

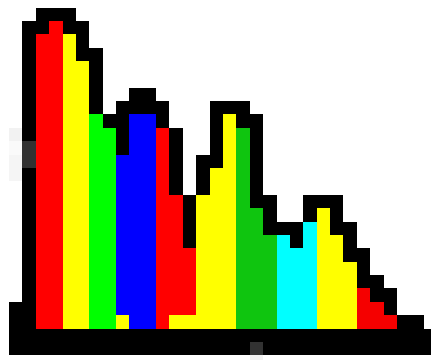


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta

Jaderný rezonanční rozptyl

Zpracování experimentů
koherentního elastického rozptylu



Vít Procházka

Olomouc, duben 2012

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky v rámci projektu Moderní technologie ve studiu aplikované fyziky (CZ.1.07/2.2.00/07.0018).

Obsah

1	Předmluva	3
2	Způsob zpracování experimentů NFS	4
2.1	Statistické poznámky a definice	4
2.2	Software pro NFS	7
2.2.1	MOTIF	7
2.2.2	CONUSS	8
2.2.3	FITSUIT	12
2.2.4	HUBERT	12
2.3	Postup při zpracování experimentů NFS	13
3	Příklady zpracování	15
3.1	SrAs ₂ Fe ₂	15
3.1.1	Motif	17
3.1.2	CONUSS	23
3.1.3	FitSuite	28
3.2	Nerezová ocel	28
3.2.1	MOTIF	29
3.2.2	CONUSS	29
3.2.3	FitSuite	31
3.3	K ₂ FeO ₄	31
3.3.1	MOTIF	31
3.3.2	CONUSS	33
3.4	Experiment s referencí pro izomerní posuv	35
3.4.1	MOTIF	35
3.4.2	CONUSS	35
3.5	SNP	38
3.6	α-Fe	39
3.7	α-Fe ₂ O ₃	41
3.8	Polykrystalický magnetit	42
3.9	Monokrystalický magnetit	44

<i>OBSAH</i>	2
3.10 Další příklady	46

Kapitola 1

Předmluva

Text slouží jako rozšíření základního textu věnovaného jadernému rezonančnímu rozptylu, který je možné získat na adrese <http://fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/jaderny-rezonanci-rozptyl>. V textu je podrobně popsán způsob analýzy spekter jaderného dopředného rozptylu. Analýza experimentů je vysvětlena na konkrétních příkladech, který jsou dostupné na adrese <http://fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/jaderny-rezonanci-rozptyl-priklady>

Tento text je dostupný na adrese: <http://fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/jaderny-rezonanci-rozptyl-zpracovani>

Kapitola 2

Způsob zpracování experimentů NFS

V tomto textu ukážeme postup při vyhodnocování spekter jaderného dopředného rozptylu. U většiny kroků také uvedeme konkrétní provedení v některém z programů určených pro vyhodnocení experimentu jaderného dopředného rozptylu. Součástí tohoto textu je také soubor obsahující data k uváděným příkladům.

Příklady byli voleny tak, aby pokrývali pokud možno co největší šíři problémů se kterými se můžeme při vyhodnocování jaderného dopředného rozptylu setkat.

Cílem vyhodnocení jakéhokoli experimentu je získání co možná nejvíce a co možná nejpřesnějších informací o zkoumaném jevu nebo materiálu.

Nás v experimentech dopředného rozptylu zajímají především hyperjemné parametry, Debyeova teplota, poměr fází ve vícefázovém vzorku, poměr podmříží, směr magnetického pole a ještě některé další.

Samotné měření je, jak bylo popsáno v předchozích kapitolách, ovlivněno celou řadou parametrů, jako například tloušťkou vzorku, izotopovým zastoupením, Debyeovou teplotou, aktuální teplota a plošná hustota Mössbauerovských jader.

2.1 Statistické poznámky a definice

Než se začneme podrobněji věnovat způsobu, jak data NFS/NBS zpracovat, bylo by dobré se chvíli věnovat tomu, jaké vlastnosti tato data mají a jak s nimi můžeme pracovat.

Jaderná dopředná a Braggovská spektra jsou data ve formě histogramů, tedy počet fotonů h zaznamenaných detektorem v časovém intervalu $t + \Delta t$

$$H = \{h_1, h_2, h_3, \dots, h_N\}, \quad (2.1)$$

kde h_i je počet detekovaných fotonů v i -tém intervalu $(t_i, t_i + \Delta t)$, kde $t_i = (i-1) \cdot \Delta t$, $\Delta t = T/N$, kde T je časový interval zaznamenaný za excitačním pulzem (délka časového záznamu).

$$H = \{h_i\}_{i=1..N} \quad (2.2)$$

Můžeme také mít sadu experimentů. Například můžeme mít závislost NFS spekter studovaného materiálu na teplotě, kdy během kontinuálního vzrůstu teploty každou minutu zaznamenáme jedno spektrum NFS. Obdobně můžeme získat například sadu experimentů v závislosti na čase při izotermickém žíhání nebo externím magnetickém poli. Sérii experimentů budeme značit \hat{H} , kde

$$\hat{H} = \{H^1, H^2, H^3, \dots, H^M\}. \quad (2.3)$$

H^j je jedno spektrum, kde j je index jednoho experimentu (spektrum například při jedné teplotě) a M je počet spekter v jedné sadě (např. počet teplotních bodů). Celou sadu experimentů potom můžeme zapsat jako:

$$\hat{H} = \{h_i^j\}_{i=1..N}^{j=1..M} \quad (2.4)$$

Fitování

Hodnoty hyperjemných interakcí a dalších parametrů se ze spekter NBS a NFS získávají fitováním teoretické funkce F do experimentálních bodů H . Fitování probíhá metodou minimalizace χ^2 , čili součtu druhých mocnin odchylek křivky F a experimentálních bodů. Veličina χ^2 je definována jako

$$\chi^2 = \sum \frac{(f_i - h_i)^2}{\sigma^2}, \quad (2.5)$$

kde f_i jsou body teoretické křivky a σ_i jsou standardní odchylky h_i . Detektory používané pro NFS, NBS jsou čítače impulzů (fotonů) a tedy jednotlivé body spektra se chovají podle Poissonova rozdělení [1].

Pro Poissonovo rozložení, je-li splněna podmínka

$$h_i > 30, \quad (2.6)$$

může být σ^2 aproximována pomocí výrazu [1]:

$$\sigma^2 \sim f_i. \quad (2.7)$$

Dále můžeme f_i aproximovat pomocí h_i

$$f_i \sim h_i \quad (2.8)$$

Více informací na toto téma je možné najít například v [1]

Kvalita fitu

Kvalita (přesnost) experimentu (jednoho experimentálního bodu) je dána poměrem signálu k šumu S .

$$S = h_i/\sigma_i, \quad (2.9)$$

σ je standardní odchylka.

Pro $h_i > 30$ je σ_i aproximována pomocí $\sqrt{h_i}$ a pak pro S dostaneme

$$S = h_i/\sqrt{h_i} = \sqrt{h_i}. \quad (2.10)$$

Z rovnice 2.10 můžeme pro naše experimenty vyvodit několik závěrů. Hodnota S je úměrná druhé odmocnině hodnoty každého bodu. Předpokládejme dále, že počet fotonů roste s rychlostí c_i

$$c_i = h_i/t, \quad (2.11)$$

kde t je celkový čas akumulace dat, pak S je dáno rovnicí

$$S = \sqrt{c_i}\sqrt{t_i}. \quad (2.12)$$

Potřebujeme-li zdvojnásobit S , pak z rovnice 2.12 vyplývá, že je nutný čtyřnásobný čas akumulace.

Stejný závěr plyne i pro sčítání bodů u převzorkovaných experimentů. Některé experimenty jsou převzorkované. Převzorkovaným experimentem rozumíme, takový experiment, kde máme načteno více časových bodů, než je nutné. V takových případech bývá často výhodné zvýšit S za současného snížení rozlišení v časové doméně.

Časové rozlišení se sníží na polovinu, zatímco poměr signálu k šumu S vzroste jen s faktorem $\sqrt{2}$, neboť

$$H_j^{(k)} = \sum_{i=j \cdot k}^{j \cdot (k+1)} h_i. \quad (2.13)$$

Mluvíme-li o převzorkovaném experimentu, můžeme předpokládat, že hodnoty dvou po sobě následujících bodů jsou přibližně stejné

$$h_i \sim h_i + l, l = 0..k, \quad (2.14)$$

pak

$$S^{(k)} = S\sqrt{k}. \quad (2.15)$$

Tedy zvýšení poměru signálu k šumu je úměrné druhé odmocnině počtu středovaných bodů.

2.2 Software pro NFS

V této kapitole stručně představíme tři počítačové programy, které jsou určeny ke zpracování a vyhodnocení experimentů NFS a NBS. Tři představené programy nejspíš nejsou jedinými programy umožňujícími vyhodnocování těchto typů experimentů. Jsou však jedinými třemi programy, které se autorovi tohoto textu podařilo získat a měl možnost je vyzkoušet v praxi.

2.2.1 MOTIF

MOTIF je konsolový program pro operační systém Windows a Linux. Autorem tohoto programu je Yurii Shvydko, [2], [3] a je ho možné získat na požádání u autora.

Program je určen pro vyhodnocování spekter NFS. Umožňuje spektra NFS simulovat a vyhodnocovat jak v energetické, tak časové doméně, což je jeho předností. Program umožňuje vyhodnocení experimenty na polykrystalických i monokrystalických vzorcích.

Před samotným provedením teoretického výpočtu nebo fitu experimentálních dat je nutné do jednoho adresáře připravit soubor s experimentálními daty (pouze v případě, že chceme provádět fitování) a textový soubor `motif.27.in`, který obsahuje všechny údaje nutné k provedení výpočtu.

Těmito údaji jsou doména (energetická, časová), název souboru s experimentálními daty, rozsah, ve kterém se má spektrum počítat, údaje o polarizaci a směru dopadajícího svazku, parametrech použitého izotopu a hyperjemné parametry studovaného materiálu.

Obsahují-li soubory požadované informace, můžeme spustit modul programu `motif`, který provede na základě údajů v souboru `motif.27.in` výpočet NFS spektra nebo spustí fitovací proceduru a výsledky výpočtu zapíše do datových ASCII souborů. V operačním systému Linux se program spouští v prostředí shellu příkazem `>./motif.279`. Pro operační systém Windows je určen spustitelný soubor `motif.exe`

Vstupní a výstupní soubory programu MOTIF

Soubor `motif.27.in` má předepsanou strukturu, která musí být pro správnou funkci programu zachována. Každý řádek, který obsahuje zadání hodnoty proměnné, je uvozen znakem `@`, `&` nebo `%` a `#` a tyto řádky jsou číslovány. Znak `@` uvozuje řádky s textovou proměnnou jako například název souboru s experimentálními daty, název vypočítaného spektra v energetické a časové doméně a název vzorku. `&` uvozuje obecné parametry experimentu, `#` n označuje začátek parametrů charakterizující

jednu komponentu spektra, kde n je číslo komponenty. A nakonec % uvozuje řádky s hyperjemnými parametry, které náležejí jedné komponentě.

Za znakem uvozujícím řádek následuje číslo parametru, jeho hodnota, číslo určující zda bude parametr konstantní nebo fitovaný, (0-konstantní, 1- fitovaný, 2- fitovaný s mezemi), poslední dvě čísla jsou dolní a horní mez pro fitování a na konci následuje komentář. Jaké hodnoty mohou nabývat, uvedeme na konkrétních případech v další kapitole.

Soubor experimentálních dat je ASCII soubor se sloupci dat, kde jeden ze sloupců je čas t_i a druhý intenzita h_i .

Program MOTIF generuje tři výstupní soubory. Soubor s fitovaným spektrem obsahuje tři sloupce (čas, experiment, fit) soubor se simulovaným spektrem obsahuje čtyři sloupce (čas, σ -polarizace, π -polarizace a součet σ a π součet).

Soubor s energetickým spektrem obsahuje čtyři sloupce (energie - jednotky Γ , absorpční spektrum, emisní spektrum, emisní spektrum se započtením efektu tloušťky vzorku).

Posledním souborem je soubor `motif.out`, který obsahuje informace o průběhu a výsledcích fitu.

2.2.2 CONUSS

CONUSS, **C**oherent **N**uclear resonance **S**cattering by **S**ingle crystals je konsolová aplikace pouze pro operační systém LINUX.

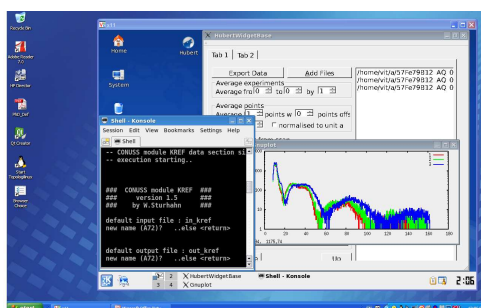
Pro uživatele operačního systému Windows ovšem existuje způsob, jak používat CONUSS i pod tímto operačním systémem. První takovou možností je instalace určité linuxové distribuce v prostředí WINDOWS, například **Topologilinux**. Jedná se o distribuci linuxu (Slackware) instalovatelnou pod Windows. Toto řešení umožňuje standartní práci ve Windows, kde v jednom okně běží linux, ve kterém je možné pracovat s programem CONUSS. Linux se v tomto případě chová jako 'jakákoliv jiná aplikace'.

Další možností pro provoz CONUSSu pod operačním systémem Windows je využití tzv. Virtual machine.

Software Microsoft Virtual PC v OS Windows vytvoří virtuální prostředí simulující funkci 'dalšího počítače', kde je pak možné nainstalovat 'virtuálně' LINUX a v něm pak již je možné CONUSS používat.

Autorem programu CONUSS je Wolfgang Sturhahn (APS, Argonne National Laboratories). Program je také podobně jak MOTIF dostupný zdarma na požádání u autora. S programem je dodáván návod k instalaci a stručný návod k obsluze [4]. Teorie, na jejímž základě CONUSS pracuje, je popsána v [5]

Program umožňuje vyhodnocování jak spekter jaderného dopředného rozptylu (NFS), tak jaderného Braggovského rozptylu (NBS). Dále tento program umožňuje



Obrázek 2.1: Program CONUSS pracující v Topologylinux pod operačním systémem WINDOWS.

vyhodnocení experimentů v geometrii grazing incident a transmisního Mössbauerského spektra. Umožňuje také zohlednění textury vzorku i započítání distribucí hyperjemných polí.

Instalace programu probíhá v několika jednoduchých krocích:

- Rozbalit CONUSS.1.5.2.tar.gz
- Spustit instalaci příkazem `$ installC`
- Nastavit systémové proměnné
 - `setenv CONUSSHOME /a/fyzika/synchrotron/CONUSS/CONUSS`
 - `setenv CONUSSHOST 'hostname'`
 - `setenv CONUSSGRAPHIFC mc`
 - `setenv CONUSSGRAPHAPP /usr/bin/xgraph`
 - `set path = ($path /a/fyzika/synchrotron/CONUSS/CONUSS/bin /a/fyzika/synchrotron/`
- místo `setenv` může být příkaz `export`, `env`, `set` možná případně jiný podle použité konsole

Práce v programu

Program je složen z několika nezávislých modulů (`kref`, `kmix`, `kfit`, `kifc`, `kctl`, `kpnr`, `kvzz`), kdy každý z nich provádí jistou část výpočtu spektra NFS. Moduly je možné spouštět nezávisle na sobě. Každý z modulů využívá několik vstupních souborů a výsledky běhu modulu vypisuje do výstupních souborů, které mohou být vstupními soubory jiného modulu. Před provedením výpočtu/fitu je nutné připravit vstupní soubory.

Program CONUSS ve vstupních souborech využívá syntaxe

- * uvozuje komentář
- @ uvozuje parametr
- % uvozuje parametr, který bude fitován

Jak již bylo zmíněno, před spuštěním procedury výpočtu je nutné připravit potřebné vstupní soubory, které obsahují informace o geometrii experimentu, fyzikálních podmínkách a studovaném vzorku. Zde uvádíme přehled souborů pro vyhodnocení NFS a NBS spekter s výběrem nejdůležitějších údajů, které se v daném souboru nastavují. Soubory pro vyhodnocení experimentů grazing incident geometrie mají obdobnou strukturu.

in_kref - základní údaje o experimentu

- typ experimentu - NFS, NBS, MS (transmisní Mössbauerova spektroskopie)
- směr dopadajícího paprsku
- směr a velikost externího pole
- tloušťka vzorku
- název souboru s parametry vzorku

sample_in - základní informace o vzorku. Tento soubor se může jmenovat i jinak, ale musí odpovídat názvu zadanému v souboru **in_kref**.

- použitý izotop a jeho parametry
- mřížové parametry
- izotopové zastoupení
- Debyeova teplota a teplota vzorku
- hyperjemné parametry všech komponent ve spektru
- pozice mössbauerovských i ostatních atomů

in_kmix - údaje o dopadajícím svazku,

- míra polarizace
- typ polarizace
 - lineární
 - kruhová polarizace pravá
 - kruhová polarizace levá
- vzdálenost pulzů od sebe

in_kfit - interní fitovací parametry

- pozadí
- parametr udávající intenzitu rozptýleného záření
- relativní posun časové osy teoretického a experimentálního spektra
- rozlišení detektoru

in_kctl nastavení fitační procedury

- maximální počet iterací fitu
- limit přesnosti fitu

Modul **kifc** převádí binární soubory na ASCII soubory, které je možné dál zpracovávat pomocí dalších nástrojů mimo CONUSS

Jaké hodnoty mohou nabývat konkrétní parametry, uvedeme na případech v následující kapitole.

Po připravení vstupních souborů spustíme jednotlivé moduly z příkazové řádky z pracovního adresáře (adresáře, který obsahuje vstupní soubory). Vhodné pořadí spouštění modulů je: **kref**, **kmix**, **kfit** a v případě fitování **kctl** a na závěr se spouští modul **kifc**, který převede data z binárního zápisu do ASCII souborů.

Toto spouštění je poněkud pracné, proto je možné využít script **conuss** s patřičnými parametry. Ty udávají, které moduly budou spuštěny.

```
conuss rmfix
```

- `r = kref`
- `m = kmix`
- `f = kfit`
- `i = kifc`
- `x = xgraph`

script `conuss` s parametry `fit` `adresar_vysledku` vytvoří adresář s výsledky fitu v pracovním adresáři a spouští modul `kctl` a tedy vlastní fitovací proceduru.

Pro usnadnění práce s programem CONUSS byl vyvinut nadstavbový program HUBERT, který umožňuje snadné spouštění simulace spekter a fitů zároveň s automatickým vykreslováním výsledků.

2.2.3 FITSUIT

Program FITSUIT je program s grafickým prostředím určený pro operační systémy Windows a LINUX. Je určen pro vyhodnocování transmisních Mössbauerových spekter a dále mimo jiné i pro spektra NFS. Jeho zajímavou funkcí je možnost fitování více spekter současně. Je například možné pomocí stejných hyperjemných parametrů fitovat transmisní Mössbauerovo spektrum současně s jaderným dopředným spektrem. Program je volně stažitelný na stránce <http://www.fs.kfki.hu/>, kde je ke stažení i manuál včetně základních příkladů.

U tohoto programu na rozdíl od předcházejících dvou není nutné připravovat (editovat) vstupní soubory, je však nutné vytvořit tzv. model. Což znamená v prostředí programu `fitsuite` zkonstruovat model experimentu, čili zvolit typ experimentu, geometrii, zadat například parametry záření, počet fází ve vzorku, počet podmřížek v jedné fázi a podobně.

2.2.4 HUBERT

Abychom získali co možná nejvíce a co možná nejpřesnějších informací z naměřených dat, je nutné data vzešlá z experimentu správně zpracovat. Velice často je vhodné využít možnosti zvýšit poměr signálu a šumu na úkor časového rozlišení, viz 2.1. Vyhodnocujeme-li například průběh teplotního žíhání určitého materiálu, nebo průběh chemické transformace, je zpravidla zaznamenáno velké množství dat, která však ne vždy mají potřebnou statistickou kvalitu, proto je nutno použít i sčítání spekter několika po sobě následujících například teplotních bodů. Při tomto procesu, čili-sčítání více spekter je nutné najít optimální způsob sčítání, a to takový, abychom dostatečně zvýšili poměr signálu a šumu a současně nezastřeli fyzikální

jevy, ke kterým v experimentu došlo, například vznik meziproduktu u chemické reakce, nebo počátek nukleace u fázových přeměn. Dalším aspektem je také to, že při jedné například fázové transformaci je zpravidla změřeno velké množství spekter, a proto je vhodné mít nástroj, kterým tato spektra snadno a rychle převedeme do požadovaného formátu.

Program Hubert [6] je právě pro tyto účely určen a provedení analýzy takového typu umožňuje. Dále pak tento program slouží jako rozhraní (nadstavba) pro pohodlné použití vyhodnocovacího programu CONUSS. Program umožňuje spouštění výpočtu i fitu programem CONUSS, výsledky automaticky zobrazuje s využitím programu gnuplot. [7]

Program HUBERT také umožňuje manuální zadávání tvaru distribuce hyperjemných polí pro program CONUSS a je doplněn podrobným popisem funkcí a je možné ho stáhnout na adrese <http://atmilab.upol.cz/texty.html>.

2.3 Postup při zpracování experimentů NFS

Prvním krokem při zpracování experimentálních dat je vždy seznámení se s geometrií experimentu, polarizací záření, podmínkami experimentu (fyzikální podmínky studovaného vzorku) a se studovaným materiálem (například zda se jedná o monokrystalický nebo polykrystalický vzorek).

Experimentální data jsou zpravidla zapsána v datových souborech, u kterých je nutné, abychom znali jejich strukturu, nebo abychom měli nějaký softwarový nástroj, kterým data přečteme a který umožní data exportovat do formátu vyžadovaného vyhodnocovacím softwarem. Například na experimentálních stanovištích (beamline) ID18 a ID22 na synchrotronu ESRF v Grenoblu, které jsou určeny pro experimenty NRS, jsou data zapisována do souboru s příponou `.mca`. Tento ASCII soubor je uvozen hlavičkou, která obsahuje informace, kdy byl soubor vytvořen, pod jakým názvem byl uložen při jeho vytvoření, jakým uživatelem byl vytvořen, obsahuje také informace o kalibraci experimentu (časový odstup experimentálních bodů a časový odstup dvou po sobě následujících excitačních pulzů). Dále hlavička obsahuje informaci o počtu experimentálních bodů. Za hlavičkou následují již samotná data. Tento soubor je možné načíst, spektrum zobrazit a exportovat pomocí programu HUBERT.

Poté, kdy již umíme data přečíst, je vhodné spektrum zobrazit do grafu a zhodnotit jeho statistiku. Zda není vhodné například zvýšit poměr signálu k šumu na úkor rozlišení, nebo v případě více sérií experimentů například sečíst v čase po sobě následující spektra a podobně.

Spektrum po vhodném statistickém zpracování exportujeme do požadovaného formátu. Všechny tři výše uváděné vyhodnocovací programy jsou schopny načíst ASCII soubor se třemi sloupci, časovou osou (v některých případech energetickou

osou), intenzitou a standardní odchylkou.

Dále již je nutné využít některý z vyhodnocovacích programů. Nejprve je třeba zvážit, který z programů bude pro studovanou problematiku nejvhodnější. Například program MOTIF se poměrně snadno ovládá a navíc umožňuje zobrazení NFS spekter v energetické doméně (projeví se například double hump profile v energetické doméně), na druhou stranu neposkytuje takovou variabilitu při použití distribucí hyperjemných polí.

Posledním bodem je již samotné fitování experimentálních dat ve vyhodnocovacím programu. Zde je vhodné uvést několik obecných zásad pro fitování, které samozřejmě platí i pro experimenty jaderného rozptylu.

- Nastavení vhodných počátečních hodnot pro fitování je nezbytné pro to, abychom omezili riziko, že výpočet 'sklouzne' do nějakého lokálního minima nebo bude divergovat.
- Na začátku fitování je vhodné fixovat některé proměnné konstantní a povolit jejich fitování, až když dosáhneme určité shody s experimentem.
- Fitovací procedury (minimalizační funkce) hledají minimum rozdílu experimentu a teorie, nicméně nezohledňují fyzikální podstatu problému, proto je vždy potřeba u nalezených hodnot kontrolovat, zda mají fyzikální význam (příliš velké hodnoty, příliš malé hodnoty atp.)
- Fitovací procedury obsahují také metody pro určení odchylky nafitovaných hodnot. U nich je nutné zohlednit, zda jsou fyzikálně relevantní. Zda například hodnota odchylky fitované hodnoty není nižší než rozlišovací schopnost použité metody.

Kapitola 3

Příklady zpracování

V této kapitole uvedeme několik konkrétních příkladů vyhodnocení jaderného dopředného rozptylu. Cílem této kapitoly je ukázat aspoň některé z problémů a témat, k jejichž řešení je možné a výhodné využít jaderný dopředný rozptyl. Cílem je také ukázat na konkrétních případech průběh analýzy spekter jaderného dopředného rozptylu. Společně s tímto textem je možné získat i soubor příkladů řešených v rámci této kapitoly.

Některé příklady jsou řešeny vyhodnocovacími programy MOTIF a CONUSS, některé jen programem CONUSS a to především z toho důvodu, že například program Motif nenabízí takovou variabilitu použití distribucí hyperjemných polí jako CONUSS. Vzhodnocení spektra SrAs_2Fe_2 (první příklad) je uvedeno i pomocí programu FitSuite.

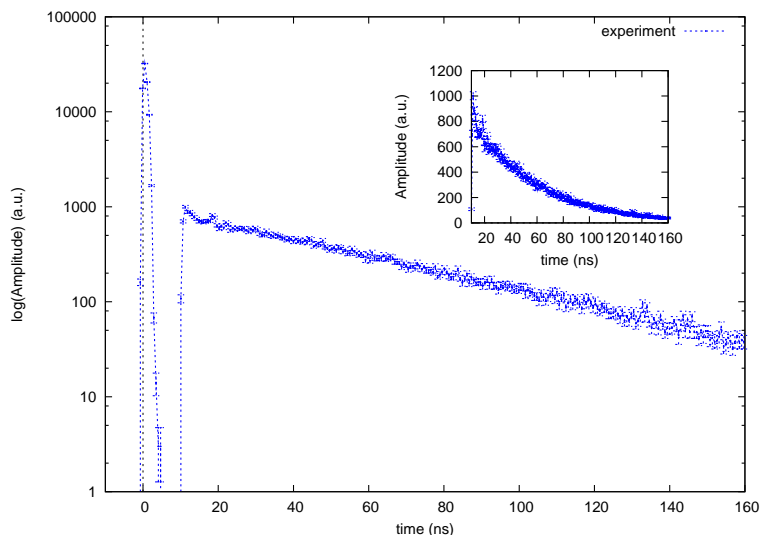
U prvních příkladů popíšeme podrobněji nastavení jednotlivých parametrů, které se v programech nastavují. U dalších, kdy si čtenář již osvojí význam jednotlivých zadávaných parametrů experimentu budeme spíše upozorňovat na zvláštnosti a rozdíly jednotlivých příkladů.

Data jsou součástí studijního textu a čtenář je může získat například na www.nekde.kde

3.1 SrAs_2Fe_2

Prvním příkladem, který uvedeme, je experiment jaderného rezonančního rozptylu na materiálu, který nevykazuje žádné štěpení základní ani excitované hladiny, a tedy pozorujeme pouze jeden přechod ze základního do excitovaného stavu a opačně. Takovým materiálem je například SrAs_2Fe_2 .

SrAs_2Fe_2 krystalizuje v teragonální struktuře $I4/mmm$ s mřížovými parametry $a = 3.8894(2)\text{Å}$, $c = 15.066(5)\text{Å}$. Základní buňka obsahuje dva atomy Sr a čtyři atomy Fe a As. Toto jsou údaje, které potřebujeme, abychom spočítali jaderný absorpční koeficient μ_N .



Obrázek 3.1: Spektrum jaderného dopředného rozptylu SrAs_2Fe_2 . Spektrum je vykresleno v logaritmické a lineární škále.

Jaderný absorpční koeficient μ_N je definovaný jako

$$\mu_N = \sigma_{res} N_0, \quad (3.1)$$

kde je jaderný účinný průřez $\sigma_{res} = 2.5575 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ a N_0 je počet rezonančních jader na jednotkový objem. V našem případě uvažujeme přirozené izotopové zastoupení, tedy 2.2% ^{57}Fe . Pro výše uvedené mřížové parametry je $N_0 = 1.75507 \cdot 10^{22} \cdot 0.022 \text{ cm}^{-3} = 3.861175 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, potom $\mu_N = 0.098749 \mu\text{m}$.

Protože neznáme ani Debyeovu teplotu, ani Lamb-Mössbauerův faktor f , použijeme pro jednoduchost $f = 1$ a Debyeovu teplotu velice vysokou, aby se výsledný f faktor blížil jedničce.

Řešení tohoto příkladu je předvedeno v adresáři `/SrAs2Fe2/` s použitím programu MOTIF, CONUSS i Fitsuite.

Na obr. 3.1 je vykresleno spektrum jaderného dopředného rozptylu prášku SrAs_2Fe_2 . Ve zmíněném grafu je také patrný takzvaný prompt beam, neboli primární (prošlé) a nerezonančně rozptýlené záření. Tento signál se nachází v oblasti přibližně 0-10 ns. Tuto část spektra musíme z další analýzy vyloučit, neboť nenesou pro nás zajímavou informaci. Detekcí prompt beamu dochází k přehlcení detektorů a elektroniky, která jistou dobu po odeznění prompt peaku není schopná správně detekovat, a proto je vhodné z dalšího zpracování vyloučit ještě další úzkou část spektra, a to přibližně po 15 až 20 ns. Tuto oblast volíme tak, abychom vyloučili nebo alespoň minimalizovali negativní ovlivnění výsledku.

Spektrum po statistickém zpracování je v požadovaném tvaru zapsané do souboru `experiment.dat`.

Jako první krok je nezbytné doplnit informace o vzorku ještě údaji o experimentálním uspořádání a zdroji záření. Experiment byl proveden v uspořádání jaderného dopředného rozptylu. Svazek záření dopadal kolmo na povrch vzorku, záření bylo lineárně polarizované, ale neznáme rovinu polarizace vůči laboratorní soustavě. U práškového vzorku (platí i pro vzorek polykrystalický) polarizace nehraje roli díky středování přes jednotlivá zrna, která jsou v náhodné orientaci vůči laboratorní soustavě a tedy i hyperjemné magnetické pole (pouze v případě nulového externího magnetického pole) nebo gradient elektrického pole jsou vůči laboratorní soustavě orientovány náhodně.

Každý vyhodnocovací program má jinak definované úhly mezi jednotlivými veličinami, proto při nejasnostech hodnot jednotlivých parametrů doporučujeme prostudování příslušného manuálu nebo publikace, [4], [2], [3], ve kterých je definice externího magnetického pole vůči hyperjemnému poli a polarizaci vysvětlena.

3.1.1 Motif

Pro program motif ukážeme celý vstupní soubor `motif.in.27` s vysvětlením klíčových parametrů.

Každý řádek je uvozen znakem definujícím typ proměnné. Dále pak následuje číslo řádku a hodnota proměnné (v případě fitovaného parametru jeho počáteční hodnota). Za hodnotou proměnné následuje indikátor toho zda má být během výpočtu parametr konstantní (hodnot nastavena na nulu), nebo fitován (hodnota 1 nebo 2). Hodnota jedna znamená že proměnná bude fitována bez omezení. Parametr 2 definuje že proměnná bude fitována ale její hodnoty mohou nabývat pouze hodnot od dané minimální hodnoty do dané maximální hodnoty. Tyto limitní hodnoty jsou pak definovány v posledních dvou hodnotách na řádku. Znak `|` uvozuje komentář. Zbytek řádku od znaku `|` je při chodu programu ignorován.

```

"
"
"
""The file == motif.27.in == contains I/O parameters for motif.27
"
"
"
Time-stamp: <2001-05-29 10:00:48 shvydko>
=====
|| Names of the input/output files to motif.27
=====
@ 1 experiment.dat |The name of the experiment.time spectrum to be fitted

```

jméno souboru s experimentálními daty, soubor obsahuje tři sloupce, čas, data, standardní odchylka.

```
@ 2 time.dat |The name of the calculated time spectrum
```

jméno souboru s výsledkem simulace nebo fitu spektra v časové doméně.

```
@ 4 energy.dat |The name of the calculated energy spectrum
```

jméno souboru s výsledkem simulace nebo fitu spektra v energetické doméně.

```
@ 3 SrAs2Fe2_mono |Sample name
```

```
=====  
|| By default the program calculates the time spectrum of NFS  
=====
```

```
i par(i) lpar(i) parmin(i) parmax(i)|Comment  
-----
```

```
& 2 0.09977000 0 0. 0. |Time step of calculations [ns]
```

Časový krok pro výpočet spektra. Volí se podle kroku v experimentu, ale může být i nižší.

```
& 3 100. 0 0. 0. |Maximum number of iterations
```

```
& 4 1.d-7 0 0. 0. |Relative error of computation
```

```
& 5 15 0 0. 0. |LL for integ. under the spectrum [ns]
```

```
& 6 160. 0 0. 0. |UL for integ. under the spectrum [ns]
```

Dolní a horní mez zohledňované oblasti pro výpočet integrálu pod spektrem. Zde je nutné vždy zohledňovat konkrétní experiment.

```
=====  
|| The time spectrum can be averaged over some parameter par(i)  
=====
```

```
i par(i) lpar(i) parmin(i) parmax(i)|Comment  
-----
```

```
& 17 0 0 0. 0. |Param. par(i) to be averaged - set i
```

```
& 18 5.00 0 0.1 5. |The range for averaging is +-par(18)
```

```
& 19 5. 0 0. 0. |Number of points in Gauss int.frml
```

```
=====  
|| The time spectrum can be fitted to an experimental one  
=====
```

```
i par(i) lpar(i) parmin(i) parmax(i)|Comment  
-----
```

```
& 23 1 0 0. 0. |Set '1' to start fit procedure
```

Přepínač, zda se má provádět výpočet spektra nebo fit experimentálních dat. Zadáva se '1' pro fit a '0' pro simulace.

```
& 24 3 0 0. 0. |Number of columns in exp. datafile
```

```
& 25 2 0 0. 0. |Column number for experimen. spectrum
```

```
& 26 1 0 0. 0. |Column number for the time scale
```

Nutné zadat správné sloupce podle zvoleného souboru s experimentálními daty.

& 28 0.59862 0 0. 0. |Time calibration constant ns/channel *vzdálenost dvou bodů ve spektru v ns.*

& 29 0.00 0 0.10 0.90 |Background value

& 30 27.23 1 1. 1.0e+6 |Scaling factor (for intensity)

Parametr normující intenzitu vypočítaného spektra tak, aby odpovídala intenzitě spektra změřeného. Tento parametr necháme fitovat, proto první parametr za vlastní hodnotou nastavíme jako '1'.

& 31 0.02977000 0 0.50 50. |Detector time resolution

& 32 0.01 0 0.01 5. |Rel. time shift: exper(t)-theor(t)

& 33 15 0 0. 0. |LL of the time region to be fitted

Spodní limit fitované oblasti.

& 34 160. 0 0. 0. |UL of the time region to be fitted

Horní limit fitované oblasti.

& 35 168.5 0 0. 0. |Add prev.bunches. 1st- X ns before

Časový odstup dvou po sobě následujících bunchů (excitačních impulzů) v našem případě 168.5 ns. Správná hodnota tohoto parametru je podstatná především v případech, kdy vzorek při dopadu záření ještě nezrelaxoval (nedeexcitoval) po předchozí excitaci.

=====
|| Scattering problem
=====

i par(i) lpar(i) parmin(i) parmax(i)|Comment

& 41 90. 0 0. 0. |Angle of incidence

Úhel dopadu záření na plochu vzorku. Záření dopadá kolmo na povrch vzorku. Tento parametr se využívá pro vypočítání tloušťky vzorku, kterou prochází záření v případě, že záření nedopadá na vzorek kolmo.

& 42 2. 0 0. 0. |Polarization of the incident beam

Nastavení správné polarizace. Nastavena π polarizace.

& 43 0. 0 0. 0. |Admixture [%] of the 2nd polarization

Příspěvek druhé polarizace. Pomocí tohoto parametru můžeme měnit úhel polarizace lineárně polarizovaného záření.

=====
|| The scatterer (nuclear) parameters
=====

i par(i) lpar(i) parmin(i) parmax(i)|Comment

Volba rezonujícího jádra a jeho parametry.

& 51 141.11 0 0. 0. |The natural lifetime [ns]

& 52 0.5 0 0. 0. |Spin - ground state

& 53 1.5 0 0. 0. |Spin - excited state

```

& 54 0.090604 0 0. 0. |Nuc. magn. moment - ground state [nm]
& 55 -0.154920 0 0. 0. |Nuc. magn. moment - excit. state [nm]
=====
|| The scatterer (crystal) parameters common at all nuclear sites
=====
i par(i) lpar(i) parmin(i) parmax(i)|Comment
-----
& 61 64 1 0. 100. |Thickness of the sample [mu]
Thoušťka vzorku. V našem případě chceme z experimentu zjistit právě tloušťku,
proto musíme druhou hodnotu nastavit na '1'.
& 62 300.000 0 0. 0. |Temperature of the sample [K]
Teplota vzorku ve výpočtu se nezohledňuje.
& 64 0.09 0 0. 0. |Nuclear absorption factor [1/mu]
Jaderný absorpční faktor je počítán podle vztahu 3.1. V tomto parametru je zo-
hledněna efektivní tloušťka vzorku.
& 65 0.05 0 0. 0. |Electronic absorption factor [1/mu]
Elektronový absorpční faktor. Ovlivňuje intenzitu spektra a je úzce svázán s pa-
rametrem 30, se Scaling factor. Tento parametr vzjadřuje absorpci záření elektrono-
vými obaly.
& 66 0. 0 0. 0. |Additional Lorentz.broadening [G_o]
& 67 400. 0 0. 0. |Critical temperature [K]
& 68 0. 0 0. 0. |Critical exponent - beta
& 69 0. 0 0. 0. |Set '1' for unmagnetized sample
=====
# 1 |Parameters for SS
=====
% 01 1 0 0. 0. |Relative weight of the site =< 1
Relativní zastoupení komponenty spektra.
% 02 1 0 0. 0 |Mossbauer factor =< 1
Mössbauerův faktor. Zpravidla nabývá hodnot kolem 0.7 což je hodnota typická
pro železo.
% 03 0.0 0 0. 0. |Isomer shift [Gamma_0]
% 04 0 0 0. 0. |Quadrupole splitting [Gamma_0]
% 05 0. 0 0. 0. |EFG direction -angle1 - degrees
% 06 0. 0 0. 0. |EFG direction -angle2 - degrees
% 07 0 0 0. 0. |HF magnetic field at T=0K:B(0)[T]
% 09 0. 0 0. 0. |HF magn. field direction - angle1
% 10 0. 0 0. 0. |HF magn. field direction - angle2
% 11 0. 0 0. 0. |Additional broadening
% 12 0 0 0 0 |Switch to the field distribution

```

Zapíná možnost využití distribuce hyperjemného pole. Výpočty se započítáním distribuce hyperjemného magnetického pole fungují pouze ve verzi určené pro operační systém Windows. V operačním systému Linux bylo nutné použít verzi pro Windows za prostřednictvím emulátoru wine¹

```
% 13 0 0 0 0 | direction of quantum axis
```

Parametr definující zda se jedná o materiál monokrystalický nebo polykrystalický.

```
=====
```

Pro podrobné vysvětlení všech parametrů a především pro definici jednotlivých úhlů odkazujeme na [3]

SrAs₂Fe₂ má, jak již bylo uvedeno, pouze jednu spektrální čáru a tedy u tohoto materiálu nebudeme hledat hyperjemné parametry materiálu, ale pouze jeho tloušťku. Proto musíme v souboru motif.27.in uvolnit fitování nastavením prvního parametru na '1' pro parametr Scaling factor (parametr 30), který určuje amplitudu vypočítaného spektra a pro tloušťku vzorku (parametr 61).

Spustíme fitování příkazem `./motif.279` z pracovního adresáře. Výsledky a průběh fitu jsou vypsané na obrazovku a má následující podobu.

```
Reading input parameters from motif.27.in
FITTING procedure is active
292 lines from the file experiment.dat were read
The number of points in the spectrum to be fitted = 242
i par(i) lpar(i) parmin(i) parmax(i) S(par)
=====
30 .27230E+02 1 .10000E+01 .10000E+07 .00000E+00
61 .70000E+00 1 .00000E+00 .10000E+03 .00000E+00
Maximum number of the multiple scattering events = 12
Integral under the spectrum = 19.613275
Maximum number of the multiple scattering events = 12
Integral under the spectrum = 19.644326
Fit iteration No 1 is done. S =.43176E+05
.27230E+02 .70000E+00
----- ...
...
-----
Maximum number of the multiple scattering events = 11
```

¹wine-program pro operační systém Linux emulující práci Windows, který umožňuje spouštění programů určených pro operační systém Windows v Linuxu.

```

Integral under the spectrum = 18.298442
Maximum number of the multiple scattering events = 11
Integral under the spectrum = 18.327646
Fit iteration No 7 is done. S =.28372E+03
.20487E+03 .67009E+00
-----
The accuracy .001 of the fit procedure is reached
After 7 fit iterations S = .28372E+03
i par(i) err(i) dpar(i)
=====
30 .20487E+03 .20577E+01 .13E-01
61 .67009E+00 .50699E-02 -.28E-04
=====
Time spectrum with the best parameters is calculated ...
Maximum number of the multiple scattering events = 11
Integral under the spectrum = 18.298442
Energy specrum is calculated ...
The program was started at: Tue Dec 14 11:09:08 CET 2010
The program has finished at: Tue Dec 14 11:09:10 CET 2010

```

Ve výpisu se zobrazují hodnoty fitovaných parametrů pro každou iteraci a dále pak součet druhých mocnin odchylek experimentálních a teoretických bodu χ^2 , který je zde značen jako S . Parametr S je vypočítán podle rovnice [3]:

$$S = \sum_{n=n_{min}}^{n=n_{max}} [N_n - \tilde{I}(t_n)]^2 W_n \quad (3.2)$$

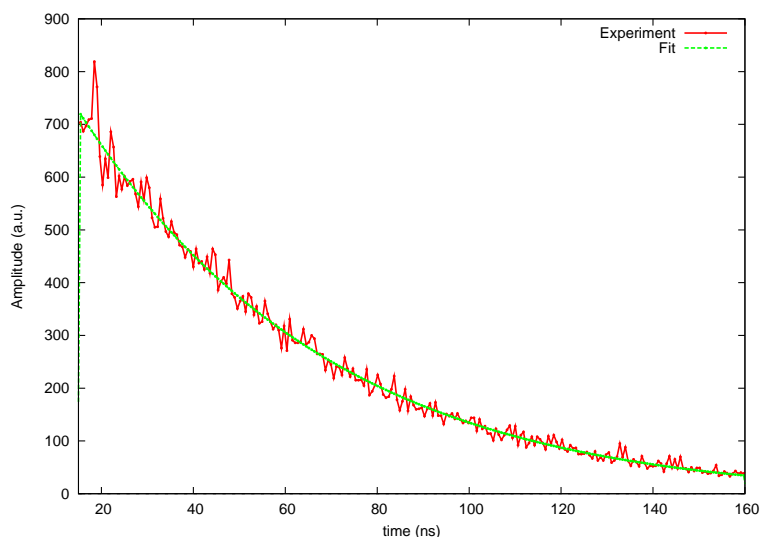
kde N_n je počet countů v n -tém kanále experimentálního spektra a W_n je dáno rovnicí

$$W_n = \frac{1}{N_n}. \quad (3.3)$$

Na konci výpisu jsou uvedeny výsledné hodnoty fitu i s určenými odchylkami výsledný parametr S .

V našem případě jsou nafitované hodnoty F_{sc} (scaling factor) a tloušťky vzorku d následující:

- $F_{sc} = 198 \pm 2$
- $d = 64.1 \pm 0.7 \mu m$



Obrázek 3.2: Spektrum jaderného dopředného rozptylu SrAs_2Fe_2 současně s fitem spektra.

při $S = 283.72$, což pro R definované jako

$$R = \frac{S}{n_{max} - n_{min} + 1} \quad (3.4)$$

dává $R = 1.18$.

Na obr. 3.1.1, kde je vykresleno experimentální spektrum současně s fitem, můžeme vidět poměrně dobrou shodu experimentu a fitované křivky, čemuž také odpovídá poměrně nízká hodnota parametru R .

3.1.2 CONUSS

Protože parametrů, které se zadávají ve vstupních souborech programu CONUSS je velké množství, uvedeme pouze ty, které jsou pro vyhodnocení podstatnější.

- `in_kref`

(1) material data input file :: `sample_in`

(4) mode :: `forward scattering`

Typ experimentu, MS, NBS, NFS

(11) azimuthal angle of `k_in` / deg :: `0`

Úhel dopadu excitačního záření. Záření dopadá kolmo na rovinu vzorku.

(12) azimuthal angle of B_ext / deg. :: 0

(13) polar angle of B_ext / deg. :: 90

(14) magnitude / Tesla :: 0

Parametry externího pole. Pole je sice nulové, ale definice směru byt' nulového pole je určující pro polarizaci. V našem případě práškového vzorku s nulovým hyperjemným magnetickým polem nehraje polarizace žádnou roli.

% (18) thickness unit / micron :: 68.89 0.01

Tloušťka vzorku. Znak % určuje před číslem parametru označuje, že tato proměnná je během fitování uvolněná.

- in_kmix

(3) mode :: time

(5) separation of the SR pulses / ns :: 168.5

Časový odstup mezi dvěma excitačními pulzy

(7) degree of polarization / % :: 100

Stupeň polarizace. 100 znamená polarizované záření, 0 znamená nepolarizované záření.

(8) mixing angle / deg. :: 0

(9) canting angle / deg. :: 0

Úhel natočení polarizace. V tomto případě úhel natočení polarizace nehraje roli.

- in_kfit

(6) begin energy/time range / gamma/ns :: 15.6

(7) end .. :: 160

Spodní a horní limit zohledňované oblasti.

Aby probíhalo fitování, je nutné, aby minimálně jedna z proměnných (10)–(15) byla fitována, tedy alespoň jedna musí být uvozena znakem %. Chceme-li provádět pouze simulace pak parametry (10)–(15) nastavíme jako fixní (nebudou uvozeny znakem %).

(10) background :: 0

% (11) scaling factor :: 3186.4

(12) shift of the energy/time scale / gamma/ns :: 0

U některých spekter může být posunuta nula na časové škále vůči simulovanému spektru. V takovém případě je to možné korigovat pomocí tohoto parametru.

Hodnota tohoto posunu by neměla být velká (cca do 4 ns). Je-li hodnota větší, je možné, že se jedná o špatně vyhodnocený vliv mnohonásobného rozptylu.

(13) thickness distribution FWHM :: 0

(14) energy/time resolution FWHM / gamma/ns :: 0.5

(15) thickness :: 0

- in_kctl

(5) maximum number of iteration steps :: 100

Maximální počet iterací.

(6) quality needed to stop the iteration :: 0.005

Podmínka pro konvergenci fitovací procedury.

- sample_in

Parametry použitého rezonančního jádra.

(1) mass number :: 57

(2) spin :: 0.5

(3) g-factor :: 0.18121

(4) quadrupole moment / barn :: 0

(5) spin :: 1.5

(6) g-factor :: -0.10348

(7) quadrupole moment / barn :: 0.187

(8) half life time / ns :: 97.81

(9) internal conversion factor :: 8.21

(10) energy / keV :: 14.41303

(11) multipolarity :: M1

(12) interference coefficient :: 0

* Lattice parameters

Parametry studovaného materiálu.

(13) Debye temperature of the material / K :: 10000

(14) real temperature of the material / K :: 300

Z teploty vzorku a Debyeovy teploty je počítán Lamb-Mössbauerův faktor. Při měření teplotní závislosti se Lamb-Mössbauerův faktor mění, zde se automaticky přepočítá podle zadané teploty vzorku.

Z parametrů mříže program počítá efektivní tloušťku vzorku.

```
(15) length of #1 / Angstroem :: 3.8894
(16) #2 / Angstroem :: 3.8894
(17) #3 / Angstroem :: 15.066
(18) angle between #2,#3 / degrees :: 90
(19) #3,#1 / degrees :: 90
(20) #1,#2 / degrees :: 90
(21) name of the MB atom :: iron
(22) abundance of the MB atom :: 0.022
(23) atomic charge number of the MB atom :: 26
(24) number of sites of the MB atom :: 1
```

Počet podmříží a izotopické zastoupení mössbauerovského izotopu. Používá se ke stanovení efektivní tloušťky.

```
(25) mode to run on hyperfine int. :: mono
```

Výběr zda se jedná o polykrystal nebo monokrystal.

Hyperjemné parametry jedné podmříže.

```
(26.1.1) memo name for the site :: iron
(26.1.2) number of MB atoms in the site :: 4
```

Počet MB atomu dané podmřížky v základní buňce.

```
(26.1.3) ionization number :: 0
(26.1.4) weight of the sublattice :: 1
```

Poměrné zastoupení podmříže. Máme pouze jednu podmříž, a tedy hodnota tohoto parametru je 1. Tento parametr je možné využít například v případě, že máme vakantní strukturu, pak bude tento parametr vyjadřovat obsazení atomů. Spolu s parametrem (26.1.2) se používá pro výpočet efektivní tloušťky podmříže.

*

```
(26.1.5) isomer shift / mm/s :: 0
```

*

```
(26.1.6) magnetic hyperfine field / T :: 0
(26.1.7) magnetic polar anisotropy :: 0
(26.1.8) magnetic azimuthal anisotropy :: 0
```

```

(26.1.9) magn.hyp.field dir. angle theta / deg :: 0
(26.1.10) magn.hyp.field dir. angle phi / deg :: 0
*
(26.1.11) quadrupole splitting / mm/s :: 0
(26.1.12) asymmetry parameter :: 0
(26.1.13) euler angle alpha for efg=>xtal /deg :: 0
(26.1.14) euler angle beta for efg=>xtal /deg :: 0
(26.1.15) euler angle gamma for efg=>xtal /deg :: 0
*
(26.1.16) name of the relaxation input file ::
(26.1.17) name of the distribution input file ::
(26.1.18) texture coefficient /
(26.1.19) reserved for later versions ::
*
* (26.1.20 etc.) positions of the MB atoms of site #1
*
0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0

```

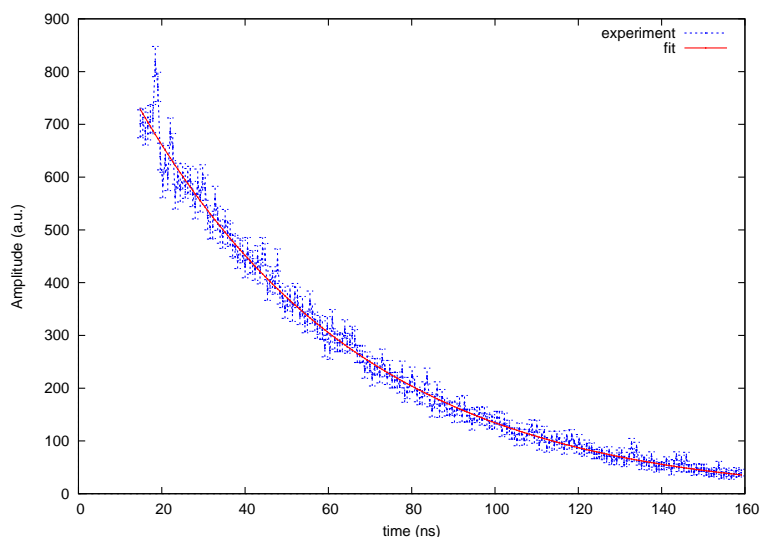
Zadání poloh jednotlivých atomů je zřejmě důležitější pro braggovskou difrakci. Polohy musí být zadány v přesném formátu, souřadnice jednoho atomu jsou odděleny jednou mezerou, souřadnice dvou atomů jsou odděleny dvěma mezerami.

Stejně jako při vyhodnocení experimentu programem MOTIF, i zde byly fitovány dva parametry, scaling factor F_{sc} a tloušťka. Na obr. 3.1.2 je vykresleno experimentální spektrum současně s fitem. Nafitované hodnoty byly určeny jako

- $F_{sc} = 1.6110 \cdot 10^4 \pm 1.7 \cdot 10^2$
- $d = 63.76 \pm 1 \mu m$

při parametru $\chi^2 = 1.1755$

Rozdílná hodnota scaling factoru F_{sc} je způsobena různým normováním simulovaného spektra. Fitovaná tloušťka určená programem CONUSS a MOTIF se v rámci chyby shodují a i hodnota χ^2 je stejná.



Obrázek 3.3: Spektrum jaderného dopředného rozptylu SrAs_2Fe_2 současně s fitem spektra. Spektrum bylo vyhodnoceno programem CONUSS.

3.1.3 FitSuite

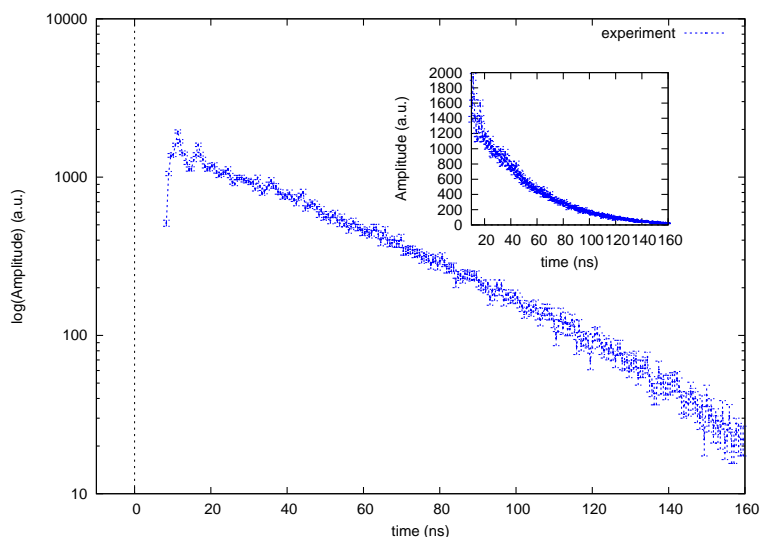
Adresář 1-SrFe2As2 obsahuje soubor s vyhodnocením spektra pomocí programu Fitsuite.

3.2 Nerezová ocel

Nerezová ocel (angl. Stainless steel) vykazuje nulové nebo velice slabé kvadrupólové štěpení, případně magnetické štěpení s velice malým magnetickým hyperjemným polem. Štěpení je tak slabé, že způsobí spíše rozšíření spektrální čáry než to, že by se ve spektru objevily čáry dvě. Proto nám tento příklad poslouží k demonstraci fitování materiálu s jedním jaderným přechodem (jednou spektrální čarou).

Na obr. 3.2 je znázorněno spektrum polykrystalické folie nerezové oceli o přibližné tloušťce $25 \mu\text{m}$. Pro tento případ budeme uvažovat, že nerezová ocel má kubickou mřížku s jedním atomem železa v základní buňce a mřížovým parametrem $a = 2.73 \text{ \AA}$. Jaderný absorpční faktor a efektivní tloušťka jsou pak $\mu_N = 0.4722 \mu\text{m}$ a efektivní tloušťka $d_{eff} = 17.12 \cdot 10^{-7} \text{ mg/cm}^2/$.

Oproti předchozímu případu SrFe_2As_2 musíme zadat jiný jaderný absorpční koeficient a jiné mřížové parametry. Pro železo dále známe Lamb-Mössbauerův faktor f . Předpokládejme, že hodnota f -faktoru nerezové oceli od $\alpha\text{-Fe}$ se příliš neliší a tedy použijeme hodnotu $f = 0.81$. Pro program CONUSS je nutné nastavit Debyeovu



Obrázek 3.4: Spektrum jaderného dopředného rozptylu nerezové oceli.

teplotu, která je pro α -Fe přibližně 460 K °C.

3.2.1 MOTIF

& 64 0.4722 0 1. 0. |Nuclear absorption factor [1/mu] *Nastavení vypočítaného jaderného rezonančního faktoru*

% 02 0.81 0 0. 0 |Mossbauer factor =< 1

Parametr $S = 0.36423 \cdot 10^3$ což dává při parametru $\chi^2 = 1.555$

Nafitované hodnoty jsou:

- $F_{sc} = 0.23312 \cdot 10^9 \pm 0.13313 \cdot 10^7$
- $d = 21.839 \pm 1 \mu\text{m}$

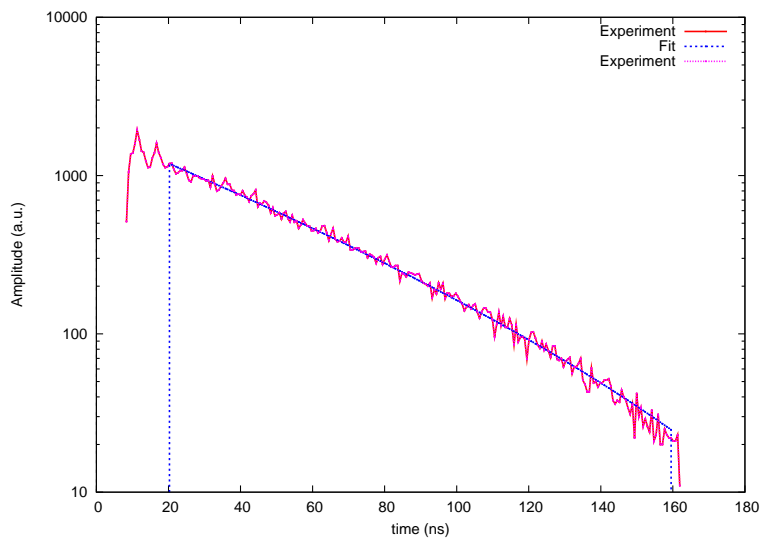
3.2.2 CONUSS

při parametru $\chi^2 = 1.6711$

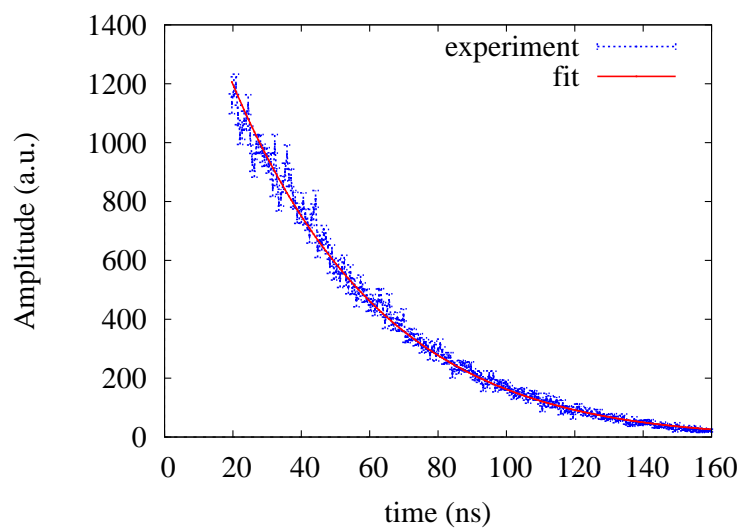
Nafitované hodnoty jsou:

- $F_{sc} = 17.697 \pm 0.19$
- $d = 22.3 \pm 1.7 \mu\text{m}$

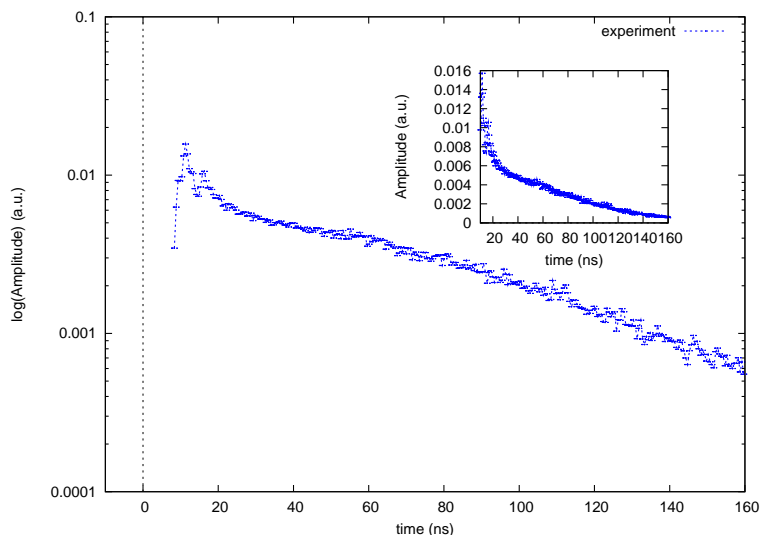
Opět z obou programů získáváme hodnoty, které se v rámci chyby shodují. Na začátku tohoto příkladu jsme uvedli, že přibližná tloušťka vzorku je přibližně 25 μm což je v soulasu s naším výsledkem.



Obrázek 3.5: Spektrum jaderného dopředného rozptylu nerezové oceli současně s fitem spektra programem MOTIF.



Obrázek 3.6: Sepktrum jaderného dopředného rozptylu nerezove oceli současně s fitem spektra programem CONUSS.

Obrázek 3.7: Spektrum jaderného dopředného rozptylu K_2FeO_4 .

3.2.3 FitSuite

Příklad není k dispozici odkazujeme na obdobný příklad SrFe_2As_2

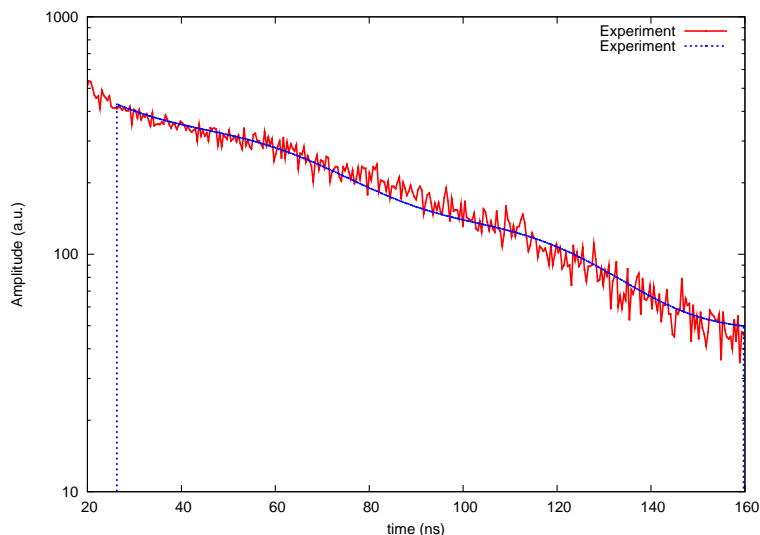
3.3 K_2FeO_4

Dalším případem je K_2FeO_4 . Jedná se stejně jako u SrFe_2As_2 o materiál, který nevykazuje žádné hyperjemné štěpení. K_2FeO_4 krystalizuje ve struktuře $Pnma$ s mřížovými parametry $a = 7.694\text{\AA}$, $b = 5.858\text{\AA}$, $c = 10.335\text{\AA}$, jednotlivé pozice atomu jsou uvedeny například v [8]. Pro naše účely stačí vědět, že základní buňka obsahuje čtyři atomy železa a že vzorek má přirozené izotopické zastoupení. Pak můžeme snadno spočítat, že $\mu_N = 0.04831\mu m$.

Na obr. 3.3 je znázorněno spektrum K_2FeO_4 změřené za pokojové teploty. Na obr. 3.3 je jasně vidět, že pokles není čistě exponenciální, ale že exponenciála je mírně zvlněná. Toto je způsobeno menším množstvím nečistoty. Naším úkolem je nyní nafitovat spektrum K_2FeO_4 společně s touto nečistotou

3.3.1 MOTIF

V tomto případě, jak již bylo avizováno, je nutné spektrum fitovat pomocí dvou komponent. Tomu také odpovídá vstupní soubor `motif.27.in` jehož podstatnější části jsou vypsány níže.



Obrázek 3.8: Sepktrum jaderného dopředného rozptylu K_2FeO_4 současně s fitem spektra programem MOTIF.

```
& 61 96.7 1 0. 100. |Thickness of the sample [mu]
& 64 0.4722 0 1. 0. |Nuclear absorption factor [1/mu]
```

```
=====
# 1 |Parameters for SS
```

```
=====
% 01 0.97 1 0. 0. |Relative weight of the site =< 1
% 02 0.99 0 0. 0 |Mossbauer factor =< 1
% 03 -10.309 0 0. 0. |Isomer shift [Gamma_0]
% 04 0 0 0. 0. |Quadrupole splitting [Gamma_0]
```

```
=====
# 2 |Parameters for SS
```

```
=====
% 01 0.03 0 0. 0. |Relative weight of the site =< 1
% 02 0.99 0 0. 0 |Mossbauer factor =< 1
% 03 2.2 1 0 0. |Isomer shift [Gamma_0]
% 04 9.57 1 0. 0. |Quadrupole splitting [Gamma_0]
```

Zde uvádíme výpis programu motif po fitování.

```
-----
The accuracy .001 of the fit procedure is reached
```

```
After 6 fit iterations S = .53070E+03
```

```
i par(i) err(i) dpar(i) =====
```

```

30 .97604E+03 .14922E+02 -.49E+00
61 .96881E+02 .90279E+01 .17E-01
101 .97194E+00 .89239E-01 .34E-04
116 .19849E+01 .23114E+00 .17E+00
117 .10287E+02 .84735E+00 -.59E+00

```

```
=====
```

Parametr $S = 0.5307 \cdot 10^3$, což dává při parametru $\chi^2 = 1.57$

Nafitované hodnoty jsou:

- $F_{sc} = 976.97 \pm 14.949$
- $d = 96.881 \pm 9.0 \mu\text{m}$
- $W_1 = 97.194 \pm 0.08$
- $IS2 = 1.984 \pm 0.23 \Gamma_0$
- $QS2 = 10.287 \pm 0.84735 \Gamma_0$

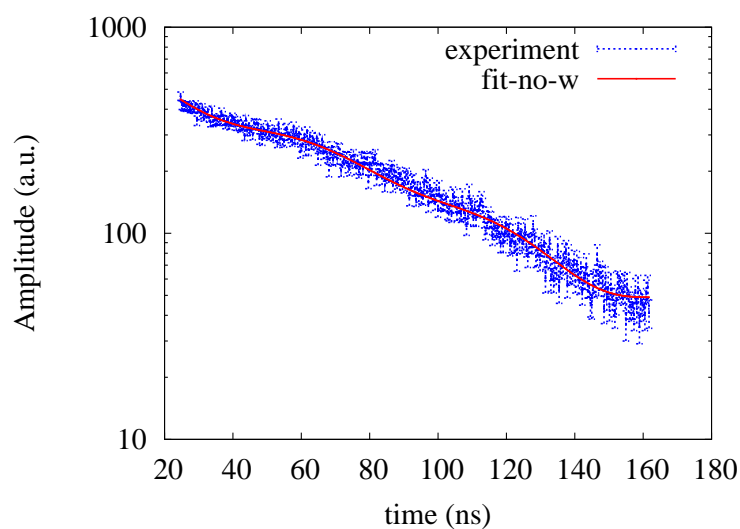
3.3.2 CONUSS

Stejné parametry jako programem MOTIF jsou fitovány i programem CONUSS. Na konkrétní tvar vstupních souborů odkazujeme přímo na soubory u tohoto příkladu. Na obr. 3.3.2 je znázorněno experimentální spektrum současně s fitem.

Spektrum bylo nafitováno s $\chi^2 = 1.2200 \pm 0.0596$. Nafitované hodnoty jsou

- $d = 102.77 \pm 2.20$
- $w1 = 0.95018 \pm 0.0054$
- $IS2 = 0.18484 \pm 0.015$
- $Q2 = 0.46263 \pm 0.022$
- $F_{sc} = 19147 \pm 310$

Pro přehlednost uvedeme ještě výsledné hodnoty fitovaných parametrů získané oběma programy společně v tabulce 3.1.



Obrázek 3.9: Spektrum jaderného dopředného rozptylu K_2FeO_4 současně s fitem spektra programem CONUSS.

parametr	MOTIF	CONUSS
F_{sc}	976.97 ± 14.949	19147 ± 310
d (μm)	96.881 ± 9.0	102.77 ± 2.20
W_2	97.194 ± 0.08	0.95018 ± 0.0054
$IS2$ (mm/s)	0.1984 ± 0.23	0.18484 ± 0.015
$QS2$ (mm/s)	0.514 ± 0.04	0.46263 ± 0.022

Tabulka 3.1: Hyperjemné parametry K_2FeO_4

3.4 Experiment s referencí pro izomerní posuv

V tomto případě se podíváme na řešení případu, kdy byl během měření pro určení absolutního izomerního posuvu využit standard. Zkoumaným materiálem, u kterého bychom rádi zjistili izomerní posuv, je K_2FeO_4 jehož spektrum jsme již řešili v příkladu 3.3. V měření byla jako standard pro určení izomerního posuvu použita tenká folie nerezové oceli (příklad 3.2. Tato folie byla předřazena před samotný studovaný vzorek.

V tomto případě nás již nezajímá tloušťka vzorku, ale především isomerní posuv jak již bylo zmíněno. Dalším důležitým aspektem tohoto experimentu je skutečnost, že se náš systém skládá ze dvou komponent, vzorku a referenční fólie nerezové oceli, kdy každá komponenta má ale jinou efektivní tloušťku. Protože však můžeme zadat pouze jednu hodnotu efektivní tloušťky a také pouze celkovou tloušťku studovaného systému z fitu získáme relativní zastoupení subspekter (v případě energetické domény plochu pod subspektem. Chceme-li srovnat počty jader přispívající do jednotlivých subspekter musíme jejich vzájemný poměr přepočítat s ohledem na tloušťku vzorku a normálu a jejich efektivní tloušťky.

Ze znalosti tloušťky vzorku a normálu a ze znalosti jejich efektivních tlouštěk spočítáme vzájemný poměr komponent a dále budeme fitovat scaling factor, isomerní posuv K_2FeO_4 , tloušťku (tu můžeme určit i ze znalosti tlouštěk vzorku a normalu, ale pro spresnění ještě necháme tento parametr také volný. Posledním fitovaným parametrem je pak pozadí (Background), čili parametr popisující zvednuté pozadí ve spektru.

3.4.1 MOTIF

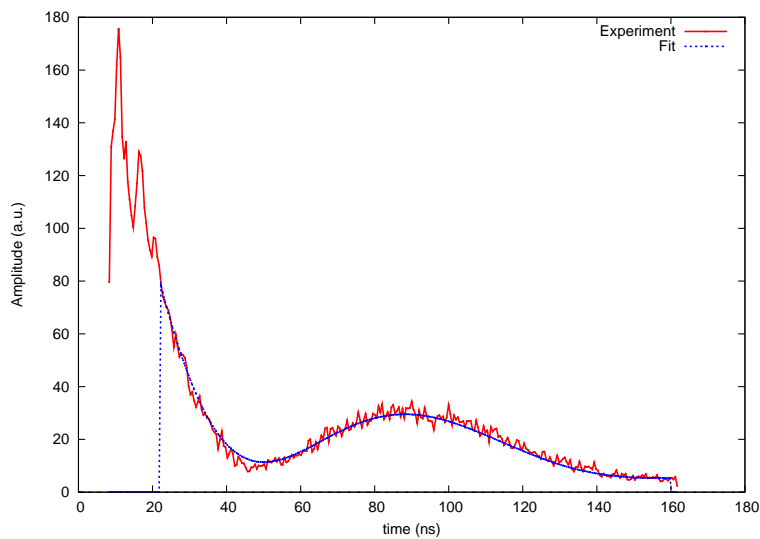
V grafu 3.4.1 je experimentální spektrum společně s fitem pomocí programu MOTIF. Na to jaké hodnoty mají konkrétní parametry odkazujeme na prostudování vstupních souborů tohoto příkladu.

V tomto případě již výpis z fitování neuvádíme. Veličina $\chi^2 = 2.2$. Nafitované hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.2.

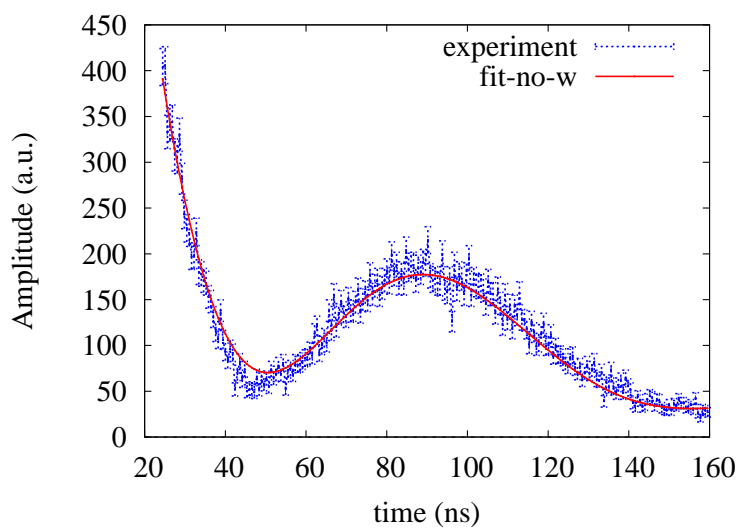
3.4.2 CONUSS

V grafu 3.4.2 je experimentální spektrum společně s fitem pomocí programu CONUSS. Veličina $\chi^2 = 1.798$. Nafitované hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.2

Fitováním experimentálního spektra K_2FeO_4 měřeného současně se standardem izomerního posuvu jsme zjistili rozdíl isomerního posuvu vůči zvolenému standardu.



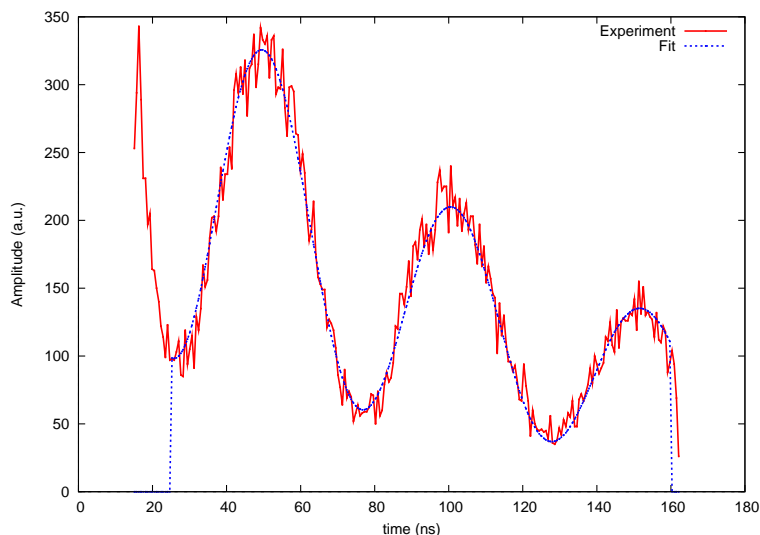
Obrázek 3.10: Spektrum jaderného dopředného rozptylu K_2FeO_4 s referenčním vzorkem nerezové oceli současně s fitem spektra programem MOTIF.



Obrázek 3.11: Spektrum jaderného dopředného rozptylu K_2FeO_4 s referenčním vzorkem nerezové oceli současně s fitem spektra programem CONUSS.

parametr	MOTIF	CONUSS
F_{sc}	$0.10329 \cdot 10^8 \pm 0.46140 \cdot 10^6$	$1.0640 \cdot 10^4 \pm 5.2 \cdot 10^2$
d (μm)	28.470 ± 1.2237	30.416 ± 1.6
background	4.8972 ± 0.32352	29.247 ± 1.9
IS (mm/s)	-0.89 ± 0.06	-0.89029 ± 0.07

Tabulka 3.2: Hyperjemné parametry K_2FeO_4



Obrázek 3.12: Spektrum jaderného dopředného rozptylu SNP s fitem spektra programem MOTIF.

parametr	MOTIF	CONUSS
F_{sc}	$0.23957 \cdot 10^{10} \pm 0.35396 \cdot 10^9$	$1.1042 \cdot 10^5 \pm 2.8 \cdot 10^4$
d (μm)	$67.758 \pm 5.3665\text{E}$	67.495 ± 10
Q (mm/s)	1.684 ± 0.002	1.6838 ± 0.005

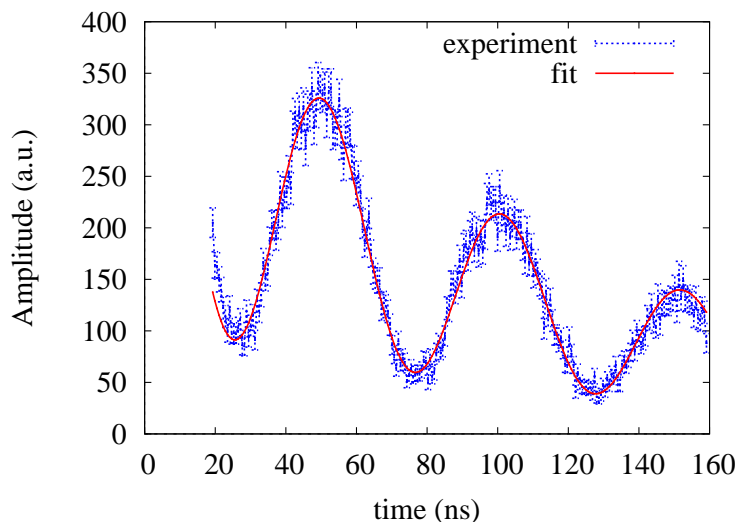
Tabulka 3.3: Hyperjemné parametry SNP

3.5 SNP

Označení SNP je zkratkou pro chemickou látku Sodium nitropruside. Jedná se o látku vykazující poměrně velké kvadrupólové štěpení. Naším úkolem je tedy určení velikosti tohoto štěpení. Ve stupních souborů je nutné proto uvolnit patřičné parametry. V tomto případě to jsou tloušťka vzorku, scaling factor a kvadrupólové štěpení. Zde již jen odkazujeme na prostudování konkrétních souborů.

Nafitované hodnoty získané oběma programy jsou v tabulce 3.3. Shodu fitu s experimentem můžeme vidět v grafech 3.5 a 3.5

U tohoto případu je potřeba upozornit na dva body, které ovlivňují fitování tohoto spektra sodium nitroprusidu. Prvním bodem je skutečnost, že v tomto případě je scaling factor a tloušťka vzorku jsou silně korelované. Tato skutečnost zvyšuje nároky na správné nastavení startovacích hodnot fitovacích parametrů. Druhým podstatným bodem u tohoto příkladu je to, že chyba určení kvadrupólového štěpení je nefyzikálně nízká, což může být svázané s výše zmíněnou korelací scaling factoru a



Obrázek 3.13: Spektrum jaderného dopředného rozptylu SNP.

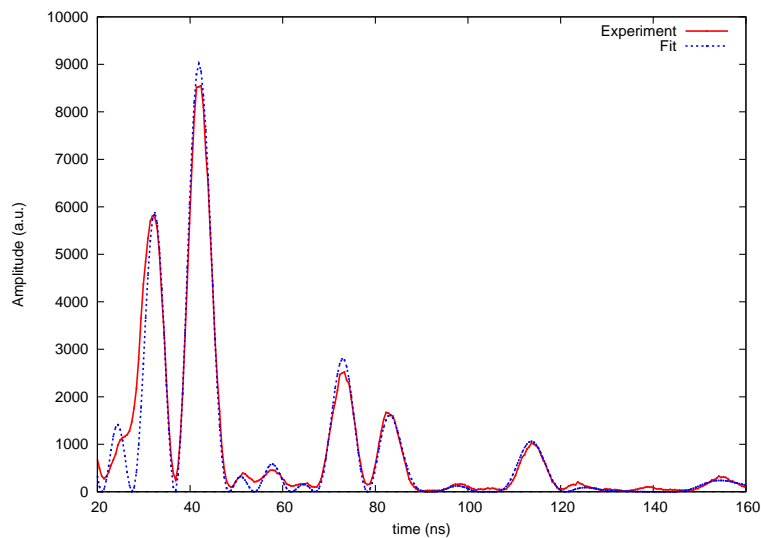
tloušťky. Nicméně i přes tyto komplikace je možné určit velikost kvadrupólového štěpení a zjištěná hodnota je v souladu s literaturou.

3.6 α -Fe

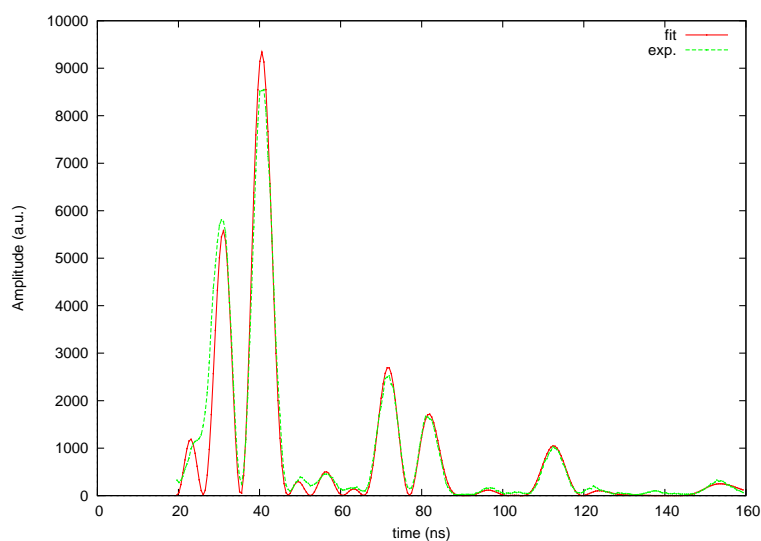
α -železo je kov s kubickou strukturou a feromagnetickými vlastnostmi. Z mössbauerových spekter, ale také z experimentu jaderné magnetické rezonance víme, že hyperjemné magnetické pole je pro α -železo $B_{hf} = 33T$. Na druhou stranu má nulový gradient elektrického pole a tedy i nulovou kvadrupólovou interakci (nulový kvadrupólový posuv). V tomto případě budeme zjišťovat velikost hyperjemného magnetického pole.

U tohoto případu pro fitování uvolníme scaling factor, time shift, tloušťku vzorku a hyperjemné magnetické pole. Protože se jedná o polykrystalický vzorek je nutné zkontrolovat správné nastavení patřičných parametrů.

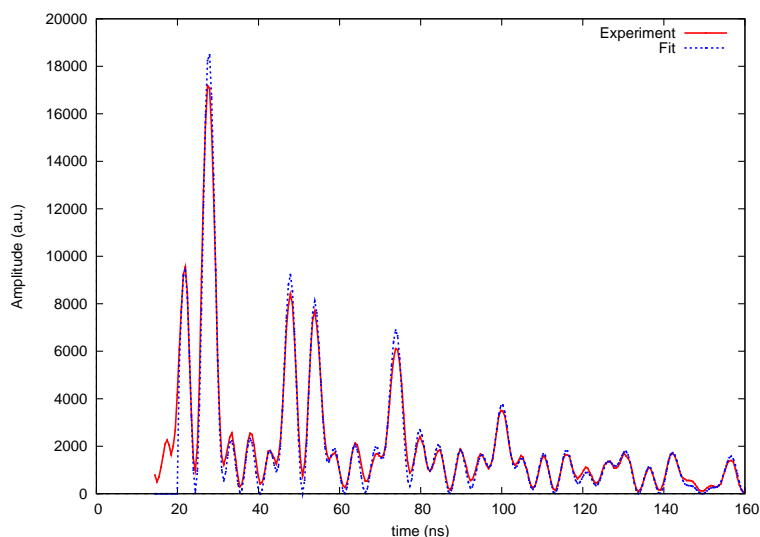
Z fitů oběma programy dostáváme shodné výsledky pro tloušťku, hyperjemné magnetické pole i pro time shift. Na konkrétní hodnoty odkazujeme na příslušné soubory.



Obrázek 3.14: Sepktrum jaderného dopředného rozptylu α -Fe s fitem spektra programem MOTIF.



Obrázek 3.15: Sepktrum jaderného dopředného rozptylu α -železa.



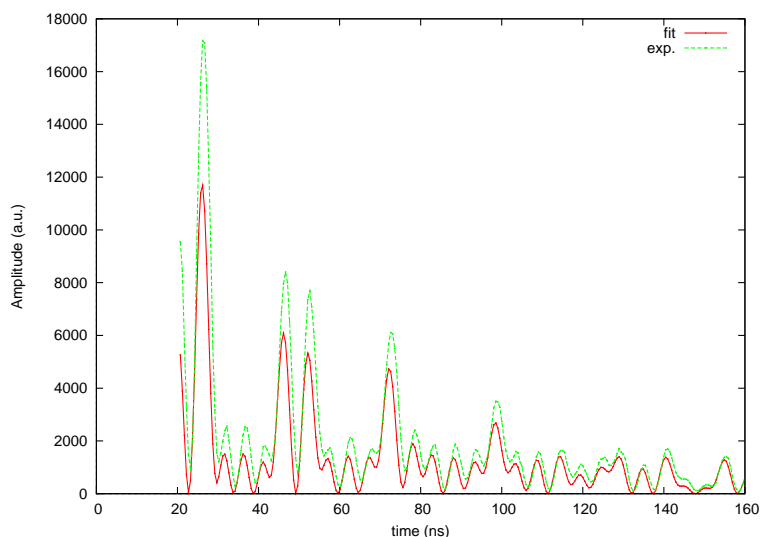
Obrázek 3.16: Spektrum jaderného dopředného rozptylu magnetitu s fitem spektra programem MOTIF.

3.7 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Dalším příkladem je $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, čili hematit. Jedna ze čtyř forem Fe_2O_3 . jedná se o hexagonální materiál s antiferomagnetickým uspořádáním. Jádra železa v hematitu interagují jak s hyperjemným magnetickým polem tak s gradientem elektrického pole a tedy v tomto případě je nutné uvažovat současně magnetické štěpení s kvadrupólovým posuvem.

Hematit krystalizuje v hexagonální mřížce s mřížovými parametry $a = 5.0830$, $c = 13.772$. Základní buňka obsahuje 12 atomů železa. V programu MOTIF je tedy jaderný absorpční faktor $\mu_N = 0.178\mu\text{m}$. V programu CONUSS zadáváme však mřížové parametry, izotopické zastoupení a počet a polohu atomů v základní buňce. Program CONUSS však umožňuje zadání maximálně deseti atomů na základní buňku. Toto můžeme snadno vyřešit tak, že zadáme pouze jeden atom na základní buňku s uvážením toho že výslednou tloušťku vzorku je nutné podělit počtem atomů na základní buňku, v našem případě dvanácti. Druhá možnost jak obejít toto omezení programu je poměrné snížení velikosti základní buňky.

Na konkrétní provedení opět odkazujeme patřičné soubory. V grafech 3.7 a ?? jsou vykresleny spektra magnetitu současně s fity provedenými programem MOTIF a CONUSS.



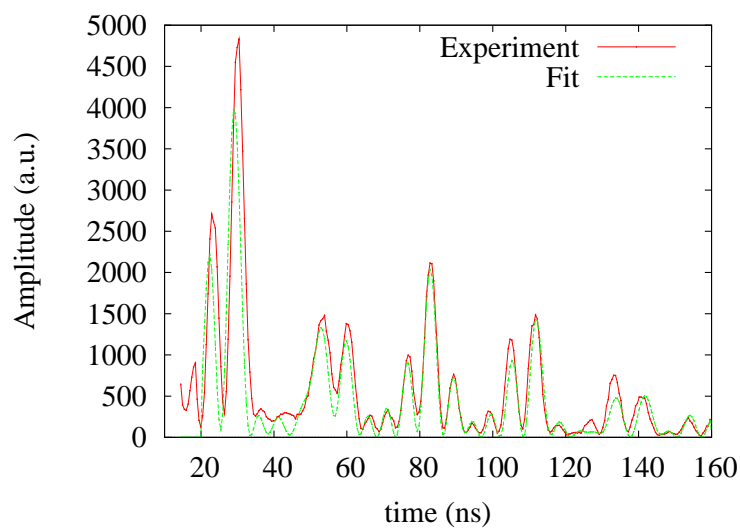
Obrázek 3.17: Sepktrum jaderného dopředného rozptylu magnetitu současně s fitem pomocí programu CONUSS.

3.8 Polykrystalický magnetit

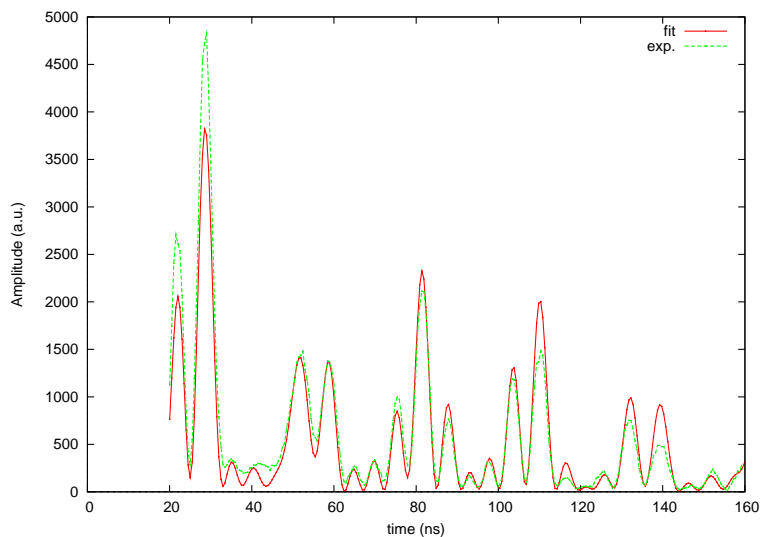
Na rozdíl od předchozích příkladů s jednou podmříží železa v magnetitu obsazují dvě krystalografické polohy. A sice tetraedrickou a oktaedrickou, které se od sebe liší jak hyperjemnými parametry tak relativním zastoupením.

Podobně jako u hematitu má magnetit příliš velký počet atomů na základní buňku.

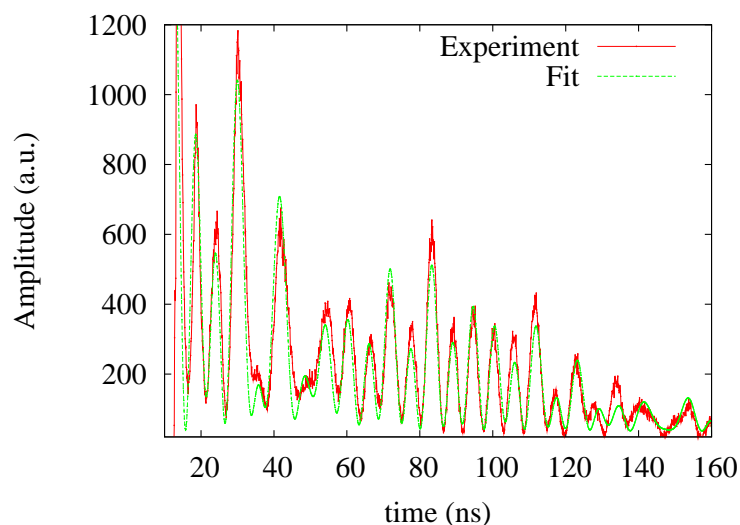
U tohoto případu mimo scaling factor a time shift fitujeme také tloušťku a hyperjemné parametry. Fitujeme hyperjemné magnetické pole a kvadrupolové štěpení pro tetraedrickou i oktaedrickou pozici a dále pak jejich vzájemný isomerní posun. Můžeme však fitovat i poměr tetraedrických a oktaedrických pozic. Případ s fitováním poměru pozic necháváme jako samostatné cvičení pro zájemce. V grafech 3.8 a ?? jsou vykresleny spektra magnetitu současně s fity provedenými programem MOTIF a CONUSS.



Obrázek 3.18: Spektrum jaderného dopředného rozptylu magnetitu s fitem spektra programem MOTIF.



Obrázek 3.19: Spektrum jaderného dopředného rozptylu magnetitu současně s fitem pomocí programu CONUSS.

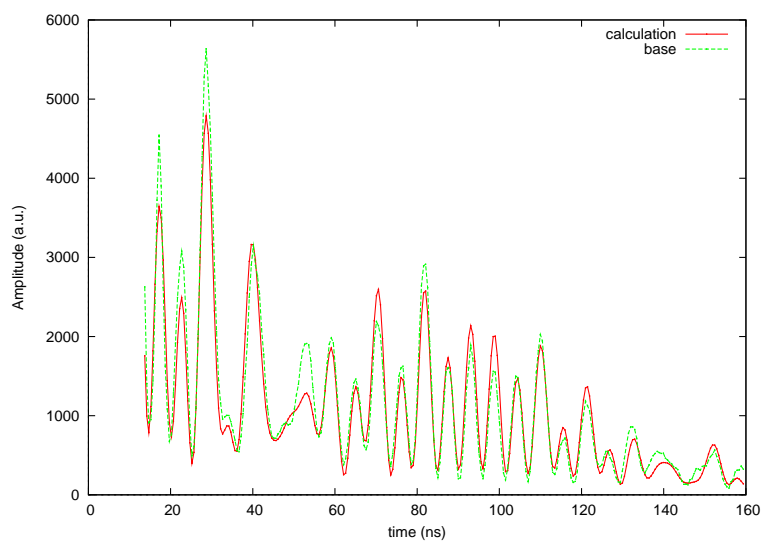


Obrázek 3.20: Spektrum jaderného dopředného rozptylu magnetitu s fitem spektra programem MOTIF.

3.9 Monokrystalický magnetit

U monokrystalického magnetitu je oproti předchozímu nastavit správně příkladu nutné správně nastavit parametry určující, že se jedná o monokrystal. A dále pak je nutné správně nastavit parametry definující směr hyperjemného magnetického pole vůči dopadajícímu svazku a polarizaci záření.

Na konkrétní provedení opět odkazujeme patřičné soubory. V grafech 3.9 a ?? jsou vykresleny spektra magnetitu současně s fity provedenými programem MOTIF a CONUSS.



Obrázek 3.21: Sepktrum jaderného dopředného rozptylu magnetitu současně s fitem pomocí programu CONUSS.

3.10 Další příklady

Stávající příklady budou rozšířeny o další kapitoly řešící problematiku distribucí hyperjemných polí, teplotní závislosti spekter NRS a problematiku fázových transformací poté co budou příslušná data publikována.

Literatura

- [1] T. Hauschild and M. Jentschel. Comparison of maximum likelihood estimation and chi-square statistic applied to counting experiments. *Nuclear instruments and Methods in Physics Research A*, 457:384–401, 2001.
- [2] Yuri V. Shvyd'ko. Motif: Evaluation of time spectra for nuclear forward scattering. *Hyperfine Interactions*, 125:173–188, 2000.
- [3] Yuri Shvyd'ko. *Motif. A program for fitting Mössbauer time spectra of nuclear forward scattering, User's Guide, 1999.*
- [4] W. Sturhahn. Conuss and phoenix: Evaluation of nuclear resonance scattering data. *Hyperfine Interactions*, 125:149–172, 2000.
- [5] W. Sturhahn and E. Gerdau. Evaluation of time-differential measurements of nuclear-resonance scattering of x rays. *Physical Review B*, 49:9285, 1994.
- [6] Vít Procházka. *Hubert: User Guide*. <http://atmilab.upol.cz/texty.html>.
- [7] <http://www.gnuplot.info/>.
- [8] R. J. Audette, J. W. Quail, W. H. Black, and B. E. Robertson. Crystal structures of $m_2\text{feo}_4$ ($m=k,rb,cs$). *Journal of Solid State Chemistry*, 8:43–49, 1973.