

VILNIAUS UNIVERSITETAS

JONAS REKLAITIS

MESBAUERIO SPEKTROSKOPIJOS TAIKYMAS
MAGNETINIŲ NANOMEDŽIAGŲ IR
MAKROMOLEKULIŲ DINAMIKOS TYRIMAMS

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, fizika(02 P)

Vilnius 2013

Disertacija parengta 2006–2012 Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institute.

Mokslinis vadovas:

habil. dr. Dalis Baltrūnas (Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika — 02 P)

Padėka

Dėkoju savo moksliniam vadovui habil. dr. Daliui Baltrūnui už pasitikėjimą, vertingas mokslines konsultacijas ir vadovavimą dirbant mokslinį darbą. Taip pat dėkoju už kantrybę rengiant disertaciją.

Dėkoju dr. Arūnui Jagminui ir dr. Kęstučiui Mažeikai už patarimus, mokslines diskusijas ir bendradarbiavimą, kuriant ir skelbiant šiame darbe pateiktus rezultatus.

Dėkoju oponentams dr. Sauliui Mickevičiui ir dr. Gediminui Trinkūnui už disertacijos nagrinėjimą ir vertingas pastabas.

Ačiū Fizinių ir technologijos mokslų centro Branduolinių tyrimų skyriaus kolegoms už draugišką darbo atmosferą ir pagalbą, rengiant disertaciją.

Ypatingai dėkingas Tėčiui ir visiems artimiesiems už palaikymą bei supratimą.

Turinys

Įvadas	6
1 Literatūros apžvalga	14
1.1 Poringo aliuminio anoduoto oksido matricos ir jų taikymas .	14
1.1.1 Oksido struktūra ir sudėtis	16
1.1.2 Oksido formavimasis	18
1.1.3 Tvarkių struktūrų AAO formavimo ypatumai	19
1.1.4 Svarbiausi faktoriai, įtakojantys AAO porų geometriją	21
1.1.5 Mechaninio tamprumo modelis	22
1.1.6 Taikymas nanostruktūrų gamyboje	23
1.1.7 Skyriaus išvados	25
1.2 Mesbauerio spektroskopija	27
1.2.1 Befononė emisija	28
1.2.2 Mesbauerio efektas	29
1.2.3 Hipersmulkią sąveika	31
1.2.4 Mesbauerio izotopai	35
1.2.5 Geležies nanostruktūrų tyrimai Mesbauerio spektros-	
kopija	37
1.2.6 Skyriaus išvados	40
1.3 Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaida	41
1.3.1 Metodo teorija	42
1.3.2 RSMR taikymo pavyzdžiai	43
1.3.3 Skyriaus išvados	47
2 Eksperimento metodika	48
2.1 Mesbauerio spektroskopija	48
2.1.1 Peršvietimo geometrija	48
2.1.2 Konversijos elektronų Mesbauerio spektroskopija	50

2.1.3	Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaida	52
2.2	Bandinių gamyba	54
2.2.1	Dvigubas anodavimas	54
2.2.2	Elektrolizė	55
2.2.3	Nanosiūlų įkalinimas	56
2.2.4	Kaitinimas	57
2.3	Bandinių identifikavimas	57
2.3.1	Rentgeno difrakcija	57
2.3.2	Elektronų mikroskopija	58
3	Matavimo rezultatai ir jų aptarimas	59
3.1	MSRS metodo taikymo rezultatai	59
3.2	Geležies nusodinimo AAO matricoje tyrimas	67
3.3	Geležies nanosiūlų sudėties pokyčiai kaitinimo metu	76
	Išvados	83
	Literatūra	84

Santrumpų sąrašas

AAO	Aliuminio anodinis oksidas
CEMS	(angl. <i>Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy</i>) Konversijos elektronų Mesbauerio spektroskopija
FWHM	(angl. <i>Full Width at Half Maximum</i>) Spinduliuotės spektro plotis
MS	Mesbauerio spektroskopija
RSMR	(angl. <i>Rayleigh Scattering of Mössbauer Radiation</i>) Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaida
SEM	(angl. <i>Scanning electron microscopy</i>) Skanuojanti elektronų mikroskopija
TEM	(angl. <i>Transmission electron microscopy</i>) Peršvietimo elektronų mikroskopija
XRD	(angl. <i>X-Ray diffraction</i>) Rentgeno difrakcija

Įvadas

Įvadas

Technologijų reikšmė šiandieniniame pasaulyje vis didėja, auga jų panaudojimo mastai, o technologijų plėtra nukreipiama į mokslinių tyrimų rezultatų pritaikymą ūkinėje veikloje, siekiant komercinio rezultato. Naujos funkcinės medžiagos ir cheminiai junginiai yra svarbus technologinės plėtros sandas, todėl aktualu plėtoti šių medžiagų gamybos būdus, savybių tyrimus bei prognozuoti naujas taikymo sritis.

Aktualūs tampa ir nauji metodiniai tyrimai bei eksperimentinės tyrimų įrangos plėtros darbai. Reikšmingiausi rezultatai apie naujų funkcinių medžiagų savybes kaupiami spektroskopiniais, cheminiais ir kitais tyrimo metodais. Ypatingą vietą medžiagų elektroninės struktūros, dinamikos, cheminio ryšio bei magnetinių savybių tyrimuose užima Mesbauerio spektroskopija.

Mesbauerio spektroskopija pasižymi rekordine skiriamąja geba, vis dėlto įprastinė Mesbauerio spektroskopija turi vieną gan didelį trūkumą — tiriamoji medžiaga turi turėti (pagrindinėje sudėtyje ar kaip pakaitus) tokį pat branduolį, koks yra Mesbauerio šaltinyje. Todėl tradicinę Mesbauerio spektroskopiją sunku pritaikyti biomolekulių ir baltymų dinamikos tyrimams. Tačiau buvo išvystytas naujas metodas, besiremiantis Mesbauerio efektu — Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaidos metodas [1, 2]. Mesbauerio spinduliuotė yra išbarstoma tiriamos medžiagos atomų elektronų debesėlių. Sugėrikliu, turinčiu Mesbauerinių atomų, yra analizuojama arba elastiškai išbarstytų γ -kvantų dedamoji, arba spektro forma. Iš principo, RSMR (*Rayleigh Scattering of Mössbauer Radiation*) yra ta pati Rentgeno difrakcija, tik vietoj Rentgeno spindulių šaltinio naudojamas radioaktyvus γ -kvantų šaltinis. Labai didelė Mesbauerio efekto skiriamoji geba leidžia

atskirti elastines ir neelastines sklaidos dedamosias. Turint omenyje, kad charakteringas mesbauerinių γ -kvantų sklaidos laikas yra apie 10^{-7} s, galima teigti, kad tai leidžia tirti labai svarbią biomolekulių virpesių sritį — taip vadinamus sąlyginai žemadažnius konformacinius judesius. Tai perspektyvi metodo plėtros kryptis ir tikslas šiame darbe realizuoti Mesbauerio spinduliūtės Relėjaus sklaidos metodiką išplėsti medžiagų elektroninės struktūros bei dinamikos tyrimus plačiai medžiagų klasei, neturinčiai mesbauerinių branduolių.

Magnetinių nanomedžiagų srityje kaip pavyzdį galima pateikti magnetinių įrašų sritį. Informacijos sukūrimo sparta auga eksponentiškai, padvigubėdama kas trejus metus [3, 4], todėl informacijos saugojimas yra aktualus šių dienų uždavinys. Teoriškai įvertinta, kad įprastų horizontalaus įrašymo magnetinių kaupiklių talpa tesiekia $7,75 \text{ GB/cm}^2$. Norint patenkinti vis didėjantį informacijos saugojimo poreikį, siūloma pereiti prie vertikalios įrašymo magnetinių kaupiklių (teorinė riba viršija $15,5 \text{ GB/cm}^2$ [5]), ar net keisti įrašymo technologiją. Viena iš perspektyvų, kuriant vertikalios įrašymo magnetinius kaupiklius, galėtų būti orientuotų magnetinių nanosiūlų sistema. Jei į atskirą nanosiūlą žiūrėti kaip į bitą, kuris gali būti įmagnetintas „aukštyn“ kas atitiktų loginį 1, arba „žemyn“ — 0, tai informacijos saugojimo tankį lemtų nanosiūlų tankis, kurį galima kontroliuoti. Milžiniškas privalumas, kad pati orientuotų nanosiūlų sistema pasižymi didele natūralia vertikalia anizotropija.

Vis spartėjanti technologinė pažanga ir pastovi elektronikos miniatiūrizacija lemia elementų mažėjimą. Pagrindinė problema, su kuria susiduriama yra ta, kad prognozuojant mažų elementų — nanodarinių — savybes nebetinga „begalinio kristalo“ modelis, nes nanodariniuose didžioji dalis atomų yra paviršiniame medžiagos sluoksnyje.

Vis dar atliekami aktualūs tyrimai ieškant optimalių sistemos parametrų: porų diametro ir tankio, nanosiūlų ilgio, nanosiūlų cheminės sudėties

bei pagamintos sistemos apdorojimo. Ne mažiau aktualu, kad sistemoje nepasireikštų nepageidaujami senėjimo reiškiniai, kurie gali vesti prie saugomos informacijos degradacijos. Šiame darbe susifokusuojama ties aliuminio anodinio oksido (AAO) matricų su geležies nanosiūlais gamybos procesų ir tokių matricų senėjimo efektų tyrimu. Be įprastai naudojamos Rentgeno kristalografijos ir peršvietimo elektronų mikroskopijos (TEM) morfologinių tyrimų, buvo plačiai panaudota Mesbauerio spektroskopija. Tyrimo metodo pasirinkimą lėmė tai, kad tiriamas bandinys turi tokį patį Mesbauerinį izotopą (šiuo atveju ^{57}Fe), koks susidaro ^{57}Co šaltinyje.

Problemos aktualumas

Nanomedžiagų gamyba yra aktuali sritis. Siūlomi paprasti ir sudėtingi gamybos būdai: mechaninis smulkinimas, cheminis nusodinimas, elektros išlydis, nanolitografija ir kt. Tačiau ne visi šie būdai pasižymi lengvai kontroliuojama nanomedžiagų dispersija.

Šiame darbe nanosiūlamams gaminti buvo pasirinktas AAO matricos metodas. Šio metodo privalumas tas, kad galima sukurti tvarkingą porėtą AAO, kuris turi platų porų dydžio ir porų tankio intervalą ir šiuos parametrus galima nesunkiai kontroliuoti, parenkant anodavimo sąlygas. Pagaminus porėtą AAO matricą, jos vėliau užpildomos magnetine medžiaga ir susiformuoja reguliuojamo dydžio nanosiūlai, kurių diametras atitinka porų diametrą.

Teoriškai žinoma aštuoniasdešimt Mesbauerinių izotopų, iš kurių didžioji dalis praktiškai nepanaudojami, todėl šis labai tikslus metodas (rekordinė skyra ^{229}Th izotopui $\Gamma/E = 2,3 \cdot 10^{-21}$) nėra labai paplitęs. XX a. septintame dešimtmetyje buvo pasiūlytas sklaidos metodas, kuris leidžia tirti savybes medžiagų, neturinčių Mesbauerinio branduolio ir užtikrinantis tą pačią skiriamąją gebą. Devintame dešimtmetyje, tobulėjant skaičiavimo

technikai, prasidėjo praktinis Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaidos taikymas. RSMR metodas vis dar yra unikalus, pasaulyje tėra kelios laboratorijos, turinčios RSMR spektrometrą ir vykdančios nuolatinius tyrimus. Autorius sukūrė RSMR spektrometrą ir šiame darbe pademonstruotos jo galimybės, tiriant organinio polimero savybes.

Darbo naujumas

Sukurtas naujas Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaidos spektrometras, su didelės skyros γ -jutikliu, išplečiantis Mesbauerios spektrometrijos galimybes ir leidžiantis tirti medžiagas, kurių sudėtyje nėra Mesbauerinių branduolių.

Eksperimentiniais tyrimais įrodyta, kad geležies nanosiūlai aliuminio anodinio oksido matricoje nesudaro šerdis@apvalkalas (*core-shell*) struktūros.

Kompleksiškai panaudojus Mesbauerio spektroskopijos, konversijos elektronų Mesbauerio spektroskopijos, Rentgeno difrakcijos metodus ištirti nanosiūlių senėjimo metu vykstantys procesai.

Naudojant Mesbauerio spektroskopiją ir Rentgeno difrakciją, pirmą sykį nustatyti nanosiūlių, tebesančių AAO matricoje, cheminės sudėties pokyčiai atkaitinimo metu.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas — praplėsti Mesbauerio spektroskopijos galimybes medžiagų, neturinčių mesbauerinių izotopų, tyrimams ir paruošti geležies nanosiūlių kolonijas, esančias aliuminio anodinio oksido matricoje bei nustatyti jų cheminės sudėties pokyčius susidarymo ir senėjimo metu.

Klasikinė Mesbauerio spektroskopija buvo pritaikyta geležies nanostruktūrų tyrimams. Buvo ištirtos geležies nanosiūlių kolonijos, esančios aliuminio

anodinio oksido matricijoje, nanosiūlų cheminės sudėties pokyčiai susidarymo ir senėjimo metu. Buvo suformuoti tokie uždaviniai:

1. Paruošti skirtingas aliuminio anodinio oksido matricias su geležies nanosiūlų užpildu.
2. Ištirti nanosiūlų gamyboje naudojamų elektrolitų efektyvumą.
3. Ištirti natūralaus senėjimo metu vykstančius cheminius pokyčius nanosiūluose.
4. Ištirti nanosiūlų cheminės sudėties pokyčius paspartinto senėjimo metu ir atkaitinimo parametrų įtaką.

Išplečiant Mesbauerio spektroskopijos galimybes buvo suformuoti tokie uždaviniai:

1. Sukonstruoti reikiamus priedus klasikinio Mesbauerio spektrometro patobulinimui ir leidžiančius atlikti Relėjaus sklaidos tyrimus.
2. Parodyti metodo tinkamumą medžiagų, neturinčių Mesbauerinio branduolio, tyrimams, kaip pavyzdį nagrinėjant anglies atomų šiluminio judėjimo dinamines savybes polistirene.

Autoriaus indėlis

Pagaminti bandiniai matavimams, atlikta Mesbauerio spektrų analizė, aktyviai dalyvauta parenkant elektrolito sudėtį, interpretuojant tyrimų rezultatus ir formuluojant išvadas, prisidėta prie straipsnių spaudai ruošimo.

Sukurtas RSMR spektrometras ir pademonstruotos jo galimybės.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, išvados ir cituojamos literatūros sąrašas. Cituojamos literatūros sąrašė yra 124 nuorodos. Disertaciją sudaro

98 puslapiai, kuriuose yra 44 paveikslai ir 1 lentelė.

Ginami teiginiai

1. Kompleksinis Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaidos metodas išplečia Mesbauerio spektroskopijos galimybes atomų dinaminių charakteristikų įvertinimui organinėse medžiagose ir polimeruose; aukštos skyros puslaidininkinio detektoriaus panaudojimas didina analizės jautrį.
2. Sukurta nauja vandeninio elektrolito sudėtis tolygesniam geležies nanosiūlių elektrocheminiam formavimui anodinio aliuminio oksido matricių porose.
3. Pilnai įkapsuliuoti anodinio aliuminio oksidinėje matricijoje geležies nanosiūlai, kurių skersmuo 8 nm – 30 nm, 250 °C – 600 °C temperatūroje difunduoja į anodinį oksidą, susidarant špinelinėms struktūroms.

Darbo aprobacija

Pagrindiniai tyrimų rezultatai paskelbti 4-iose publikacijose:

1. J. Reklaitis, D.A. Baltrūnas, V. Remeikis and K. Mažeika, Application of semiconductor detector for recording the Rayleigh scattering of Mössbauer radiation, Lithuanian journal of physics **50**(4), 419-426 (2010).
2. A. Jagminas, K. Mažeika, J. Reklaitis, V. Pakštas and D.A. Baltrūnas, Annealing effects on the transformations of Fe nanowires encapsulated in the alumina template pores, Materials chemistry and physics **115**(1), 217-222 (2009).

3. K. Mažeika, J. Reklaitis, A. Jagminas and D.A. Baltrūnas, Studies of oxidation of iron nanowires encased in porous aluminium oxide template, *Hyperfine interactions* **189**, 137-142 (2009).
4. A. Jagminas, K. Mažeika, J. Reklaitis, M. Kurtinaitienė and D.A. Baltrūnas, Template synthesis, characterization and transformations of iron nanowires while aging, *Materials Chemistry and Physics* **109**(1), 82–86 (2008).

Kitos su disertacijos tematika susijusios publikacijos:

1. A. Jagminas, F.M. Morales, K. Mažeika, G.P. Veronese, J. Reklaitis, J.G. Lozano, J.M. Manuel, R. Garcíá, M. Kurtinaitienė, R. Juškėnas and D.A. Baltrūnas, Fabrication of Barbed-Shaped SnO@SnO₂ Core/Shell Nanowires, *J. Phys. Chem. C* **115**(11), 4495–4501 (2011).
2. A. Jagminas, K. Mažeika, E. Juška, J. Reklaitis and D.A. Baltrūnas, Electrochemical fabrication and characterization of lepidocrocite (γ -FeOOH) nanowire arrays, *Applied surface science* **256**(12), 3993–3996 (2010).
3. A. Jagminas, R. Ragalevičius, K. Mažeika, J. Reklaitis, V. Jasulaitienė, A. Selskis and D.A. Baltrūnas, A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate, *Journal of solid state electrochemistry* **14**(2), 271-277 (2010).

Disertacijos medžiaga pristatyta šiose konferencijose:

1. J. Reklaitis, D.A. Baltrūnas and V. Remeikis, Detektoriaus parinkimas Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaidos spektrometrui. 38-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija: programa ir pranešimų tezės, 2009 m. birželio 8 – 10, Vilnius, p. 303.

2. J. Reklaitis, D.A. Baltrūnas and V. Remeikis, Comparison of different detectors for registration of RSMR spectra. International Conference on the Application of the Mossbauer Effect, Programme and Abstracts, 2009 July 19 – 24, Vienna, Austria, p. 79.
3. K. Mažeika, J. Reklaitis, A. Jagminas and D.A. Baltrūnas, Studies of oxidation of iron nanowires encased in porous aluminium oxide template. International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, Programme and Abstracts, 2008 August 17 – 22, Budapest, Hungary, p. 137.
4. K. Mažeika, J. Reklaitis, A. Jagminas and D.A. Baltrūnas, Geležies nanosiūlelių aliuminio oksido matricoje auginimo ir oksidacijos Mossbauerio tyrimai 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, programa ir pranešimų tezės, 2007 m. birželio 11-13, Vilnius, p. 103.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Poringo aliuminio anoduoto oksido matricos ir jų taikymas

Dar XX a. viduryje buvo pastebėta, kad aliuminio anodinio oksido sluoksnis gerai saugo metalą nuo korozijos bei pasižymi estetinė išvaizda [6, 7]. Šiuo metu aliuminis ir jo lydiniai anoduojami tiek nuolatinės, tiek kintamos srovės režimu vandeniniuose tirpaluose, kurių pagrindą sudaro chromo (H_2CrO_4), sieros (H_2SO_4), ortofosforo (H_3PO_4), oksalo ($(\text{COOH})_2$) rūgštys ar jų mišiniai [8]. Tirpalų sudėtis, temperatūra, anodavimo režimas (galvostatinis, potenciostatinis, impulsinės srovės) bei proceso trukmė lemia oksidinių sluoksnių struktūrą, storį bei savybes [9]. Šių dienų praktikoje plačiai paplitę dekoratyvinio-apsauginio, kietojo ir elektroizoliacinio anodavimo procesai. „Ematal“ [10], „spalvotojo“ anodavimo ir „kibirkštinio“ anodavimo [11] procesai naudojami rečiau. Šiais metodais gaunamos ypač dekoratyvios, atsparios ir kietos dangos, tačiau jų gamyba yra brangi. „Ematal“ procesai buvo sukurti ir intensyviai tyrinėjami šešiasdešimtaisiais praeito šimtmečio metais, „spalvotojo“ anodavimo – aštuoniasdešimtaisiais, o „kibirkštinio“ anodavimo [11] ir plazminės sintezės procesai tobulinami ir šiuo metu.

Plonos, tankios ir didelės varžos aliuminio anodinio oksido plėvelės naudojamos elektroizoliacinėms dangoms gauti didelės talpos kondensatorių gamyboje. Jų storis tesiekia kelis šimtus nanometrų [12]. Tokios plėvelės auginamos tirpaluose, netirpinančiuose aliuminio oksido, ir yra sudarytos iš kompaktiškai supakuotų šešiakampių oksido micelių, augančių statmenai metalo paviršiui. Visos kitos aliuminio anodinio oksido plėvelės yra poringos. Storą poringą sluoksnį nuo metalo skiria kompaktiškas plonas ($\sim 1,05 - 1,1 \text{ nm/V}$) [9, 13] sluoksnelis, vadinamas barjeriniu. Anodinių sluoksnių

poringumą lemia daug faktorių. Porų skaičius gali siekti $\sim 10^{12}$ cm⁻², o jų skersmuo nuo 10 nm iki 200 nm.

Poringų aliuminio anodinių oksidų sluoksnių gebėjimas „įsiurbti“ dažų molekules buvo pastebėtas jau pirmųjų anodavimo procesų kūrimo metu. Šiuo metu anoduoto aliuminio dažų paletes kuria ir siūlo keletas garsių firmų.

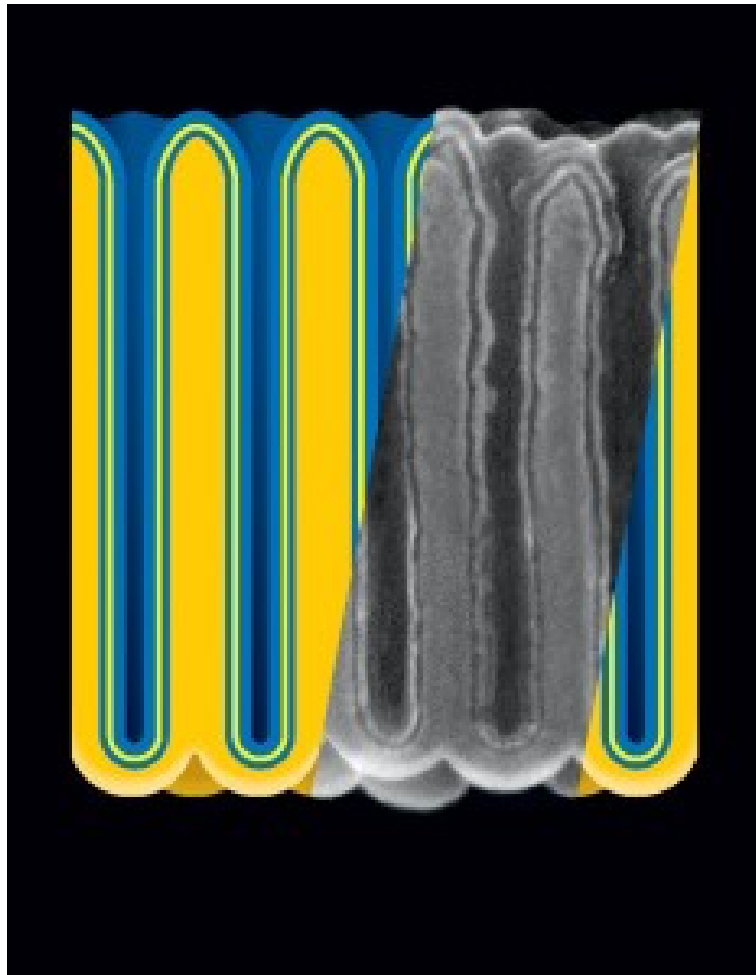
1960 – 1985 metų laikotarpį galima vadinti anoduoto aliuminio elektrolitinio dažymo metalų druskų tirpaluose kūrimo, patentavimo ir diegimo praktikoje laikmečiu. Šiuo laikotarpiu, daugiausiai japonų mokslininkų dėka, buvo užpatentuota arti 200 elektrolitinio dažymo receptų. Tuo metu sukurti ir įdiegti gamyboje procesai plačiai naudojami iki šių dienų, ypač – konstrukcinių aliuminio lydinių apdailai.

Į aliuminio anodinio oksido plėvelių panaudojimą nanodarinių sintezei buvo atkreiptas dėmesys nuo pat pirmųjų nanomokslo žingsnių. Profesorius Martin Moskovits vėl „atrado“ elektrolitinio dažymo procesus [14], pristatydamas juos metalinių nanosiūlelių kolonijoms formuoti [15]. Kita vertus, aliuminio anodinių oksidinių plėvelių, kaip matricų nanodariniams gaminti, masiškas naudojimas prasidėjo po prof. Masudos pirmųjų publikacijų [16,17], kuriose nurodyta, kaip būtų galima užauginti tvarkios struktūros oksidinius sluoksnius.

Tvarkios struktūros porėtas aliuminio oksidas [16] pasirodė itin patrauklus, kuriant įvairiausių medžiagų nanosiūlus ar nanovamzdelius, nes leidžia lengvai kontroliuoti nanodarinių dydį bei supakavimo tankį [18–25]. Šie sluoksniai pasižymi tvarkinga korine struktūra, maža akučių diametro dispersija bei itin dideliu ilgio ir diametro santykiu. Masudos atradimas [16] padėjo pasistūmėti dvimačių (2D) nanodarinių kolonijų sintezei ir tyrimams. Neilgai trukus, pasirodė darbų, siūlančių, kaip nanolitografijos ir vieno anodavimo pagalba galima kurti dar tvarkingesnes struktūras [17], ar užsiauginti įvairesnių porų matricas [26–28].

1.1.1. Oksido struktūra ir sudėtis

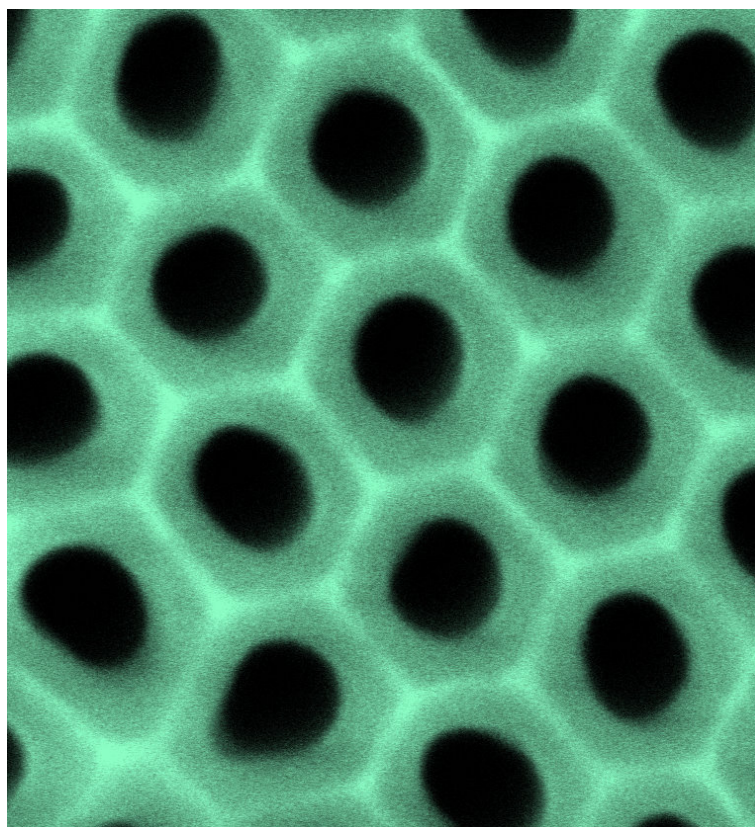
Aliuminio poringų oksidinių plėvelių struktūra ir jos susidarymas nuo pat pirmųjų anodinio proceso sekundžių nuodugniai ištirti įvairiais metodais [9,18]. Priklausomai nuo sąlygų, anodavimo metu aliuminio paviršiuje formuojasi kompaktiškos arba poringos struktūros oksidas. Barjerinio tipo oksidas auga fazinį oksidą netirpinančiuose, silpnai rūgščiuose ($5 < \text{pH} < 7$) elektrolituose. Įprastai tam naudojama boro rūgštis ir/ar amonio borato vandeniniai tirpalai. Tirpinančiuose aliuminio oksidą elektrolituose (sieros, fosforo ar oksalo rūgščių pagrindu) formuojasi porėto tipo aliuminio oksidas (1.1 pav.) [13].



1.1 pav. Nanokondesatorių TEM vaizdas ir schema [29]

Peršviečiamosios elektronų mikroskopijos (TEM — *transmission electron*

microscopy) nuotraukos tradiciškai liudija šešiakampę (heksagoninę) aliuminio anodinio oksido (AAO) struktūrą, primenančią bičių korį (1.2 pav.). Kiekvienos šešiakampio formos oksido kolonos (micelės) centre yra pora, o micelių sienos sudarytos iš hidratuoto aliuminio oksido. TEM nuotraukose galima išskirti tamsesnes micelių sritis. Tą sąlygoja skirtingas micelę sudarančios medžiagos tankis. Tarpmicelinė oksido dalis yra be priemaišų (šviesesnė), o išorinė — su priemaišomis. Tos priemaišos — tai struktūriniai anodavimo tirpalo anijonai bei vandens molekulės [30]. Laikoma, kad oksidas formuojasi metalo-oksido riboje dėl Al^{3+} jonų transporto ir oksido-elektrolito riboje dėl deguonies $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ transporto [9, 13].



1.2 pav. Tvaringos AAO kolonijos vaizdas iš viršaus

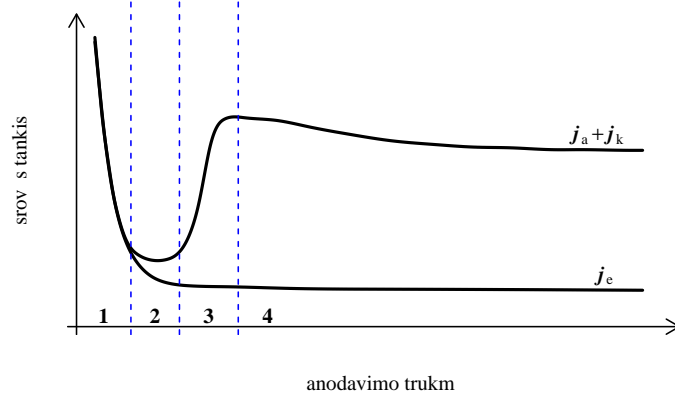
Al^{3+} ir $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ jonai yra transportuojami per vakancijas, kartu įtraukiant ir kitus elektrolito jonus į oksido sluoksnį. Įsiterpimo gylis priklauso nuo elektrolito sudėties ir gali kisti nuo 5% (CrO_3 tirpalai) iki 95% (H_2SO_4 tirpalai). Taip pat skiriasi įsiterpusių jonų koncentracija. Dėl

skirtingos hidratacijos, kurią įtakoja įvairios priemaišos iš elektrolito (polimerai, hidratai, jonai), aliuminio oksidas gali egzistuoti keliose formose $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ $n \in [0; 3]$ [31]. Gibsitą ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ar biohmitą ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) galima paversti kitais aliuminio mineralais pakaitinus. Korundas ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) yra stabiliausias aliuminio oksidas ir susidaro pakaitinus kitas aliuminio oksido atmainas virš 1100°C [31]. Biohmitas, pakaitintas iki 500°C , pavirsta amorfiniu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oksidu, pasižyminčiu amorfinėms medžiagoms būdinga nereguliaria struktūra. Rentgeno struktūriniai tyrimai rodo, kad aliuminio anodinis oksidas įprastai yra amorfinės prigimties [9, 13]. Tačiau Thompson ir Wood nuomone [30], AAO barjerinis sluoksnis sudarytas iš oksido nanokristalitų, hidratuoto aliuminio, elektrolito anijonų ir vandens konglomeratų.

1.1.2. Oksido formavimasis

Nepriklausomai nuo tirpalo sudėties, aliuminio oksido augimas prasideda formuojantis barjeriniam sluoksniui, o tai lemia, kad srovė greitai krinta (1.3 pav. j_e dalis). Aliuminio anodinio oksido barjerinio sluoksnio storį lemia elektrinio lauko stipris. Barjerinio tipo elektrolituose šis sluoksnis proporcingas $\sim 1,3 \text{ nm/V}$ [13]. Poringo AAO barjerinio sluoksnio storis yra $\sim 1,0 \text{ nm/V}$. Barjerinio sluoksnio auginimo elektrolituose pasiekus $500 - 700 \text{ V}$ įtampą, įvyksta elektrinis šio sluoksnio pramušimas, todėl storesnių nei $1 \mu\text{m}$ barjerinių sluoksnių užauginti nepavyksta. Poringų AAO augimo elektrolituose, oksido barjerinis sluoksnis pramušamas pasiekus $90 - 180 \text{ V}$. Tęsiant anodavimo procesą toliau, jis vyksta vis stiprėjančio kibirkščiavimo aplinkoje.

Formuojantis akytiems AAO potenciostatinėmis sąlygomis (pastovi anodavimo įtampa), srovės tankį, pratekantį per oksido plėvelę, galima išskaidyti į tris komponentes: anijoninį srovės tankį, katijoninį srovės tankį ir



1.3 pav. Srovės komponentų tankio kitimas nuo laiko.

j_a — anijoninis srovės tankis, j_k — katijoninis srovės tankis ir j_e — elektroninis srovės tankis

elektroninį srovės tankį [13]:

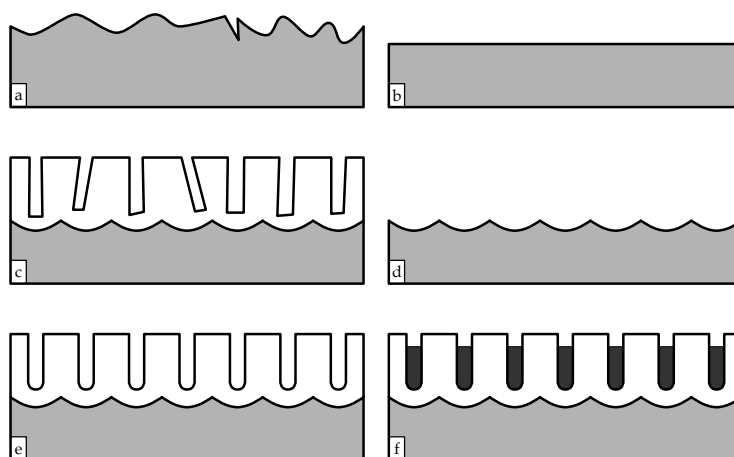
$$j = j_a + j_k + j_e. \quad (1.1)$$

Aliuminio oksidas pasižymi didele elektrine varža, todėl lemiamą įtaką srovės tankiui turi jonų transportas. Srovė anodavimo metu kinta, šį kitimą galima suskirstyti į 4 dalis (1.3 pav.). Proceso pradžioje, srovės tankis eksponentiškai gęsta. Srovės kilimo pradžia siejama su AAO barjerinio sluoksnio susiformavimu, kuris proporcingas U_a , ir jo elektrocheminio tirpimo pradžia. Tolimesnis srovės augimas (3 sritis) vyksta vystantis porų tinklui. Dėl tarpusavio konkurencijos dalis porų nustoja augti (4 sritis – srovės tankio sumažėjimas). Galiausiai nusistovi pusiausvyra ir poros auga tolygiai gilėdamos [13, 32].

1.1.3. Tvarčių struktūrų AAO formavimo ypatumai

Įprastai akyto AAO micelės ir jų centre esanti pora auga statmenai į aliuminio paviršių. Porų skersmuo priklauso nuo elektrolito prigimties, temperatūros, anodavimo įtampos dydžio ir net proceso trukmės. Susiformavusio sluoksnio heksagoninių micelių kokybė ir vienodumas priklauso

nuo aliuminio švarumo, paviršiaus lygumo ir auginimo sąlygų. Šiuo metu vyrauja nuomonė, kad duotam elektrolitui egzistuoja tik tam tikras diapazonas temperatūrų ir įtampų, kuriuose auga tvarkesnės struktūros oksidai. Prof. Masuda pademonstravo [16], kad anoduojant tą patį aliuminio elektrodą du kartus, galima išauginti tvarkesnės struktūros AAO. Tai siejama



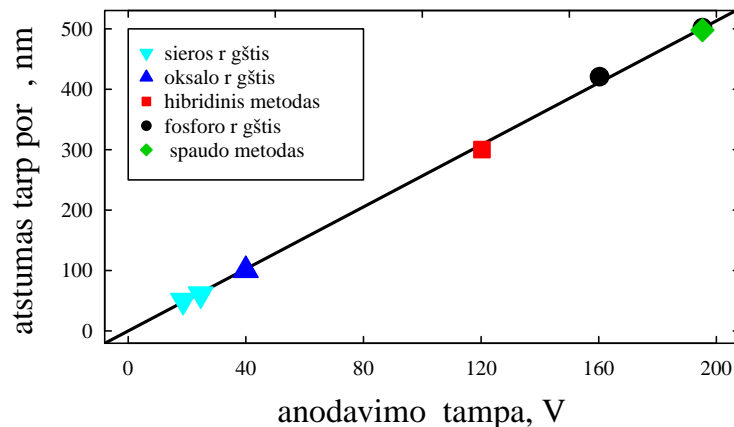
1.4 pav. Dvigubo anodavimo etapai.

a — švarus aliuminis, b — elektrochemiškai nupoliruotas aliuminis, c — pirmo anodavimo metu išaugintas AAO, d — korinės struktūros atspaudas nutirpinus AAO, e — antrą kartą anoduojant išaugintas AAO sluoksnis, f — AAO matrica užpildyta nanosiūlais.

su nutirpintos AAO korinės struktūros atspaudu aliuminio paviršiuje suformavimu pirmo anodavimo metu (1.4d pav.). Anoduojant antrą kartą, AAO micelės ir poros auga jau suformuotos struktūros kontūrais. Šiuo būdu išauginto AAO sluoksniai pasižymi ženkliai didesne micelių tvarka ir jų vienodumu [8, 33, 34]. Tyrimai rodo, kad savaiminio susitvarkymo režimas yra efektyvus tik prie tam tikrų anodavimo sąlygų [8, 16].

1.1.4. Svarbiausi faktoriai, įtakoiantys AAO porų geometriją

Yra keletas pagrindinių faktorių, įtakojančių AAO porų geometriją. Parenkant įtampą, elektrolito sudėtį, koncentraciją, jo temperatūrą ir anodavimo trukmę, galima išauginti tvarkios struktūros poringus AAO su pageidaujamo dydžio ir tankio cilindrinės formos poromis.



1.5 pav. Atstumo tarp AAO porų priklausomybė nuo anodavimo įtampos ir elektrolito tipo [35]

Anodavimo įtampa U_a yra vienas iš svarbiausių faktorių, lemiančių porų matmenis. Akivaizdžiai matosi (1.5 pav.), kad atstumas tarp tvarkių struktūrų AAO porų centrų D tiesiškai priklauso nuo auginimo įtampos:

$$D = k \cdot U_a, \quad (1.2)$$

čia $2,5 \text{ nm/V} < k < 2,8 \text{ nm/V}$. Poros dugne esančio barjerinio oksido storis, h_{bar} , taip pat priklauso nuo įtampos [9, 12]:

$$h_{bar} = \frac{D}{2} = \frac{k}{2} U_a. \quad (1.3)$$

Elektrolito koncentracija ir temperatūra sąlygoja augančio oksido elektrocheminio tirpimo greitį. Tvarkioms struktūroms užauginti, šis tirpimas turi vykti tolygiai viso proceso metu. Nustatyta, kad šaltuose tirpaluose AAO

tirpimas vyksta tolygiau. Elektrolito sudėtis ir koncentracija parenkami pagal pageidaujамų parametrų AAO, tačiau kombinacijų kiekis tvarkių struktūrų oksidams gauti yra ribotas.

Įprastai oksidai auginami sieros rūgšties tirpaluose ($\text{pH} = 0,6$), kai reikia gauti smulkios struktūros AAO. Tam naudojami šalti (iki 10°C) tirpalai ir $10 - 25$ V elektrinis laukas. Oksalo rūgšties elektrolitai ($\text{pH} = 0,9$) naudojami tuomet, kai reikia pagaminti tvarkios struktūros AAO su $40 - 70$ nm skersmens poromis. Anodavimo įtampa šiuose tirpaluose yra aukštesnė ($40 - 80$ V). Fosforo rūgšties tirpalai ($\text{pH} = 1,6$) naudojami, kai reikia užauginti didelių micelių oksidinius sluoksnius (1.5 pav.). Anodavimo procesą šiame tirpale galima vykdyti iki 200 V [36]. Kuo mažesnis pH, tuo mažesnio diametro poros formuojasi [35].

Vidiniai metalo įtempimai neleidžia gauti tvarkios struktūros AAO didesniame paviršiaus plote. Norint to išvengti, siūloma aliuminį pakaitinti $500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ temperatūroje. Taip homogenizuojamas paviršius ir sumažinamas defektų kiekis. Po pakaitinimo augantys AAO sluoksniai pasižymi itin reguliaria struktūra. O susiformavusio tvarkingo domeno (Volfstono micelės) matmenys siekia kelis mikronus.

Priemaišos aliuminyje lemia įtempimus paviršiuje: mažina domenų dydį ir sukelia defektus porėtame sluoksnyje (kreivi, suaugę kanalai) ar netgi artefaktus spektruose, todėl pageidautina, kad aliuminis būtų kaip galima švaresnis.

1.1.5. Mechaninio tamprumo modelis

Plėvelės, suformuotos pakartotinio anodavimo metu, ant to paties paviršiaus Masudos metodu [16] yra tvarkesnės struktūros. Empiriškai nustatyta, kad tvarkios struktūros oksidinėse plėvelėse poros spindulio r ir atstumo tarp jų D santykis yra pastovus dydis lygus $0,3 \pm 0,03$. Šį santykį šiek tiek įtakoja elektrolito prigimtis ir koncentracija. Plėvelių poringumas apibrė-

žiamas kaip poros skerspjūvio ploto santykis su celės skerspjūvio plotu ir aprašomas lygtimi:

$$P = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3} \cdot \left(\frac{r}{D}\right)^2, \quad (1.4)$$

Prof. Gösele grupė [33,34], ištyrusi tvarkių plėvelių, užaugintų sieros, oksalo ir fosforo rūgščių tirpaluose, poringumą, pastebėjo, kad tvarkingiausių plėvelių poringumas yra 10%.

Tvarkių struktūrų susidarymo pagrindimui 1998 m. buvo pasiūlytas mechaninio tamprumo modelis [8, 33, 34]. Šios teorijos kertinis akmuo — augančio oksido plėtimosi laipsnis, aprašomas koeficientu ξ . Anot teorijos autorių, ξ lemia, koks oksidas susiformuos anodavimo metu. Jei $\xi \approx 2$ (maksimalus) — formosis barjerinio tipo oksidas. Jei $\xi < 1,2$, formosis netvarkingos cilindrinės konfigūracijos poros. Kai plėtimosi koeficientas yra $1,5 < \xi < 2$, stipri augančių oksido micelių tarpusavio sąveika jas iškraipo. Autorių [8, 33, 34, 36] nuomone, tvarkiausios struktūros auga tuomet, kai fazinio oksido plėtimosi koeficientas $\xi \simeq 1,4$. Jessensky su bendraautoriais [33] gravimetriniais matavimais ir Li su bendraautoriais [8], ištyrė aliuminio anodinio oksido augimo dėsningumus, parodė, kad 10% poringumas gerai dera su mechaninio tamprumo modeliu.

1.1.6. Taikymas nanostruktūrų gamyboje

Poringo aliuminio oksido matricos yra itin patrauklios nanostruktūrinių medžiagų ir jų kolonijų (spiečių) sintezėje. AAO matricos su įvairiausių medžiagų nanosiūlais ar nanovamzdeliais užpildytomis poromis sėkmingai taikomos optoelektronikoje, katalizatorių, selektyvių filtrų [37], magnetinių kaupiklių gamyboje. Jų poras galima užpildyti zolio ir gelio metodu [12], elektrochemiškai [24] ar cheminiu nusodinimu iš tirpalų ar lydalu [38]. Sėkmingai naudojami ir kiti būdai, kaip antai nusodinimas iš garų fazės [39].

Tvarkingos geležies ir kitų magnetinių medžiagų nanosiūlių kolonijos ku-

riamos ir tiriamos jau beveik 20 metų [16,40], o didžioji dalis autorių orientuojasi į gautų sistemų morfologinius ir magnetinius tyrimus [4,41,42]. Ištirtos labai įvairios sistemos: skirtingo diametro (nuo 10 nm iki 300 nm [41]); įvairių ilgių (nuo 100 nm iki 5000 nm [43]). Tirti tiek grynų metalų nanosiūlai [44,45], tiek jų lydinių nanosiūlai [42,46], tiek jų junginių nanosiūlai [38,47,48].

Magnetinių nanosiūlų sistemos magnetinių savybių aprašymas remiasi Stoner-Wolfarth teorija [49]. Nanosiūlų magnetinio momento kryptį lemia ne kristalinė anizotropija, bet formos anizotropija, kuri yra bent eile didesnė [50].

Remdamiesi šia prielaida, Kinijos mokslininkai nusodino geležies-kobalto lydinį [46], kurio kristalinės anizotropijos konstanta maža, o viršijus fazinio virsmo temperatūrą pasidaro nykstami maža. Teoriškai tokia sistema turėtų būti labai patraukli naudoti aukštoje temperatūroje ($T_c = 730^\circ\text{C}$). Tačiau atkaitinus nanosiūlus aukštoje temperatūroje (500°C), nanosiūlų magnetinės savybės negrįžtamai prarandamos. Autorių nuomone, taip yra todėl, kad deformuojasi AAO poros ir suyra periodiška struktūra. Taip pat autoriai pripažįsta, kad nanosiūlai gali reaguoti su deguonimi.

Analogišką spėjimą daro ir JAV mokslininkai [43], tyrę anodavimo ir elektrolizės parametrų įtaką sistemos koercityvumui. Buvo nustatyta, kad atkaitinus užpildytas matricas, jų koercityvumas padidėja iki 20 %, tačiau viršijus 400°C atkaitinimo temperatūrą, bandinys praranda savo magnetines savybes. Kambario temperatūroje matuodami koercityvumą autoriai pasiekė rekordą — buvo nustatyta, kad maksimalų koercityvumą turi nanosiūlai, kurių diametras 13 nm, $H_c = 2640$ Oe [43] (plg. kitų autorių 2220 Oe [51] ir 2240 Oe [52]).

Qin su kolegomis [45] tyrė labai didelio diametro (250 nm) geležies, nikelio ir kobalto nanosiūlų kolonijas. Mesbauerio spektroskopija parodė, kad susiformuoja α -Fe nanosiūlai, kurių magnetinio momento orientacija yra

išilgai nanosiūlo. Taip pat autorių nuomone dėl oksidacijos susiformuoja paramagnetiniai geležies junginiai, tačiau nedetalizuojama kokie.

Profesoriaus Gösele grupė tyrė įvairaus diametro nikelio nanosiūlus [44] ir parodė, kad matricoje vyrauja antiferomagnetinė tvarka — gretimi nanosiūlai turi priešingą magnetinę orientaciją. Taip pat autoriai parodė, kad didelio diametro (40 nm) nanosiūlų kolonijoje egzistuoja tokia stipri tarpusavio sąveika, kad, pakeitus vieno nanosiūlo magnetinį momentą, spontaniškai persimagnetina visa sistema. Straipsnyje pateikiama rekomendacija, kad magnetinio įrašymo įrenginiams būtina naudoti ne didesnio nei 30 nm diametro nanosiūlus.

Savo apžvalginiam darbe D.Xue [42] pateikė idėją, kad geležies nanosiūlai turi core-shell struktūrą: vidinė dalis pasižymi feromagnetine tvarka, o siūlo paviršius — paramagnetine. Toks modelis gerai paaiškina situaciją, kai mažo diametro nanosiūluose, paramagnetinė dalis sudaro santykiniai didesnę dalį, nei didelio diametro bandiniuose.

Įdomesni rezultatai buvo pateikti apie magnetito ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$) sintezę. Buvo elektrochemiškai nusodinti $\beta\text{-FeOOH}$ nanosiūlai. Vėliau šie nanosiūlai matricose buvo redukuoti vandenilio atmosferoje iki magnetito. Tiek $\beta\text{-FeOOH}$, tiek Fe_3O_4 buvo identifikuota Mesbauerio spektroskopijos pagalba. Tačiau $\beta\text{-FeOOH}$ identifikacija neatrodo patikimai, nes egzistuoja keletas geležies hidroksidų su labai panašiais Mesbauerio spektrų parametrais [53, 54].

1.1.7. Skyriaus išvados

Apibendrinant šiuos rezultatus, galima teigti, kad nors magnetinės savybės yra ištirtos pakankamai išsamiai (plačiame dydžių, sudėties ir temperatūrų intervale), bet daug kas dar likę nepaaiškinta: ypač cheminės nanosiūlų sudėties kitimo procesai, keičiantis aplinkos sąlygoms ar vykstant senėjimui. Parodyta, kad aliuminio anodinio oksido poros pasižymi maža diametro

dispersija, o porų dydžiai (diametras, aukštis) yra lengvai valdomi ir pasižymi dideliu atkartojamumu, o užauginti siūlai atkartoja matricos tvarką. AAO matricos yra patrauklios dėl savo mechaninio tvirtumo bei cheminio atsparumo, o selektyviai ištirpinus aliuminio oksidą galima išlaisvinti nanodarinius iš matricos, vėliau juos panaudojant nanoelektronikos pramonėje. Greta kitų privalumų verta paminėti, kad aliuminio oksido matricas galima gaminti pigiai, greitai ir ant bet kokios formos bei dydžio pavyzdžių.

Tačiau beveik nėra darbų, kurie iš esmės tirtų nanosiūlų cheminę sudėtį arba jos pokyčius, nors dauguma autorių pastebi, kad nanosiūlų sistemos magnetinės savybės negrįžtamai prarandamos nepasiekus $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros. Todėl remiantis literatūra [43, 46], kaitinimo tyrimų riba parinkta mažiau $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. O remiantis [44] darbu, akivaizdu, kad vertikalaus įrašymo magnetiniams įrenginiams perspektyviausias AAO matricų porų dydis yra mažesnis nei 30 nm.

1.2. Mesbauerio spektroskopija

Remiantis energijos tvermės dėsnium ir impulso tvermės dėsnium, galima parodyti, kad atomas, išspinduliuodamas kvantą patiria atatrąką, dėl kurios kvantas praranda dalį energijos E_R :

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \quad (1.5)$$

čia E_0^2 - kvanto energija, M - spindulio/atomo masė, c - šviesos greitis. Antrą sykį energiją E_R kvantas praranda, kai jį sugeria kitas branduolys. Dėl šios priežasties emisijos ir sugerties linijų energija pasislenka viena kitos atžvilgiu per $2E_R$ [55]. Infraraudonų ar optinių šuolių atveju natūralus linijos plotis Γ_n daug didesnis, nei atatrąkos energija E_R , todėl rezonansas stebimas visada. Tačiau γ -šuolių atveju, $E_R \gg \Gamma_n$, emisijos ir sugerties linijos nepersikloja, todėl realizuoti branduolinį gama rezonansą žymiai sudėtingiau nei optinį rezonansą.

1958 m. vokiečių fizikas R. Mesbaueris ¹ pastebėjo, kad jei šaltinio branduolys ^{191}Ir ir sugėriklio branduolys ^{191}Ir yra kristalinėje gardelėje, tai stebimas branduolinis gama rezonansas [56]. Kristalinėje gardelėje atomas laikomas pusiausvyros padėtyje stiprių cheminių ryšių (10 eV). Laisvo ^{191}Ir γ -kvanto energija $E_\gamma = 129$ keV, atatrąkos energija $E_R = 4,7 \cdot 10^{-2}$ eV. Kadangi ryšio energija daug didesnė už atatrąkos energiją, tai atatrąką patirs ne atskiras branduolys, o visas kristalas $\sim 10^{20}$ atomų. Skaičiuojant atatrąkos energiją pagal 1.5 formulę, vietoj M rašoma ne branduolio masė, bet viso kristalo masė. Atrąkos energija pasidaro daug mažesnė ($E_R \sim 10^{-20}$ eV) už linijos plotį ($\Gamma_n = 4,6 \cdot 10^{-6}$ eV [56–58]) ir tokiomis sąlygomis galima stebėti rezonansą. Netrukus beatatrąkė emisija ir rezonansinė sugertis buvo pavadinta Mesbauerio efektu.

Atradus efektą ir pademonstravus jo tinkamumą hipersmulkiųjų sąveikų

¹Rudolf Ludwig Mössbauer 1929–2011 Vokietijos fizikas, Nobelio premijos lauretas

stebėjimui metalinėje geležyje [59] ir hematite [60], prasidėjo spektroskopijos kūrimas. Buvo tiriami geležies lydiniai ir oksidai. Buvo identifikuoti elementai (Sn, Eu), kuriuose irgi stebimas Mesbauerio efektas. Mesbauerio spektroskopija pradėta taikyti metalurgijoje, organinių junginių tyrimuose bei mineralogijoje [61]. XX a. devintajame dešimtmety išpopuliarėjo Mesbauerio spektroskopijos taikymas amorfinių medžiagų, katalizės bei paviršių tyrimuose [62]. Paskutinių dešimtmetį smarkiai išaugo susidomėjimas nanomedžiagų tyrimais bei naujos kartos sinchrotroninių šaltinių taikymu [63, 64].

1.2.1. Befononė emisija

Pagal kietojo kūno teoriją, branduolys nėra visiškai kietai įtvirtintas gardelėje, bet laisvai vibruoja apie pusiausvyros padėtį. Gardelės energija kinta, susikuriant ar išnykstant virpesių kvantams — fononams. Jei remsimės Einšteino² kieto kūno modeliu, kad turime kristalą tik su vienu vibraciniu dažniu ω , tai tokios gardelės energija gali kisti tik sveikomis $\hbar\omega$ porcijomis $(0, \pm\hbar\omega, \pm2\hbar\omega, \dots)$. Pagal šį modelį, jei $E_R < \hbar\omega$, tai gardelė negali sugerti atatrakos energijos — vyksta befononė emisija (arba sugertis). Befononio proceso tikimybė žymima f . Pagal Lambo³-Mesbauerio teoriją [56, 65], befononio efekto tikimybė išreiškiama:

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle), \quad (1.6)$$

čia $\langle x^2 \rangle$ branduolio vidutinis kvadratinis nuokrypis kryptimi, sutampančia su γ -kvanto banginio vektoriaus \mathbf{k} kryptimi. Akivaizdu, kad kuo minštesnė spinduliuotė (mažesnis \mathbf{k}) ir kuo tvirtesni ryšiai (mažesnis $\langle x^2 \rangle$), tuo didesnis stebimas efektas.

Remiantis Debajaus⁴ kieto kūno modeliu [55, 66], Mesbauerio efekto ti-

²Albert Einstein 1879–1955 Vokietijos fizikas, Nobelio premijos lauretas

³Willis Eugene Lamb, Jr. 1913–2008 JAV fizikas, Nobelio premijos lauretas

⁴Petrus Josephus Wilhelmus Debije 1884–1966 Nyderlandų karalystės fizikas ir chemikas,

kimybę galima išreikšti:

$$f = \exp \left\{ -\frac{6E_R}{k_B\theta} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{T/\theta} \frac{x dx}{(e^x - 1)} \right] \right\}, \quad (1.7)$$

čia $x = \hbar\omega/k_B T$, o $\theta = \hbar\omega_m/k_B$ — Debajaus temperatūra. Jei bandinio ar šaltinio temperatūra yra kelis kartus didesnė, nei Debajaus temperatūra, Mesbauerio efekto praktiškai stebėti neįmanoma.

1.2.2. Mesbauerio efektas

Radioaktyvus šaltinis spinduliuoja γ -kvantus, kurie rezonansiškai sugeriama bandinyje (sugėriklyje). Medžiaga (sugėriklis), kurioje yra tiriamojo nuklido branduoliai, švitinama to paties nuklido sužadintų branduolių spinduliuote. γ -kvantų sugertis vyksta tik tuomet, kai krintančiųjų γ -kvantų energija yra tiksliai lygi kvantiniame šuolyje dalyvaujančių energijos lygmenų skirtumui, todėl fotonų energija keičiama siaurame energijų intervale, kurio plotis yra nuo 10^{-8} iki 10^{-6} eV eilės. Energija tokia siaurame intervale keičiama, pasitelkiant Doplerio efektą — šaltinis yra judinamas sugėriklio atžvilgiu kelių mm/s arba cm/s greičiu:

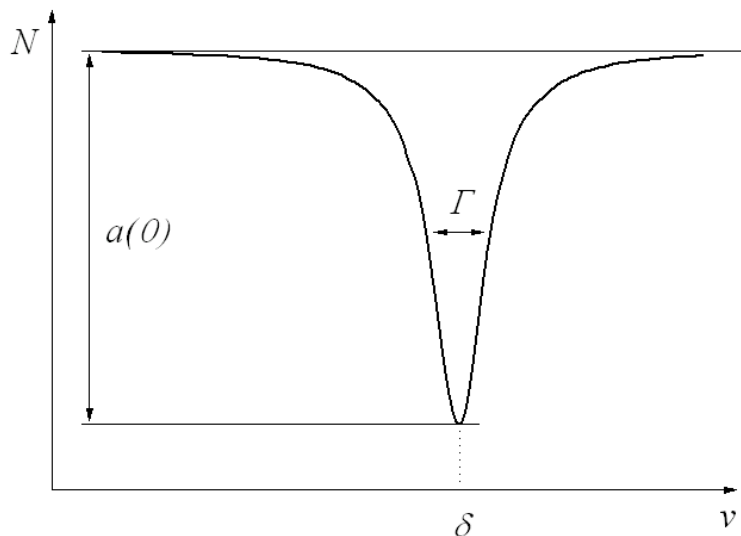
$$\Delta E = \frac{v}{c} E_\gamma, \quad (1.8)$$

čia v — šaltinio greitis sugėriklio atžvilgiu. Detektorius fiksuoja praėjusių kvantų kiekį. Tipinis Mesbauerio spektras vaizduoja sugerties intensyvumo priklausomybę nuo šaltinio greičio (1.6 pav.). Spektro linija charakterizuojama stebimu efekto dydžiu $\alpha(v)$, linijos pločiu Γ , linijos plotu S ir linijos padėtimi δ .

Mesbauerio efekto dydis:

$$\alpha(v) = \frac{N(\infty) - N(v)}{N(\infty)}, \quad (1.9)$$

Nobelio chemijos premijos laureatas



1.6 pav. Mesbauerio spektro parametrai.

δ — izomerinis poslinkis, Γ — linijos plotis, $\alpha(0)$ — efekto dydis

čia $N(\nu)$ — γ -kvantų kiekis praėjusių per sugėriklį, kai šaltinio greitis ν ; $N(\infty)$ — toli nuo rezonanso registruojamas impulsų skaičius — fonas. Dydis $\alpha(\nu)$ priklauso nuo sugėriklio storio, efekto tikimybės.

Sužadinto lygmens energija yra neapibrėžta ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$), todėl šaltinio spinduliuotė nėra monochromatinė, bet išplitusi. Linijos plotis Γ , matuojamas $0,5\alpha(0)$ aukštyje (FWHM), priklauso nuo sužadinto lygmens gyvavimo trukmės. Šaltinio spinduliuotė aprašoma Lorencio⁵ skirstiniu:

$$P(E)dE = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Gamma_s}{(E - E_0)^2 + \Gamma_s^2/4} dE. \quad (1.10)$$

Rezonansinės sugerties skerspjūvis taip pat apsiraso Lorencio skirstiniu:

$$\sigma_a(E) = \frac{\sigma_0}{4} \cdot \frac{\Gamma_a}{(E - E_0)^2 + \Gamma_a^2/4}, \quad (1.11)$$

čia

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{1 + 2I_e}{1 + 2I_g} \cdot \frac{1}{1 + \alpha_{IC}} \quad (1.12)$$

yra maksimalus rezonansinės sugerties skerspjūvis, E_0 ir λ yra γ -kvanto energija ir bangos ilgis, I_e ir I_g yra sužadintos ir pagrindinės būsenos sukinys

⁵Hendrik Antoon Lorentz 1853–1928 Nyderlandų karalystės fizikas, Nobelio fizikos premijos lauretas

atitinkamai, α_{IC} — vidinės konversijos koeficientas. Stebimo spektro linijos plotis $\Gamma = \Gamma_s + \Gamma_a \geq 2\Gamma_n$.

Plonų bandinių, kurių efektinis storis $t_a < 1$ [55], Mesbauerio linijos forma yra aprašoma Lorentzo skirstiniu ir tokios formos spektro plotas:

$$S = \frac{\pi}{2} \cdot a \cdot \Gamma \sim t_a, \quad (1.13)$$

$$t_a = n_a \cdot f_a \cdot \sigma_0 \cdot d, \quad (1.14)$$

čia n_a — Mesbauerinių izotopų koncentracija bandinio masės vienetė, f_a — befononio efekto tikimybė (1.7 formulė) bandinyje, d — bandinio storis. Tam pačiam izotopui σ_0 pastovus, todėl žinant tiriamo junginio efekto tikimybę f_a ir plotų skirtumą galima įvertinti atomų koncentracijos skirtumą bandiniuose:

$$S \sim n_a \cdot f_a \cdot d. \quad (1.15)$$

1.2.3. Hipersmulkieji sąveika

Metodo energinė skyra priklauso nuo linijos pločio (Γ_n) ir yra nuo 10^{-10} iki 10^{-6} eV eilės. Branduolinis gama rezonansas leidžia išmatuoti labai mažus sugėriklio ir šaltinio branduolių spinduliuojamų γ -kvantų energijų skirtumus. Šis skirtumas yra mažesnis už branduolio sąveikos su jį supančiais elektronais energiją. Todėl Mesbauerio spektroskopija galima tirti branduolio energijos lygmenų poslinkį ir suskilimą, kurį sąlygoja minėtoji sąveika.

Egzistuoja 3 pagrindinės hipersmulkiosios sąveikos: elektrostatinė branduolio sąveika su elektronais; branduolio elektrinio kvadrupolinio momento sąveika su elektriniu lauku, kurį sukuria branduolį supantys elektronai bei jonai; branduolio magnetinio dipolinio momento sąveika su magnetiniu lauku, kurį sukuria elektronai.

Hipersmulkiųjų sąveikų hamiltonianas išreiškiamas taip:

$$\hat{H} = \hat{V} + \hat{H}_Q + \hat{H}_\mu, \quad (1.16)$$

čia \hat{V} - skaliarinė kuloninė sąveika tarp branduolio ir jį supančių elektronų; \hat{H}_Q apibūdina sąveiką tarp branduolio kvadrupolinio momento Q ir elektrinio lauko gradiento branduolio vietoje q ; \hat{H}_μ sąveika tarp branduolio magnetinio momento μ ir magnetinio lauko \mathbf{H} .

Izomerinis poslinkis

Įprastai vertinant elektronų ir branduolio elektrostatinę sąveiką, laikoma, kad branduolys yra taškinis krūvis. Tačiau realus branduolys turi baigtinius matmenis ir dalis elektronų banginės funkcijos $\Psi(0)$ įsiskverbia į branduolio vidų, todėl reali branduolinių lygmenų energija pasislenka. Energijų skirtumas δ , išreikštas greičio vienetais, ties kuriuo pasiekiamas maksimalus linijų persiklojimas, vadinamas izomeriniu poslinkiu. Jis išreiškiamas formule:

$$\delta = E_a - E_s = \frac{2\pi Z e^2}{3} (|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2) (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle). \quad (1.17)$$

čia Z — branduolio krūvis, e — elementarusis krūvis ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C), $|\Psi(0)|^2$ — elektronų banginė funkcija branduolyje (s-elektronų krūvio tankio pasiskirstymo funkcija), $\langle r^2 \rangle$ — vidutinis kvadratinis branduolio krūvio tankio spindulys. Konkrečiam branduoliui branduolio krūvis Z ir krūvio tankio pokytis $\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle$, yra pastovus dydis. Dėl skirtingos cheminės šaltinio ir sugėriklio sudėties skiriasi banginės funkcijos $|\Psi(0)|_s^2 \neq |\Psi(0)|_a^2$. Iš to seka, kad izomerinis poslinkis δ parodo elektronų tankio pasiskirstymo skirtumą:

$$\delta = \alpha e (|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2). \quad (1.18)$$

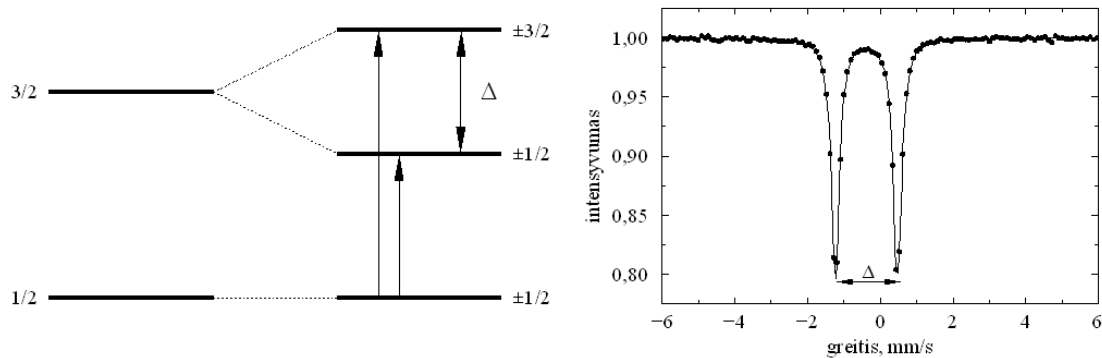
Paprastai geležies junginių izomerinis poslinkis yra nedidelis ($\delta \approx \pm 0,3$ mm/s), kas atitinka 10^{-8} eV energijos pokytį [67,68]. Spektrai, užregistruoti su skirtingais šaltiniais (^{57}Co įterptas į skirtingas matricas, kaip kad nerūdijantis plienas, rodis, paladis) turės skirtingą izomerinį poslinkį, nes skirsis $|\Psi(0)|_s^2$.

Norint palyginti skirtingų matavimų rezultatus, nurodomas izomerinis poslinkis pagal šaltinį arba pagal standartą. ^{57}Co šaltiniui toks standartas yra $\alpha\text{-Fe}$. Izomerinis poslinkis apibūdina cheminio ryšio tipą [60, 69], ligandų elektroneigiamumą [70, 71], spininę būseną [72].

Kvadrupolinis suskilimas

Mesbauerio linijos kvadrupolinis suskilimas atsiranda dėl branduolio kvadrupolinio momento Q sąveikos su elektrinio lauko gradientu q . Kvadrupolinės sąveikos dydis apibūdinamas kvadrupoliniu suskilimu Δ , kuris Mesbauerio spektroskopijoje matuojamas greičio vienetais:

$$\Delta = \frac{e^2qQc}{2E_\gamma}, \quad (1.19)$$



1.7 pav. ^{57}Fe branduolio energijos lygmenų kvadrupolinis suskilimas ir jį atitinkantis Mesbauerio spektras.

sugėriklis $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, šaltinis ^{57}Co rodžio matricoje

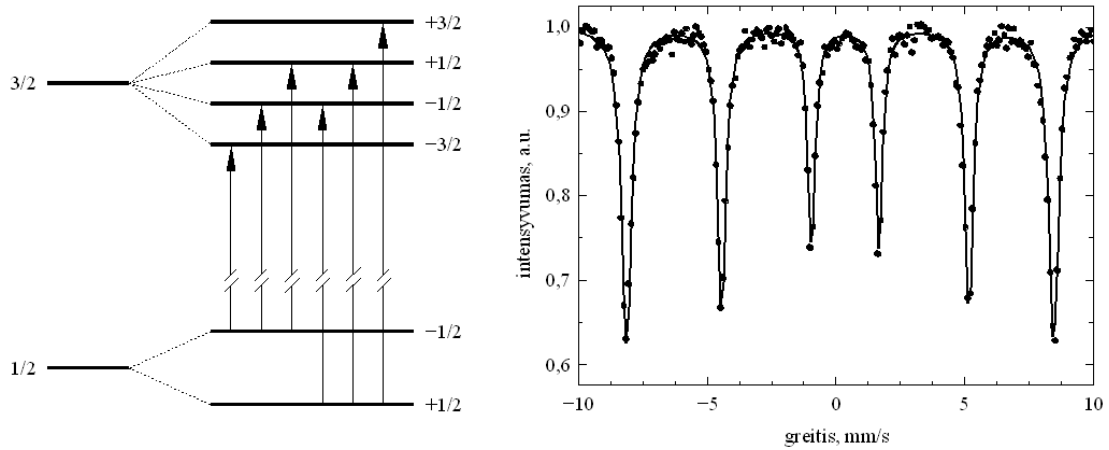
Jei kvadrupolinis suskilimas mažesnis už linijos plotį, tai vietoj spektro suskilimo stebimas linijos išplatėjimas. Kvadrupolinės sąveikos tyrimas padeda nustatyti cheminių ryšių simetriją [73], spininę būseną ir elektroninę cheminių ryšių struktūrą [73].

Magnetinis suskilimas

Sąveika tarp branduolio magnetinio dipolinio momento μ ir magnetinio lauko \mathbf{B} , kurį sukuria aplinkiniai elektronai ar jonai, vadinama magnetine hipersmulkiaja sąveika. Dėl šios sąveikos išsigimęs energetinis lygmuo, kurio sukiny I , suskyla į $(2I + 1)$ lygmenų (branduolinis Zėmano⁶ efektas).

$$E_m = -g_N m \mu_N B, \quad (1.20)$$

čia g_N — branduolinis g -faktorius, m — magnetinis kvantinis skaičius ($m = -I, \dots, +I$), μ_N — branduolinis magnetonas.



1.8 pav. Tipinis ^{57}Fe branduolio lygmenų magnetinis hipersmulkus suskilimas ir jį atitinkantis Mesbauerio spektras. sugėriklis Fe_2O_3 , šaltinis ^{57}Co rodžio matricoje

γ -šuoliui galioja atrankos taisyklė ($\Delta m = 0, \pm 1$), todėl ^{57}Fe spektre stebimi tik šeši šuoliai iš aštuonių galimų. Matuojant polikristalinius izotropinius sugėriklius stebimas charakteringas feromagnetinis „šešetukas“ (1.8 pav.), kurio spektro linijų intensyvumų santykis yra 3:2:1:1:2:3. Jei bandiniuose egzistuoja magnetinė anizotropija, tuomet šis santykis keičiasi, priklausomai nuo kampo θ tarp γ -kvantų spinduliavimo krypties ir magne-

⁶Pieter Zeeman 1865–1943 Nyderlandų karalystės fizikas, Nobelio fizikos premijos lauretas

tinio momento krypties [55]:

$$3 : \frac{4\sin^2\theta}{1 + \cos^2\theta} : 1 : 1 : \frac{4\sin^2\theta}{1 + \cos^2\theta} : 3 \quad (1.21)$$

Iš 1.21 formulės seka, kad kai magnetinio momento kryptis sutampa su spinduliavimo kryptimi ($\theta = 0$), tai stebimos tik 4 linijos, kurių intensyvumų santykis 3:1:1:3. O jei magnetinis momentas statmenas spinduliavimo kryptčiai ($\theta = \pi/2$), stebimos 6 linijos, kurių intensyvumų santykis 3:4:1:1:4:3. Iš Mesbauerio spektro linijų padėčių, esant magnetiniam hipermsulkiams suskilimui, galima nustatyti branduolio sužadinto ir pagrindinio lygmenų magnetinių momentų santykį, o taip pat efektyvaus magnetinio lauko, veikiančio branduolį kietame kūne, dydį. Greičių skirtumas tarp kraštinių metalinės geležies (α -Fe) Mesbauerio spektro linijų atitinka vidinį lauką, lygų $B_{hf}=33,1$ T. Remdamiesi šiuo dydžiu, galime įvertinti laukų dydį tiriamose medžiagose ties geležies branduoliais [54], analizuoti magnetinę tvarką ir superparamagnetinę relaksaciją [74].

1.2.4. Mesbauerio izotopai

Šiuo metu žinomi 86 izotopai [75], kuriuose galima stebėti Mesbauerio efektą (1.9 pav.), tačiau praktiškai panaudojami tik koks 10 izotopų. Dažniausiai Mesbauerio spektroskopijoje naudojami ^{57}Co ir $^{119\text{m}}\text{Sn}$ nuklidai. Izotopui ir jo matricai keliami šie reikalavimai:

- uždari radiacinės saugos požiūriu;
- E_γ turėtų būti nuo 5 keV iki 150 keV, kad befononių vyksmų tikimybė būtų pakankamai didelė;
- sužadintos būsenos gyvavimo trukmė nuo 1 ns iki 100 ns, kad natūralus linijos plotis būtų nei per platus ir nei per siauras;
- ilgaamžis ($T_{1/2} > 100$ d.) didelio aktyvumo ($A \sim 50$ mCi) motininis izotopas;

1.2.5. Geležies nanostruktūrų tyrimai Mesbauerio spektroskopija

Geležies nanodalelės pasižymi dideliu cheminiu aktyvumu, todėl neapdairiai paruoštos ar laikomos dalelės pasidengia oksido sluoksniu, sukimba į aglomeratus ar kitaip praranda savo savybes. Yra nemažai darbų, skirtų šių nepageidaujamų reiškinių tyrimams.

Viename iš darbų, geležies nanosiūlai buvo įkalinti anglies nanovamzdeliuose — tai turėtų apsaugoti nanosiūlus nuo oksidacijos, mechaninio poveikio ir magnetinio sukibimo [84]. Bandiniai buvo paruošti chemiškai skaidant feroceną ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). Bandant pagerinti spektrų kokybę, į bandinius buvo implantuota izotopinė geležis — ^{57}Fe . CEMS tyrimai parodė, kad implantavimas nepakeitė bandinių sudėties. Analizuojant skirtingomis sąlygomis paruoštų nanovamzdelių Mesbauerio spektrus buvo identifikuoti α -Fe, γ -Fe ir Fe_3C junginiai. Susidariusių junginių santykis labiausiai priklauso nuo dujų srauto greičio.

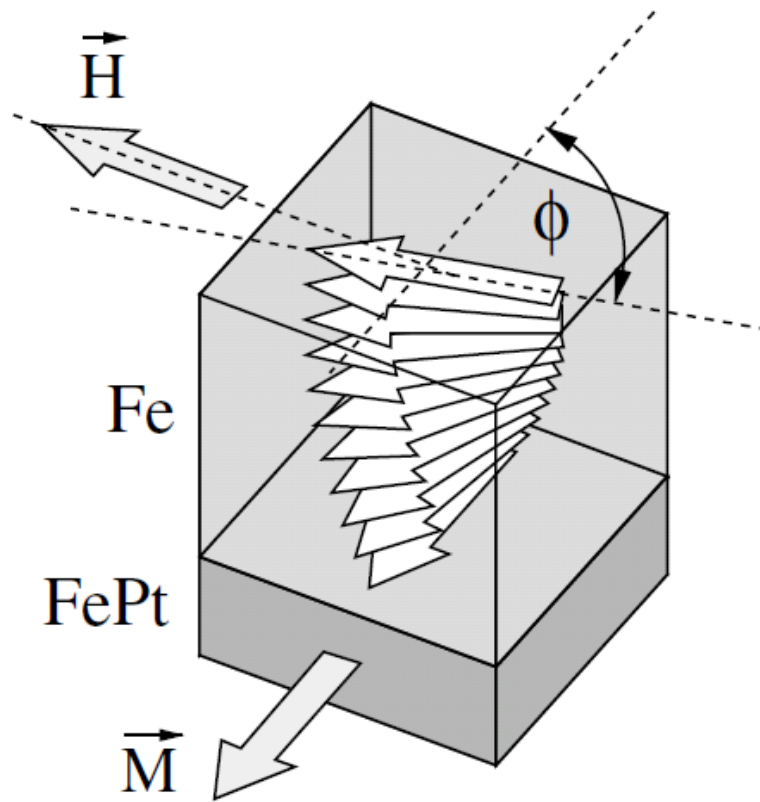
Darbe [85] pristatyta geležies nanodalelių sintezė ir pademonstruota, kad labai panašios dalelių laikymo sąlygos gali pasireikšti dideliais skirtumais. Autoriai paruošė 20 nm dydžio nanodaleles, redukuodami ferihidridą ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) vandenilio atmosferoje. Nanodalelių, kurios buvo laikytos argono atmosferoje, Mesbauerio spektruose stebimas tik labai išplitęs α -Fe pospektris. Didelis išplitimas sietinas su susiformavusiomis amorfinėmis struktūromis, bet ne su superparamagnetine relaksacija. Nanodalelių, kurios buvo sumaišytos su vakuuminiu tepalu, spektruose dominavo siauros α -Fe linijos. Trečia porcija nanodalelių buvo lėtai oksiduota, o vėliau perkelta į argono atmosferą. Šių nanodalelių spektrai taip pat pasižymėjo siauromis linijomis, atitinkančiais α -Fe parametrus, bei buvo nedidelis pospektris, kurio izomerinis poslinkis ir kvadrupolinis suskilimas atitinka Fe^{3+} junginį. Žemoje temperatūroje (5 K) šis dubletas pavirsta pospektriu, bū-

dingu feromagnetiniams geležies oksidams ($B_{hf} = 48,8$ T). Autorių nuomone, amorfinę spektro struktūrą neoksiduotuose bandiniuose lemia didelis defektų kiekis nanodalelių paviršiuje, tuo tarpu oksidacijos metu defektai panaikinami ir stebimos siauros spektro linijos. Tačiau toks aiškinimas vis tik nepaaiškina, kodėl neišplinta nanodalelių su vakuuminiu tepalu spektrai.

Panašius tyrimus darė Argentinos mokslininkai, tyrę, kaip paruošimo sąlygos įtakoja hematito ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanosiūlių kolonijos MCM-41 matricoje savybes [86]. Buvo naudojami skirtingos prigimties $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tirpalai (vandeniniai arba etanolio), bei keičiama dujų sudėtis, kuriose buvo atkaitinti bandiniai. Ištyrus šiuos bandinius kambario temperatūroje Mesbauerio spektrometru peršvietimo geometrijoje, visų bandinių spektruose užfiksuotas vienas dubletas, kurio hipersmulkūs parametrai atitinka superparamagnetinį $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ arba paramagnetinius Fe^{3+} jonus. Feromagnetinio šešetuko nebuvimas rodo, kad visi geležies junginiai yra įsiurbti į MCM-41 matricą. Pakartojus matavimus 30 K temperatūroje, visuose spektruose išsiskyrė papildomas pospektris, būdingas labai smulkiam hematitui — superparamagnetinė relaksacija. Tačiau skirtinguose bandiniuose skiriasi santykinis pospektrio plotis — tai rodo, kad bandiniai pasižymi skirtinga blokavimo temperatūra. Etanolio pagrindu sukurtuose bandiniuose blokavimo temperatūra žemesnė, o atkaitinimo atmosfera įtakos T_B beveik neturi.

Graikijos mokslininkai atliko keletą tyrimų, kurių metu lygino laisvų nanodalelių ir nanodalelių anglies nanovamzdeliuose magnetines savybes. Buvo tiriamos geležies platinos nanodalelės [87] bei geležies oksidai [88]. Rentgenostruktūrinė analizė neleido vienareikšmiškai identifikuoti susidariusių oksidų struktūros, tačiau pamatavus Mesbauerio spektrus įvairiose temperatūrose pavyko identifikuoti, kad daleles sudaro magnetito (Fe_3O_4) ir maghemito ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mišinys, kurio cheminė formulė $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x \leq 1/3$). Mesbauerio spektrai būdingi superparamagnetinėms medžiagoms. Lyginant Mesbauerio spektrų duomenis (blokavimo temperatūra) ir Rentgeno anali-

zės duomenis (Šererio formulė), įvertintas dalelių dydis — 10 nm. Blokvimo temperatūra, nustatyta iš Mesbauerio spektrų ir iš įmagnetėjimo tyrimo, sutampa. Taip pat nustatyta, kad sąveika tarp laisvų FePt nanodalelių yra didesnė, nei įterptų į anglies nanovamzdelius. Tuo tarpu geležies oksidų nanodalelės elgiasi priešingai — laisvos dalelės sąveikauja tarpusavyje silpniau nei įterptos į nanovamzdelius. Tokiu būdu parenkant anglies nanovamzdelių ir magnetinių nanodalelių parametrus, galima valdyti susidariusios hibridinės sistemos magnetinius parametrus.



1.10 pav. Sraigtinis įmagnetėjimas, susiformuojantis skirtingų magnetinių savybių medžiagų aplinkoje

\vec{M} — kietos magnetinės medžiagos (FePt) sluoksnio liekamasis įmagnetėjimas, \vec{H} — išorinis laukas statmenas \vec{M} [89]

Ant MgO substrato buvo užaugintas 30 nm sluoksnis FePt, kuris yra kietą magnetinę medžiagą pasižyminti tuo, kad lengvojo įmagnetėjimo ašis nukreipta statmenai plėvelės paviršiui [90]. Ant šio sluoksnio užauginus

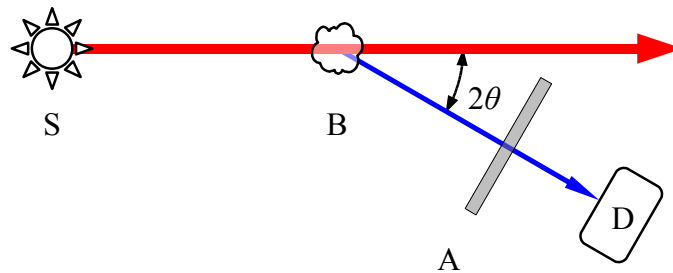
geležies sluoksnį, kuris yra minkšta magnetinė medžiaga, o lengvojo įmagnetėjimo ašis nukreipta lygiagrečiai — susiformuoja sraigtinis įmagnetėjimas (Exchange-spring magnet) (1.10 pav.). Bandinio FePt sluoksnis buvo augintas naudojant tik ^{56}Fe geležį, o auginant geležies sluoksnį į žinomą gylį buvo įterptas ^{57}Fe sluoksnis. Matavimai buvo atlikti ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) greitintuve — poliarizuotas žadinančios spinduliuotės spindulys selektyviai sužadindavo tik ^{57}Fe izotopus, todėl tyrimo metu mokslininkai turėjo unikalią galimybę tirti magnetinio momento kryptį skirtingame gylyje.

1.2.6. Skyriaus išvados

Mesbauerio spektroskopija yra ribotas metodas dėl patogių izotopų trūkumo, tačiau jautris atskirų atomų apsupčiai paverčia šį metodą nepakeičiamu, tiriant amorfines medžiagas bei nanomedžiagas, kurių beveik neįmanoma tirti Rentgeno analize. Derinant Mesbauerio spektroskopijos rezultatus, apibūdinančius mikroskopines bandinio savybes, su kitų metodų makroskopinių tyrimų rezultatais, susidaromas itin išsamus vaizdas apie bandinio savybes.

1.3. Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaida

Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaida (RSMR) yra metodas, kuriuo tiriamos medžiagos, neturinčios Mesbauerinio atomo [1, 91, 92]. Iš principo, RSMR yra ta pati Rentgeno difrakcija, tik vietoj Rentgeno lempos naudojamas radioaktyvus γ -šaltinis (1.11 pav. S) [93–95]. Mesbauerio γ -spinduliuotę (^{57}Co šaltinio $\lambda_\gamma=0,86 \text{ \AA}$) išsklaido tiriamos medžiagos (1.11 pav. B) atomų elektronų debesėlis. Sugėrikliu (1.11 pav. A), turinčiu Mesbauerinį atomą, analizuojama elastiškai išsklaidytų kvantų dalis [2, 96–98] arba spektro forma [99–101].



1.11 pav. *Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaidos matavimo schema.*

S — šaltinis, B — bandinys, A — analizatorius, D — detektorius.

Pagrindinis metodo privalumas, lyginant su Rentgeno difrakcija, yra žymiai didesnė energetinė skyra. RSMR metodika įgalina pamatuoti išsklaidytų γ -kvantų energijos pokytį, sulyginamą su gama linijos pločiu (FWHM $\sim 10^{-9} \text{ eV}$ ^{57}Fe) [55], tuo tarpu Rentgeno analizės skiriamoji geba siekia $\sim 1 \text{ eV}$. Panašią skiriamąją gebą, kokią siūlo RSMR, galima pasiekti naudojant neutronų difrakciją [102, 103] ar sinchrotroninius šaltinius [104, 105], tačiau būtina žymiai gremėzdiškesnė ir brangesnė aparatūra.

Taip pat skiriasi charakteringas eksperimento laikas (Rentgeno — 10^{15} s^{-1} , o RSMR — 10^7 s^{-1}) [106, 107], tai svarbu, tiriant netvarkių sistemų dina-

miką, o ypač baltymų konformacinius judesius.

1.3.1. Metodo teorija

Kaip jau buvo minėta, RSMR iš principo yra ta pati Rentgeno difrakcija, skiriasi tik naudojama energija ir skiriamoji geba. Sklaidos diferencinis skerspjūvis [55]:

$$\sigma(\mathbf{Q}, \omega) = N |F(\mathbf{Q})|^2 S(\mathbf{Q}, \omega), \quad (1.22)$$

čia N atomų skaičius, $F(\mathbf{Q})$ — atominis form-faktorius, $S(\mathbf{Q}, \omega)$ apibūdinantis sklaidiklio dinamines savybes. Paprastai $S(\mathbf{Q}, \omega)$ labai sunku išmatuoti, todėl praktikoje dažniau naudojamas integruotas dydis $S(\mathbf{Q})$. Priitaikius harmoninį artinį ir išskleidus $S(\mathbf{Q})$:

$$S(\mathbf{Q}) = S_0(\mathbf{Q}) + S_1(\mathbf{Q}) + S_2(\mathbf{Q}) + \dots \quad (1.23)$$

Pirmasis narys $S_0(\mathbf{Q})$ — atitinka elastinę sklaidą; kiti nariai siejami su neelastine sklaida fononais. Elastinės ir neelastinės sklaidos difrakciniai maksimumai labai artimi. Rentgeno analizės skiriamoji geba prastesnė, nei tipinio fonono energija — 10^{-3} eV, todėl, naudojant konvencinę rentgeno analizę, nepavyksta eksperimentiškai atskirti elastinės sklaidos nuo neelastinės, tačiau šiuos sklaidos komponentus galima atskirti ir įvertinti naudojant RSMR metodiką.

Yra keletas būdų, kaip realizuoti RSMR [102], tačiau labiausiai paplitusi „keturių matavimų“ metodika, kuri leidžia eliminuoti fono įtaką. Pirmas matavimas atliekamas, pastačius analizatorių tarp bandinio ir detektoriaus, o šaltinio greitį parinkus taip, kad negaliojūt rezonansinė sąlyga. Tada γ -kvantų intensyvumas [55]:

$$I_\infty(\theta) = I(0) P \exp(-\mu_a d) + I_b, \quad (1.24)$$

čia μ_a yra atomo masės sugerties koeficientas, d — analizatoriaus storis, I_b — fonas, $I(0)$ — šaltinio intensyvumas, P — tikimybė, kad γ -kvantai bus

išsklaidyti kampu θ . Antras matavimas atliekamas parinkus šaltinio greitį tokį, kad galioja rezonansinės sugerties sąlyga:

$$I_r(\theta) = I(0) f_s P_{el} \exp(-(\mu_a + \mu_r)d) + I(0) f_s P_{in} \exp(-\mu_a d) + I(0)(1 - f_s) P \exp(-\mu_a d) + I_b. \quad (1.25)$$

Pirmasis 1.25 lygties narys apibūdina beatatrankės spinduliuotės elastinę sklaidą (μ_r — rezonansinės sugerties koeficientas, P_{el} — elastinės sklaidos tikimybė, f_s — befononės spinduliuotės tikimybė šaltinyje), antrasis narys — beatatrankės spinduliuotės neelastinę sklaidą o trečiasis — likusios spinduliuotės sklaidą. Analogiškai matavimai atliekami perkėlus analizatorių tarp šaltinio ir bandinio:

$$I'_\infty(\theta) = I(0) P \exp(-\mu_a d) + I'_b \quad (1.26)$$

ir

$$I'_r(\theta) = I(0) f_s P_{el} \exp(-(\mu_a + \mu_r)d) + I(0)(1 - f_s) P \exp(-\mu_a d) + I'_b. \quad (1.27)$$

Paskaičiavus skirtumą [103]:

$$\Delta I = I_\infty - I_r = I(0) P_{el} f_s e^{-\mu_a d} (1 - e^{-\mu_r d}) \quad (1.28)$$

$$\Delta I' = I'_\infty - I'_r = I(0) P f_s e^{-\mu_a d} (1 - e^{-\mu_r d}) \quad (1.29)$$

Šių skirtumų santykis yra RSMR tikimybė f_R :

$$f_R = \frac{P_{el}}{P} = \frac{\Delta I}{\Delta I'}. \quad (1.30)$$

Iš 1.30 lygties akivaizdu, kad „keturių matavimų“ metodas eliminuoja būtinybę matuoti foną, taip pat nebūtina žinoti μ_a , μ_r , f_s ar $I(0)$ parametrų, todėl elastinės ir neelastinės sklaidos atskyrimas pasidaro tikslesnis. ΔI ir $\Delta I'$ yra proporcingi Mesbauerio spektro plotui.

1.3.2. RSMR taikymo pavyzdžiai

G. Albanese ir A. Deriu savo darbe [106] parodė, kad nors sklaida yra greitas procesas (charakteringas laikas $\tau_c \approx 10^{-17}$ s), tačiau kalbant apie

RSMR taikymą amorfinių sistemų tyrimams, charakteringas eksperimento laikas priklauso nuo natūralaus linijos pločio $\tau_c \sim 1/\Gamma$. Tuo pačiu tai apibrėžia, kokioje laiko skalėje galima analizuoti dinaminis procesus, naudojant RSMR. Išanalizavę kraštines sąlygas, autoriai parodo, kad kietų amorfinių polimerų sistemose ir mažo klampumo skysčiuose elastinė sklaida negalima, jei vyrauja difuzijos procesai, kuriems galioja $\tau_c \ll \tau_r$ (τ_r relaksacijos laikas). Šią išvadą jie patvirtino eksperimentiniais rezultatais, ištyrę γ -kvantų sklaidos vandenyje priklausomybę nuo sklaidos kampo.

G. Albanse *et al.* [96] tirdami L-Dopa melanino savybes RSMR spektroskopijos pagalba, matavo, kaip sklaidos intensyvumas priklauso nuo sklaidos vektoriaus (nuo $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ iki $9,4 \text{ \AA}^{-1}$) ir nuo temperatūros (kambario temperatūroje ir pakaitintas iki 145°C). Analogiški matavimai buvo atlikti ir su rentgeno difraktometru. Kadangi rentgeno difrakcijos tyrimai pasižymi žymiai didesne spektro gavimo sparta, tai, tiriant kampinę priklausomybę, pavyko išskirti smulkesnę struktūrą. Pagal matavimo duomenis buvo apskaičiuota radialinio pasiskirstymo funkcija. Radialinio pasiskirstymo funkcijos maksimumai sutapo su tipiniais monomero ryšio ilgiais ($1,45 \text{ \AA}$ ir $2,4 \text{ \AA}$). Pakėlus temperatūrą, visi maksimumai pasislinko į didesnių ryšio ilgių pusę, tai paaiškinama šiluminiu plėtimusi. Taip pat išnyko keli maksimumai – juos autoriai sieja su padidėjusiu vandens molekulių judrumu melanino aplinkoje. Kadangi tirta polimerų sistema pasižymi labai dideliu anizotropiškumu, paaiškėjo, kad vidutinis kvadratinis nuokrypis, sutampantis su monomerų plokštuma, yra kelis kartus mažesnis, nei nukrypimas statmena kryptimi.

Rusijos mokslininkų kolektyvas [108,109] tyrė baltymų lizosimo ir mioglobino RSMR sklaidos intensyvumo priklausomybę nuo baltymų hidratacijos laipsnio. Lygindami RSMR duomenis ir Rentgeno analizės duomenis autoriai parodė, kad, didėjant baltymų hidratacijos laipsniui, vanduo sudaro vandenilinius ryšius su baltymo struktūra ir padidina baltymo fragmentų

judrumą.

Bandinio atomų dinamika dažniausiai išreiškiama per autokoreliacinę funkciją. Šią funkciją galima išreikšti iš gama sugerties ar emisijos spektro (spektrinė funkcija $g(\omega)$). Paprastai autokoreliacinė funkcija išskaičiuojama skaitiniais būdais iš Mesbauerio spektrų, tačiau tokiu būdu rasta funkcija labai priklauso nuo pasirinkto pradinio dinaminio modelio $\Psi(t)$ [110]. Šio straipsnio autoriai parodė, kad autokoreliacinę funkciją galima išskaidyti į tris nepriklausomas komponentes: aukštadažnius virpesius (kurių dažnis $\omega \gg \Gamma > 10^9 \text{ s}^{-1}$); lokalinius judesius (kurių dažnis $\omega \leq \Gamma$) ir kvazidifuziją. Ši analizė buvo pritaikyta, tiriant žmogaus albumino serumą (HSA) temperatūros intervale nuo 270 K iki 310 K.

Remdamiesi šiuo modeliu [110], Knapp *et al.* [111] lygino Rentgeno struktūrinės analizės ir Mesbauerio spektroskopijos duomenis. Pagrindinį dėmesį autoriai skyrė vidutinio kvadratinio nuokrypio $\langle x^2 \rangle$ priklausomybei nuo temperatūros. Pagal MS duomenis, baltymų sugerties linijų intensyvumas smarkiai krinta, viršijus kritinę temperatūrą T_c , taip pat smarkiai išsiplečia sugerties linijos. Autoriai pasiūlė interpretaciją, kuri paaiškina tokią sistemos elgseną bei nesutapimus tarp Rentgeno struktūrinės analizės ir Mesbauerio spektroskopijos duomenų. Autorių nuomone, Rentgeno struktūrinė analizė gerai įvertina baltymą skirtingose konformacinėse būsenose — kaip statines būsenas, tuo tarpu Mesbauerio spektroskopija leidžia tyrinėti baltymą tarpinėje būsenoje, tarp skirtingų konformacijų — kaip dinaminį procesą.

Autorių kolektyvas iš Vokietijos [112] sukūrė didelį proporcingąjį detektorių (aktyvi sritis $700 \times 700 \text{ mm}^2$), pritaikytą RSMR ir Rentgeno difrakcijos eksperimentams. Detektoriaus aktyvi zona yra padalinta į 1024×1024 atskirų kanalų (taškų), todėl detektorius vienu metu gali matuoti daugybę refleksų — tai sumažina matavimo laiką bent 100 kartų. Pačiame darbe yra pakankamai detalai aprašyta detektoriaus sandara, dujų mišinio sudėtis bei

darbo režimai. Praktinis detektoriaus pritaikymas RSMR eksperimentuose aprašytas kituose darbuose [94, 95].

Straipsnyje [94] buvo ištirta mioglobino dinamika RSMR pagalba. Buvo ištirtas kristalinis ir sausas mioglobinas plačiame sklaidos kampų intervale ($9^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$). Išsklaidytos spinduliuotės registravimui buvo panaudotas matricinis daugiakanalis proporcingasis detektorius [112]. Šis eksperimentas patvirtino kitų autorių rezultatus — baltymo atskirų fragmentų judrumui labai didelę įtaką daro vanduo. Kristaliniame mioglobine (turinčiame kristalografinio vandens) vyrauja didelių fragmentų judėjimas (nuo 4 Å iki 10 Å); sausame mioglobine vidutinis kvadratinis nuokrypis $\langle x^2 \rangle$ maždaug 5 kartus mažesnis, nei kristaliniame (0,06 Å ir 0,27 Å atitinkamai). Sausame mioglobine vyrauja vibracijos, analogiškos kieto kūno vibracijoms — nebelieka baltymams būdingų vibracijų.

Mioglobina tyrė ir kitas kolektyvas [95]. Jie pasinaudojo daugiakanaliu proporcinguoju detektoriumi [112]. Vienas iš įdomiausių šio darbo aspektų yra tas, kad be daugelio įprastai naudojamo ^{57}Fe šaltinio, buvo panaudotas ir ^{183}W šaltinis. Naudodami 2 šaltinius, autoriai išmatavo kampinę priklausomybę (nuo $\sin(\theta)/\lambda = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ iki $\sin(\theta)/\lambda = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$). Naudojant skirtingus šaltinius, išmatuota f_R reikšmė sutapo. Šis sutapimas rodo, kad vyrauja procesai, kurių relaksacijos sparta didesnė, nei 0,2 ns.

Mioglobina ir kitus baltymus, turinčius hemo-grupę, tyrė Rusijos mokslininkų grupė [113]. Šis darbas išsiskiria tuo, kad buvo taikomas mišrus tyrimo būdas – hemo-grupės dinamika ir elektroninė sandara buvo tirama peršvietimo geometrijos Mesbauerio spektroskopija (nes hemo-grupėje yra Fe branduolys), o visų ligandų dinamika buvo tirama RSMR spektroskopijos pagalba. Buvo parodyta, kad hemo-baltymų konformacinius judesius galima tirti tiek RSMR, tiek ir įprastine Mesbauerio spektroskopija, jei dažnis didesnis nei 10^7 s^{-1} , o mažesnio dažnio procesus Fe atomo hemo-grupėje galima tirti panaudojant tik įprastinę Mesbauerio spektroskopiją.

1.3.3. Skyriaus išvados

Remiantis literatūra, galima teigti, kad RSMR yra nesudėtingas ir patrauklus metodas, tiriant sąlyginai žemadažnius baltymų konformacinius judesius [94–96, 108, 109] ar fazinius virsmus [97, 100, 114]. Tačiau visi autoriai pabrėžia pagrindinį metodo trūkumą — silpną signalą. Jį galima kompensuoti, naudojant labai stiprius 100 mCi [115] ar net 600 mCi [116] šaltinius. Tačiau žymiai paprastesnis būdas yra naudoti efektyvias detektavimo sistemas. Dauguma eksperimentų atlikti naudojant scintiliacinius detektorius [117]. Pagrindinis šių detektorių privalumas, kad nesunkiai galima suformuoti žiedinės geometrijos detektorių, kuris iškart matuoja visą sklaidos kūgį [103]. Profesoriaus Parako grupė [112] sukūrė didelį proporcingą detektorių, pritaikytą vienu metu gali matuoti daugybę refleksų [95]. Tačiau beveik nėra darbų, kurie naudotų puslaidininkinį detektorių. Mažas aktyvios zonos dydis bei labai kokybiška skiriamoji geba, turėtų ženkliai pagerinti signalo-triukšmo santykį. O sukūrus žiedinės geometrijos ar matricinį puslaidininkinį detektorių tikėtina, kad pavyktų ženkliai paspartinti eksperimentą.

2. Eksperimento metodika

2.1. Mesbauerio spektroskopija

Mesbauerio spektroskopijai buvo naudojamas WissEl (Wissenschaftliche Elektronik) spektrometras. Matavimai buvo atlikti tiek peršvietimo geometrijoje, tiek konversijos elektronų (CEMS). Matavimų metu spektrometras veikė pastovaus pagreičio režime. Tyrimams buvo naudojami keli, skirtingo aktyvumo (nuo 1 mCi iki 50 mCi), ^{57}Co šaltiniai rodžio (Rh) matricoje. Greičio kalibravimui buvo naudojamas magnetinis grynos geležies spektro suskilimas. Matuojant etaloną — itin švarią geležies foliją (storis $25\ \mu\text{m}$, geležies koncentracija $20\ \text{mg}/\text{cm}^2$) — buvo sukalibruota greičio skalė, bei nustatyta, kad kambario temperatūroje linijos plotis $\Gamma = 0,28\ \text{mm}/\text{s}$ (teorinis linijos plotis $2\Gamma_n = 0,194\ \text{mm}/\text{s}$). Visi bandiniai buvo įdėti į šviniinę kaukę su $1,76\ \text{cm}^2$ ploto langu. Matavimų kokybei užtikrinti, renkamo spektro statistika į kiekvieną iš 512 kanalų buvo ne mažiau nei milijonas impulsų.

Spektrų (matematiniam) aprašymui buvo naudojamas programinis paketas WinNormos, Igor Pro 5.05A aplinkoje. Visi spektrai buvo aprašyti Lorencio formos kreivėmis, taikant mažiausių kvadratų metodą.

Medžiagos kiekis tiriamuose bandiniuose buvo įvertintas, lyginant bandinio pospektrio plotus su etalono (α -Fe folija) spektro plotu.

2.1.1. Peršvietimo geometrija

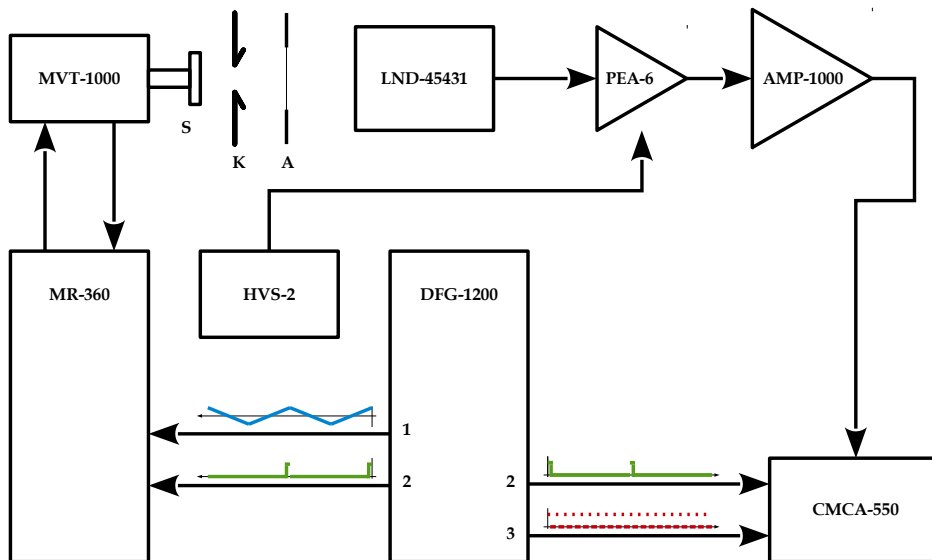
Spektrometro schema pateikta 2.1 pav. Skaitmeninės funkcijos generatoriaus DFG-1200 pagalba parenkama šaltinio judėjimo funkcija ir matavimo kanalų kiekis. Pagal šias parinktis DFG-1200 išduoda 3 tarpusavyje sinchronizuotus signalus:

- trikampė funkcija, kuri lemia šaltinio judėjimo pobūdį (2.1 pav. pa-

žymėta „1“);

- stačiakampis signalas, žymintis trikampės funkcijos pradžią (2.1 pav. pažymėta „2“);
- stačiakampis signalas, žymintis atskiro kanalo pradžią (2.1 pav. pažymėta „3“).

Trikampis signalas ir pradžios signalas perduodami į MR-360 bloką, kuris naudojamas parenkant maksimalų šaltinio greitį. Taip pat šis blokas tiesiogiai valdo šaltinio vibratoriaus MVT-1000 judėjimą. Judėjimo tikslumas užtikrinamas per grįžtamąjį ryšį.

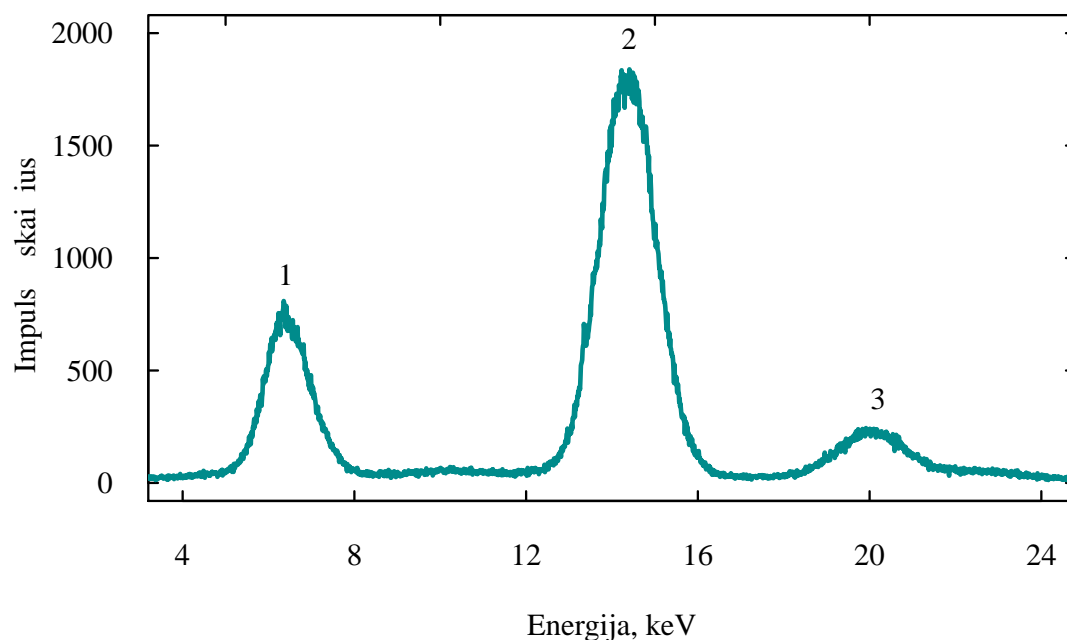


2.1 pav. Spektrometro blokinė diagrama.

S — šaltinis; *K* — kolimatorius; *A* — bandinys; 1, 2, 3 — aparatūros valdymo signalų forma

γ -kvantų pluoštas, išspinduliuotas iš šaltinio *S*, yra suformuojamas kolimatoriumi *K* ir sugeriamas bandinyje *A*. Nesugerti γ -kvantai yra registruojami proporcinguoju dujų detektoriumi LND-45431 (užpildas — ksenono dujos). Detektorius su priešstiprintuviu PEA-6 yra suderinti taip, kad išėjimo amplitudė yra proporcinga γ -kvanto energijai (2.2 pav.). Detektorius

per priešstiprintuvį gauna aukštos įtampos maitinimą iš šaltinio HVS-2 (2.1 pav.).



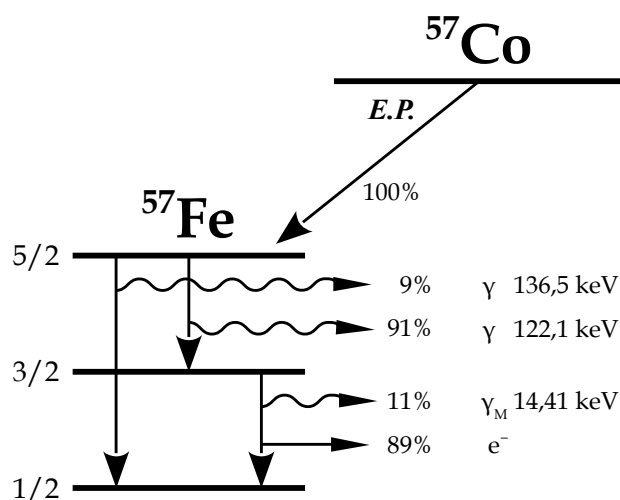
2.2 pav. Amplitudinis $Co^{57}(Rh)$ šaltinio spektras.

1 smailė — Fe K linija 6,4 keV; 2 smailė — ^{57}Fe 14,4 keV; 3 smailė — Rh K linija 20,2 keV

Stiprintuvas AMP-1000 (2.1 pav.) sustiprina signalą iš priešstiprintuvio ir perduoda į duomenų kaupimo įrenginio CMCA-550 vienkanalio analizatoriaus (SCA) įėjimą. CMCA-550 diskriminatorius suderinamas taip, kad kauptų tik tuos impulsus, kurie patenka į 14,4 keV intervalą (2.2 pav. 2 smailė). Valdymo signalai iš DFG-1200 naudojami pakeisti daugiakanalio analizatoriaus kanalą, į kurį kaupiama statistika.

2.1.2. Konversijos elektronų Mesbauerio spektroskopija

Sužadintas ^{57}Fe izotopas relaksuoja arba išspinduliuodamas atitinkamos energijos γ -kvantą (2.3 pav.) arba perduodamas energiją vienam iš K sluoksnio elektronų (vidinė konversija). 14,4 keV energijos γ -kvantai naudojami Mesbauerio spektroskopijoje.



2.3 pav. ^{57}Co skilimo schema.

Lygmens kairėje nurodytas jo sukinyš, procentais nurodytos kiekvieno lygmens santykinės išeigos.

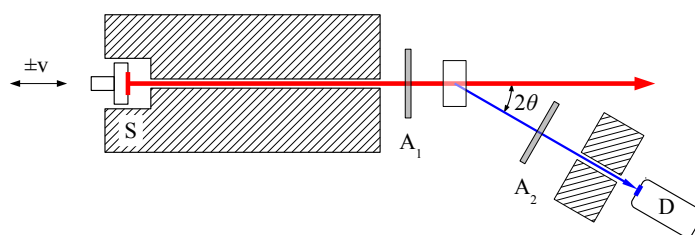
Detektuojant konversijos elektronų kiekio priklausomybę nuo šaltinio greičio, galima užregistruoti konversijos elektronų Mesbauerio spektrą (CEMS). Dėl savo prigimties šie elektronai turi gerai žinomas energijas bei ribotą siekį medžiagoje. Sklidami medžiagoje, elektronai praranda savo kinetinę energiją dėl sklaidos, todėl tik tie konversijos elektronai, kurie atsiranda medžiagos paviršiuje, pajėgia ištrūkti iš bandinio ir yra užregistruojami. ^{57}Fe atveju, ribinis gylis, iš kurio įmanoma užfiksuoti konversijos elektronus, yra ~ 250 nm [118].

Matuojant konversijos elektronų Mesbauerio spektrus, principinė matavimo schema nesiskiria (2.1 pav.), tačiau naudojamas kitoks detektorius. Konversijos elektronų detektavimui naudojama detektorius-kapsulė, į kurią dedamas bandinys. Tiriamas tik tas bandinio paviršius, kuris atsuktas į šaltinį. Matavimo metu per detektorių teka $\text{He} + \text{N}_2$ mišinys (tūrio santykis 90 % : 10 %), kuris optimizuotas geležies konversijos elektronų detektavimui. Tarp bandinio ir detektoriaus elektrodo (anodo) palaikoma pastovi 0,95 kV

įtampa.

2.1.3. Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaida

WissEl firmos spektrometras buvo pritaikytas MSRS keturių matavimų metodikai (1.3 poskyris). Buvo sukurtas goniometras, skirtas sklaidos kampui keisti, o pluošto formavimui pagaminti specialūs kolimatoriai (2.4 pav.).



2.4 pav. Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaidos matavimo schema.

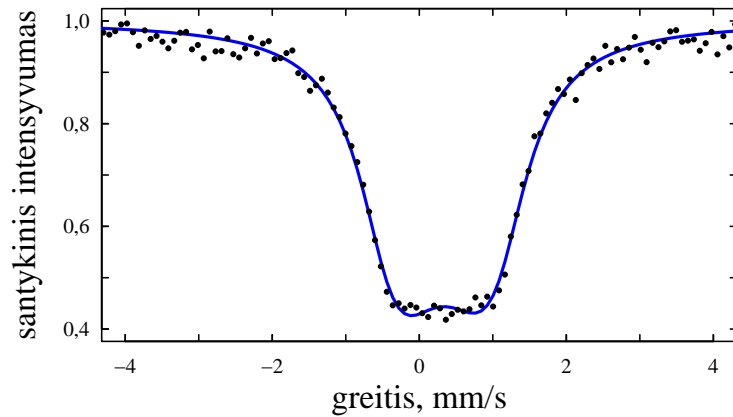
S — šaltinis, D — detektorius, $\pm v$ — šaltinio greičio moduliatorius, A_1 ir A_2 — galimos analizatoriaus padėtys eksperimento metu

Pagrindinis kolimatorius buvo padarytas iš švino, kolimatoriaus ilgis 200 mm, o angos diametras 3,5 mm. Tokia geometrija garantuoja pastovią sklaidomo spindulio skėstį $1,00^\circ$. Išsklaidyto spindulio skėstis priklauso nuo kolimatoriaus atstumo iki bandinio ir gali kisti nuo 1° iki 5° . Sklaidos kampą 2θ goniometru galima keisti nuo 0° iki 55° , $3'$ tikslumu.

Eksperimento metu geometrija buvo parinkta taip, kad išsklaidyto spindulio skėstis būtų 2° . Sklaidos kampas 2θ buvo keičiamas kas 2 laipsniai nuo 3° iki 13° .

Buvo naudojami keli, skirtingo aktyvumo (nuo 5 mCi iki 50 mCi), ^{57}Co šaltiniai rodžio (Rh) matricoje. Daugiausiai buvo naudojamas pseudotaškinius šaltinis, kurio aktyvios zonos diametras 4 mm (plg. įprasto šaltinio aktyvios zonos diametras bent 8–10 mm, o taškinių — 1 mm [79]). Šaltinio

pasirinkimą lėmė didesnis pradinis aktyvumas: 50 mCi, vietoj 10 mCi.

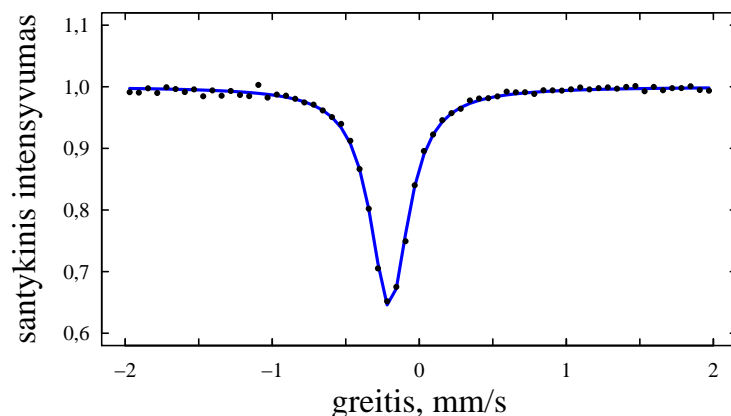


2.5 pav. Tipinis „juodo“ sugėriklio spektras

Polistireno bandiniu išsklaidyta spinduliuotė analizuojama „juodu“ sugėrikliu $((\text{NH}_4)_3(\text{FeF}_6) \cdot \text{Li}_3(\text{FeF}_6))$ arba kalio-magnio cianoferato sugėrikliu $(\text{K}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6])$. Abu sugėrikliai yra praturtinti ^{57}Fe iki 90%. „Juodas“ sugėriklis pasižymi stačiakampe spektro forma, kurios linijos plotis $\Gamma \simeq 2,3$ mm/s. Spektro (2.5 pav.) aprašymui panaudotas dirbtinis „šešetukas“ (hipersmulki magnetinė sąveika su nedideliu lauku, nors medžiagoje feromagnetinė tvarka neegzistuoja), kurio parametrai tokie: izomerinis poslinkis $\delta = 0,431 \pm 0,005$ mm/s¹, linijos plotis $\Gamma = 1,06 \pm 0,02$ mm/s, kvadrupolinis suskilimas $\Delta = 0,0$ mm/s ir magnetinis suskilimas $B_{hf} = 4,63 \pm 0,03$ T. Šie parametrai vėliau panaudoti aprašant išsklaidytos spinduliuotės spektrus, kurių statistika buvo prastesnė.

Kalio-magnio cianoferatas pasižymi siaura linija, kurią galima aprašyti Lorencio skirstiniu (1.10). Šio spektro (2.6 pav.) parametrai tokie: izomerinis poslinkis $\delta = -0,095 \pm 0,001$ mm/s, o linijos plotis $\Gamma = 0,313 \pm 0,004$ mm/s.

¹čia ir toliau izomerinis poslinkis nurodytas α -Fe atžvilgiu



2.6 pav. Tipinis $K_2Mg[Fe(CN)_6]$ spektras

2.2. Bandinių gamyba

Visi naudojami reagentai yra chemiškai grynai ir bandinių ruošime buvo naudojami be papildomo gryninimo. Švarus vanduo, naudotas tirpalų paruošimui ir bandinių praplovimui, gautas naudojant Milli-Q Millipore sistemą.

2.2.1. Dvigubas anodavimas

AAO matricai paruošti buvo naudojama 2-jų rūšių folija: 99,7 % švarumo 50 μm storio folija, išgyta iš Rusijos (markė AD0) ir 99,99 % švarumo 100 μm storio folija, išgyta iš Didžiosios Britanijos (Goodfellow). Iš šių folijų iškerpami 45x45 mm^2 dydžio, vėliavos formos elektrodai. Aliuminio elektrodai yra pakaitinami 500 °C temperatūroje 3 h argono atmosferoje. Šio pakaitinimo metu homogenizuojasi aliuminio paviršius. Po pakaitinimo chemiškai nuvalomas aliuminio elektrodų paviršius, tam naudojamas spiritas arba acetonas (ultragarsinėje vonelėje 180 s), o nuriebalinti paviršiai dar yra nuėsdinami karštu (60 °C) šarmu 1,5 mol/l NaOH (20 s) ir rūgštinti 1,5 mol/l HNO₃ (60 s). Po kiekvienos ėsdinimo procedūros elektrodai nuplaunami vandeniu. Nuvalyti elektrodai buvo elektrochemiškai nupoliruoti

C₂H₅OH (96 %)/HClO₄ (70 %)/glicerolis (50 %) (7,8:1,2:1,0) tirpale, poliravimo metu buvo palaikoma žema temperatūra (4 °C < T < 9 °C).

Anodavimas buvo atliktas nuolatine srove sieros rūgšties H₂SO₄ elektrolite (2.1 lentelė). Po pirmojo anodavimo susidaręs netvarkingas aliuminio oksidas buvo per 5 valandas nuėsdintas chromo rūgšties tirpale (0,2 mol/l CrO₃ + 0,7 mol/l H₃PO₄ T =60 °C). Po nuėsdinimo ant pagrindo lieka tvarkingos struktūros įspaudas (1.4d pav.) ir tomis pačiomis sąlygomis anoduojant antrą kartą, užauga beveik idealus porėtas aliuminio anodinio oksido sluoksnis, atkartojantis tvarkingą pagrindo struktūrą [18, 119].

2.1 lentelė. *Anodavimo sąlygos*

Nr.	porų \varnothing , nm	elektrolito koncentracija	anodavimo sąlygos	barjerinio sluoksnio ėsdinimas
1.	8	1,2 mol/l H ₂ SO ₄	5 V; 5,0 °C; 20 h	netaikyta
2.	13	1,2 mol/l H ₂ SO ₄	10 V; 10,0 °C; 4 h	netaikyta
3.	15	1,5 mol/l H ₂ SO ₄	15 V; 18,0 °C; 40 min	netaikyta
4.	30	0,5 mol/l H ₂ SO ₄	25 V; 3,0 °C; 2 h	2 mol/l H ₂ SO ₄ 30 °C 20 min
5.	100	0,04 mol/l H ₂ C ₂ O ₄	90 V; 1,0 °C; 72 min	netaikyta

Po anodavimo susidariusių anodinio aliuminio oksido porų diametras pateiktas 2.1 lentelėje. Dalis matricų po anodavimų buvo 20 min. palaikytos 2 mol/l H₂SO₄ tirpale, tolygiai tirpinant barjerinį sluoksnį ir porų sienelės, taip padidinant porų diametrą [40]. Buvo nustatyta, kad susidariusio AAO sluoksnio storis yra 12 μ m.

2.2.2. Elektrolizė

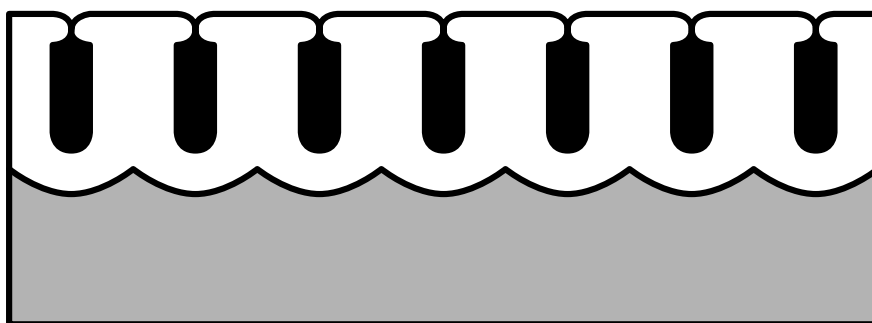
Paruoštos AAO matricos elektrolizuojant buvo užpildomos geležimi. Be žinomo FeSO₄, H₃BO₃ ir askorbo rūgšties elektrolito [120, 121]; buvo pasiūlytas naujas FeSO₄, MgSO₄ ir citrinų rūgšties elektrolitas [18] (toliau šie elektrolitai vadinami A ir B, atitinkamai). Geležies sulfatas panaudotas kaip geležies šaltinis, magnio sulfatas skirtas barjerinio sluoksnio apsaugai nuo elektrinio „pramušimo“, o citrinos rūgštis skirta sukomplesinti Fe²⁺ jonus. Buvo naudotas 0,05 mol/l FeSO₄ + 0,025 mol/l MgSO₄ +

0,05 mol/l citrinų rūgšties elektrolitas. Taip pat buvo naudojamas didesnės koncentracijos 0,1 mol/l FeSO_4 + 0,025 mol/l MgSO_4 + 0,1 mol/l citrinų rūgšties elektrolitas. Tam, kad būtų galima gauti geresnės kokybės Mesbauerio spektrus, pastarasis elektrolitas buvo praturtintas izotopine geležimi iki 10 % (vietoj natūralių 2,2 %), papildant tirpalą 0,5 g/l ^{57}Fe geležies sulfatu.

Elektrolizė buvo atlikta kintamosios srovės režime, srovės tankis $j = 2,5 - 3,0 \text{ mA/cm}^2$. Tipinė elektrolizės trukmė 20 – 40 min. Po elektrolizės visi elektrodai buvo nuplauti švariu vandeniu.

2.2.3. Nanosiūlų įkalinimas

Dalis aliuminio elektrodų po paragrafe 2.2.2 aprašytos elektrolizės buvo 30 min. pavirinti švariame vandenyje. Šios procedūros metu aliuminio oksidas išbrinksta ir poros užsikiša: nusodinti nanosiūlai įkalinami matricos viduje (2.7 pav.).



2.7 pav. AAO matricos su įkalintais nanosiūlais skerspjūvio schema

Po visų procedūrų užpildyti geležimi dideli $45 \times 45 \text{ mm}^2$ elektrodai buvo sukarpyti į mažesnius $15 \times 15 \text{ mm}^2$ bandinius tolimesniems tyrimams. Toks bandinių paruošimas leidžia užtikrinti, kad paruošti bandiniai yra identiški ir visi stebimi kitimai nesusiję su anodavimo ar elektrolizės sąlygų nepastovumu, ruošiant skirtingus bandinius.

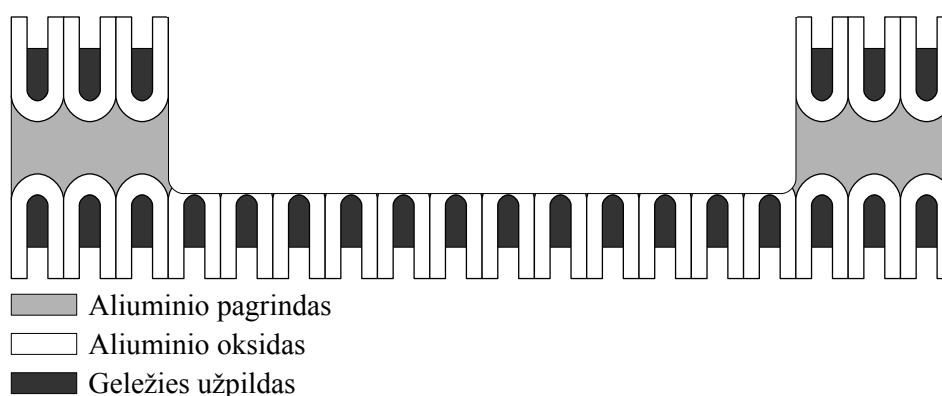
2.2.4. Kaitinimas

Dalis sukarpytų bandinių buvo kaitinti įvairiose temperatūrose atviroje horizontalioje krosnyje. Didžioji dalis bandinių buvo kaitinti 90 min. įvairiose temperatūrose nuo 200 °C iki 600 °C, temperatūrą keičiant kas 50 °C. Dalis 15 nm diametro bandinių buvo kaitinti pastovioje 450 °C temperatūroje, keičiant kaitinimo trukmę nuo 20 min. iki 140 min. Bandiniai būdavo sudedami į įkaitintą krosnį ir vėliau vėsunami ore.

2.3. Bandinių identifikavimas

2.3.1. Rentgeno difrakcija

Rentgeno difrakcijos duomenims gauti buvo naudojamas Brucker AXS firmos Rentgeno difraktometras D8. Šiame difraktometre naudojamas monochromatorius (Göbel veidrodis), pritaikytas Cu K_{α} spinduliuotei. Žingsninio variklio pagalba bandinys būdavo skanuojamas 0,05° dydžio žingsniu nuo $2\theta = 20^{\circ}$ iki $2\theta = 70^{\circ}$. Ties kiekvienu žingsniu būdavo matuojama 8 s (vieno spektro užrašymas trunka kiek daugiau nei 2 h).



2.8 pav. Praėsdinto elektrodo skerspjūvio schema

Rentgeno difrakcijos (XRD) tyrimai buvo atlikti, nuo aliuminio pagrindo nuėmus AAO plėvelę su užpildu. Elektrode iš vienos pusės būdavo

chemiškai pratinomas langelis kiaurai AAO matricą ir aliuminį (2.8 pav.). Ėsdinimui buvo panaudotas 1,5 mol/l NaOH tirpalas, po to 0,1 mol/l CuCl_2 + 0,27 mol/l HCl tirpalas.

2.3.2. Elektronų mikroskopija

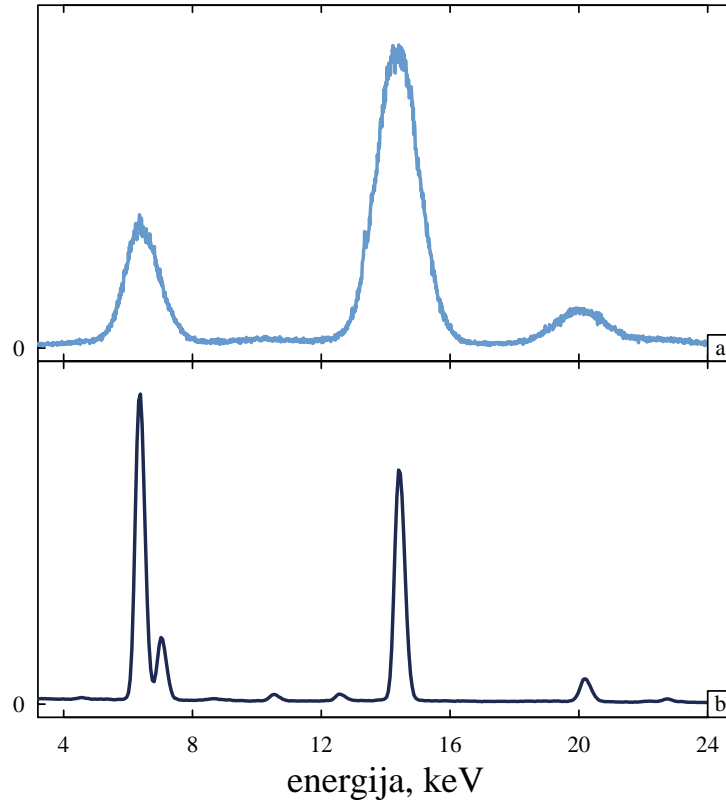
Skenuojančios elektronų mikroskopijos (SEM) tyrimams buvo naudojami 2 mikroskopai - EVO 50 EVP ir Philips 30L. SEM buvo naudojama, tiriant tiek užpildytas AAO matricas, tiek laisvus nanosiūlus. Peršvietimo elektronų mikroskopijos (TEM) tyrimams buvo panaudotas Morgagni 268 mikroskopas, veikiantis, esant 80 kV greitinimo įtampai. TEM pagalba buvo tiriami tik laisvi nanosiūlai.

Nanosiūlai iš AAO matricos išlaisvinami, pamerkiant bandinį dviem valandom į 0,5 mol/l NaOH tirpalą. Neištirpusios dalelės buvo centrifuguojamos ir nuplovus jos buvo paskleistos etilo spirite. Emulsija būdavo užlašinama ant TEM tinklelio, padengto želatinos membrana ir, išdžiūvus spiritui, tirinama mikroskopu. Po matavimų dalis ištirtų padėklų su nanosiūlais buvo uždengti stikliniu gaubtu ir palikti kelis mėnesius ore. Po to pamatuoti dar sykį — stebėtas bandinių senėjimas.

3. Matavimo rezultatai ir jų aptarimas

3.1. MSRS metodo taikymo rezultatai

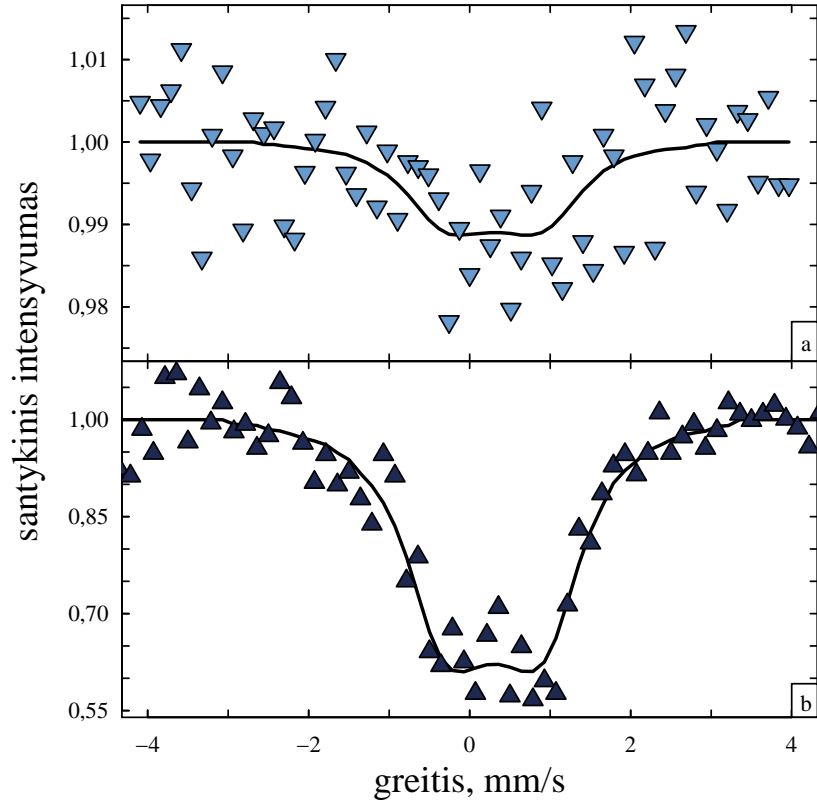
Kaip matyti iš literatūros apžvalgos (1.3 poskyrio), naudojant MSRS spektroskopiją galima gauti unikalių rezultatų, labai sunkiai gaunamų kitais metodais. Tačiau ji nėra paplitusi ir jos paplitimui trukdo griežti reikalavimai visai eksperimentinei įrangai. Vienas svarbiausių įrangos elementų — spinduliuotės registravimo įrenginys — detektorius. Mūsų turimas Mesbauerio spektrometras buvo sukomplektuotas su proporcinguoju detektoriumi. Eksperimentuojant kilo idėja, kad jį gal būt būtų naudingiau pakeisti puslaidininkiniu detektoriumi. Jų efektyvumo įvertinimui buvo užregistruoti amplitudiniai ^{57}Co šaltinio spektrai (3.1 pav.). Viršutinis spektras (3.1a pav.) užrašytas naudojant proporcingąjį detektorių. Jame matosi 3 linijos, atitinkančios šias energijas: Fe K-liniją 6,4 keV; ^{57}Fe — 14,4 keV; Rh K-liniją 20,2 keV. Stebimos Mesbauerio linijos plotis FWHM = 1,3 keV. Antrasis spektras (3.1b pav.) užrašytas naudojant puslaidininkinį detektorių. Aki vaizdžiai matosi geresnė skiriamoji geba (Mesbauerio linijos plotis 0,3 keV). Ties 6,4 keV išsiskiria geležies K-serija (K_α 6,40 keV ir K_β 7,04 keV). Taip pat matosi 2 švino L-serijos linijos (L_α 10,50 keV ir L_β 12,6 keV).



3.1 pav. Amplitudinis $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ spektras.

a — proporcingasis dujų detektorius, *b* — puslaidininkinis detektorius

Užregistravus amplitudinius spektrus ir išpjovus liniją „juodu“ sugėrikliu, buvo tiriamas išsklaidytos spinduliuotės spektro registravimo efektyvumas. Buvo užregistruoti keli spektrai, naudojant tą pačią geometriją ($2\theta = 6,0^\circ$, analizatorius talpinamas tarp bandinio ir detektoriaus) ir keičiant detektorių (3.2 pav.).



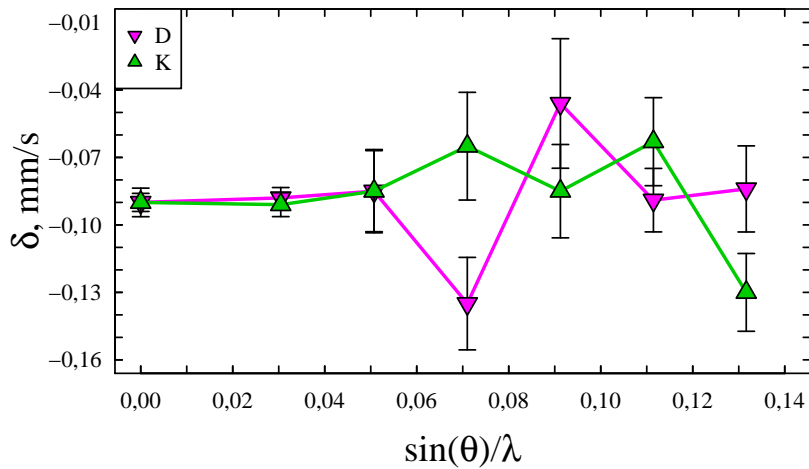
3.2 pav. Išsklaidytos spinduliuotės Mesbauerio spektrai, kai $2\theta = 6,0^\circ$.

a — proporcingasis dujų detektorius, *b* — puslaidininkinis detektorius

Naudojant proporcingąjį detektorių, užregistruotas spektras, pavaizduotas 3.2a pav. Spektras buvo renkamas daugiau nei savaitę, tačiau statistika nedidelė (5000 – 6000 impulsų į kanalą), o išmatuotas efektas labai mažas ($f \sim 1\%$). Pakeitus detektorių į puslaidininkinį, gautas kokybinis šuolis: matavimo trukmė sumažėjo iki kelių parų, o stebimas efektas padidėjo iki 40% (3.2b pav).

Įsitikinus, kad naudojant puslaidininkinį detektorių, galima lengviau stebėti efektą, buvo tiriamas polistireno bandinys. $K_2Mg(Fe(CN)_6)$ buvo naudojamas kaip išsklaidytos spinduliuotės analizatorius. Išsklaidytos spinduliuotės spektrai buvo aprašyti Lorencio kreivėmis (2.1 paragrafas). Aprašy-

mui buvo panaudoti keli skirtingi būdai.



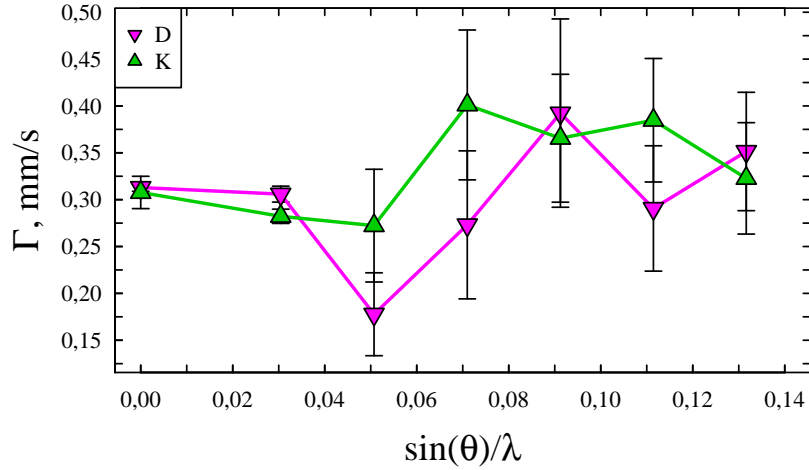
3.3 pav. Spektrų, užregistruotų skirtingais sklaidos kampais, izomerinio δ poslinkio įvertis.

D — analizatorius tarp bandinio ir detektoriaus, *K* — analizatorius tarp šaltinio ir bandinio

Aprašius spektrus, neapribojant aprašymo parametrų (δ , Γ), gautas matematiškai tikslus spektro aprašymas, tačiau, pažvelgus į gautą izomerinio pospektrio įvertį (3.3 pav.), akivaizdu, kad toks aprašymo būdas nėra korektiškas, nes šiame eksperimente izomerinis poslinkis privalo būti pastovus (1.17 formulė).

Atsižvelgus į šiuos pastebėjimus, buvo pakeistas spektrų aprašymo būdas — isomerinis poslinkis buvo fiksuotas (2.6 pav. $\delta = -0,095 \pm 0,001$ mm/s). Tačiau kaip matyti iš linijos pločio įverčio (3.4 pav.), egzistuoja taškas, kuriame ji yra siauresnė už natūralų linijos plotį. Tai rodo, kad šis modelis tikrai netinka aprašyti konkrečiam spektrui. Taip pat leidžia įtarti, kad kiti spektrai irgi gali būt aprašyti nekorektiškai, o parametrai įvertinti netiksliai. Galiausiai, aprašant išsklaidytos spinduliuotės spektrus buvo naudojami fiksuoti pospektrio parametrai (2.1.3 skyrius: $\delta = -0,095 \pm 0,001$ mm/s, $\Gamma = 0,313 \pm 0,004$ mm/s).

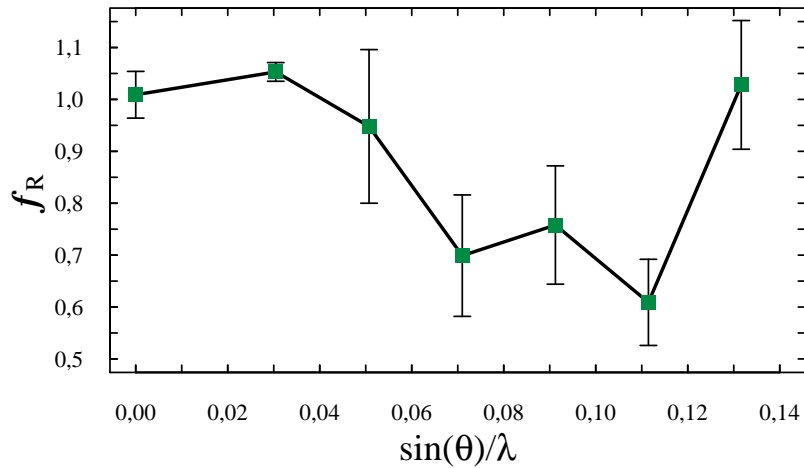
Užregistruotų spektrų plotas yra proporcingas γ -kvantų intensyvumo



3.4 pav. Spektrų, užregistruotų skirtingais sklaidos kampais, linijos pločio Γ įvertis.

D — analizatorius tarp bandinio ir detektoriaus, K — analizatorius tarp šaltinio ir bandinio

skirtumui (1.28 formulė), o atitinkamų spektrų plotų santykis (2.4 pav. analizatoriaus padėtys A_2 ir A_1) yra Relėjaus sklaidos tikimybė (1.30 formulė). Gauta Relėjaus sklaidos tikimybės įverčio priklausomybė nuo sklaidos vektoriaus pavaizduota 3.5 pav.

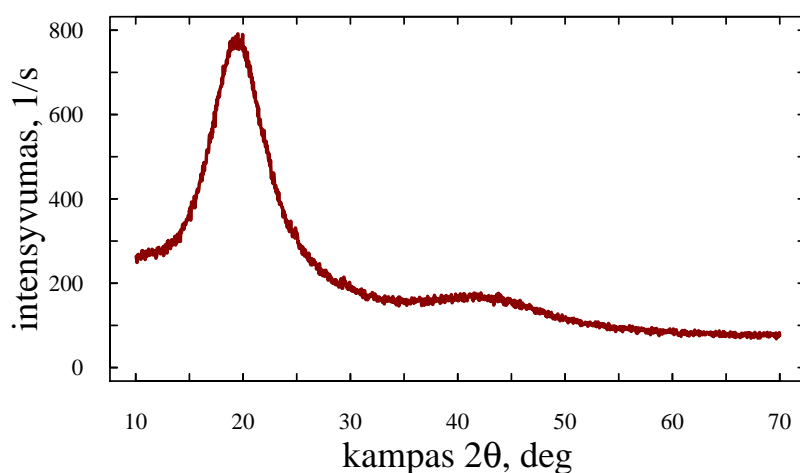


3.5 pav. Relėjaus sklaidos tikimybės įverčio f_R priklausomybė nuo sklaidos vektoriaus

Pirmųjų dviejų taškų (ties $0,00 \text{ \AA}^{-1}$ ir ties $0,03 \text{ \AA}^{-1}$) įvertis nėra korek-

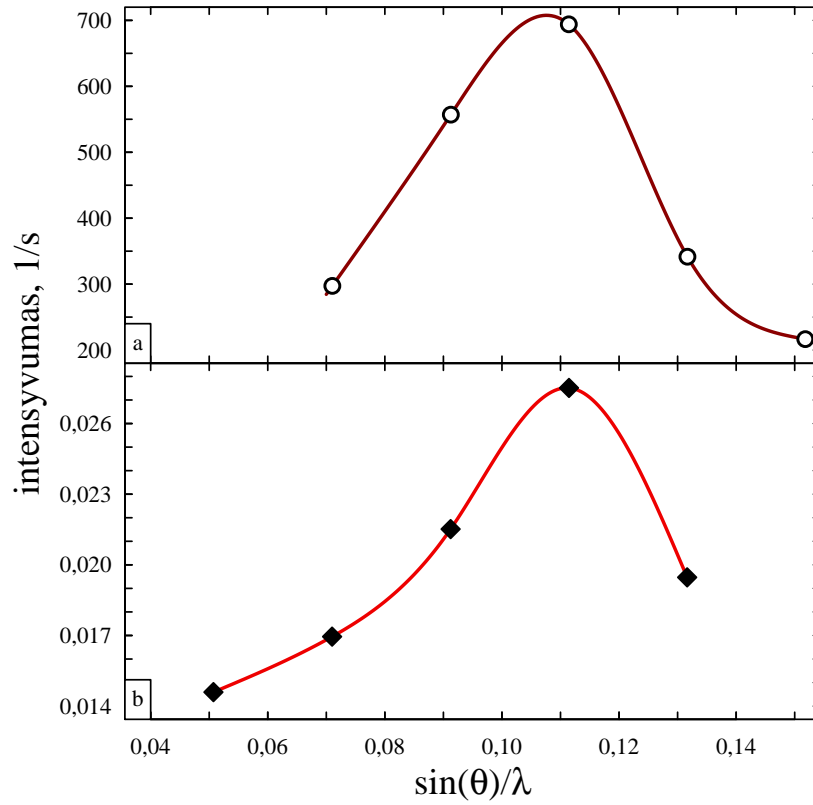
tiškas, nes į detektorių, kartu su išsklaidyta spinduliuote, patenka ir pagrindinio spindulio spinduliuotė. Todėl šie taškai atmetami ir tolimesnėje analizėje šie taškai nebenaudojami.

Tas pats polistireno bandinys buvo ištirtas Rentgeno difraktometru. Rentgenograma buvo užrašyta keičiant matavimo kampą 2θ nuo 10° iki 70° , $0,04^\circ$ žingsniu. 3.6 pav. galima išskirti du maksimumus ties $19,96^\circ$ ir $23,80^\circ$, kurie atitinka polistireno tarpplokštuminius atstumus, $4,45 \text{ \AA}$ ir $2,07 \text{ \AA}$, atitinkamai.



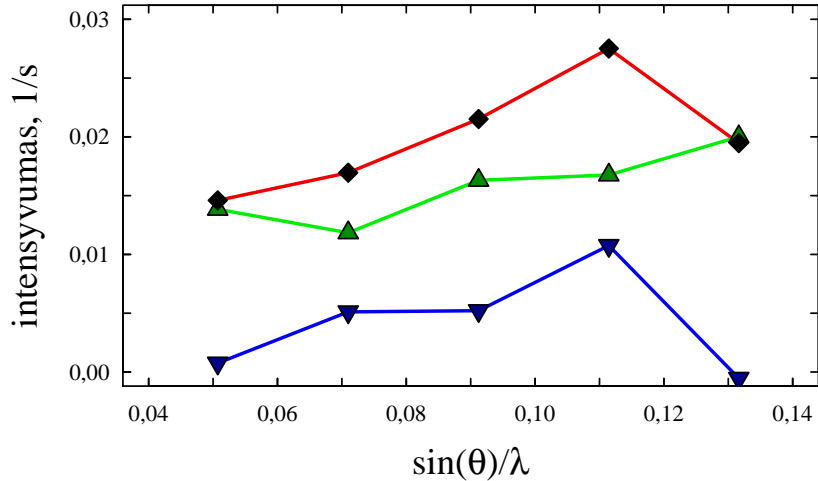
3.6 pav. *Polistireno bandinio rentgenograma*

Palyginimui, rentgenogramos duomenys buvo suvidurkinti pagal RSMR kampo pokytį. Nors intensyvumas skiriasi keliomis eilėmis, tačiau akivaizdžiai matosi (3.7 pav.), kad abiem metodais gauta intensyvumo priklausomybė nuo sklaidos vektoriaus yra panaši.



3.7 pav. *Suvidurkintos Rentgeno (a) ir Mesbauerio (b) spinduliuotės intensyvumų priklausomybė nuo sklaidos vektoriaus $\sin(\theta)/\lambda$*

Padauginus bendrą intensyvumą (3.7 pav.) iš sklaidos tikimybės įverčio (3.5 pav.), atskiriama elastinės sklaidos dedamoji nuo neelastinės sklaidos dedamosios (3.8 pav.).



3.8 pav. Sklaidos intensyvumų priklausomybė nuo sklaidos vektorių $\sin(\theta)/\lambda$

◆ — spinduliuotės intensyvumas, ▲ — elastiniškai išsklaidytos spinduliuotės intensyvumas, ▼ — neelastiniškai išsklaidytos spinduliuotės intensyvumas

Skyriaus išvados:

- Puslaidininkinis detektorius, palyginus su dažniausiai naudojamu proporcinguoju detektoriumi, pasižymi daug geresne energine skiriamąja geba ir juo galima gauti geresnės kokybės Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaidos spektrus, esant toms pačioms kolimavimo sąlygoms.
- Pakeitus detektorių iš proporcingojo į puslaidininkinį gautas kokybinis šuolis: stebima linija susiaurėjo (FWHM) nuo 1,3 keV iki 0,3 keV, o stebimas efektas padidėjo nuo 1% iki 40%.
- Sukurtas naujo tipo Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaidos spektrometras, kuris dėl tinkamo γ -kvantų sklaidos laiko gali būti taikomas konformacinių judesių biologiniuose objektuose ir polimeruose, neturiniuose mesbauerinių branduolių, tyrimams.

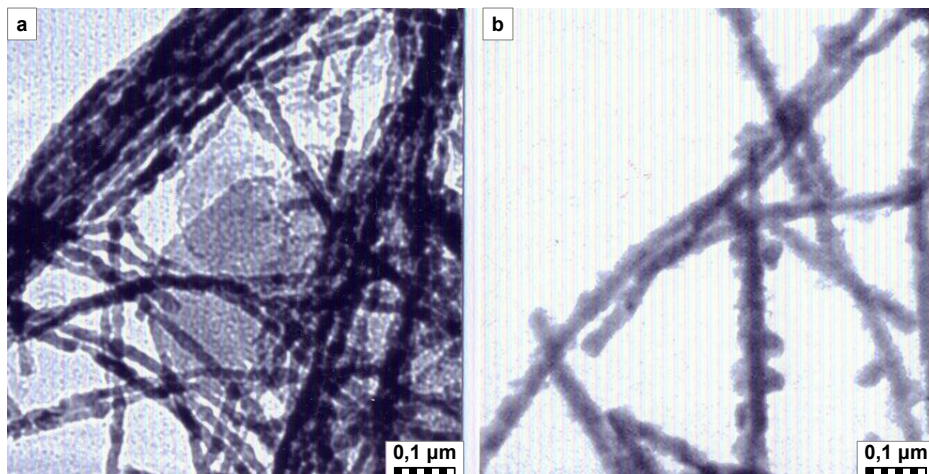
3.2. Geležies nusodinimo AAO matricoje tyrimas

Pagal metodiką, aprašytą 2.2.1 skyriuje, buvo pagamintos aliuminio oksido matricos, kurių porų diametras 15 nm. Šios matricos buvo užpildytos metaline geležimi (2.2.2 paragrafas). Elektrolizės metu matricos nusidažė nuo šviesiai bronzinės iki juodos spalvos. Naudojant A elektrolitą, buvo paruošti trys bandiniai, kurie tarpusavyje skyrėsi elektrolizės trukme — 20, 30 ir 40 min. Naudojant B elektrolitą, buvo paruošti keturi bandiniai, kurių elektrolizės trukmės buvo — 5, 15, 25 ir 40 min. Naudojant B elektrolitą, elektrolizė vyko efektyviau, o matricas pavyko nudažyti žymiai sodresne spalva.

Bandinys, 20 min pildytas geležimi B elektrolite, buvo ištirtas SEM ir TEM būdu (2.3.2 paragrafas). SEM pagalba buvo patvirtinta porų geometrija — porų diametras $d = 15...18$ nm, atstumas tarp porų $D = 43$ nm, aliuminio oksido storis $H = 12 \mu m$. Ištyrus pavienius laisvus siūlus nustatyta, kad susiformuoja ištisi, nesutrūkinėję siūlai (3.9 pav.). Kai kurie jų, dėl greitimų porų susiliejinimo, yra išsišakoję. Pačių siūlų diametras ($d = 15...18$ nm) atitinka porų diametrą.

Analizuojant 3.9b paveikslą, galima pastebėti, kad laisvi nanosiūlai oksiduojasi ne visu tūriu, bet tam tikromis sritimis — susidaro oksido pumpurai. Įtikinamiausias to paaiškinimas — dėl krūvio persiskirstymo nanostruktūrose [122–124] pasireiškia katodinė apsauga — oksiduojasi tik tos sritys, kuriose susikaupęs teigiamas krūvis.

Rentgeno difraktogramoje stebimos dvi smailės (3.10 pav.) — ryški ties $2\theta=44,7^\circ$ ir mažesnio intensyvumo linija ties $65,0^\circ$. Remiantis polikristalinės Fe standartu (ICDD 00–006–0696), šios linijos atitinka metalinės geležies centruoto tūrio kubinę gardelę (α -Fe fazė), su būdingomis augimo kryptimis



3.9 pav. Geležies nanosiūlų, išlaisvintų iš AAO matricos, TEM vaizdas.

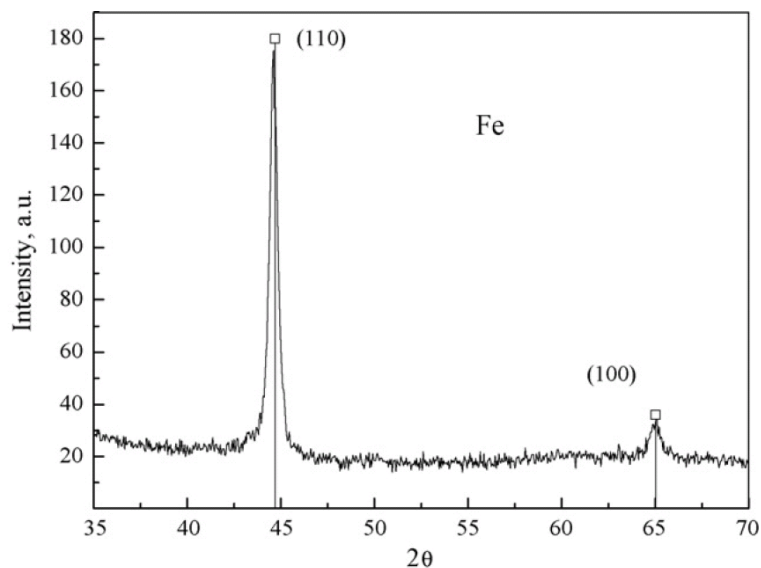
a — šviežiai išlaisvintų, *b* — sendintų 5 mėn. ore

[1 1 0] ir [2 0 0], atitinkamai.

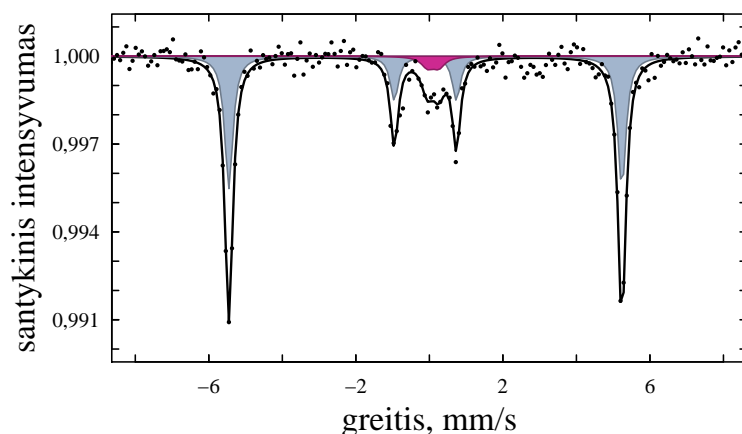
Mesbauerio spektroskopijos tyrimas buvo atliktas, naudojant peršvietimo geometriją, pastovaus pagreičio režime (2.1 poskyris). Užregistruotose spektruose visada galima išskirti pospektrį (3.11 pav. pažymėtas pilku kontūru), kurio parametrai $\delta = 0,0$ mm/s, $B_{hf} = 33,1$ T. Šie parametrai būdingi metalinės geležies α -Fe feromagnetinei fazei. Dėl didelės magnetinio lauko anizotropijos, nesimato 2 ir 5 šeštuko linijos. Tai reiškia, kad įmagnetėjimo vektorius medžiagoje orientuotas lygiagrečiai γ -kvantams (1.21 formulė) ir išilgai nanosiūlų. Šis rezultatas sutampa su kitų autorių tyrimais.

Centrinę spektro dalį pavyko aprašyti vienu pospektriu (3.11 pav. violetinis). Tačiau, pamatavus tą patį bandinį mažu greičiu, pavyko išskirti detalesnę centrinės dalies struktūrą (3.12 pav.). Pilkai pažymėtas geležies "šeštuko" trečia ir ketvirta linijos, aprašytos dirbtiniu dubletu ($\Delta = 1,657 \pm 0,007$, $\delta = 0,000 \pm 0,003$). Tai pat išsiskiria du pospektria, kurių parametrai būdingi paramagnetinėms medžiagoms ($B_{hf} = 0$).

Vienas pospektris siejamas su itin smulkiais (≤ 10 Å) Fe^0 ($\delta = 0,0$ mm/s)



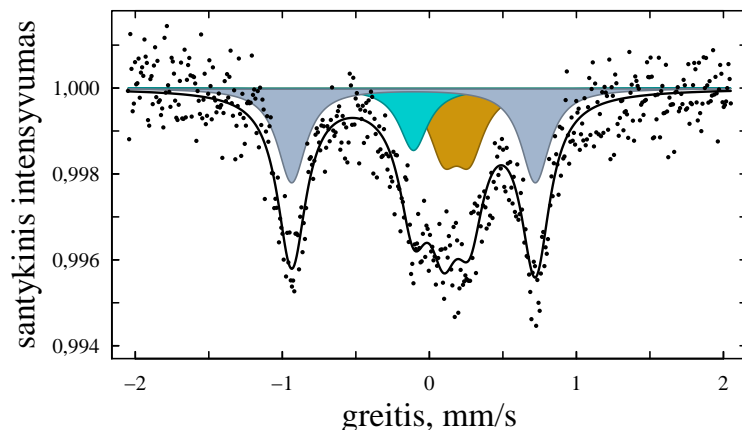
3.10 pav. Tipinis AAO matricos, užpildytos geležies nanosiūlais, XRD spektras



3.11 pav. Tipinis AAO matricos užpildytos geležimi MS spektras. AAO porų diametras 15 nm, elektrolizės trukmė 40 min.

dalelėmis, o kitas su trivalentės geležies junginiais ($\delta = 0,34 \pm 0,05$ mm/s; $\Delta = 0,203 \pm 0,072$ mm/s) (3.12 pav. atitinkamai žydras ir geltonas kontūrai). Būtų galima tikėtis, kad Fe(III) sudarys junginius su į AAO įsiterpusiais elektrolito anijonais. Tačiau šie parametrai nėra būdingi geležies sulfato junginių parametrams [53]. Labiausiai tikėtina, kad tai yra geležies hidroksidų $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 4$) mišinys.

Remiantis 1.13 ir 1.14 formulėmis, galima įvertinti geležies atomų kon-



3.12 pav. AAO matricos, užpildytos geležimi, mažo greičio MS spektras.

AAO porų diametras 15 nm, elektrolizės trukmė 40 min.

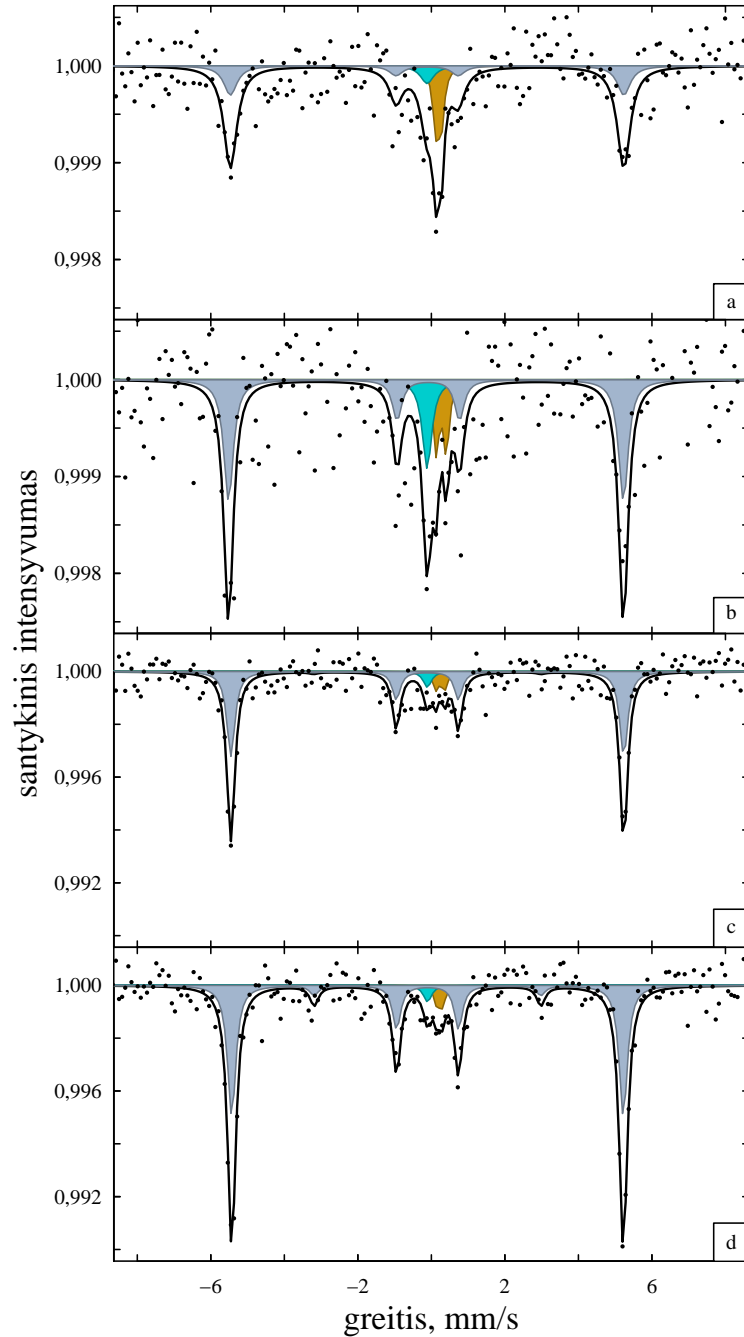
centraciją bandinyje:

$$\rho_b = \frac{A_b}{A_e} \rho_e \cdot \frac{f_b}{f_e}, \quad (3.1)$$

čia ρ_b ir ρ_e — geležies kiekis (mg/cm^2) bandinio ir etalono ploto vienetė, A_b ir A_e atitinkamų spektrų plotai, o f_b ir f_e — befononio efekto tikimybės bandinyje ir etalone. Galima pasiremti tuo, kad geležies junginių befononio efekto tikimybės yra didelės (paprastai artimos 80 %) ir tarpusavyje nedaug skiriasi [55] — $f_b/f_e \approx 1$. Tada, pasiremę 3.1 formule, galime apytiksliai įvertinti skirtingų junginių kiekį bandiniuose. Iš 3.14 paveikslo akivaizdžiai matosi, kad, ilgėjant elektrolizės trukmei, geležies koncentracija didėja ir po 40 min. pasiekia $0,45 \pm 0,02 \text{ mg}/\text{cm}^2$ koncentraciją. Taip pat akivaizdžiai matosi, kad paramagnetinių junginių kiekis nepriklauso nuo elektrolizės trukmės: smulkios Fe^0 dalelėse geležies yra $0,023 \pm 0,006 \text{ mg}/\text{cm}^2$, o trivalentės geležies hidroksiduose — $0,023 \pm 0,006 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

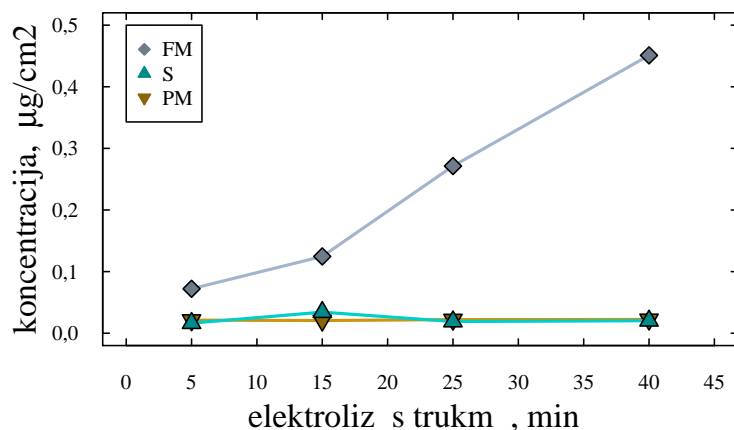
Remiantis 3.1 formule ir laikant, kad visa geležis sėda į kanalą, bei $f_b = f_e$, galima apskaičiuoti nanosiūlų ilgį:

$$\langle h \rangle = \frac{A_b}{A_e} \rho_e \cdot \frac{\sqrt{3}}{\pi} \left(\frac{D_{int}}{d} \right)^2 \cdot \frac{1}{\rho_{Fe}}. \quad (3.2)$$



3.13 pav. Tipinis AAO matricos, užpildytos geležimi, MS spektras. AAO porų diametras 15 nm a — elektrolizės trukmė 5 min., b — 15 min., c — 25 min. ir d — 40 min.

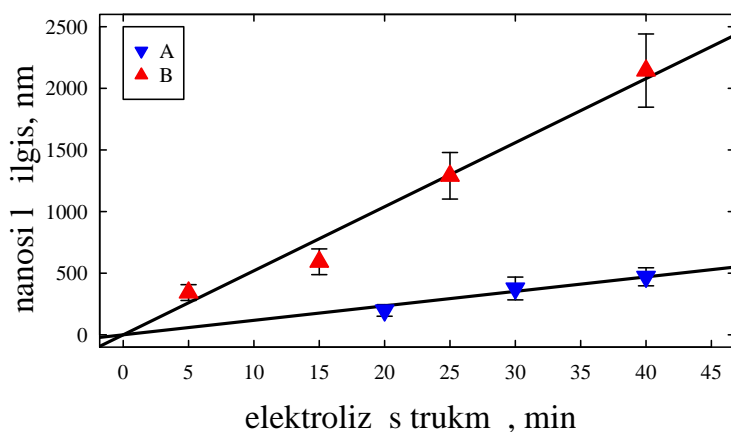
Žinant, kad bandinio nanosiūlų diametras $d = 17 \pm 1$ nm, atstumas tarp nanosiūlų $D = 42,5 \pm 1$ nm, etalono efektinis storis $\rho_e = 20 \pm 1$ mg/cm², geležies tankis $\rho_{Fe} = 7,87 \pm 0,01$ g/cm³ buvo apskaičiuotas geležies nanosiūlų



3.14 pav. Skirtingų geležies junginių kiekio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės.

FM — α -Fe, S — smulkios Fe^0 dalelės, PM — Fe(III).

ilgis (3.15 pav.).

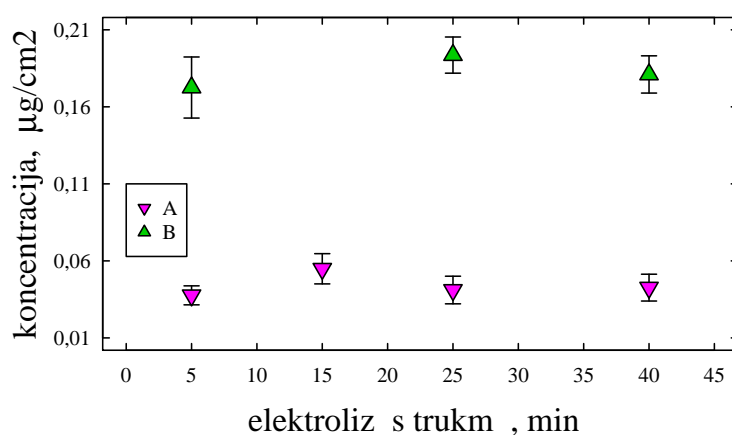


3.15 pav. Geležies nanosiūlų ilgio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės ir elektrolito sudėties.

A — $FeSO_4$, H_3BO_3 ir askorbo rūgšties elektrolitas, B — $FeSO_4$, $MgSO_4$ ir citrinų rūgšties elektrolitas

3.15 paveiksle akivaizdžiai matosi, kad geležies siūlo ilgis proporcingas elektrolizės trukmei. Aproximavus rezultatus tiesiškai, galima teigti, kad elektrolite A geležinio nanosiūlo vidutinis augimo greitis yra lygus $11,8 \pm 0,6$ nm/min., o elektrolite B — 52 ± 2 nm/min.

Kai kurie autoriai teigia [42, 45], kad nanosiūlai, laikui bėgant, reaguoja su AAO matricoje įsiterpusiais jonais ir vandeniu, todėl oksiduojasi visu paviršiumi. Ilgi nanosiūlai turėtų oksiduotis labiau, nei trumpi, dėl didesnio paviršiaus ploto. Tačiau palaikius bandinius kelis mėnesius ore, paramagnetinių junginių kiekis visuose bandiniuose padidėja tiek pat — nepriklauso nuo elektrolizės trukmės ir pradinio nanosiūlo ilgio (3.16 pav.).



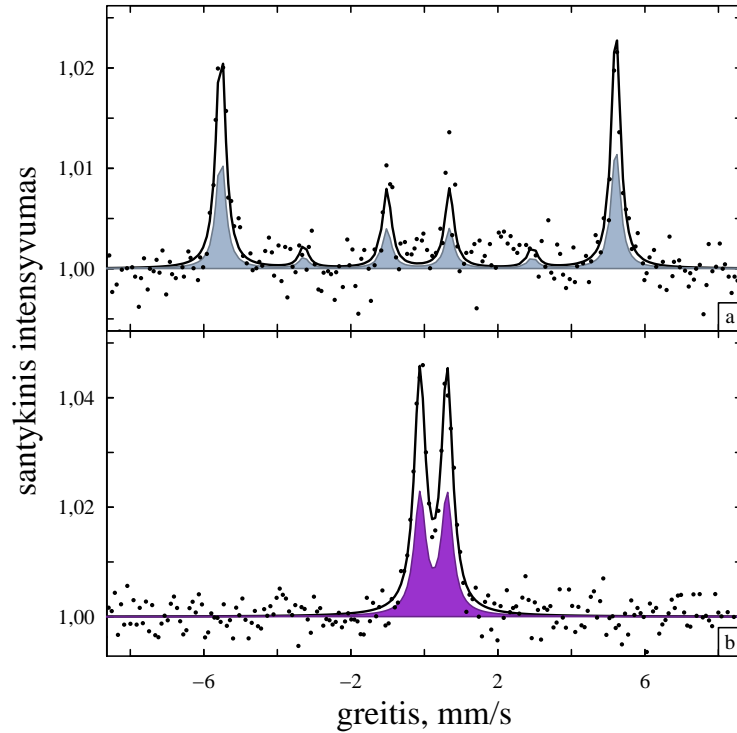
3.16 pav. Paramagnetinės geležies kiekio 15 nm AAO matricose priklausomybė nuo elektrolizės trukmės ir bandinių amžiaus.

A — švieži bandiniai, B — po 5 mėnesių

Galima spėti, kad elektrolizės metu AAO porose nusėda metalinė geležis, o nutraukus elektrolizę atviri nanosiūlų galai ore oksiduojasi ir susidaro trivalentės geležies hidroksidai ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n < 4$). Laikui bėgant, nanosiūlai oksiduojasi toliau, todėl stebima oksidacijos priklausomybė nuo senėjimo laiko, bet ne nuo elektrolizės trukmės (3.16 pav.).

Šiai hipotezei patikrinti buvo paruošta AAO matrica, užpildyta geležimi. Tada viena bandinio pusė buvo nutirpdyta iki barjerinio oksido sluoksnio (2.8 pav.). Šis bandinys buvo ištirtas iš abiejų pusių konversijos elektronų Mesbauerio spektroskopija (CEMS) (2.1.2 skyrius).

Buvo užregistruoti 2 CEMS spektrai. Vienu atveju buvo registruojamas spektras iš aktyviosios pusės, kurioje turėtų būti oksiduoti nanosiūlų



3.17 pav. $\varnothing 15$ nm AAO matricos, užpildytos geležies nanosiūlais, CEMS spektrai.

a — barjerinio oksido pusė, *b* — atviri galai

galai, o kitu — iš barjerinės pusės — turėtų būti tik neoksiduoti nanosiūlių galai. Spektre, užregistruotame iš barjerinės pusės (3.17a pav.), matėsi tik pospektris, būdingas feromagnetinei α -Fe (2 ir 5 linijos nebuvimas rodo magnetinę anizotropiją); o iš aktyviosios pusės — spektre matėsi tik pospektris, būdingas paramagnetiniams Fe(III) junginiams (3.17b pav.).

Baigiant šį poskyrį, būtų galima padaryti tokias išvadas:

- remiantis Rentgeno analize ir Mesbauerio spektroskopija nustatyta, kad elektrolizės metu sėda metalinės geležies nanosiūlai;
- geležies nanosiūlai mūsų pasiūlytame elektrolite B auga greičiau nei elektrolite A — atitinkamai 52 ± 2 nm/min ir $11,8 \pm 0,6$ nm/min.;
- remiantis Mesbauerio spektroskopija parodyta, kad nanosiūlai AAO matricoje oksiduojasi ne visu tūriu, bet nuo atvirojo galo.

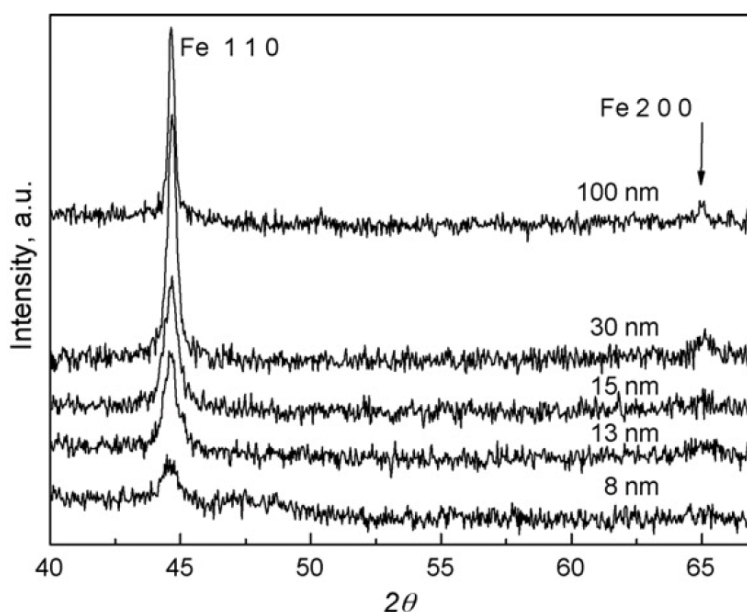
- TEM tyrimai parodė, kad laisvi nanosiūlai koroduoja teigiamai įkrautose dalyse. Neigiamai įkrautos sritys, pasižyminčios katodine apsauga, nekoroduoja.

3.3. Geležies nanosiūlių sudėties pokyčiai kaitinimo metu

Tuščios AAO matricos, kurių poros 8, 13, 15 ir 30 nm diametro, buvo užaugintos pagal Masudos metodą (2.2.1 paragrafas). Visos matricos buvo elektrochemiškai užpildytos geležimi, panaudojant tik B elektrolitą (2.2.2 paragrafas), kuris praturtintas izotopine geležimi ^{57}Fe iki 10%.

Nanosiūlai buvo įkalinami AAO matricoje, pavirinant jas distiliuotame vandenyje (2.2.3 paragrafas). Įkalinami nanosiūlai turėtų būti apsaugoti nuo savaiminės oksidacijos ore (3.2 paragrafas).

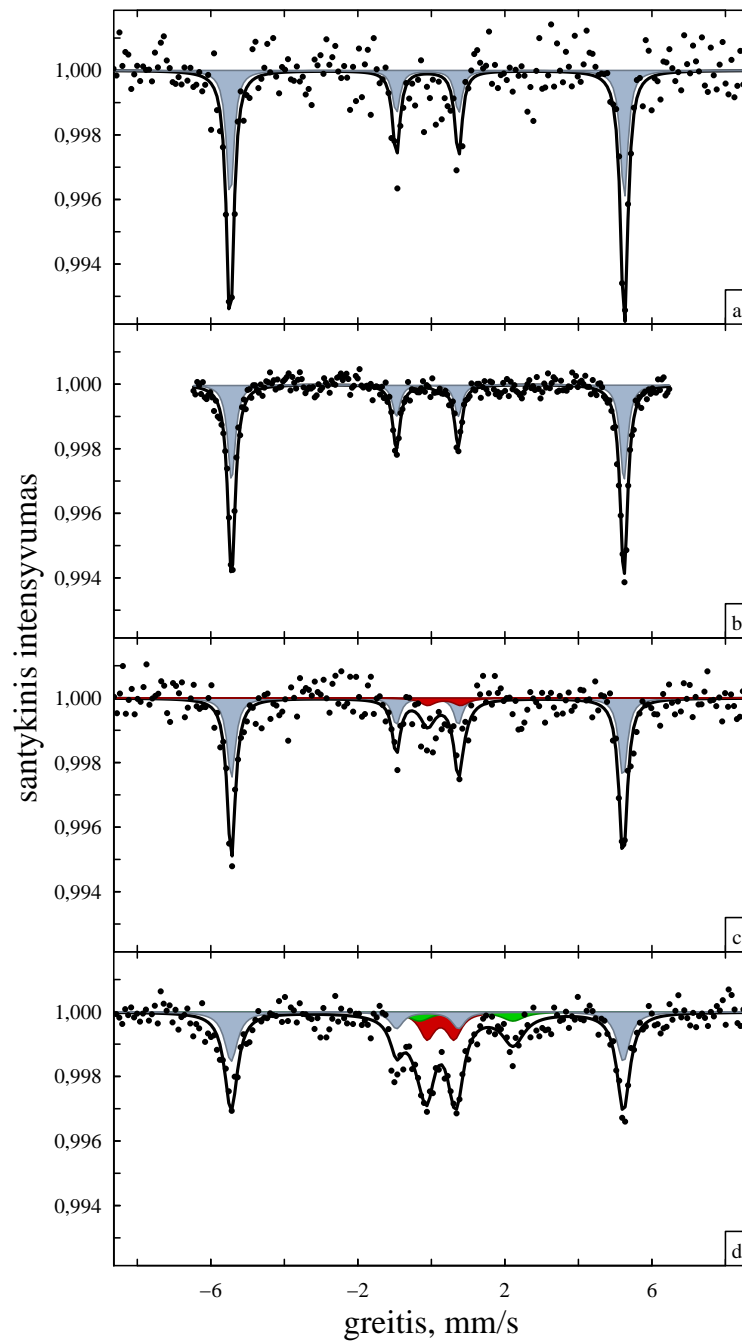
Taip paruošti bandiniai buvo kaitinami ore 1,5 h įvairiose temperatūrose — nuo 200°C iki 600°C (2.2.4 paragrafas).



3.18 pav. Skirtingo diametro AAO matricų užpildytų geležies nanosiūlais XRD spektrai

Paruoštų (bet nekaitintų) bandinių rentgenogramose (3.18 pav.) matoma tik viena linija, atitinkanti α -Fe tūrio centruotos kubinės gardelės [1 1 0] orientaciją. Didelio diametro (≥ 30 nm) bandiniuose galima aiškiai išskirti ir [2 0 0] liniją. Mažėjant porų diametru, linijos plinta, bet augimo krypties

ar sudėties pokyčių nesimato. Šiuos rezultatus patvirtino ir MS analizė — visuose nekaitintuose bandiniuose vyrauja α -Fe (3.19 pav.).

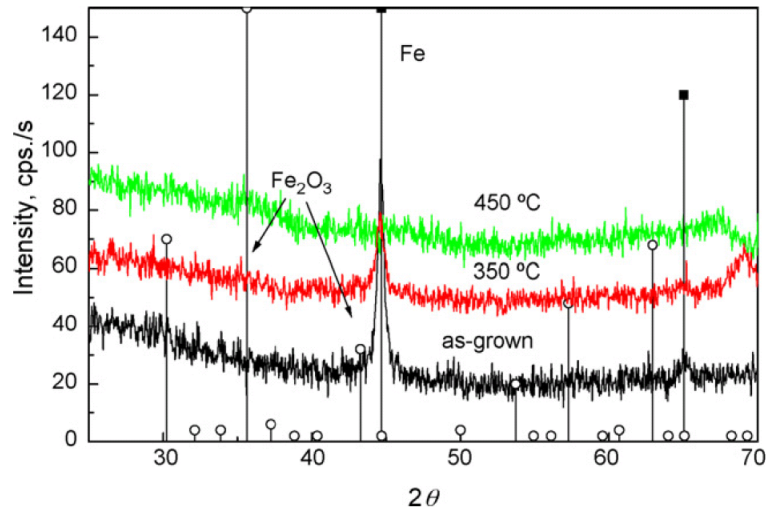


3.19 pav. Skirtingo diametro AAO matricų, užpildytų geležies nanosiūlais, MS spektrai.

a — porų diametras 30 nm, b — 15 nm, c — 13 nm ir d — 8 nm

Kaitinimo metu bandiniai akivaizdžiai pasikeitė. Nekaitinti bandiniai

buvo juodi, o pakaitinus pavirto bronziniais. Analizuojant kaitintų matricių rentgenogramas, spektre matėsi tik Fe^0 linija, kurios intensyvumas po kaitinimo mažėjo. O pasiekus tam tikrą temperatūrą T_k išnyksta visai. Jokių kitų junginių (pvz. Fe_2O_3) rentgenogramose nesimato (3.20 pav.).

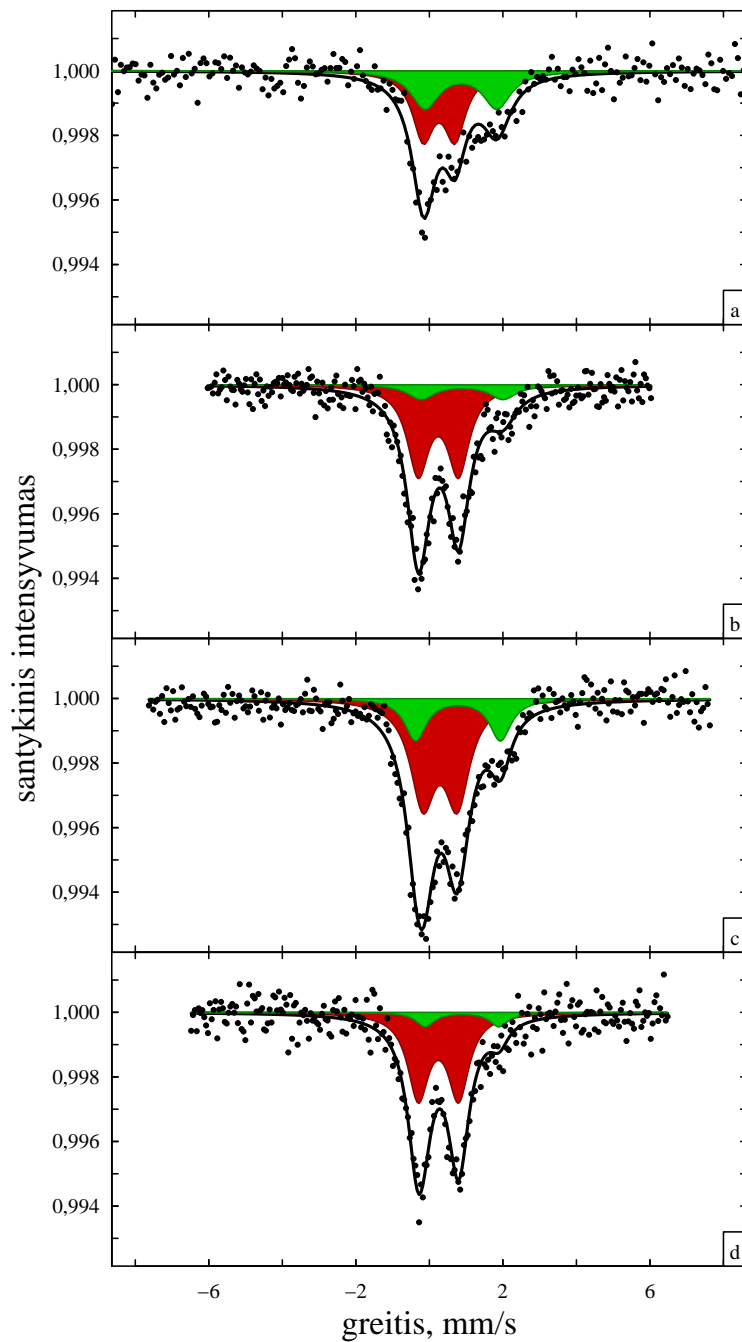


3.20 pav. Geležies nanosiūlių, įkaltintų 15 nm diametro AAO matricose, XRD spektrai.

a — šviežiai uždaryta matrica, *b* — kaitinta 350 °C temperatūroje, *c* — kaitinta 450 °C temperatūroje

Mesbauerio spektrų analizė ne tik patvirtino, kad bandiniuose vyrauja geležis α -Fe, kuri atkaitinimo metu išnyksta, bet ir tai, kad susidaro paramagnetiniai junginiai. Beveik visuose Mesbauerio spektruose galima išskirti du pospektrius, kurie atitinka divalentės geležies Fe(II) ir trivalentės Fe(III) geležies junginius. Pagal pospektrio parametrus labiausiai tikėtina, kad trivalentė geležis yra įsiterpusi kaip priemaiša į aliuminio oksidą — $(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($x \leq 0,15$), o divalentė geležis taip pat įsiterpusi į aliuminio oksidą ir sudaro špinelinę struktūrą — FeAl_2O_4 — hercynitą. Akivaizdu, kad geležis reaguoja ne su priemaišomis AAO matricoje, bet su pačia AAO matrica.

Analizuojant Mesbauerio spektrus, matosi tam tikri dėsningumai. Nekaitintuose bandiniuose vyrauja metalinė α -Fe geležis (3.19 pav.). Didi



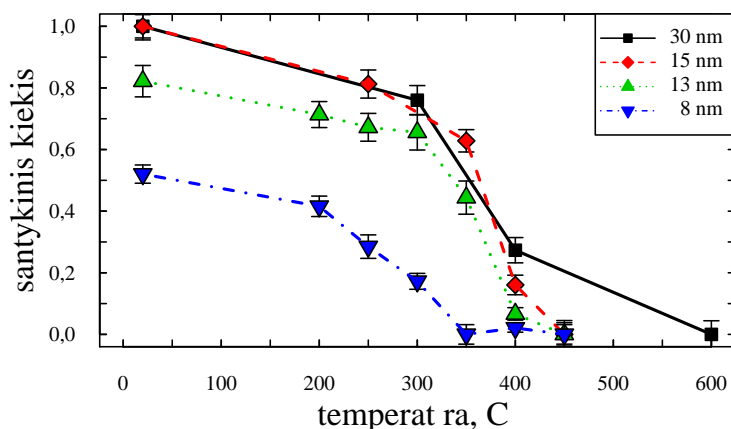
3.21 pav. Skirtingo diametro AAO matricių, užpildytų geležies nanosiūlais, ir kaitintų 600 °C temperatūroje MS spektrai.

a — porų diametras 30 nm, b — 15 nm, c — 13 nm ir d — 8 nm

nant atkaitinimo temperatūrą, α -Fe kiekis mažėja, o galiausiai visai išnyksta (3.21 pav.). Tai ypač gerai matosi sunormavus pospektrių plotus:

$$w_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^3 A_i} \quad (3.3)$$

čia A_i — i -ojo pospektrio plotas. Laikantis prielaidos, kad $f_e/f_b \sim 1$, galima pavaizduoti santykinį junginio kiekį ir to kiekio kitimą, kintant atkaitinimo temperatūrai (3.22 pav.).

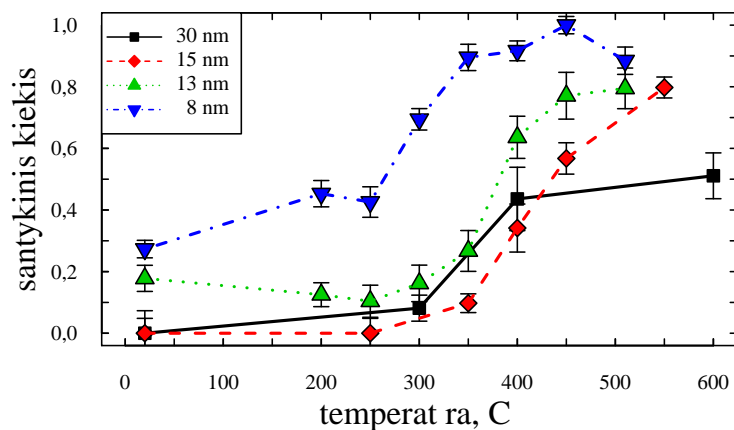


3.22 pav. Santykinio geležies kiekio priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros skirtingo diametro AAO matricose

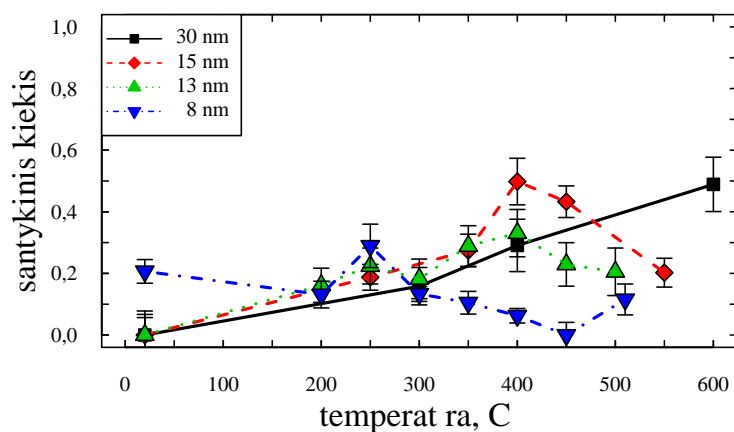
Kritinė temperatūra T_k , kurioje išnyksta metalinės geležis α -Fe, mažėja, mažėjant nanosiūlo diametru (sumažėjus diametru nuo 30 nm iki 8 nm, kritinė temperatūra sumažėja nuo 600 °C iki 350 °C). Šiuos rezultatus patvirtina ir rentgeno analizė, kurios spektrai pateikti 3.20 pav.

Santykinė trivalentės geležies dalis atkaitinimo metu nežymiai didėja. Pasiekus T_k , santykinis trivalentės geležies kiekis smarkiai išauga ir pradeda vyrauti. Mažesnio diametro (8 nm, 13 nm ir 15 nm) bandiniuose Fe(III) kiekis viršija 80% (3.23 pav.).

8 nm diametro bandinyje divalentė geležis sudaro 10% visų geležies junginių. Tikėtina, kad FeAl_2O_4 pradeda formuotis jau paviršinimo metu. Kituose bandiniuose nedidelis (iki 20 %) divalentės geležies kiekis atsiranda tik po atkaitinimo. Keliant atkaitinimo temperatūrą, divalentės geležies kiekis pasiekia maksimalų dydį, ir toliau, keliant atkaitinimo temperatūrą,



3.23 pav. Santykinio $(Fe_xAl_{1-x})_2O_3$ kiekio priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros skirtingo diametro AAO matricose

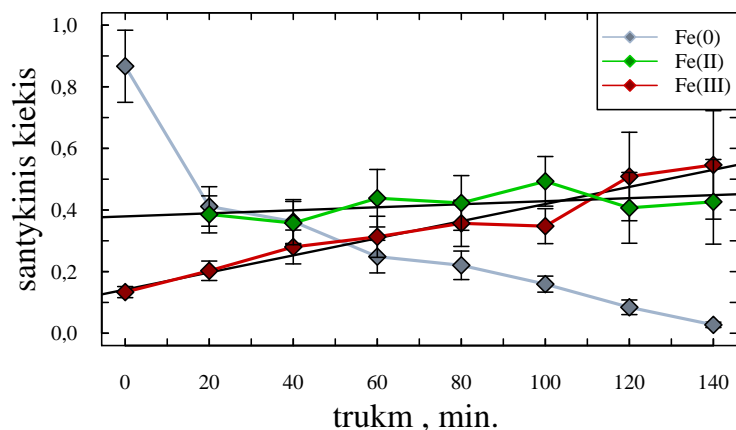


3.24 pav. Santykinio $FeAl_2O_4$ kiekio priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros skirtingo diametro AAO matricose

divalentės geležies kiekis mažėja (3.24 pav.).

Įvertinus šiuos kitimus, sistema buvo tiriama T_k aplinkoje. Buvo paruošti bandiniai, kurių porų diameteras 15 nm, elektrochemiškai užpildyti izotopiškai praturtinta geležimi ir pavirinti distiliuotame vandenyje (2.2.1, 2.2.2 ir 2.2.3 paragrafai). Visi šie bandiniai buvo atkaitinami 450°C temperatūroje (ties T_k šio diametro bandiniams), skirtingą laiko trukmę nuo 20 min. iki 140 min (2.2.4 paragrafas).

Nekaitintame bandinyje vyrauja (85 %) metalinė geležis — α -Fe. Tačiau



3.25 pav. Santykinio geležies junginių kiekio, 15 nm diametro AAO matricose, kitimas nuo atkaitinimo trukmės

jau po 20 min. pakaitinimo telieka 40 % α -Fe. Ilgiau kaitinant, santykinis geležies kiekis mažėja tiesiškai ir visiškai išnyksta po 150 min (3.25 pav. tiesinė ekstrapoliacija). Atkaitinimo pradžioje divalentės geležies junginių nestebima, tačiau jų atsiradimas (39 %) sutampa su staigiu α -Fe sumažėjimu. Ilgiau kaitinant, santykinį divalentės geležies kitimą galima aprašyti tiesiškai. Trivalentės geležies santykinis kiekis pastoviai didėja nuo 10 % iki 50 %. Tikėtina, kad kaitinimo metu geležies atomai iš nanosiūlo skverbiasi į Al_2O_3 matricą ir sudaro FeAl_2O_4 . Šis junginys, tęsiant kaitinimą, virsta stabilesniu $(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$.

Apibendrinant gautus rezultatus galime konstatuoti:

- geležies nanosiūlai uždarytose porose savaime nesioksiduoja;
- mažėjant AAO porų diametrai, mažėja temperatūra, kurioje išnyksta metalinė geležis;
- atkaitinimo metu susidaro FeAl_2O_4 ir $(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$;
- metalinė geležis sureaguoja labai staigiai — per 20 min. α -Fe kiekis sumažėja nuo 100 % iki 40 %.

Išvados

1. Aukštos skyros γ -detektoriaus panaudojimas spektrometre stebimą liniją susiaurino nuo 1,3 keV iki 0,3 keV ir padidino metodo jautrį (stebimą efektą) nuo 1% iki 40%.

Panaudojus puslaidininkinį γ -kvantų detektorių sukurtas naujo tipo Mesbauerio spinduliuotės Relėjaus sklaidos spektrometras, kuris dėl tinkamo γ -kvantų sklaidos laiko gali būti taikomas konformacinių judesių biologiniuose objektuose ir polimeruose, neturinčiuose mesbauerinių branduolių, tyrimams;

2. Vandeningis FeSO_4 , MgSO_4 ir citrinų rūgšties elektrolitas leidžia efektyviau užpildyti anodinio aliuminio poras metalinės geležies nanosiūlais nei kitas tirtas elektrolitas — atitinkamai augimo greitis 52 ± 2 nm/min ir $11,8 \pm 0,6$ nm/min.;
3. Kaitinant 1,5 h skirtingose temperatūrose (nuo 200°C iki 600°C) skirtingo diametro nanosiūlus (nuo 8 nm iki 30 nm), įkalintus anodinio aliuminio oksido matricose, metaliniai nanosiūlai reaguoja su anodinio aliuminio oksidu — susidaro FeAl_2O_4 ir $(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$;
4. Egzistuoja temperatūra, kurioje pakaitinus įkalintus nanosiūlus, metalinė geležis visiškai sureaguoja su matrica. Ši temperatūra mažėja, mažėjant nanosiūlių diametrai.

Literatūra

- [1] D.C. Champeney. The scattering of Mössbauer radiation by condensed matter. *Reports on Progress in Physics*, 42:1017–1054, 1979.
- [2] V.I. Goldanskii and Yu.F. Krupyanskii. Protein and protein-bound water dynamics studied by Rayleigh scattering of Mössbauer radiation (RSMR). *Quarterly Reviews of Biophysics*, 22:39–92, 1989.
- [3] M. Hilbert and P. López. The world’s technological capacity to store, communicate, and compute information. *Science*, 332(6025):60–65, 2011.
- [4] R. Skomski. Nanomagnetism. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(20):R841–R896, 2003.
- [5] S. Bandyopadhyay, A.E. Miller, H.C. Chang, G. Banerjee, V.Yuzhakov, D-F. Yue, R.E. Ricker, S. Jones, J.A. Eastman, E. Baugher, and M. Chandrasekhar. Electrochemically assembled quasi-periodic quantum dot arrays. *Nanotechnology*, 7(4):360–371, 1996.
- [6] E. Bovey. The anodic oxidation of aluminium and aluminium alloys. *Journal of Scientific Instruments*, 20(6):92–97, 1943.
- [7] G. D. Bengough and J. M. Stuart, 1923.
- [8] A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics*, 84:6023–6026, 1998.
- [9] J.P. O’Sullivan and G.C. Wood. Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 317:511–543, 1970.

- [10] K. Okubo, S. Toba, and T. Kumagai. Electrolytically producing anodic oxidation coat on Al or Al alloy, 1986.
- [11] A. Jagminas, K. Mažeika Rimas Ragalevičius, J. Reklaitis, V. Jasulaitienė, A. Selskis, and D. Baltrūnas. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the ti substrate. *Journal of solid state electrochemistry*, 14:271–277, 2010.
- [12] F. Keller, M.S. Hunter, and D.L. Robinson. Structural features of oxide coatings on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, 100(9):411–419, 1953.
- [13] J.W. Diggle, T.C. Downie, and C.W. Couling. Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Review*, 69:365–405, 1969.
- [14] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, and J.M. Xu. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates. *The Journal of Physical Chemistry*, 100:14037–14047, 1996.
- [15] J.M. Baik, M. Schierhorn, and M. Moskovits. Fenanowires in nanoporous alumina: Geometric effect versus influence of pore walls. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112:2252—2255, 2008.
- [16] H. Masuda and K. Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268:1466–1468, 1995.
- [17] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 71:2770–2772, 1997.
- [18] A. Jagminas, K. Mažeika, J. Reklaitis, M. Kurtinaitienė, and D. Baltrūnas. Template synthesis, characterization and transformations of

- iron nanowires while aging. *Materials Chemistry and Physics*, 109:82–86, 2008.
- [19] A. Jagminas, R. Juškėnas, I. Gailiūtė, G. Statkutė, and R. Tomašiūnas. Electrochemical synthesis and optical characterization of copper selenide nanowire arrays within the alumina pores. *Journal of Crystal Growth*, 294:343–348, 2006.
- [20] S. Shingubara. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. *Journal of Nanoparticle Research*, 5:17–30, 2003.
- [21] R. B. Wehrspohn and J. Schilling. Electrochemically prepared pore arrays for photoniccrystal applications. *Materials Research Society Bulletin*, 26:623–626, 2001.
- [22] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider and K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, and U. Gösele. Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays. *Journal of Applied Physics*, 2:3243–3247, 2002.
- [23] K. Nielsch, F. Müller, A.P. Li, and U. Gösele. Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition. *Advanced Materials*, 12:582–586, 2000.
- [24] J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, and U. Gösele. Hexagonally arranged monodisperse silver nanowires with adjustable diameter and high aspect ratio. *Chemistry of Materials*, 15:776–779, 2003.
- [25] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R.B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, and U. Gösele. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates. *Science*, 296:1997–1997, 2002.

- [26] A.P. Li, F. Müller, and U. Gösele. Polycrystalline and monocrystalline pore arrays with large interpore distance in anodic alumina. *Electrochemical & Solid-State Letters*, 3:131–134, 2000.
- [27] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, and T. Tamamura. Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina. *Advanced Materials*, 13:189–192, 2001.
- [28] H. Asoh, S. Ono, T. Hirose, I. Takatori, and H. Masuda. Detailed observation of cell junction in anodic porous alumina with square cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(9A):6342–6346, 2004.
- [29] P. Banerjee, I. Perez, L. Henn-Lecordier, S.B. Lee, and G.W. Rubloff. Nanotubular metal–insulator–metal capacitor arrays for energy storage. *Nature Nanotechnology*, 4:292–296, 2009.
- [30] G.E. Thompson and G.C. Wood. *Treatise on Materials Science and Technology: Corrosion*, volume 23, chapter Anodic Films on Aluminum, pages 205–329. Academic Press, 1983.
- [31] G.W. Kabalka and R.M. Pagni. Organic reactions on alumina. *Tetrahedron*, 53:7999–8065, 1997.
- [32] V.P. Parkhutik and V.I. Shershulsky. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminum. *Journal of Physics D*, 25:1258–1263, 1992.
- [33] O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 72:1173–1175, 1998.
- [34] O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina. *Journal of the Electrochemical Society*, 145:3735–3740, 1998.

- [35] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, and U. Gösele. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule. *Nano Letters*, 2(7):667–680, 2002.
- [36] A. Jagminas, D. Bigelienė, I. Mikulskas, and R. Tomašiūnas. Growth peculiarities of aluminum anodic oxide at high voltages in diluted phosphoric acid. *Journal of Crystal Growth*, 233:591–598, 2001.
- [37] A. Li, W. Liang, and R. Hughes. Fabrication of dense palladium composite membranes for hydrogen separation. *Catalysis Today*, 56:45–51, 2000.
- [38] K.-H. Choi, S.-H. Lee, Y.-R. Kim, L. Malkinski, A. Vovk, Y. Barnakov, J.-H. Park, Y.-K. Jung, and J.-S. Jung. Magnetic behavior of Fe_3O_4 nanostructure fabricated by template method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2):e861–e863, 2007.
- [39] T. Shimizu, S. Senz, S. Shingubara, and U. Gösele. Synthesis of epitaxial Si(100) nanowires on Si(100) substrate using vapor–liquid–solid growth in anodic aluminum oxide nanopore arrays. *Applied Physics A*, 87(4):607–610, 2007.
- [40] D. Al-Mawlawi, C.Z. Liu, and Martin Moskovits. Nanowires formed in anodic oxide nanotemplates. *Journal of Materials Research*, 9:1014–1018, 1994.
- [41] D.J. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(25):R433, 2001.
- [42] D.S. Xue and F.S. Li. ^{57}Fe Mössbauer study of magnetic nanowires. *Hyperfine Interactions*, 156–157(1):31–40, 2004.

- [43] L. Menon, M. Zheng, H. Zeng, S. Bandyopadhyay, and D. Sellmyer. Size dependence of the magnetic properties of electrochemically self-assembled Fe quantum dots. *Journal of Electronic Materials*, 29(5):510–515, 2000.
- [44] K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S.F. Fischer, and H. Kronmüller. Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays. *Applied Physics Letters*, 79(9):1360–1362, 2001.
- [45] J. Qin, J. Nogués, M. Mikhaylova, A. Roig, J.S. Munoz, and M. Muhammed. Differences in the magnetic properties of Co, Fe, and Ni 250–300 nm wide nanowires electrodeposited in amorphous anodized alumina templates. *Chemistry of Materials*, 17(7):1829 – 1834, 2005.
- [46] D.H. Qin, Y. Peng, L. Cao, and H.L. Li. A study of magnetic properties: $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ alloy nanowire arrays. *Chemical Physics Letters*, 374:661–666, 2003.
- [47] Jinli Yao, Desheng Xue, and Pingheng Zhou. Characterization of iron-chromium cyanide molecular magnet nanowire arrays. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(9):C608–C611, 2006.
- [48] P. Zhou, D. Xue, H. Luo, and H. Shi. Temperature dependence of the Mössbauer effect on prussian blue nanowires. *Hyperfine Interactions*, 142:601–606, 2002.
- [49] C. Tannous and J. Gieraltowski. The stoner-wohlfarth model of ferromagnetism. *European Journal of Physics*, 29(3):475–487, 2008.
- [50] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, and D.J. Sellmyer. Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays. *Physical Review B*, 65:134426, 2002.

- [51] M. Moskovits. Process for manufacture of quantum dot and quantum wire semiconductors, 1993.
- [52] F. Li and R.M. Metzger. Activation volume of α -Fe particles in alumite films. *Journal of Applied Physics*, 81(8):3806–3808, 1997.
- [53] E. Kuzmann, S. Nagy, and A. Vertes. Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples. *Pure and Applied Chemistry*, 75(6):801–858, 2003.
- [54] A. Jagminas, K. Mažeika, E. Juška, J. Reklaitis, and D. Baltrūnas. Electrochemical fabrication and characterization of lepidocrocite (γ -FeOOH) nanowire arrays. *Applied surface science*, 256:3993–3996, 2010.
- [55] Y.-L. Chen and D.-P. Yang. *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics: Experimental Techniques and Applications*. Wiley-VCH Verlag, 2007.
- [56] R.L. Mössbauer. Kernresonanzfluoreszenz von gammastrahlung in Ir¹⁹¹. *Zeitschrift für Physik*, 151:124–143, 1958.
- [57] J. Lindskog, T. Sundström, and P. Sparrman. Delayed coincidence measurement of the lifetime of the 129-keV level in Ir¹⁹¹. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 170:347–354, 1962.
- [58] E.M. Bernstein and H.W. Lewis. Internal conversion electrons following coulomb excitation of highly deformed nuclei. *Physical Review*, 105:1524—1528, 1957.
- [59] S.S. Hanna, C. Littlejohn J. Heberle, G.J. Perlow, R.S. Preston, and D.H. Vincent. Observations on the Mössbauer effect in ⁵⁷Fe. *Physical Review Letters*, 4(1):28–29, 1960.

- [60] O.C. Kistner and A.W. Sunyar. Evidence for quadrupole interaction of $^{57\text{m}}\text{Fe}$, and influence of chemical binding on nuclear gamma-ray energy. *Physical Review Letters*, 4(8):412–415, 1960.
- [61] C. Liu, J.M. Zachara, L. Zhong, R. Kukkadupa, J.E. Szecsody, and D.W. Kennedy. Influence of sediment bioreduction and reoxidation on uranium sorption. *Environmental Science & Technology*, 39(11):4125–4133, 2005.
- [62] K. Tanaka, Y. Akiyama, K. Hayakawa, K. Yukihiro, and Y. Yoshida. Mapping analyses of Fe-diffused mc-Si using Mössbauer microscope and photoluminescence. *Hyperfine Interactions*, 206:75–78, 2012.
- [63] C.E. Johnson and J.A. Johnson. Fifty years of Mössbauer spectroscopy: from alloys and oxides to glasses and nanoparticles. *Hyperfine Interactions*, 2004(1–3):47–55, 2012.
- [64] P. Gütlich. Fifty years of Mössbauer spectroscopy in solid state research – remarkable achievements, future perspectives. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638(1):15–43, 2012.
- [65] W.E. Lamb. Capture of neutrons by atoms in a crystal. *Physical Review*, 55:190–197, 1939.
- [66] V.S. Shpinel. *Resonance of gamma-rays in crystals*. Nauka, 1969. in russian.
- [67] O. Eriksson and A. Svane. Isomer shifts and hyperfine fields in iron compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1:1589, 1989.
- [68] R. Kurian and M. Filatov. Calibration of ^{57}Fe isomer shift from ab initio calculations: can theory and experiment reach an agreement? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(11):2758–2762, 2010.

- [69] A. Svane and E. Antoncik. Electric structures and ^{121}Sb isomer shifts of covalent crystals containing Sb as a component. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 20:2683–2703, 1987.
- [70] L. Korecz and K. Burger. The isomeric shift in the Mössbauer spectra of iron complexes and the electroneutrality postulate of Pauling. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 30:781–786, 1968.
- [71] R.C. Axtmanna, Y. Hazonya, and J.W. Hurley Jr. 3d electron delocalization from Mössbauer measurements on ferrous halides. *Chemical Physics Letters*, 2(8):673–676, 1968.
- [72] J.K. McCusker, M. Zvagulis, H.G. Drickamer, and D.N. Hendrickson. Pressure-induced spin-state phase transitions in dichloro- and dibromobis [cis-1,2-bis {(diphenylphosphino) ethylene}] iron. *Inorganic Chemistry*, 28:1380–1384, 1989.
- [73] N.E. Erickson and A.W. Fairhall. Mössbauer spectra of iron in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ and $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}]$ and comments regarding the structure of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. *Inorganic Chemistry*, 4:1320–1322, 1965.
- [74] K. Mažeika, J. Reklaitis, G. Lujanienė, D. Baltrūnas, and A. Baltušnikas. Modification of nanocrystalline magnetite by milling. *Lithuanian Journal of Physics*, 46:451–457, 2006.
- [75] Mössbauer Effect Data Center.
- [76] Cyclotron Co.
- [77] J.A. Sawicki and B.D. Sawicka. Properties of ^{57}Fe hot-implanted into diamond crystals studied by Mössbauer emission spectroscopy between 4 and 300 K. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 46(1–4):38–45, 1990.

- [78] T.W. Sinor, J.D. Standifird, F. Davanloo, K.N. Taylor, C. Hong, J.J. Carroll, and C.B. Collins. Mössbauer effect measurement of the recoil-free fraction for ^{57}Fe implanted in a nanophase diamond film. *Applied Physics Letters*, 64:1221–1223, 1994.
- [79] Ritverc GmbH.
- [80] E. Gerdau, R. Ruffer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C.P. Klages, and J.P. Hannon. Nuclear bragg diffraction of synchrotron radiation in yttrium iron garnet. *Physical Review Letters*, 54(8):835–838, 1985.
- [81] R. Ruffer and A. Chumakov. Nuclear resonance beamline at esrf. *Hyperfine Interactions*, 97–98:589–604, 1996.
- [82] V. Potapkin, A.I. Chumakov, G.V. Smirnov, R. Ruffer, C. McCammon, and L. Dubrovinsky. Angular, spectral, and temporal properties of nuclear radiation from a ^{57}Fe synchrotron Mössbauer source. *Physical Review A*, 86:053808, 2012.
- [83] L. Dubrovinsky, K. Glazyrin, C. McCammon, O. Narygina, E. Greenberg, S. Übelhack, A.I. Chumakov, S. Pascarelli, V. Prakapenka, J. Bock, and N. Dubrovinskaia. Portable laser-heating system for diamond anvil cells. *Journal of Synchrotron Radiation*, 16(6):737–741, 2009.
- [84] H. Reuther, C. Müller, A. Leonhardt, and M.C. Kutz. Investigation of the formation of Fe-filled carbon nanotubes. *Journal of Physics: Conference Series*, 217(1):012098, 2010.
- [85] O. Schneeweiss, M. Hapla, R. Zbořil, and M. Mašláň. Properties of iron nanoparticles sealed in protective media. *Journal of Physics: Conference Series*, 217(1):012104, 2010.

- [86] L.A. Cano, J.F. Bengoa, S.J. Stewart, R.C. Mercader, and S.G. Marchetti. Synthesis of hematite nanowires using a mesoporous hard template. *Hyperfine Interactions*, 195:93–98, 2010.
- [87] T. Tsoufis, A. Tomou, D. Gournis, A.P. Douvalis, I. Panagiotopoulos, B. Kooi, V. Georgakilas, I. Arfaoui, and T. Bakas. Novel nanohybrids derived from the attachment of FePt nanoparticles on carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(11):5942–5951, 2008.
- [88] A.P. Douvalis, V. Georgakilas, T. Tsoufis, D. Gournis, B. Kooi, and T. Bakas. Revealing the interparticle magnetic interactions of iron oxide nanoparticles-carbon nanotubes hybrid materials. *Journal of Physics: Conference Series*, 217(1):012093, 2010.
- [89] R. Röhlberger, H. Thomas, K. Schlage, E. Burkel, O. Leupold, and R. Ruffer. Imaging the magnetic spin structure of exchange-coupled thin films. *Physical Review Letters*, 89:237201, 2002.
- [90] B. Laenens, N. Planckaert, J. Demeter, M. Trekels, C. L’abbé, C. Strohm, R. Ruffer, K. Temst, A. Vantomme, and J. Meersschaut. Spin structure in perpendicularly magnetized Fe-FePt bilayers. *Physical Review B*, 82:104421, 2010.
- [91] F.G. Parak. Physical aspects of protein dynamics. *Rep. Prog. Phys.*, 66:103–129, 2003.
- [92] Yu.F. Krupyanskii, V.I. Goldanskii, G. U. Nienhaus, and F. Parak. Dynamics of protein-water systems revealed by Rayleigh scattering of Mössbauer radiation (RSMR). *Hyperfine Interactions*, 53:59–74, 1990.

- [93] C. Tzara and R. Barloutaud. Recoilless Rayleigh scattering in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 4:405—406, 1960.
- [94] G.U. Nienhaus and F. Parak. Rayleigh scattering of Mössbauer radiation on met-myoglobin. *Hyperfine Interactions*, 29:1451–1454, 1986.
- [95] C. Zach, C. Keppler, E. Huenges, K. Achterhold, and F. Parak. Angular- and temperature-dependent RSMR on myoglobin using ^{183}W and ^{57}Fe . *Hyperfine Interactions*, 126:83–86, 2000.
- [96] G. Albanese, M.G. Bridelli, and A. Deriu. Structural dynamics of melanin investigated by Rayleigh scattering of Mössbauer radiation. *Biopolymers*, 23(8):1481–1498, 1984.
- [97] S.E. Enescu and I. Bibicu. Rayleigh scattering of Mössbauer radiation method used in dynamics studies of condensed matter. *Acat Physica Polonica A*, 107:479–489, 2005.
- [98] A. Deriu, F. Cavatorta, and G. Albanese. Rayleigh scattering of Mössbauer radiation in hydrated amylose. *Hyperfine Interactions*, 141–142:261–265, 2002.
- [99] K.S. Singwi and A. Sjölander. Resonance absorption of nuclear gamma rays and the dynamics of atomic motions. *Physical Review*, 120:1093–1102, 1960.
- [100] V.N. Gavrilov, E.V. Zolotojabko, and E.M. Iolin. Line broadening effect in the Rayleigh scattering of Mössbauer radiation on single crystals. *Physics Letters A*, 75(5):429–430, 1980.
- [101] C.N.W. Darlington and D.A. O’Connor. On the crystal dynamics of BaTiO_3 near t_c . *physica status solidi (a)*, 96:509—513, 1986.
- [102] E.V. Zolotoyabko and E.M. Iolin. *Coherent Rayleigh scattering of Mössbauer Radiation*. Riga: Zinatne Press, 1986. in russian.

- [103] I.P. Suzdalev. *Mössbauer Spectroscopy of protein and model compounds*. Nauka, 1988.
- [104] A.I. Chumakov, A.Q.R. Baron, R. Rüffer, H. Grünsteudel, H.F. Grünsteudel, and A. Meyer. Nuclear resonance energy analysis of inelastic x-ray scattering. *Physical Review Letters*, 76(22):4258–4261, 1996.
- [105] F. Parak and K. Achterhold. Protein dynamics studied on myoglobin. *Hyperfine Interactions*, 123–124:825–840, 1999.
- [106] G. Albanese and A. Deriu. Influence of low frequency excitations of the Rayleigh scattering of Mössbauer radiation. *Physica Status Solidi (b)*, 107(2):K115–K117, 1981.
- [107] F.G. Parak, K. Achterhold, M. Schmidt, V. Prusakov, and S. Croci. Protein dynamics on different timescales. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352:4371—4378, 2006.
- [108] Yu.F. Krupyanskii, S.V. Esin, G.V. Eshenko, and M.G. Mikhailyuk. Spatio — temporal features of protein specific motions. the influence of hydration. *Journal of Biological Physics*, 28:139–145, 2002.
- [109] Yu.F. Krupyanskii, S.V. Esin, G.V. Eshenko, and M.G. Mikhailyuk. Equilibrium fluctuations in lysozyme and myoglobin. *Hyperfine Interactions*, 141–142:273–277, 2002.
- [110] S.K. Basovets, I.V. Uporov, K.V. Shaitan, Yu.F. Krupyanskii, I.V. Kurinov, I.P. Suzdalev, A.B. Rubin, and V.I. Goldanskii. A method of Mössbauer fourier spectroscopy for determination of the biopolimer coordinate correlation functions. *Hyperfine Interactions*, 39:369–378, 1988.

- [111] E.W. Knapp, S.F. Fischer, and F. Parak. Protein dynamics from Mössbauer spectra. the temperature dependence. *Journal of Physical Chemistry*, 86:5042—5047, 1982.
- [112] G.U. Nienhaus, F. Drepper, F. Parak, R.L. Mössbauer, D. Bade, and W. Hoppe. A multiwire proportional counter with spherical drift chamber for protein crystallography with x-rays and gamma-rays. *Nuclear Instruments and Methods A*, 256:581–586, 1987.
- [113] I.P. Suzdalev, Yu.F. Krupyanskii, and V.I. Goldanskii. Electronic state of the iron atom in heme and heme protein molecular motion studied by Mössbauer spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis*, 47(2–3):179–186, 1988.
- [114] I. Bibicu and S.E. Enescu. Dynamics studies of condensed matter using Rayleigh scattering of Mössbauer radiation. *Romanian Journal of Physics*, 52(1–2):105–118, 2007.
- [115] G. Albanese, A. Deriu, F. Cavatorta, and A. Rupprecht. Rayleigh scattering of Mössbauer radiation in hydrated oriented dna fibers. *Biopolymers*, 33(4):633–638, 1993.
- [116] F. Parak, K. Achterhold, H. Hartmann, J. Heinzl, E. Huenges, and G.U. Nienhaus. Rayleigh scattering of Mössbauer radiation on a myoglobin single crystal. *Hyperfine Interactions*, 71:1319–1322, 1992.
- [117] H. Waard and F. Broek. Coherent resonant scattering of nuclear radiation in a paramagnetic absorber placed in a magnetic field. *Hyperfine Interactions*, 80:1335–1339, 1993.
- [118] Zw. Bonchev, A. Jordanov, and A. Minkova. Method of analysis of thin surface layers by the Mössbauer effect. *Nuclear Instruments and Methods*, 70:36–40, 1968.

- [119] Indrė Gailiūtė. Vario selenidų nanosiūlelių kolonijų elektrocheminė sintezė, charakterizavimas ir optinių savybių tyrimas. Master's thesis, Vilnius University, 2008.
- [120] D. Al-Mawlawi, N. Coombs, and Martin Moskovits. Magnetic properties of Fedeposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size. *Journal of Applied Physics*, 70(8):4421–4425, 1991.
- [121] G.H. Pontifex, P. Zhang, Z. Wang, T.L. Haslett, D. AlMawlawi, and M. Moskovits. STM imaging of the surface of small metal particles formed in anodic oxide pores. *Journal of Physical Chemistry*, 95(24):9989—9993, 1991.
- [122] Y. Cui and C.M. Lieber. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. *Science*, 291:851–853, 2001.
- [123] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C.M. Lieber. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, 409:66–69, 2001.
- [124] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L.J. Lauhon, K. Kim, and C.M. Lieber. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science*, 294(9):1313–1317, 2001.