typy zářivé rekombinace ve fosfidu galitém, podmínky pro rekombinaci volného excitonu, typy příměsí a jejich základní energetické stavy.

Je popsán vznik izoelektronického centra v krystalové mříži, mechanismus jeho obsazování volným nosičem, rekombinace vázaného nosiče s volným a nezářivá rekombinace.

Nakonec jsou stručně popsány některé druhy zářivé rekombinace na příměsných donor-akceptorových párech a uveden výraz pro energii přechodů.

E. V a v ř i n e c , Matematicko-fyzikální fakulta UK; Praha : Několik poznámek k luminiscenci chlorofylu.

Fluorescence chlorofylu je metoda vhodná ke studiu primárních fotofyzikálních procesů při fotosyntéze. Z absorpčního spektra je možno sestavit strukturu energetických hladin molekuly chlorofylu, kterou je možno porovnat s výsledky získanými kvantově chemickými výpočty. Fluorescenční spektrum roztoku chlorofylu má dva pásy, které byly interpretovány jako přechody do dvou vibračních podhladin téže elektronové hladiny. Novější měření v naší laboratoři i jinde ve světě poukázala na některá nová fakta, která jsou v rozporu s touto interpretací - teplotní závislost, koncentrační závislost a závislost na polaritě rozpustidla intenzity v maximu obou pásů. Je navržena nová interpretace, která bere v úvahu i hladiny agregovaných stavů molekul chlorofylu - dimery, event. vyšší oligomery. Vzhledem k tomu, že přímo se pozorovat dimery na fluoreskujících vzorcích nepodařilo, zdá se, že nepůjde o prosté dimery, ale o asociáty v excitovaném stavu, tj. fotodimery.

Zpráva o semináři Čs. spektroskopické společnosti o Mikrovlnné spektroskopii.

Dne 28. března 1973 se uskutečnil na Katedře elektromagnetického pole Fakulty elektrotechnické ČVUT v Praze seminář o využití mikrovlnné techniky v molekulární spektroskopii se zaměřením na zkoumání rotačních a rotačně-inverzních spekter plynů. Seminář vedl Ing. Jan Dušek CSc.

V úvodní přednášce byly probrány technické požadavky na zařízení mikrovlnného spektrometru, tj. požadavky na vhodné zdroje kmitočtů, volbu absorpčních prostorů a způsoby detekce. Současně byly účastníkům semináře předvedeny jednotlivé konstrukční prvky pro různá mikrovlnná pásma v oblasti od 3 GHz do 300 GHz, což lze považovat zhruba za pásmo spektroskopických měřících metod na bázi klasické mikrovlnné techniky.

V další části semináře byl v chodu předveden mikrovlnný spektrometr se dvěma absorpčními celami, a) vlnododovou pro technické aplikace měření kmitočtů a cejchování vlnoměrů, b) absorpční ve tvaru dielektrického válce pro obecné studium plynů. Předností spektroskopu je možnost seriového zapojení obou absorpčních prostorů, což umožňuje testování neznámých plynů pomocí absorpčních spekter molekul známých plynů. Přesnost rozlišení kmitočtu na principu videodetekce se pohybuje v desítkách kHz s přídatnou čtvercovou modulací reflektoru klystronu, synchronní detekcí a zápisem je zhruba o 1 řád lepší. Zařízení je v současné době schopno provozu v pásmu 1,25 a 0,6 cm vlnové délky.

Na katedře se pracuje na vývoji rezonančního absorpčního prostoru na principu Fabry-Perrotova rezonátoru. Jeho využití po základní ověřovací fázi je plánováno v oblastech studia konkrétních plynů v úzkém kmitočtovém pásmu a pro technické aplikace.

## Z P R Á V Y Z K O M I S Í

### Přístrojová komise

Výzkumný ústav meliorací, Zbraslav

zakoupí nebo převezme převodem :

Generátor střídavého oblouku ABR 3.

Geoindustria n.p., 581 01 Jihlava, Malinovského 78

zakoupí

mřížkový spektrograf PGS 2

nebo jiný typ mřížkového nebo hranolového široko-disperzního spektrografu.

---

Žádáme členy ČSSS o informaci, zda vlastní Sbíрку infračervených spekter Coblentz Society, na níž je odkazováno v Sadtlerově sbírce. Potřebujeme zjistit, zda se Sbířka Coblentz Society v ČSSR vůbec nachází a zda je zájemcům k nahlédnutí.

Informaci podejte na adresu :

Čs. spektroskopická společnost při ČSAV  
pošt.přihrádka 149, 160 41 Praha 6

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY, A TOOL AMONG OTHERS.

HORST H. F. WEGENER,  
 Universität Erlangen - Nürnberg  
 Erlangen, BRD

1. THE MÖSSBAUER EFFECT

In Spring 1958 the young physicist RUDOLF MÖSSBAUER discovered an effect which was named after him [1]. Three years later he was honored with the Nobelprice. My report is devoted to the Mössbauer effect (M.E.). Although I assume that the reader knows a lot about it, I begin with two questions:

1. " What is the M.E.? " and
2. " How to observe the M.E.? "

The M.E. has to do with the emission and absorption of  $\gamma$ -radiation by nuclei bound in a crystal. An understanding of the effect requires, therefore, a sound knowledge of radiation theory and crystal dynamics. At first some comments upon  $\gamma$ -radiation.

A nucleus is usually found in the ground state ( fig.1 ). In order to obtain  $\gamma$ -radiation the nucleus has to be excited. This has been done in several ways, by nuclear reactions for instance. But in many cases the most practical way is to populate the excited state via a preceding  $\beta$ -decay or K-capture. Then after an average lifetime  $\tau$ , the excited nucleus jumps into the ground state. Typical  $\tau$ -values of nuclear states used for the M.E. lie between  $10^{-10}$  sec and  $10^{-6}$  sec. The spontaneous transition of the nucleus from the excited into the ground state leads to the emission of one  $\gamma$ -ray with a quantum energy  $E_\gamma$ . It is useful to compare the  $\gamma$ -emission with the firing of a gun. Because of momentum conservation the gun recoils when the bullet leaves the barrel. Quite similar, the nucleus gets a recoil when the  $\gamma$ -ray is emitted. The recoil energy



transferred to the nucleus follows directly from momentum conservation,

$$E_{\text{recoil}} = (E_{\gamma}/c)^2 / 2 M.$$

$M$  is the mass of the nucleus and  $c$  the velocity of light. Because of energy conservation, the energy of the excited state  $E_e$  must supply the  $\gamma$ -energy as well as the recoil energy,  $E_e = E_{\gamma} + E_{\text{recoil}}$ . In all practical cases  $E_{\text{recoil}}$  is many orders of magnitude smaller than  $E_{\gamma}$ . Nevertheless, an accurate  $\gamma$ -spectroscopy requires the recoil energy to be taken into account.

The Mössbauer effect is the observation that from nuclei bound in a crystal recoilless  $\gamma$ -emission can occur. The atoms of a crystal are coupled with their neighbors by electrostatic forces. All of them oscillate randomly. The motion of any crystal atom can be treated approximately in the framework of a model. According to it the neighbors constitute a box containing the one atom under consideration (fig.1). The atom is connected with the box walls via elastic springs. In this model the encaged particle oscillates with a well defined frequency  $\omega_E$ , named after EINSTEIN, who introduced the model for a different reason [2]. Most crystals have Einstein-frequencies of some  $10^{13} \text{ sec}^{-1}$ . According to quantum mechanics the vibration energy  $E_{\text{vib}}$  of any oscillator is quantized,

$$E_{\text{vib}} = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_E \text{ with } n = 0, 1, 2, \dots$$

On the right-hand side of fig.1 the energy levels of our oscillating crystal atom are shown. The allowed energy values are represented by horizontal lines with equal distances  $\hbar \omega_E$ .

At low temperature the Einstein-oscillator occupies the lowest energy level, as indicated by the hatched circle in fig.1. Let the nucleus of the oscillator atom be excited. After some time a  $\gamma$ -ray is emitted. The recoil energy, transferred to the atom of which the nucleus is a part from, is for small  $\gamma$ -energies smaller than the level distance  $\hbar \omega_E$  of the Einstein-oscillator. This case is indicated by the vertical arrow. The final energy

of the crystal atom lies inside the forbidden zone between two allowed energy values. Obviously, we find the atom confronted with a difficult problem.  $E_{\text{recoil}}$  is too large to be ignored, but not large enough for a lift up to the next level.

Now - quantum mechanics not only created but also solved the problem. Here is the solution: Either the atom remains in the ground state of the Einstein-oscillator, or it jumps all the way up to any one of the excited states. The probabilities are such that, in the average, the calculated recoil energy  $E_{\text{recoil}} = (E_{\gamma}/c)^2 / 2 M$  is transferred to the oscillator [3]. In order to obtain an average value below the first excited vibration-state the probability of the oscillator for not leaving the ground state has to be finite, somewhat less than 1 but finite. With other words: When the nucleus of an oscillating atom bound in a crystal emits  $\gamma$ -radiation there is a finite probability that the atom successfully refuses the recoil. This statement is the M.E. All those  $\gamma$ -rays which are emitted recoillessly constitute the " Mössbauer radiation ". The relative-intensity of Mössbauer-radiation or the probability  $f$  of recoilless emission is called the " Debye-Waller-factor ".  $f$  decreases with increasing temperature. Therefore many Mössbauer experiments need low-temperature-devices. In order to get large  $f$ -values at low temperatures, the recoil energy should not be larger than the level distance of the Einstein-oscillator. Therefore only nuclei with small  $\gamma$ -energies are suitable for the M.E. Among the about 1000 isotopes available today, less than 100 are Mössbauer isotopes. The most popular Mössbauer isotope is  $^{57}\text{Fe}$  with 14.4 keV  $\gamma$ -radiation. In many crystals containing  $^{57}\text{Fe}$  the recoilless fraction  $f$  is larger than 50%, even at room temperature.

After treating our first question " What is the M.E.? " we come to the second question: " How to observe the M.E.? " Fig.2 shows the main parts of an experimental setup. The source and the absorber are solids containing the same kind of Mössbauer isotopes. In the source some of the nuclei are excited and emit Mössbauer radiation. In the absorber

the nuclei are in their ground state. But it is possible to lift them into the excited state by the right amount of excitation energy, which agrees exactly with the  $\gamma$ -energie of the Mössbauer radiation. With other words, the  $\gamma$ -rays from the source supply the absorber nuclei with just the energy needed for a recoilless transition into the excited state. The  $\gamma$ -rays disappear because their energy is consumed by the absorber nuclei. For obvious reasons the happening is called "recoilless resonance absorption". The occurrence of this absorption can readily be detected by a  $\gamma$ -counter behind the absorber; the counting rate is low when the absorption takes place.

If for any reasons the  $\gamma$ -energie  $E_\gamma$  does not exactly fit the excitation energy the resonance absorption cannot occur and the counting rate is high. In order to change  $E_\gamma$  it is the most simple to use the Doppler effect. If the source is moved with the velocity  $v$  toward the absorber,  $E_\gamma$  increases for the small amount  $v E_\gamma / c$ . In fig.2 we see the counting rate behind the absorber plotted versus  $v$ . Velocities of only some mm/sec are in many cases big enough to spoil the resonance absorption completely. The plot is called "Mössbauer spectrum", the dip at zero velocity "Mössbauer line".

The finite width of the Mössbauer line is a consequence of HEISENBERG's uncertainty principle. The excited nuclei have a finite life time  $\tau$  and, consequently, an energy spread  $\Delta E = \hbar / \tau$ . This energy spread is transferred to the emitted  $\gamma$ -radiation. The finite width of the Mössbauer line is called "natural line width". Compared with the total  $\gamma$ -energy the natural line width is extremely small, less than  $10^{-12} \cdot E_\gamma$  in the case of  $^{57}\text{Fe}$ . It is this remarkable sharpness which makes the Mössbauer radiation to one of the most sensitive tools for the investigation of small effects.

Fig.3 shows some technical details of a real Mössbauer apparatus. Source and absorber are at liquid helium temperature. A loudspeaker system on the top drives the source up and down and produces an electric signal proportional to the source velocity. The  $\gamma$ -detector below counts the  $\gamma$ -quanta which have penetrated the absorber. The counts and the velocity signals are stored in a multichannel analyser for further analysis. As we will see it may be useful to apply a magnetic field. For this purpose the

absorber is placed into the center of a superconducting coil with a maximum field of 60 kG, for instance. The magnetic field lines and the direction of the  $\gamma$ -rays are parallel.

## II. HYPERFINE INTERACTION

The most interesting feature of the M.E. is the sharpness of the Mössbauer line. Because of the tiny natural line width very small changes of the  $\gamma$ -energy, changes of only  $10^{-10}$  eV for instance, can readily be measured. In order to produce such a small energy shift you may do a lot of things: Squeeze the  $\gamma$ -source, or carry it on a tower, or vary the temperature a little, and so on. As far as applications are concerned the most important way to change  $\gamma$ -energies is by means of the so called "hyperfine interactions".

Let us consider an atom or ion consisting of the electron cloud and the nucleus in the center. The nucleus represented on the left-hand side of fig.4 is not simply an electrically charged mass point. On the contrary, there are three important deviations from a pointlike structure:

- (i) Nuclei have a finite radius  $R$  of several  $10^{-13}$  cm.
- (ii) Nuclei are not always spherical symmetric as a ball. A real nucleus may rather look like a cigar or a disk. The deviation from the spherical shape leads to an electric quadrupole moment  $Q$  which is  $>0$  for a cigar,  $=0$  for a ball, and  $<0$  for a disk.
- (iii) Many nuclei carry an angular momentum or spin. Connected with the spin are electric circular currents inside the nucleus, and these currents generate a magnetic moment  $\mu$  either parallel or antiparallel to the nuclear spin.

To measure or to calculate the nuclear properties  $R, Q,$  and  $\mu$  is a task for nuclear physicists.

The nucleus is surrounded of the electrons. They are arranged as shells in clouds represented in the middle part of fig.4. From the properties of the electron cloud the following three are of special interest:

- (i) There is a finite probability to find electrons of the cloud inside the nucleus. The probability is proportional to the electron density  $|\psi(0)|^2$  at the nucleus.  $|\psi(0)|^2$  depends on the chemical compound to which the atom belongs.
- (ii) In countless chemical compounds the electron clouds are not spherical symmetric. This asymmetry may cause an inhomogeneous electric field acting on the nucleus. As a measure of the inhomogeneity the electric field gradient  $\partial E_z / \partial z$  is used. The field gradient is positive, zero, or negative if the electron cloud has the shape of a cigar, a ball, or a disk, respectively.
- (iii) The electrons in the cloud move around and rotate. This motion of charged particles can be considered as an arrangement of circular currents. In general, those currents generate a magnetic field which may get very strong in the center of the cloud. The strength of this internal field acting on the nucleus is called H. The direction of  $\vec{H}$  coincides more or less with the angular momentum of the electron cloud.

To determine the cloud's quantities  $|\psi(0)|^2$ ,  $\partial E_z / \partial z$ , and  $\vec{H}$  is a task for atomic physicists or chemists.

There is a broad field, however, in which atomic experts and nuclear physicists cooperate. The reason for this team work is the fact that the nucleus interacts via its finite size properties  $R$ ,  $Q$ ,  $\mu$  with the electron cloud. The energies of those interactions are extremely small, they are "hyperfine". Three types of hyperfine interactions listed on the right-hand side of fig.4 have to be distinguished:

- (i) the chemical shift proportional to  $R^2 |\psi(0)|^2$ ,
- (ii) the electric quadrupole splitting proportional to  $Q \partial E_z / \partial z$ ,
- (iii) the magnetic hyperfine splitting proportional to  $\mu H$ .

In all three cases the characteristic parameter is the product of a nuclear quantity ( $R^2$ ,  $Q$ ,  $\mu$ ) and a quantity of the cloud ( $|\psi(0)|^2$ ,  $\partial E_z / \partial z$ ,  $H$ ). Those products are the formal reason which urges nuclear experts and electron scientists to work together.

The various types of hyperfine interactions show up in the Mössbauer spectra. As an example we see the energy level scheme of  $^{57}\text{Fe}$  in fig.5. At the left-hand side we find the bare nucleus - "bare" means "without electrons around". The ground state has the nuclear spin  $j_g = 1/2$ . The excited state with an excitation energy  $E_e$  of about 14,4 keV carries the spin  $j_e = 3/2$ . If the bare nucleus gets dressed with the electron cloud, the chemical shift changes the energies of the two nuclear states for different amounts, depending on the electron density  $|\psi|^2$  at the nucleus and on the nuclear radii  $R_e$  and  $R_g$ , which turn out to be different for the excited state  $e$  and the ground state  $g$ . The  $\gamma$ -energy  $E_\gamma$  contains, therefore, a contribution proportional to the electron density  $|\psi|^2$ .

If the electrons are arranged properly, they cause a non-vanishing electric field gradient  $\partial E_z / \partial z$ , which interacts with the electric quadrupole moment  $Q$  of the excited state. As a result the degenerated state splits up into two levels with a level distance proportional to the product  $Q \cdot \partial E_z / \partial z$ . The  $\gamma$ -radiation contains now two different  $\gamma$ -energies.

In the case of no electric field gradient but with a strong internal magnetic field  $H$  acting on the nucleus the excited and the ground state split into four and two sublevels, respectively.  $\mu_e$  and  $\mu_g$  are the magnetic moments,  $m_e$  and  $m_g$  the magnetic quantum numbers of the nuclear states. The level distances depend on the products  $\mu_e H$  and  $\mu_g H$ . According to selection rules six different  $\gamma$ -energies show up.

Every vertical arrow in fig.5 represents an individual Mössbauer line, of course. Fig.6 shows three typical Mössbauer spectra, three examples which demonstrate hyperfine interactions [4]. In all three cases the Mössbauer source was  $^{57}\text{Co}$  diffused into platinum.  $^{57}\text{Co}$  decays by K-capture to the



excited state of  $^{57}\text{Fe}$ , from which the Mössbauer radiation is emitted. The absorbers were made of potassium ferrocyanide (above), ferrous sulfate (in the middle) and metallic iron (below). Metallic iron is magnetic. The internal magnetic field causes magnetic hyperfine interaction yielding six Mössbauer lines, as expected. Ferrous sulfate is non-magnetic, but the electrons of the  $\text{Fe}^{2+}$  generate an electric field gradient, which causes electric quadrupole interaction yielding two Mössbauer lines. In the ferrocyanide complex neither magnetic nor electric hyperfine splitting occurs. But the position of the single line is found at a negative velocity because of a negative chemical shift. The line doublet of ferrous sulfate has its center at positive velocity, has a positive chemical shift. The different shifts of the two materials indicate different electron densities  $|\psi|^2$  at the nuclei, of course.

### III. APPLICATIONS

During the last decade Mössbauer spectroscopy has often been used in order to investigate the internal magnetic properties of countless substances. I will discuss several examples. Some general remarks at the beginning.

As we have seen, the magnetic hyperfine splitting of the  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectrum gives a 6-line-pattern. The distance between any two lines is proportional to the magnetic field acting on the nuclear magnetic moments. The line intensities depend on the angle between the  $\gamma$ -ray and the magnetic field lines. Three possible situations are summarized in fig.7. If the magnetic field and the  $\gamma$ -rays are parallel (upper part), two of the six lines vanish and the remaining four have the relative intensities 3:1:1:3. When the magnetic field is turned about  $90^\circ$  (middle part), the two missing lines become the most intensive ones with the relative intensity 4. In a piece of nonmagnetized metallic iron the directions of the internal magnetic fields are randomly distributed (lower part). This leads to the intensity ratio, 3:2:1:1:2:3.

The 6-line-spectrum enables us, therefore, to determine the magnetic field acting on the  $^{57}\text{Fe}$ -nucleus. The distances between the lines give the magnitude of the field, from the line intensities the field direction can be obtained.

### Antiferromagnetism of $\text{FePO}_4$ [5]

As a first example we discuss the Mössbauer spectra of calcined ferric phosphate,  $\text{FePO}_4$ . The material comes as a powder, single crystals are not available. At room temperature the Mössbauer spectrum of  $\text{FePO}_4$  shows two Mössbauer lines indicating electric quadrupole splitting. At  $4.2^\circ\text{K}$  we observe a 6-line-pattern, the one in the lower part of fig.8. The 6-line pattern indicates magnetic hyperfine interaction. From the line distance an internal magnetic field of about 500 kG is deduced, a value typical for  $\text{Fe}^{3+}$ . The line distances of the 6-line-pattern turn out to be temperature dependent. The temperature dependence of the internal magnetic field, deduced from the Mössbauer spectra of  $\text{FePO}_4$ , can be seen in fig.9. At  $25^\circ\text{K}$  the field collapses. The atomic spins which produce the hyperfine fields are, obviously, ordered - either ferro or ferri or antiferro magnetically. The particular order could be determined by putting the probe into the superconducting coil of the Mössbauer apparatus fig.3. Some observed Mössbauer spectra are presented in fig.8. If no external magnetic field is applied (lower part) the line intensities turn out to be 3:2:1. This ratio indicates a random distribution of the internal field directions, as expected for a powdered sample anyway. An external magnetic field of 54 kG parallel to the  $\gamma$ -rays (upper part) results in line intensities 3:4:1. This ratio indicates an internal magnetic field perpendicular to the gammas and, consequently, perpendicular to the applied magnetic field. With other words, an external magnetic field forces the atomic spins orthogonal to it. Such a behaviour is typical for antiferromagnetic materials with two spin sublattices. You see still in the middle part of fig.8, that at a field of 20 kG the intensities of the two left lines are about equal. Obviously, the applied field is not yet strong enough in order to turn the sublattices all the way. The reason for this behaviour is a competition between the action

of the applied field on the one side and the anisotropy energy of the antiferromagnet on the other side. The next fig.10 shows the intensity ratio of the two left Mössbauer lines as function of the external field. It increases from 2/3 to 4/3 with increasing field. The solid curve is the theoretical prediction after the so called anisotropy constant  $K_0$  properly has been chosen. It may be interesting to mention that the antiferromagnetism of calcined ferric phosphate was not only investigated but also discovered by means of M.E.

#### Spinrelaxation in ferric ammonium alum [6]

As a second example we discuss the Mössbauer spectra of ferric ammonium alum,  $\text{Fe}^{3+}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ . The  $\text{Fe}^{3+}$ -ion is the only paramagnetic component of the compound. At low temperatures and in strong external magnetic field the alum gets considerably magnetized. For liquid helium temperature and 20 kG the magnetization is about 60% of the magnetic saturation. Consider now in fig.11 the atomic spin of an individual  $\text{Fe}^{3+}$ -ion. The z-component of the quantum mechanical expectation value  $\langle S_z \rangle$  shows the drawn time behaviour for example.  $\langle S_z(t) \rangle$  fluctuates about the time average value  $\bar{S}_z$ , which is in the case of 60% magnetization 60% of the minimum value  $S_z = -S$ . We call the instant spin deviation  $\Delta S$ . In order to characterize how drastic and asymmetric the fluctuations are the second and third order spin-deviations  $\overline{\Delta S^2}$  and  $\overline{\Delta S^3}$  are introduced. Other interesting quantities are the spin-correlation times  $\tau_c$ . They measure the rapidity of the spin-motion.  $\tau_c$  is the time for which a forecast of the  $S_z$ -value can successfully be made.

In our case of ferric ammonium alum we were able to calculate the spin quantities  $\bar{S}_z$ ,  $\overline{\Delta S^2}$ ,  $\overline{\Delta S^3}$ , and the spin correlation times  $\tau_c$  in the framework of a spinwave model. As experimentalists we had, of course, the wish to measure what we had calculated. Because the magnetization of the probe is proportional to  $\bar{S}_z$  the measurement of  $\bar{S}_z$  is no problem at all. The other quantities cannot be measured with macroscopic methods. It is possible, however, to determine the fluctuation quantities by means

of the M.E., as indicated in the table of fig.11.

How do the Mössbauer spectra of ferric ammonium alum look like? We see several in fig.12. The temperature is always 4.2°K. The applied magnetic field varies between 20 and 55 kG. In all spectra we have four lines, because the field-direction and the  $\gamma$ -rays are parallel. With 55 kG (above) the magnetization is almost 100%. The spectrum looks "normal", as we say: The lines have natural line widths, and their positions indicate an internal magnetic field of about 600 kG. But now look at the spectrum below. With 19.8 kG the magnetization is only 60%. The two inner lines still behave "normal". They show natural line width and a distance which turns out to be proportional to the magnetization of the probe. Not so the outer lines. They are considerably broadened, and their distance is larger than one would expect from the magnetization. Obviously, the outer lines suffer an unexpected line shift.

The broadening and the shift of the outer Mössbauer lines are consequences of the atomic spin fluctuation. Why that? Now, the atomic spin produces the internal magnetic field which causes the magnetic hyperfine splitting. Therefore, the distance between any two Mössbauer lines fluctuates in exactly the same way as the atomic spin does. It is at least plausible that a fluctuation of the line distances yields a broadening of the individual lines, particularly the outer ones. The line shift reflects an asymmetric character of the spin fluctuation. The broadening and the shift turn out to be proportional to the second and third order spin deviation  $\overline{\Delta S^2}$  and  $\overline{\Delta S^3}$ , respectively. The solid lines are theoretical Mössbauer spectra after the spin correlation times  $\tau_c$  properly have been chosen. No doubt, the agreement with the experimental data is excellent.

Let us compare now the spin wave calculations of the fluctuation with experimental results. From Mössbauer spectra, observed at various magnetizations, the line broadening and shift is obtained as function of the magnetization. For a poly-crystalline powder the results are summarized in fig.13. On the left-hand side the measured line broadening, on

the right-hand side the observed line shift has been plotted versus the magnetization of the probe. At full magnetization the broadening as well as the shift vanish. The solid curves are the spin wave predictions. Except for low magnetization - where the spin wave model fails in any case - the agreement between experimental data and spinwave calculations is quite good. From the spin correlation times we are able to conclude, that the spin-spin interaction in ferric ammonium alum is mainly magnetic dipole-dipole-coupling.

#### CRIME with $^{73}\text{Ge}$ [7]

Far the most Mössbauer experiments were performed with radioactive  $\gamma$ -sources. Eventually, however, more complicated source techniques have to be used. One example is germanium. There is only one Ge-isotope suitable for the M.E., the  $^{73}\text{Ge}$  with a 67 keV excited state. But it is not possible to populate that state via a preceding radioactive decay. We decided, therefore, to excite the  $^{73}\text{Ge}$ -nucleus by Coulomb excitation. The details can be seen in fig.14. A beam of accelerated oxygen ions with 30 MeV energy hits a very thin layer of  $^{73}\text{Ge}$  electroplated on a thick chromium plate. Occasionally, a Ge-nucleus gets Coulomb-excited. Together with the Coulomb excitation goes a recoil of the Ge-nucleus. The recoil energy is quite large, several MeV. Because of the recoil the excited Ge-nucleus leaves the germanium layer and gets implanted into the chromium plate, where it - after about  $10^{-12}$  sec - comes to a stop. The slowing down process is accompanied with a local heating along the track. Within  $10^{-10}$  sec, however, the heat is distributed over a large volume. The still excited Ge-nucleus emits a 67 keV  $\gamma$ -radiation after about  $10^{-9}$  sec, long after the implantation and the cooling process have been finished. At liquid nitrogen temperature about 8% of the  $\gamma$ -radiation is emitted recoillessly and may be used for Mössbauer experiments. We call the source technique "CRIME". CRIME stands for Coulomb Recoil Implantation Mössbauer Effect.

We have performed several Mössbauer experiments with  $^{73}\text{Ge}$ , using the implantation into Cr as single line Mössbauer source. Fig.15 gives two examples. The absorbers were crystalline Ge and  $\text{Ge O}_2$ , respectively. The lines exhibit different chemical shifts. The difference is caused by different electron configurations of the absorbers. They are listed in the table of fig.16. A neutral Ge-atom has 4 electrons in the outer shell. In crystalline Ge these 4 electrons form an  $s^1 p^3$ -configuration with the well known four-finger-wave-function which fits the tetrahedral point symmetry of the lattice sites in the diamond-like structure of the Ge-crystal. The electron configuration of Ge in  $\text{Ge}^{\text{II}}$  and  $\text{Ge}^{\text{IV}}$  compounds are assumed to be  $s^2 p^0$  and  $s^0 p^0$ , respectively. None, one, or two s-electrons in the configuration means none, one or two electrons contributing to the electron density at the nucleus and, consequently, contributing to the chemical shift. The graph fig.16 present some observed chemical shifts of Ge-compounds with zero, one or two valency-s-electrons located at the Ge. The plot enables us to determine the number of Ge-s-electrons in any material containing Ge, simply by measuring the chemical shift. As an example, we investigated intermetallic compounds, every one with a well defined atomic structure, but no one with the diamond structure of crystalline Ge. They are listed in the table fig.17, together with the observed chemical shifts. In all cases the chemical shift turns out to be approximately zero, and that means - according to fig.16 - we have in all compounds one s-electron at the Ge-atom. Why always one - that is the question. Usually, if you have 4 electrons in a solid, you put 2 into the s-band and 2 into the p-band. Of course, in the case of pure Ge, one of the two s-electrons is lifted into the p-band in order to get the  $s^1 p^3$  - configuration with the tetrahedral symmetry required of the Ge-crystal-structure. In our intermetallic compounds, however, we do not have the tetrahedral symmetry and, consequently we do not have a reason for the lift of one s-electron into the p-band. We expect, therefore, two s-electrons, at least for the one or the other compound - in contrary to the observation. I admit, that in the case of intermetallic Ge-compounds, we do not understand what we have measured.



### Symmetry investigation of an eight-coordinated Fe(II)-complex [8]

The last example which I like to discuss is a complicated one. It is not my intention to make you understand the details. The purpose is rather to demonstrate that the M.E. in combination with symmetry arguments may help to analyse the structure of certain chemical compounds. Our particular problem is to determine the point symmetry at the iron site in the compound Tetrakis-1,8 Naphthyridine-Iron(II)-Perchlorate  $[\text{Fe L}_4] (\text{ClO}_4)_2$ . The ligand L contains 16 atoms and has an arc-like shape with 2 nitrogens at the ends. From X-ray diffraction studies the following structure of the  $[\text{Fe L}_4]$ -complex was suggested: Imagine a square with its diagonals. Above and below it we have two lines parallel to the diagonals. The four ligands L connect the endpoints of those lines with the four corners of the square. The Fe, located in the center, is surrounded of eight nitrogens. Its coordination number is 8. The symmetry of the arrangement is named  $D_{2d}$ . The ligands generate an electric ligand field which has the same  $D_{2d}$ -symmetry as the  $[\text{Fe L}_4]$ -complex. This field influences the electronic wave function of the iron in the center.

In order to get informations upon the wave function we have measured Mössbauer spectra of a polycrystalline sample (fig.18). In the absence of a magnetic field the upper spectrum is obtained. The two lines indicate electric quadrupole splitting. The chemical shift - that is the center of the doublet - turns out to be + 1.06 mm/sec, a value typical of high-spin Fe(II)-complexes. We assume, therefore, the iron to be in a high-spin state with the spin quantum number  $S = 2$ . The quadrupole splitting of 4.54 mm/sec is extremely large. As a matter of fact, it is the largest splitting ever observed in  $^{57}\text{Fe}$ -compounds. In a first guess it was assumed, therefore, that in ligand fields with  $D_{2d}$ -symmetry the Fe(II)-ion has an unusual electron configuration, either  $5^2d_{5/2} (e^3, t_2^3)$  or  $5^2B_1 (e^3, t_2^3)$ . In both cases the ground state turns out to be a generated doublet connected with the spin quantum numbers  $M_S = \pm 2$ . There is of course an LS-coupling between the orbitals and the spin. It can be shown, however, that the two components of the ground state doublet are not affected of the LS-coupling. You may say they ignore LS-coupling. Under such circumstances it is easy to predict the influence

of an applied magnetic field on the Mössbauer spectrum. The electronic spin  $S$  generates (i) a magnetic moment of some  $\mu_{\text{Bohr}}$  and (ii) an internal magnetic field of several 100 kG. Since the LS-coupling may be ignored the magnetic moment and the internal magnetic field orientate their common direction along the applied field. For a Mössbauer spectrum observed in field direction we expect, therefore, a 4-line-pattern. Now look on the observed spectra in fig.18. The lowest one, for instance, was obtained with a 55 kG external field. There is definitely no agreement with the expected 4-line-pattern. It is possible, however, to fit the measured spectrum under the following assumptions:

- (i) The external magnetic field generates an internal field of about 230 kG.
- (ii) This internal field points along the symmetry axis of the crystal field and not along the applied magnetic field.

But the orientation of the internal field along the symmetry axis of the crystal field requires LS-coupling although it was concluded from the properties of the Fe(II)-ground state in a  $D_{2d}$ -crystal field that the LS-coupling has to be ignored. With other words: The point-symmetry cannot be  $D_{2d}$ . The way out off the dilemma is to lower the symmetry from  $D_{2d}$  to what is called  $C_2$ . Then, the two components of the ground state doublet are affected of LS-coupling and the internal magnetic field points along the symmetry axis of the crystal field. The calculated Mössbauer spectrum, i.e. the broken curve in fig.18, fits the data well.

#### IV. COMPARISON WITH OTHER METHODS.

The title of my talk was " Mössbauer spectroscopy, a tool among others ". Which are the " others "? Remember, the proper origin of the M.E. is crystal dynamics, and the most successful applications make use of hyperfine interaction. There are, of course, several other methods which enable us to study either crystal dynamics or the various hyperfine interactions. It is this family of methods or tools, to which the M.E. belongs.

In the upper table of fig.19 at least some members of the family are listed.

What about crystal dynamics? One of the main problems is to find the inter-atomic forces which keep the solid together. These forces determine the lattice vibrations or the "phonon spectrum", as you may call it. The lattice vibrations can be investigated by either x-ray diffraction or thermal neutron diffraction or surface diffraction of low energy electrons ect. In all cases the tool is a wave which coherently interacts with many atoms at once. The object of investigation is, therefore, a collective of crystal atoms.

The same kind of interatomic forces determine the frequency of the Einstein-oscillator, which we introduced at the beginning of this lecture, in order to explain the finite probability of recoilless  $\gamma$ -emission, the Debye-Waller-factor  $f$ . A measurement of  $f$  by means of the Mössbauer effect gives the Einstein-frequency, and consequently, the force with which the individual Mössbauer atom is bound to the surroundings. You see the difference: The Mössbauer effect measures dynamical properties of individual atoms, in contrary to the various diffraction methods which average coherently over a collective of crystal atoms. Lattice diffraction is, therefore, no real competition to the M.E., as far as the dynamics of the individual crystal atom is concerned.

The diverse procedures to investigate hyperfine interactions are listed in the lower table of fig.19. The oldest one is the high-resolution optical spectroscopy. It does not work in solids or liquids, because special light sources have to be used. But it is possible to measure the magnetic and electric hyperfine splitting. If different isotopes are present a chemical shift may be observed, the so called "isotopic shift".

The most popular hyperfine spectroscopy uses electromagnetic waves with radio frequencies. The probe may be either a gas (atomic beam) or a solid (n.m.r. for instance). Here some highly sophisticated experimental methods are available. Optical and radio spectroscopy are applied to the

ground state of the nucleus. For some elements, no stable isotopes with a finite electric quadrupole moment of the nuclear ground state, do exist. Iron is an example. In such cases the M.E., which takes the excited state into account, may eventually be used in order to investigate the electric hyperfine interaction. Another short coming of the radio frequency spectroscopy is the lack of a chemical shift.

A more recent introduced method is the perturbed angular distribution after either radioactive decay or nuclear reaction. This technique is rather complicated. You need either a good radio chemist to prepare the radioactive samples or a particle accelerator for the nuclear reactions. In the latter case you are bothered with radiation damage if you do not heat the target. But remember: In order to observe the M.E. one has to cool the sample; in order not to spoil an angular distribution by radiation damage the sample has to be heated. Cooling versus heating - these complementary treatments of a sample are one reason among others, that the various methods listed in fig.19 do not compete but complete each other.

## Referenzen

- [1] R.L. Mössbauer, Z. Physik 151, 124 (1958)  
R.L. Mössbauer, Z. Naturforsch. 14a, 211 (1959)
- [2] A. Einstein, Ann. Physik 35, 893 (1911)
- [3] H.J. Lipkin, Ann. Phys. 9, 332 (1960)
- [4] W. Kerler and W. Neuwirth, Z. Physik 167, 176 (1962)
- [5] W. Bruckner, W. Fuchs, and G. Ritter,  
Phys. Letters (Netherlands) 26A, 32 (1967)  
V. Beckmann, W. Bruckner, W. Fuchs, G. Ritter, and H. Wegener,  
phys. stat. sol. 29, 781 (1968)
- [6] F.E. Obenshain, L.D. Roberts, C.F. Coleman, D.W. Forrester,  
and J.O. Thomson, Phys.Rev.Letters 14, 365 (1965)  
H. Wegener, B. Braunecker, G. Ritter, and D. Seyboth,  
Proc. Conf. Mössb. Spectrometry, Dresden (1971)
- [7] G. Czjzek, J.L.C. Ford, J.C. Love, F.E. Obenshain,  
and H.F. Wegener, Phys.Rev. 174, 331 (1968)  
H. Kilian and D. Seyboth, preprint Erlangen (1970)
- [8] E. König, G. Ritter, E. Lindner, and I.P. Lorenz,  
Chem.Phys.Letters 13, 70 (1972)  
R. Zimmermann, Thesis, Erlangen (1973).

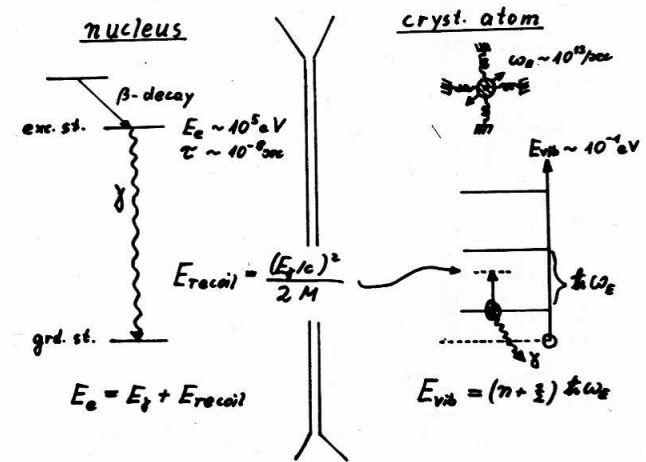


fig. 1.

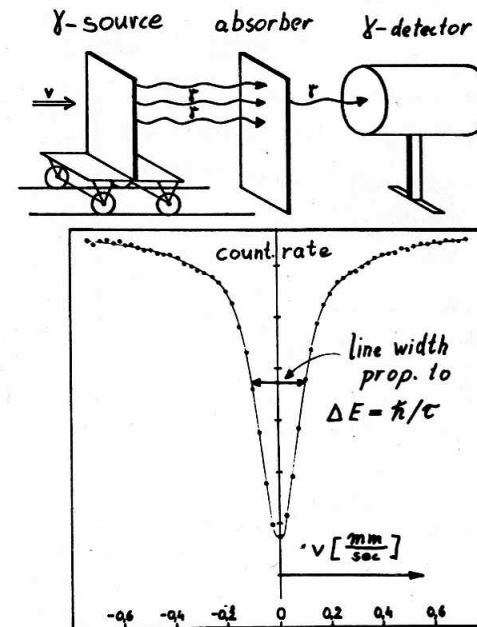


fig. 2.

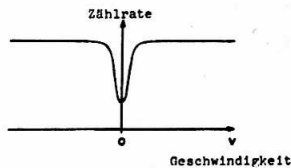
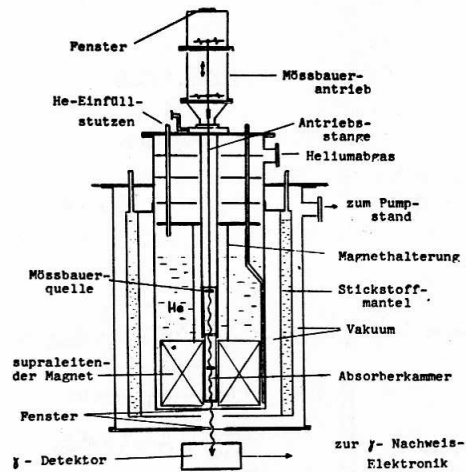
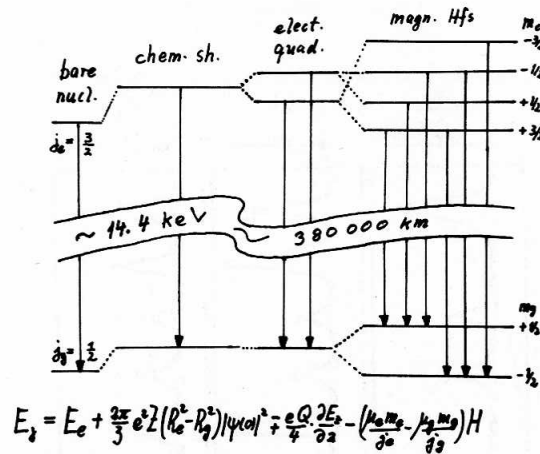


fig. 3.

NUCLEUS (enlarged)	ELECTRON CLOUD	HYPERFINE INTERACTIONS
$R = \text{nucl. radius}$	$ \psi(0) ^2 = \text{electron density at nucl.}$	$e^2 Z R^2  \psi(0) ^2$
$Q = \text{nucl. electric quadrup. mom.}$	$\frac{\partial E_e}{\partial z} = \text{electric field gradient at nucl.}$	$Q \cdot \frac{\partial E_e}{\partial z}$
$\mu = \text{nucl. magn. moment}$	$H = \text{internal magn. field at nucl.}$	$\mu \cdot H$

fig. 4.



$$E_i = E_e + \frac{2\pi}{3} e^2 Z (R_e^2 - R_n^2) |\psi(0)|^2 + \frac{eQ}{4} \frac{\partial E_e}{\partial z} - \left( \frac{\mu_0 m_0}{2} \cdot \frac{1}{2} \frac{m_0}{\hbar} \right) H$$

fig. 5.

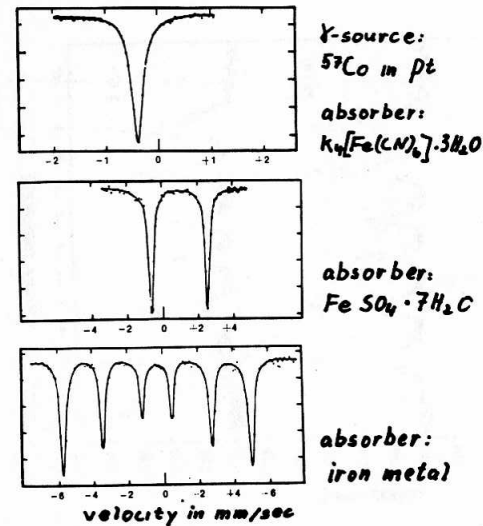


fig. 6.



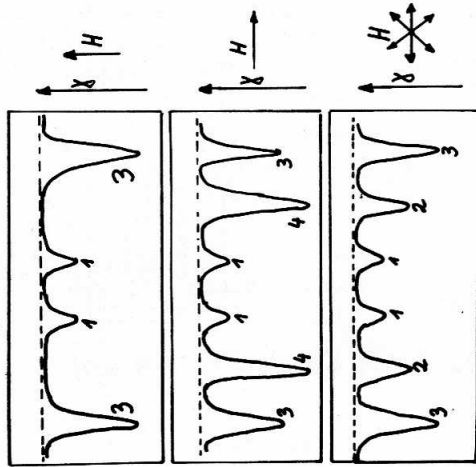


fig. 7.

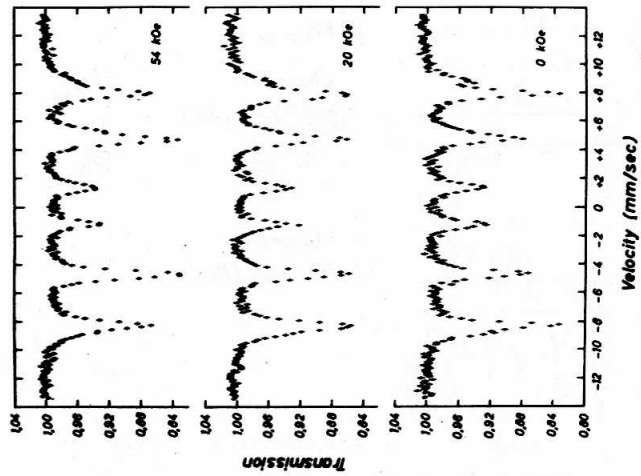


fig. 8.

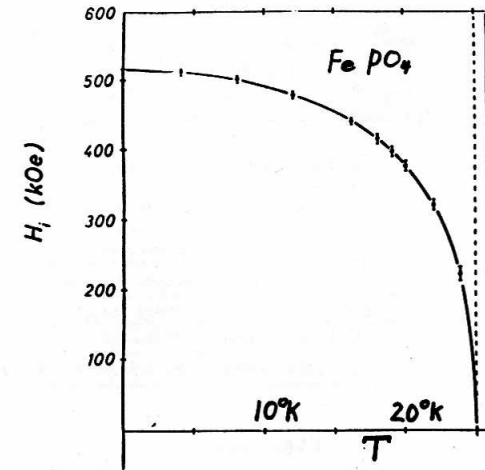


fig. 9.

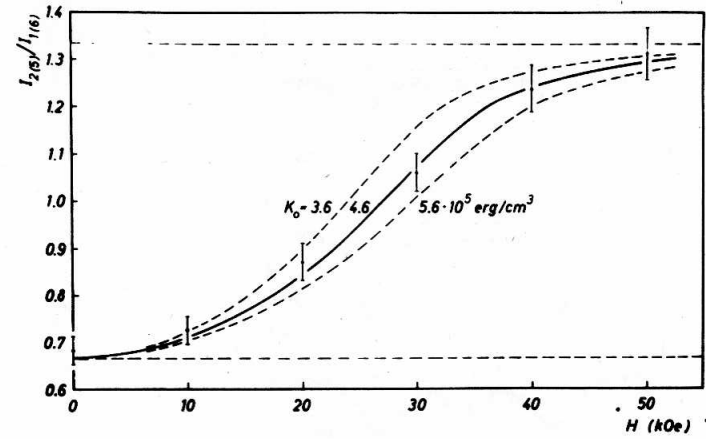


fig. 10.

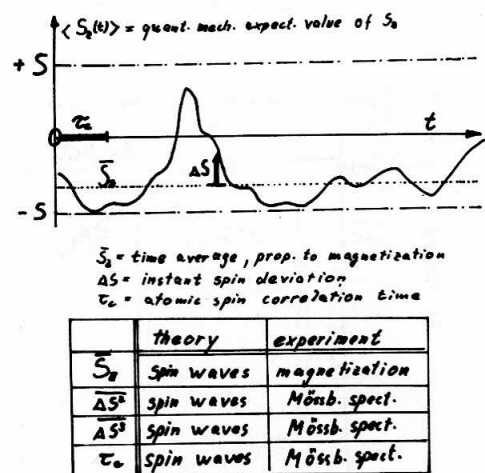


fig. 11.

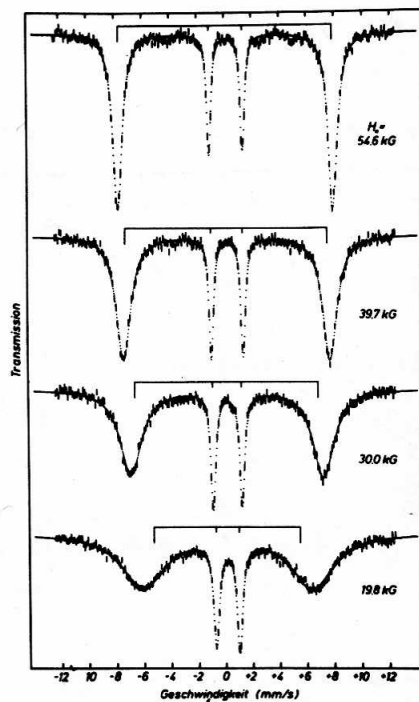


fig. 12.

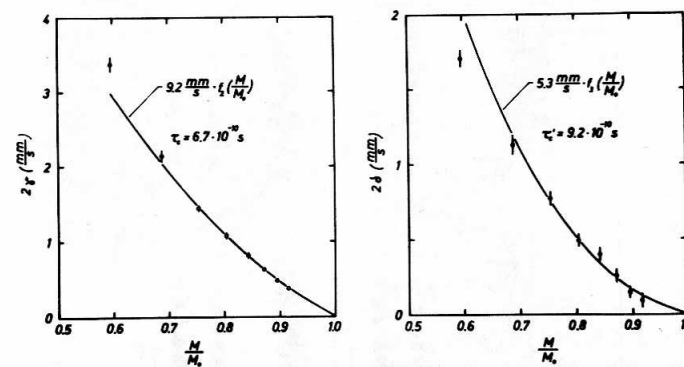


fig. 13.

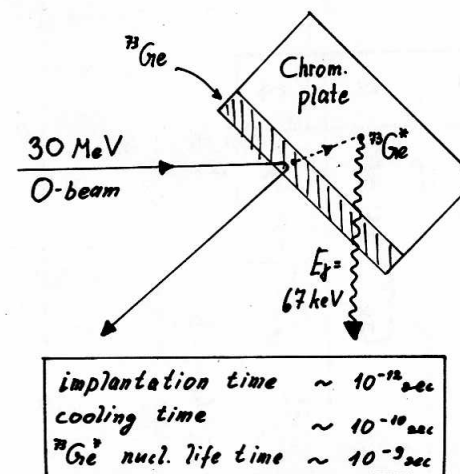


fig. 14.

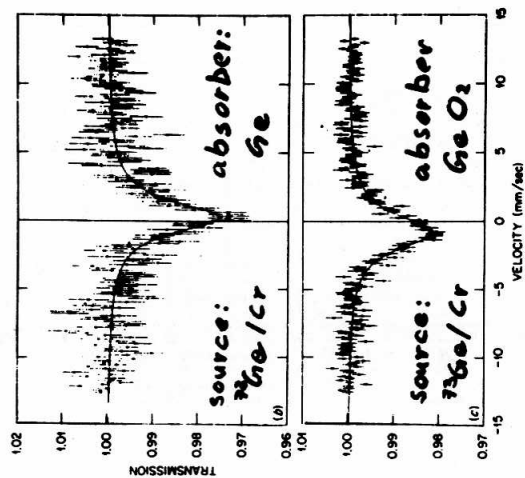


fig. 15.

electron density	el. conf.	$\eta_s$
$4+$ $Ge^{IV}$	$4s^1 4p^3$	0
$Ge^{cryst}$ $Ge$	$4s^1 4p^3$	1
$2+$ $Ge^I$	$4s^2 4p^0$	2

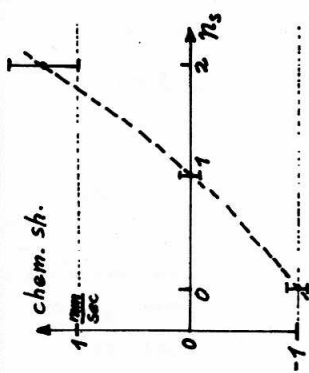


fig. 16.

intermet. comp.	Chem. sh. [ $\frac{mm}{sec}$ ]	intermet. comp.	chem. sh. [ $\frac{mm}{sec}$ ]
Ge	0	$Ge_2 Mn$	$+ .07 \pm .12$
$Ge_2 Fe$	$+ .23 \pm .11$	$Ge_3 Mn_5$	$- .10 \pm .12$
$Ge_9 Fe_{16}$	$- .02 \pm .11$	$Ge_2 Mn_5$	$+ .13 \pm .13$
$Ge Fe_9$	$+ .12 \pm .11$	$Ge_2 Mn_7$	$- .02 \pm .10$
		$Ge_3 Mn_{87}$	$- .05 \pm .12$
		$Ge_2 Mn_{23}$	$+ .07 \pm .12$

fig. 17.

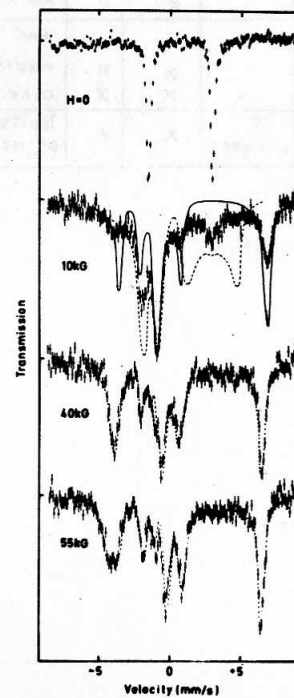


fig. 18.

Crystal Dynamics		Notes:		
X-Ray Diffraction	}	waves which interact		
Neutron Diffr.		coherently with a collective		
Surface Diffr. of e		of crystal atoms		
Mössb. Effect		deals with individual atoms		

Hyperfine Interaction	chem. sh.	el. quad.	magn.	Notes:
Optical Spectr.	X (isotopic)	X	X	gas only
Radio Freq. Spectr.				
a) atomic beams		X	X	most popular,
b) in solids (nmr...)		X	X	restricted to nuc. grd. st.
Part. Ang. Distr. after				nuc. excit. st.
a) radioact. decay		X	X	radio chem.
b) nuclear reaction		X	X	accelerator
Mössb. Spectr.	X (isomeric)	X	X	limited numb. of isotops

fig. 19.



Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV  
se sídlem ve Výzkumném ústavu ČKD v Praze 9, Na Harfě 7  
Za ČSSS zodpovídá dr.B.Moldan CSc

Redakce P.Vampolová. Redakční uzávěrka 31.března 1973

Pouze pro vnitřní potřebu.

ACADEMIA - MTS - IT 0284/1973

Vytiskla Státní tiskárna, n.p., závod 5, Praha 8.