КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

А.В. ПЯТАЕВ

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА МЁССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ

Казань

2013

УДК: 543.429.3

Печатается по решению Редакционно-издательского совета ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

методической комиссии института физики
Протокол № 4 от 17 июня 2013 г.

заседания кафедры физики твердого тела
Протокол № 16 от 7 июня 2013 г.

Авторы
ассистент каф. ФТТ **Пятаев А.В.**

Рецензент
Старший научный сотрудник, к.ф.-м.н. КИББ КНЦ РАН **Манапов Р.А**

Сверхтонкая структура мёссбауэровских спектров:
Учебно-методическое пособие / А.В. Пятаев – Казань: Издательство Казанского федерального университета, 2013. – 35 с.: 15 илл.

Аннотация

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов третьего курса, специализирующихся по кафедре физики твердого тела и приступивших к изучению курса «Физика атомного ядра и частиц» и спецкурса «Техника ЯГР-спектроскопии».

Цель настоящего учебно-методического пособия в ознакомлении студентов с набором основных базовых понятий, подготовке их к чтению более сложной литературы в области применения мёссбауэровской спектроскопии.

Подготовлено для опубликования в электронном виде.

© Казанский федеральный университет, 2013
© А.В. Пятаев, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

1. Гамма-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия 4
1.1 Радиоактивный распад 4
1.2 Спин ядра 6
1.3 Эмиссия, поглощение и момент излучения 6
1.4 Резонансное мёссбауэровское поглощение 9
1.5 Условия наблюдения мёссбауэровского поглощения 10
1.6 Правила отбора 10
1.7 Форма линии 11
1.8 Ширина линии 12
1.9 Мёссбауэровские параметры 13
1.10 Химический (изомерный) сдвиг 13
1.11 Квадрупольное расщепление 15
1.12 Магнитное расщепление 18
1.13 Совместное электрическое и магнитное взаимодействие 21
1.14 Электрическое монопольное и квадрупольное взаимодействие 21
1.15 Электрическое монопольное и магнитное дипольное взаимодействие 21
1.16 Электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействия 22
1.17 Аппаратура 23
1.18 Система движения 24
1.19 Детекторы 25
1.20 Криостаты и нагреватели (печи) 25
1.21 Приготовление поглотителей 26
1.22 Математическая обработка ГР-спектров 27
2. Порядок выполнения работ 28
Приложение 33
Литература 35

1. ГАММА-РЕЗОНАНСНАЯ (МЁССБАУЭРОВСКАЯ) ПЕКТРОСКОПИЯ

Гамма-резонансная (ГР) спектроскопия основана на использовании эффекта Мёссбауэра. Эффект Мёссбауэра - испускание без отдачи и резонансное поглощение γ-излучения некоторыми атомными ядрами в твердых телах. В ГР-спектроскопии γ-излучение используется как инструмент исследования структуры энергетических уровней ядер, которая определяется локальной электронной оболочкой и электрическими и магнитными полями в твердом теле.

Рассмотрим некоторые свойства ядер, необходимые для понимания природы эффекта Мёссбауэра.

1.1 Радиоактивный распад

Ядро атома (нуклид) состоит из протонов и нейтронов, число протонов в ядре - Z (атомный номер), число нейтронов - N, массовое число A = Z + N. Соответственно, нуклид (ядро) обозначается, как $^{A}X_{Z}$, где X - химический символ. $^{57}Fe_{26}$ - ядро железа с массовым числом 57, имеющее 26 протонов ($^{1}p_{+1}$) и 31 нейтрон ($^{1}n_{0}$). Нуклиды с одинаковым атомным номером, но с различными массовыми числами, называются изотопами. Изотопы могут быть стабильными (в основном состоянии) и радиоактивными (в возбужденном состоянии), которые самопроизвольно распадаются с испусканием излучения и образуют новый (стабильный или радиоактивный) нуклид.

Большинство радиоактивных нуклидов испытывают α- или β-распад, сопровождающиеся испусканием γ-излучения:

1. α-распад - испускание нуклидами α-частиц - ядер гелия $^{4}He_{2}$;

2. β-распад - процесс, при котором A остается постоянным, а Z меняется вследствие процессов:

а) $^{1}n_{0} \rightarrow {}^{1}p_{+1} + {}^{0}\beta_{-1} + \overline{\nu_e}$ - β^{-}-распад;

б) $^{1}p_{+1} \rightarrow {}^{1}n_{0} + {}^{0}\beta_{+1} + \nu_e$ - β^{+}-распад;

в) $^{1}p_{+1} + {}^{0}\beta_{-1} \rightarrow {}^{1}n_{0} + \nu_e$ - е-захват.

3. Электромагнитное излучение – γ-излучение.

Переход из возбужденного состояния в основное обычно многоступенчатый процесс, включающий α- и/или β-распад с испусканием нескольких γ-квантов.

Например, рассмотрим схему распада ^{57}Co - радиоактивного изотопа, использующегося в качестве источника γ-излучения в ГР-спектроскопии.

Нуклид ^{57}Fe образуется из нуклида ^{57}Co посредством электронного захвата

$$^{57}Co_{27} + {}^{0}\beta_{-1} \rightarrow {}^{57}Fe_{26} + \nu_e .$$

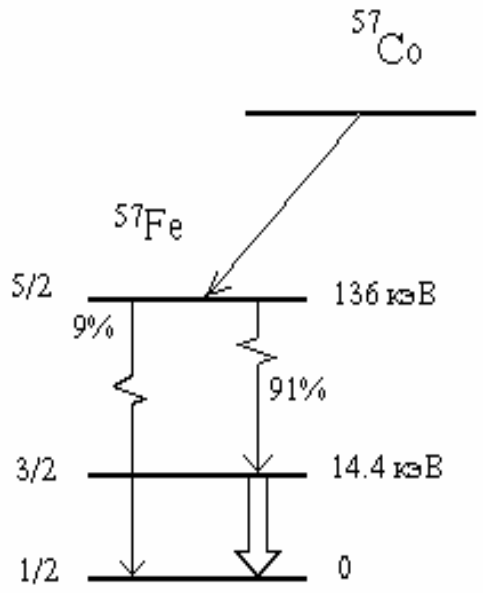

Рис. 1. Схема радиоактивного распада $^{57}Co \rightarrow {}^{57}Fe$ с испусканием 3-х γ-квантов. Переход между состояниями ядра (3/2→1/2) сопровождается испусканием γ-квантов с энергией 14.41 кэВ, которые используются в ГР-спектроскопии.

Нуклид $^{57}Fe_{26}$ образуется в возбужденном состоянии и испускает 3 гамма-кванта с энергиями 14.41, 122.06 и 136.47 кэВ при переходе в стабильное состояние. Электрон захватывается, в основном, с К-оболочки. Заполнение образовавшейся вакансии электронами с других оболочек приводит к дополни-

тельному излучению атомами характеристического рентгеновского излучения. Этот распад является источником гамма-излучения с энергией 14.41 и 136.47 кэВ для ГР-спектроскопии.

1.2 Спин ядра

Ядро состоит из ансамбля нуклонов (протонов и нейтронов), каждый из которых имеет угловой момент. В данном ядерном состоянии векторная сумма этих моментов дает наблюдаемый угловой момент *nh/2*, где *n* - целое число, *n/2* - ядерное спиновое квантовое число I. Так, если величина спина ядра I, то он может иметь дискретные состояния m_I = I, I-1, . . ., -(I-1), -I (например, для I=1/2, m_I=1/2, -1/2; для I=3/2, m_I=3/2, 1/2, -1/2, -3/2). В некоторых случаях состояния с различным m_I могут быть вырождены (иметь одну и ту же энергию). Это вырождение может быть снято внешними полями. Угловой момент ядра порождает ядерный магнитный момент μ_N. Если I>1/2, ядро может иметь коллинеарный квадрупольный момент **Q**. В магнитом поле **H** взаимодействие между полем **H** и ядром приводит к зависимости энергии ядра от его ориентации его спина по отношению к магнитному полю. Направление магнитного поля определяет ось симметрии, относительно которой квантуется угловой момент и, следовательно, магнитный момент может принимать такой набор ориентаций, для которых компоненты углового момента вдоль направления поля равны I*h*, (I-1)*h*, . . ., -I*h*.

1.3 Эмиссия, поглощение и момент излучения

При испускании ядром кванта излучения с энергией E_g, квант уносит импульс E_g/c и, вследствие закона сохранения момента количества движения, ядро испытывает отдачу с равным и противоположно направленным импульсом - E_g/c. Обычно, энергия E_g/c велика, скорость отдачи ядра также значительна. Полная энергия испускания кванта и отдачи ядра определяется распадом ядра из возбужденного состояния в основное, следовательно,

$$E_g \equiv E_\gamma = E_t - E_R \quad \text{(для эмиссии)} \qquad (2)$$

где E_t - энергия ядерного перехода, E_γ - энергия испущенного кванта гамма-излучения, E_R - энергия отдачи. Когда ядро поглощает квант гамма-излучения, квант должен иметь энергию, равную энергии возбуждения ядра (E_t) и энергии отдачи (E_R):

$$E_g = E_t + E_R \quad \text{(для поглощения)}. \qquad (3)$$

Рис. 2 показывает, что в основном состоянии ядро не может поглотить квант, испущенный таким же ядром при переходе из возбужденного состояния, т.к. требуемая энергия отличается на энергию отдачи двух событий (эмиссии и поглощения).

Изложенное выше справедливо для свободного атома. В твердых телах ядро является частью атома, удерживаемого в кристаллической решетке химическими связями. Если энергия γ-кванта невелика, то и энергия отдачи E_R также мала, ее может быть недостаточно для разрушения химических связей. Следовательно, энергия отдачи становится свойством всей структуры, должен измениться фононный спектр твердого тела. Так как фононы квантованы, возможны случаи, когда момент решетке не передается. Для таких событий с “нулевым” фононом, энергия отдачи E_R равна нулю, $E_t = E_g$ как для эмиссии, так и для поглощения.

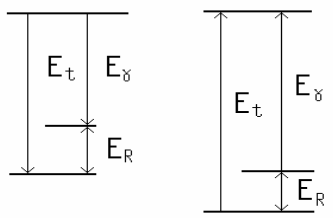

Рис. 2. Диаграмма уровней энергии ядра для эмиссии и поглощения γ-кванта: E_t - энергия перехода и E_R - энергия отдачи, одинаковы при обоих процессах; E_γ - энергии испущенного или поглощенного кванта, различные в обоих процессах.

Несмотря на то, что в событиях с “нулевым” фононом момент не переносится, тем не менее, макроскопически закон сохранения момента выполня-

ется, так как в среднем по большому числу процессов эмиссии энергия, передаваемая решетке за одно событие, точно равна энергии отдачи E_R для свободного атома. Вероятность бесфононного процесса $\boldsymbol{f}$ - фактор безотдачного излучения или поглощения (фактор Мёссбауэра-Лэмба). Если пренебречь многофононными процессами (излучением или поглощением с рождением нескольких фононов, вероятность этих процессов мала), то для энергии отдачи можно записать

$$E_R = (1 - f)\hbar\omega, \tag{4}$$

где ω - частота фонона.

В модели свободного атома, для импульса отдачи излучающего гамма-квант ядра $\boldsymbol{p_e}$, можно записать

$$p_e = Mv_R = \frac{-E_\gamma}{c} = \hbar k, \tag{5}$$

где M - масса ядра, v_R - скорость ядра при отдаче, k – волновой вектор γ-излучения. Для энергии отдачи ядра, следовательно, можно записать:

$$E_R = \frac{Mv_R^2}{2} = \frac{p_e^2}{2M} = \frac{E_\gamma}{2Mc^2}. \tag{6}$$

Подстановка в уравнение (4) дает:

$$f = 1 - \frac{E_n}{\hbar\omega} = 1 - \frac{\hbar^2 k^2}{2\hbar\omega M}. \tag{7}$$

В простой модели Эйнштейна колебания атомов происходит с угловой частотой $\boldsymbol{\omega}$. Для гармонических сил полная энергия E_{tot} может быть записана как:

$$E_{tot} = M\omega^2 < \alpha x^2 >, \tag{8}$$

где $< x^2 >$ - средний квадрат амплитуды колебаний атомов в направлении x. Так как энергия колебаний квантуется, то

$$E_{tot} = h\omega(n + 1/2), \tag{9}$$

где n - квантовое число. Для нижнего уровня n = 0 и, следовательно,

$$<x^2> = \frac{h}{2M\omega}. \qquad (10)$$

Подставив это значение в выражение (7), при распространении γ-квантов вдоль оси x получим:

$$f = 1 - k^2<x^2>. \qquad (11)$$

Более строгое рассмотрение дает [1]:

$$f = exp(- k^2<x^2>), \qquad (12)$$

т.е. уравнение (11) переходит в уравнение (12) при $k^2<x^2> << 1$.

При увеличении температуры твердого тела $<x^2>$ - среднеквадратичная амплитуда колебаний атомов, увеличивается, что ведет к уменьшению вероятности испускания квантов без отдачи. При высоких температурах увеличивается число возбужденных состояний и уменьшается число событий с «нулевым» фононом, т.е. вероятность испускания и поглощения без отдачи уменьшается с ростом температуры.

1.4 Резонансное мёссбауэровское поглощение

Если радиоактивные атомы $^{57}Co_{27}$ внедрить в фольгу из металла с кубической решеткой (например, в хром) и использовать их как источник γ-излучения для облучения фольги из сплава хрома с железом, то γ-излучение источника, испущенное без отдачи, будет поглощаться ядрами ^{57}Fe в сплаве и переводить их в возбужденное состояние (рис.2). Этот процесс и является резонансным поглощением. Если мы будем с помощью нашего источника облучать другое вещество, содержащее атомы железа (а, следовательно, и ядра ^{57}Fe, которых в естественной смеси изотопов железа содержится 2,19%), то резонансного поглощения не будет - изменения в химическом окружении будут изменять уровни энергии и нарушать резонанс.

1.5 Условия наблюдения мёссбауэровского поглощения

Эффект Мёссбауэра_наблюдается только для тех ядер, которые удовлетворяют следующим условиям:

а) энергия ядерного перехода не должна быть большой, иначе энергия отдачи выбивает атом из структуры и создает радиационный дефект;

б) период полураспада должен быть достаточно малым, чтобы линия излучения не была слишком широкой, и достаточно большим, чтобы неопределенность в энергии перехода была допустимой - интервал $1 < \tau < 100$ нс удовлетворяет этим условиям;

в) ядра, при распаде которых образуется мёссбауэровский переход, должны иметь достаточно большой период полураспада (от недели и больше);

г) основное состояние “мёссбауэровского” изотопа должно быть стабильным, и изотоп должен иметь достаточно высокое содержание в естественной смеси изотопов данного элемента. Это ограничение не является существенным для искусственно синтезированных веществ, т.к. можно использовать обогащение нужным изотопом;

д) Поперечное сечение поглощения “мёссбауэровского” излучения должно быть достаточно большим.

1.6 Правила отбора

Гамма-переход между двумя ядерными состояниями со спинами I_1 и I_2 должен сохранять z-компоненту углового момента; угловой момент L ($\neq 0$) гамма-кванта должен удовлетворять соотношению:

$$|I_1 - I_2| \leq L \leq |I_1 + I_2|. \qquad (13)$$

Если L=1, то переход называется дипольным переходом: при этом переход с изменением четности называется магнитным дипольным (M1), без изменения четности - электрическим дипольным (E1) переходом.

Если L=2, то переход называется магнитным (M2) или электрическим (E2) квадрупольным переходом. Для данного L разрешенные переходы ограничиваются соотношением:

$$|\Delta m| \leq L. \qquad (14)$$

1.7 Форма линии

Гамма-излучение является продуктом ядерного распада и подчиняется обычному экспоненциальному закону:

$$N_t = N_o e^{-\lambda t}, \qquad (15)$$

где N_t - число гамма-квантов, испускаемое за время t, λ - постоянная распада

Т.к. $\lambda = 1/\tau$, τ - среднее время жизни, можем переписать:

$$N_t = N_o e^{-t/\tau}. \qquad (16)$$

Поперечное сечение распада без отдачи дается выражением:

$$\sigma_e(E) = f_e N(E), \qquad (17)$$

где f_e - часть ядер в источнике, испускающих без отдачи, $N(E)$ – энергетическое распределение испускаемого гамма-излучения

При поглощении поперечное сечение для резонансного поглощения дается соотношением Брейта-Вигнера [1]:

$$\sigma_e = \sigma_o \frac{\left(\frac{\hbar}{2\tau}\right)^2}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\tau}\right)^2} \cdot f_a, \qquad (18)$$

где f_a - часть ядер в поглотителе, поглощающих без отдачи, поперечное сечение поглощения равно:

$$\sigma_0 = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{\hbar c}{E_\gamma}\right)\frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{1}{1 + \alpha}, \qquad (19)$$

где I_e и I_g - ядерные спины возбужденного и основного состояния, α - коэффициент внутренней конверсии (отношение числа испущенных гамма-квантов к числу испущенных электронов внутренней конверсии).

Экспериментальная форма резонансной линии является результатом конволюции (свертки) $\sigma_e(E)$ и $\sigma_a(E)$ и может быть записана в виде нормированной интенсивности резонанса как:

$$J(E) = \frac{\mathrm{h}}{2\tau}\frac{1}{(E - E_\gamma)^2 + \left(\frac{\mathrm{h}}{\tau}\right)^2}, \qquad (20)$$

Записывая время жизни возбужденного состояния через ширину линии Γ_E , $\Gamma_0 = 2\,\Gamma_E = 2h/\tau$, форма резонансной линии в нормированном виде становится:

$$J(E) = \frac{\hbar}{2\pi\tau}\frac{1}{(E - E_\gamma)^2 + \left(\frac{\tilde{A}_0}{2}\right)^2}. \qquad (21)$$

1.8 Ширина линии

Ширина линии безотдачного излучения ограничивается принципом неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h/2\pi,$$

где ΔE и $\cdot\Delta t$ - неопределенность в энергии и времени, соответственно. Возбужденное состояние имеет время жизни τ ($T_{1/2} = \tau \ln 2$), основное состояние стабильно (т.е. имеет бесконечно большое время жизни с точно определенным значением энергии). В этом случае соотношение неопределенности можно записать как:

$$\Delta E = \Gamma_E = \frac{\mathrm{h}}{\tau} = \frac{\mathrm{h}}{\mathrm{T}_{1/2}\ln 2}. \qquad (22)$$

Эта неопределенность в энергии называется естественной шириной линии испускания или поглощения Γ_E и определяется как полная ширина линии на половине максимума интенсивности.

Для ^{57}Fe первое возбужденное состояние с энергией 14,41 кэВ имеет $T_{1/2} \approx 10^{-7}$ с и $\Gamma \approx 5\cdot10^{-9}$ эВ, что соответствует обычно используемой в мёссбауэровской спектроскопии шкале энергий 0.097 мм/с.

1.9 Мёссбауэровские параметры

Посредством мёссбауэровской спектроскопии удается получать дополнительную информацию о взаимодействии ядер с внешними электрическими и магнитными полями, такие взаимодействия принято называть *сверхтонкими взаимодействиями*. В принципе, мы можем рассматривать мультипольное взаимодействие ядерного заряда с внешними полями - монопольное, дипольное, квадрупольное, октупольное и т.д. Ядра не имеют дипольного *электрического* момента, а только квадрупольный и более высокие моменты, но имеют дипольный *магнитный* момент. По этой причине, в мёссбауэровской спектроскопии рассматриваются только монопольные и квадрупольные электрические, дипольные магнитные взаимодействия.

1.10 Химический (изомерный) сдвиг

Этот параметр отражает взаимодействие между положительным зарядом ядра (которое занимает малый, но конечный объем) и электрическим полем окружающих ядро электронов - *электрическое монопольное взаимодействие*. Это взаимодействие ведет к сдвигу энергии ядерных уровней по сравнению с “голым” ядром. Величина этого сдвига является функцией электрического поля на ядре, и в особенности - распределения плотности электрического заряда, которое чувствительно к деталям локальной электронной структуры. Т.о., уровни ядра, находящегося в разном химическом окружении, будут смещаться на разную величину в соответствии с деталями этого окружения. Радиусы ядер в основном и возбужденном состоянии различаются и, соответственно, монопольное взаимодействие вызывает изменение абсолютной энергии основного и возбужденного состояний плюс изменение энергии из-за изменения радиуса ядра и определяется выражением [1]:

$$\upsilon^{/} = \frac{4\pi c}{5E_{\gamma}} Ze^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R}\right) \left|\psi(0)\right|^2 , \qquad (23)$$

где E_γ - разница в энергии основного и возбужденного состояний “голого” (лишенного электронов) ядра, Z - заряд ядра, δR - разница в радиусах ядер в основном и возбужденном состояниях, R - среднее значение радиуса ядра в этих состояниях, $|\psi(0)|^2$ - плотность электронов на ядре (контактная плотность), υ' - скорость эквивалентного доплеровского сдвига

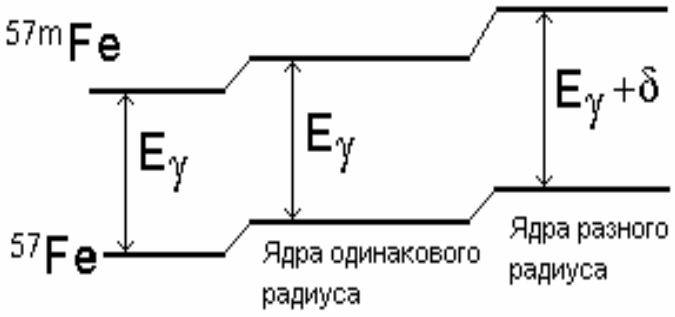

Рис. 3. Влияние конечного размера ядра и различия радиусов в основном и возбужденном состоянии на схему энергетических уровней ядра.

При резонансном поглощении мы сравниваем относительное изменение энергии основного и возбужденного состояний ядер в источнике и поглотителе. Это энергетическое различие называется химическим, или изомерным сдвигом, δ, и записывается как:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \left(\frac{\delta R}{R}\right)\left[|\psi(0)|^2_{поглощ} - |\psi(0)|^2_{ист}\right], \qquad (24)$$

В случае, когда используется стандартный источник мёссбауэровского излучения, δ есть изменение контактной плотности электронов на ядрах поглотителя, т.к. эта плотность для данного источника постоянна. В идеале эта плотность состоит из плотности s-электронов, т.к. для всех других электронов она равна нулю. Однако, другие орбитали существенно влияют на внешние (валентные) s-орбитали и, таким образом, влияют на значение изомерного сдвига. Это влияние существенно для определения валентного состояния атомов.

Таким образом, в мёссбауэровском эксперименте сравниваются относительная разница энергий ядерных уровней источника гамма-излучения и образца (поглотителя). В конкретном случае эта величина равна смещению центра тяжести экспериментального спектра относительно положения нулевой скорости источника на скоростной шкале. Так как величина сдвига определяется относительно источника, материалом для которого могут являются разнообразные матрицы - медь, хром, платина, палладий, родий и т.д., то целесообразно измерять сдвиг относительно некоторого стандартного вещества, в качестве которого используются фольга из чистого α-железа, или нитропруссид натрия $Na_2Fe(CN)_5NO{\cdot}2H_2O$ (NSP, НПН). Изомерный сдвиг НПН относительно α-Fe - 0,256 мм/с.

1.11 Квадрупольное расщепление

Это расщепление вызывается *электрическим квадрупольным взаимодействием* и обязано взаимодействию между ядерным квадрупольным моментом и электрическим полем, в котором он находится. Квадрупольный момент имеют ядра со спином $I \geq 1$, взаимодействие этого момента с некубическими компонентами электрического поля ведет к расщеплению ядерных уровней - *квадрупольному расщеплению* (QS, ΔE_Q).

Величина квадрупольного расщепления QS является функцией градиента электрического поля (ГЭП). Напряженность электрического поля на ядре есть градиент потенциала V:

$$E = -\nabla V, \tag{25}$$

а ГЭП есть градиент от напряженности поля E:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j}, \tag{26}$$

Или

$$V_{ij} = \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix}.$$

В простейшей модели точечных зарядов $-e$ с полярными координатами (r, θ, φ) компоненты ГЭП можно записать в виде сферических гармоник (табл. 3):

Таблица 3

Значения компонент ГЭП

$V_{xx} = \left(Zer^{-3}\right)\left(3\sin^2\theta\cos^2\varphi - 1\right)$	$V_{xy} = \left(Zer^{-3}\right)\left(3\sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi\right)$
$V_{yy} = \left(Zer^{-3}\right)\left(3\sin^2\theta\cos^2\varphi - 1\right)$	$V_{xz} = \left(Zer^{-3}\right)\left(3\sin^2\theta\cos\varphi\cos\varphi\right)$
$V_{zz} = \left(Zer^{-3}\right)\left(3\cos^2\theta - 1\right)$	$V_{yz} = \left(Zer^{-3}\right)\left(3\sin\theta\cos\theta\cos\varphi\right)$

В случае аксиальной симметрии зарядового окружения ядра тензор ГЭП симметричен, а следовательно, может быть диагонализован подходящим выбором осей, при которых недиагональные элементы равны нулю:

$$V_{ij} = \begin{vmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{vmatrix}.$$

Для электрического поля справедливо уравнение Лапласа:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0. \qquad (27)$$

Оси электрического поля выбираются таким образом, чтобы $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$. Полученные направления не связаны жестко с кристаллографическими осями. Из уравнения (27) видно, что существуют только 2 независимых параметра ГЭП. Эти параметры выбираются как V_{zz} и $(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = \eta$, называе-

мый параметром асимметрии, а так как в силу условия $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, то $0 < \eta < 1$.

Величина QS пропорциональна V_{zz} ; для I=3/2 (например, для нуклида ^{57}Fe)

$$QS = \frac{1}{2} eV_{zz}Q\sqrt{(1+\frac{1}{3}\eta^2)} = \frac{e^2}{2} qQ\sqrt{(1+\frac{\eta^2}{3})}, \qquad (28)$$

где Q - квадрупольный момент ядра, eQ = V_{zz} - z-компонента ГЭП, e - заряд электрона. Правила отбора для переходов между этими состояниями - $\Delta m = 0, \pm 1$. В силу линейного эффекта Доплера при сканировании относительной скорости источника (поглотителя) в направлении распространения γ-квантов в диапазоне значений от –V до +V контролируемым образом изменяется энергия излучения (величина расщепления в поглотителе) на величину $\Delta E_\gamma = E_\gamma(\upsilon / c)$, где $\upsilon \in [-V;+V]$. Такое контролируемое изменение энергетических характеристик удобно использовать для спектрометрии в гамма диапазоне. На рис. 4. приведена система уровней энергии и типичная форма мёссбауэровского спектра.

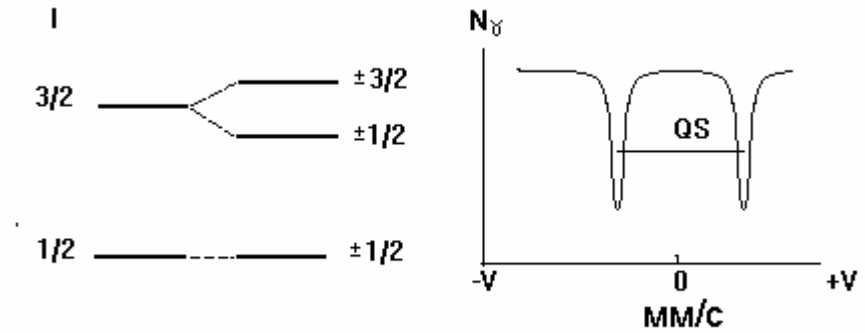

Рис. 4. Схема расщепления уровней вследствие взаимодействия ГЭП и квадрупольного момента ядра (слева) и соответствующий мёссбауэровский спектр.

В спектре наблюдаются 2 линии, соответствующие двум разрешенным переходам - энергетический интервал между этими линиями - *квадрупольное расщепление* - является мерой расщепления возбужденного состояния ядра.

Вероятности переходов между основным и возбужденными состояниями зависят от угла между направлением ГЭП на ядре и направлением распространения (волновым вектором k) γ - излучения. Угловая зависимость разрешенных переходов приводится в табл. 4.

В предположении изотропных тепловых колебаний атомов, относительные интенсивности линий квадрупольного дублета можно записать в виде:

$$\frac{I\left(\frac{3}{2}\to\frac{1}{2}\right)}{I\left(\frac{1}{2}\to\frac{1}{2}\right)}=\frac{\frac{3}{2}\left(1+\cos^2\theta\right)}{\left(1+\frac{3}{2}\sin^2\theta\right)}=\mathrm{R}; \qquad \mathrm{R}(\theta=0)=3/1:\ \mathrm{R}(\theta=90)=3/5. \qquad (29)$$

При усреднении по всем ориентациям (т.е. для беспорядочно ориентированного порошка) линии дублета (в идеальном случае) будут иметь равные интенсивности.

Из уравнения (28) видно, что величина квадрупольного расщепления определяется величиной и знаком V_{zz} и величиной параметра асимметрии η (когда состояние $\pm 3/2$ является верхним состоянием, знак квадрупольного расщепления положителен). Очевидно также, что из спектра образца в виде порошка (беспорядочно ориентированных микрокристаллов) нельзя определить ни величину и знак V_{zz}, ни величину η. Для определения знака квадрупольного расщепления (а, следовательно, и знака V_{zz}), можно воспользоваться угловой зависимостью вероятности квадрупольных переходов (табл. 4). Если угол между z-осью ГЭП и направлением распространения γ-излучения равен 0 ($\theta = 0$), то отношение интенсивностей линий $I_{3/2}/I_{1/2}$ равно 3 : 1 (оно равно 3 : 5 для случая ($\theta = 90$), как следует из уравнения (29).

1.12 Магнитное расщепление

Это расщепление называется также ядерным Зеемановским расщеплением, поскольку порождается взаимодействием между магнитным дипольным моментом ядра $\boldsymbol{\mu}_N$ и магнитным полем на ядре $\boldsymbol{H}$. Магнитное поле снимает

спиновое вырождение и образует $2I+1$ уровней, энергия которых определяется, как:

$$E_m = -g_n \beta_N m_i H = -\frac{\mu_N m_i H}{I}, \qquad (30)$$

где g_n - ядерный g-фактор Ланде, β_N - ядерный магнетон Бора (β_N = eh/2Mc), магнитный момент ядра связан с магнетоном Бора через фактор Ланде $\mu_N = g_n \beta_N I$.

Таблица 4.

Угловая зависимость вероятности ядерных переходов.

Электрические квадрупольные (E2) переходы

Переходы	Δm	Угловая зависимость	θ=0°	θ=90°	<θ>
±3/2 → ±1/2	±1	$3/2(1 + \cos^2\theta)$	3	3/2	1
±1/2 → ±1/2	0	$1 + 3/2\sin^2\theta)$	1	5/2	1

Магнитные дипольные (M1) переходы

Переходы	Δm	Угловая зависимость	θ=0°	θ=90°	<θ>
3/2 → 1/2 -3/2 → -1/2	+1 -1	$9/4(1 + \cos^2\theta)$	9/2	9/4	3
1/2 → 1/2 -1/2 → -1/2	0 0	$3\sin^2\theta$	0	3	2
-1/2 → 1/2 1/2 → -1/2	+1 -1	$3/4(1 + \cos^2\theta)$	3/2	3/4	1

θ - угол между направлением ГЭП и направлением распространения γ-излучения,
<θ> - интенсивности линий при усреднении по всем ориентациям ГЭП.

Для ядра ^{57}Fe основное и возбужденные состояния имеют разную величину и знак магнитного момента, поэтому расщепление уровней и их расположение разное (рис. 5). В соответствии с правилом отбора $\Delta m = 0, \pm 1$, между

возникающими 2 уровнями в основном состоянии (±1/2) и 4 уровнями в возбужденном состоянии (±1/2, ±3/2) возможны 6 переходов, соответствующий мёссбауэровский спектр показан на рис. 6.

В спектре на рис. 6 линии поглощения имеют разную интенсивность. Это связано с тем, что вероятность переходов зависит от угла между направлением магнитного поля и направлением распространения гамма-излучения. Угловая зависимость вероятности переходов приводится в табл. 4.

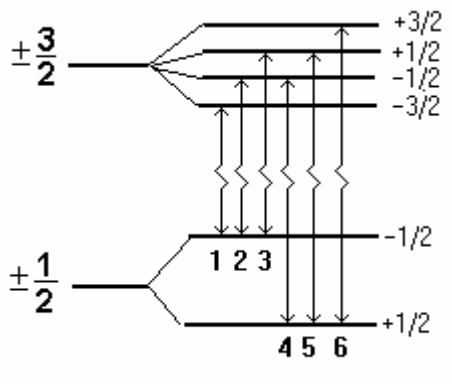

Рис. 5. Схема уровней энергии при магнитном (ядерном Зеемановском) расщеплении ^{57}Fe. Разрешенные переходы показаны стрелками.

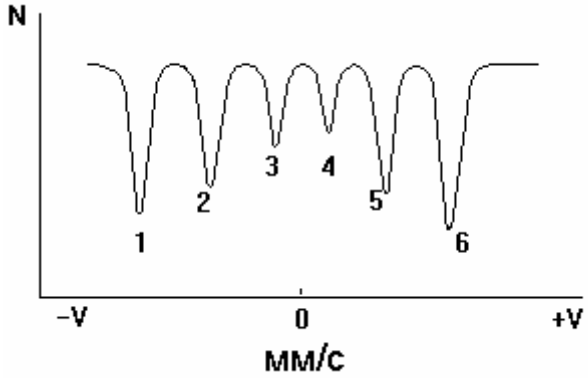

Рис. 6. Вид мёссбауэровского спектра при магнитном расщеплении уровней ядра ^{57}Fe.

Магнитное поле на ядре может быть внешним приложенным магнитным полем или внутренним, возникающим за счет неспаренных электронов. Это поле достаточно велико, чтобы вызвать подобное расщепление, однако необходимо, чтобы поле существовало в определенном направлении больше, чем время жизни ядра в возбужденном состоянии.

1.13 Совместное электрическое и магнитное взаимодействие

До сих пор мы рассматривали единичные сверхтонкие взаимодействия и вид соответствующего этому взаимодействию мёссбауэровского спектра. В реальных материалах, как правило, проявляются несколько сверхтонких взаимодействий одновременно и, соответственно, мёссбауэровский спектр усложняется. Рассмотрим несколько комбинаций этих взаимодействий на примере ^{57}Fe.

1.14 Электрическое монопольное и квадрупольное взаимодействие

Уровни энергии ядра и соответствующий мёссбауэровский спектр показаны на рис. 7. Уровни энергии смещаются относительно их значений для

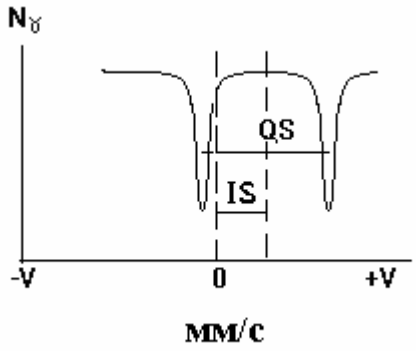

Рис. 7. Типичный спектр парамагнитных соединений железа.

свободного ядра, затем смещенные уровни расщепляются вследствие квадрупольного взаимодействия. Положение центра этого квадрупольного дублета определяет изомерный сдвиг (относительно некоторого стандарта). Такой спектр соответствует парамагнитным соединениям железа.

1.15 Электрическое монопольное и магнитное дипольное взаимодействие

Уровни энергии ядра и соответствующий спектр показаны на рис. 8. Как и в предыдущем случае, уровни энергии основного и возбужденного состояний смещаются относительно их значений для свободного ядра, затем снимается спиновое вырождение для обоих состояний. В спектре появляется магнитный секстет линий, положение центра тяжести которого определяет изомерный сдвиг (относительно некоторого стандарта). Такой спектр соответствует магнитоупорядоченным (ферромагнитным, антиферромагнитным и ферримагнитным и др.) соединениям железа.

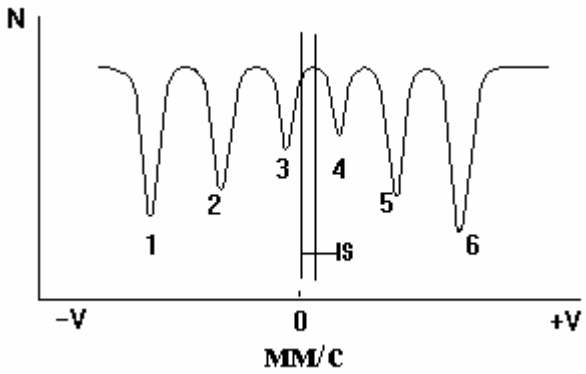

Рис. 8. Типичный вид мёссбауэровского спектра магнитных соединений железа.

1.16 Электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействия

Этот случай более сложен по сравнению с двумя предыдущими, так как обычно направления электрического и магнитного полей не совпадают. Как правило, одно из этих взаимодействий много меньше другого и может рассматриваться как возмущение. В общем случае расчеты формы спектра весьма сложны, необходимо иметь предварительную информацию о структуре и магнитных свойствах вещества. В случае, когда тензор ГЭП аксиально симметричен, ось его симметрии параллельна направлению магнитного поля **H,** магнитное расщепление много больше квадрупольного, то ситуация упрощается и происходит одинаковый сдвиг всех верхних магнитных подуровней на величину квадрупольного расщепления.

1.17 Аппаратура

Прибор для получения мёссбауэровских спектров называется гамма-резонансным (мёссбауэровским) спектрометром. Блок-схема спектрометра приводится на рис. 9. Рассмотрим основные узлы спектрометра.

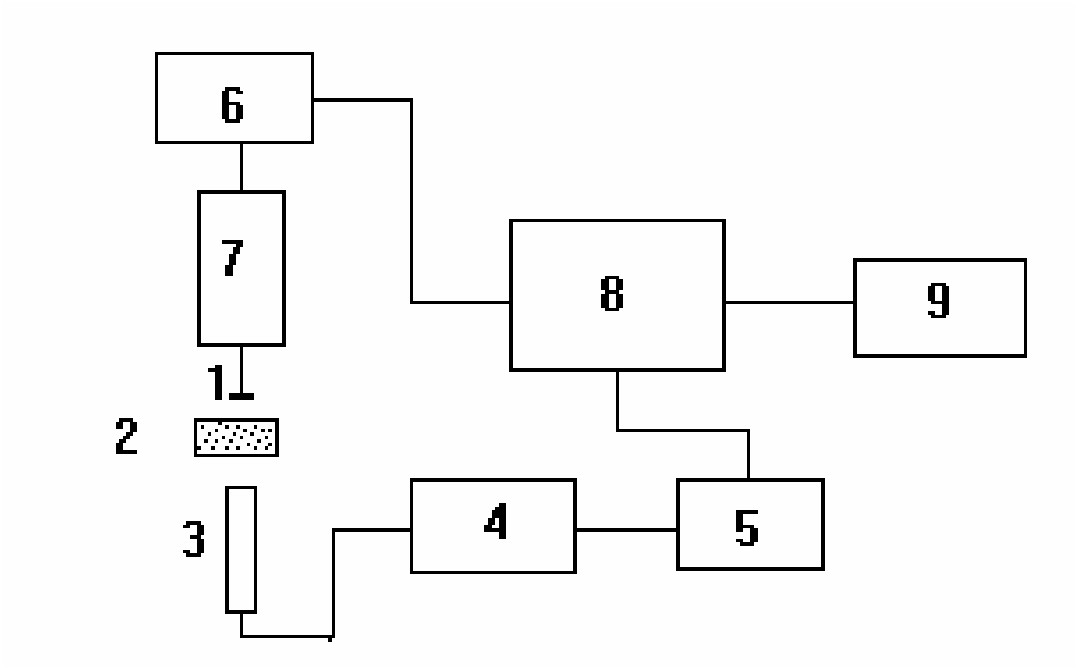

Рис. 9. Блок-схема мёссбауэровского спектрометра. 1 - источник излучения, 2 - исследуемый образец, 3 - детектор излучения, 4 - импульсный спектрометрический усилитель, 5 - амплитудный одноканальный анализатор, 6 - электронный блок системы движения, 7 - электродинамический вибратор, 8 - накопитель (многоканальный амплитудный анализатор или ЭВМ), 9 - устройства вывода информации.

1.18 Система движения

Эта система необходима для сообщения источнику (или поглотителю) движения с постоянной скоростью или постоянным ускорением. Периодическое возвратно-поступательное движение источника (или поглотителя) можно осуществить с помощью механических устройств - кулачка, вращающегося с регулируемой частотой, маятника и т.д., однако в подавляющем большинстве современных спектрометров используется электромеханический вибратор (драйвер). Конструктивно драйвер представляет собой два электродинамических громкоговорителя, катушки, которых соединены штоком, на котором

крепится источник (или рамка с поглотителем). На одну катушку (движущую) подается напряжение специальной формы от электронной схемы вибратора, с другой катушки снимается напряжение, пропорциональное скорости движения. Это напряжение сравнивается с напряжением, имеющим вид требуемого закона движения, разница между этими напряжениями используется в системе автоматической регулировки скорости. И таким образом корректируется напряжение, подаваемое на движущую катушку. В случае движения с постоянной скоростью источнику сообщается последовательно, с некоторым шагом, фиксированные скорости и измеряется скорость счета гамма-квантов в течение одинаковых временных интервалов. В случае движения источника с постоянным ускорением (наиболее часто используемый случай), скорость источника изменяется линейно возвратно-поступательно, а для регистрации излучения используется многоканальный анализатор или ЭВМ. Время движения источника от $-V_x$ до $+V_x$ разбивается на 256, 512, 1024 или 4096 временных отрезков (по числу счетных каналов многоканального анализатора или ЭВМ), в течение которых подсчитываются гамма-кванты при скорости $V_{кан} + \Delta V$, где $V_{кан}$ – скорость в начале работы счетного канала, а ΔV – приращение скорости за время работы канала.

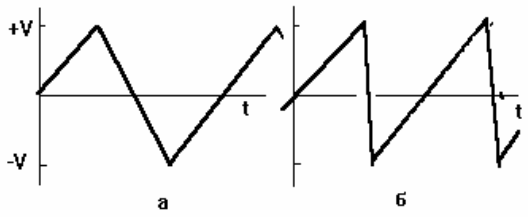

Рис. 10. Графики изменения скорости движения источника в мёссбауэровском спектрометре.

График изменения скорости имеет пилообразную форму – симметричную или асимметричную, как показано на рис. 10. В первом случае предъявляются более высокие требования к линейности движения источника, во вто-

ром случае более проста регистрация спектра. При этом накопление спектра с такой же статистической точностью, как и в первом случае, требует большего времени, так как регистрация гамма-излучения при возвратном движении источника не производится.

1.19 Детекторы

Детектор для регистрации гамма-излучения должен обладать достаточно хорошим разрешением для отделения мёссбауэровского излучения от другого нежелательного излучения (квантов с энергией 122 и 136 кэВ и характеристического рентгеновского излучения в случае ^{57}Fe). Для регистрации излучения 14,4 кэВ используются сцинтилляционный или пропорциональный счетчик. В обычных экспериментах (геометрия прохождения) источник, поглотитель и детектор располагаются на одной линии, детектор регистрирует излучение, прошедшее через поглотитель. Можно измерять излучение, испускаемое ядрами поглотителя после резонансного поглощения - геометрия рассеяния - источник и детектор располагаются по одну сторону от поглотителя. В этом случае необходимо экранирование детектора от непосредственного действия излучения источника. В некоторых случаях используются полупроводниковые детекторы, обладающие значительно лучшим энергетическим разрешением, но эти детекторы дороги, требуют хранения при температуре жидкого азота, их эффективность регистрации излучения ниже, чем у первых двух типов детекторов.

1.20 Криостаты и нагреватели (печи)

В гамма-резонансной спектроскопии часто требуется получить спектр не только при комнатной температуре, но и охладить или, наоборот, нагреть поглотитель (например, при исследовании фазовых переходов в веществе - магнитных или структурных). При этом диапазон изменений температуры составляет от 4,2 К (температура жидкого гелия) до 1000 К. Низкие температуры

создаются с помощью специальных криостатов, в которых происходит охлаждение поглотителя криогенной жидкостью (жидкими гелием или азотом), имеются окна из бериллия для пропускания мёссбауэровского излучения. В некоторых криостатах охлаждение производится парами криогенных жидкостей, скоростью продувки паров можно в этом случае регулировать и поддерживать температуру поглотителя в диапазоне от гелиевой до комнатной.

Для нагрева поглотителя используются печи, которые конструктивно представляют собой металлический цилиндр с окнами из бериллия в торцах, поглотитель окружают спиралью из проволоки с высоким сопротивлением и печь откачивается вакуумным насосом или, после откачки, заполняется инертным газом для предотвращения окисления поглотителя при нагревании.

1.21 Приготовление поглотителей

В связи с широким применением мёссбауэровской спектроскопии (от археологии до проверки теории относительности) вид поглотителя определяется задачей исследования. В большинстве мёссбауэровских экспериментов с железом в качестве поглотителя используется порошок из исследуемого вещества, количество которого выбирается таким, чтобы поглотитель содержал 5-10 мг Fe/см^2. Большее количество железа в образце приводит к искажению формы линии, ее уширению и эффектам насыщения. Из такого малого количества вещества приготовление однородного и беспорядочно ориентированного поглотителя является непростой задачей. Для решения этой проблемы часто используется разбавление образца не содержащим железа и слабо поглощающим гамма-излучение веществом, например, парафином, сахаром или окисью магния MgO.

1.22 Математическая обработка ГР-спектров

С целью уточнения параметров ГР-спектров и расчета ошибок их определения проводят математическую обработку спектров на ЭВМ. Форма одиночной линии поглощения в большинстве практических задач хорошо описывается кривой Лоренца с шириной, зависящей от условий эксперимента. Приближение к экспериментальному спектру осуществляется подбором наиболее вероятных комбинаций линий лоренцевской формы, аппроксимирующих спектр функцией:

$$E_i = A_0 - \sum_{k=1}^{n} A_k \frac{(\Gamma_k / 2)^2}{(v_i - v_k)^2 - (\Gamma_k / 2)^2},$$

где A_0 - интенсивность счета гамма-квантов вдали от резонансных линий, i - номер канала, k - индекс для обозначения соответствующей линии в спектре, A_k, v_k, Γ_k - амплитуда, положение и ширина k-го пика в спектре соответственно, n - число линий лоренцевой формы, которыми описывается спектр.

В качестве исходной информации для расчетов используют приближенные значения параметров и числа линий в спектре. При этом все параметры могут рассматриваться независимо, либо, исходя из физической природы спектра, на отдельные параметры или соотношения между ними могут накладываться ограничения.

Для оценки степени идентичности разложения спектра на лоренцевские составляющие используют критерий Пирсона χ^2. В результате вычислений получают значения параметров спектра, соответствующие минимуму величины χ^2, и их ошибки.

2. Порядок выполнения работ

Перед выполнением настоящей работы каждый студент должен пройти инструктаж по технике безопасной работы с закрытыми источниками ионизирующего излучения, расписаться в контрольном листе и внимательно ознакомиться с теоретической частью, к лабораторной работе изложенной в первой части настоящего методического пособия.

Порядок выполнения лабораторной работы.

1. Получить у лаборанта стандартный и исследуемый поглотители.
2. Включить питание ноутбука и электронного блока мёссбауэровского спектрометра (рис. 11). Дождаться загрузки операционной системы.

Рисунок 11. Внешний вид электронного блока мёссбауэровского спектрометра.

3. С помощью компьютерной мыши запустить на рабочем столе управляющую программу спектрометра «MS1104EmN39». После проверки системы спектрометра (смена цвета шрифта с черного на синий в «всплывающем» окне) нажать кнопку «Ок».

4. Открыть окно модулятора (кнопка «Модулятор»), нажать с помощью мыши кнопку «Пуск» и дождаться установления минимальной ошибки скорости вынужденных колебаний штока доплеровского модулятора находящегося под свинцовой защитой. Окно модулятора настроенного спектрометра должно выглядеть аналогично представленному на рисунке 12.

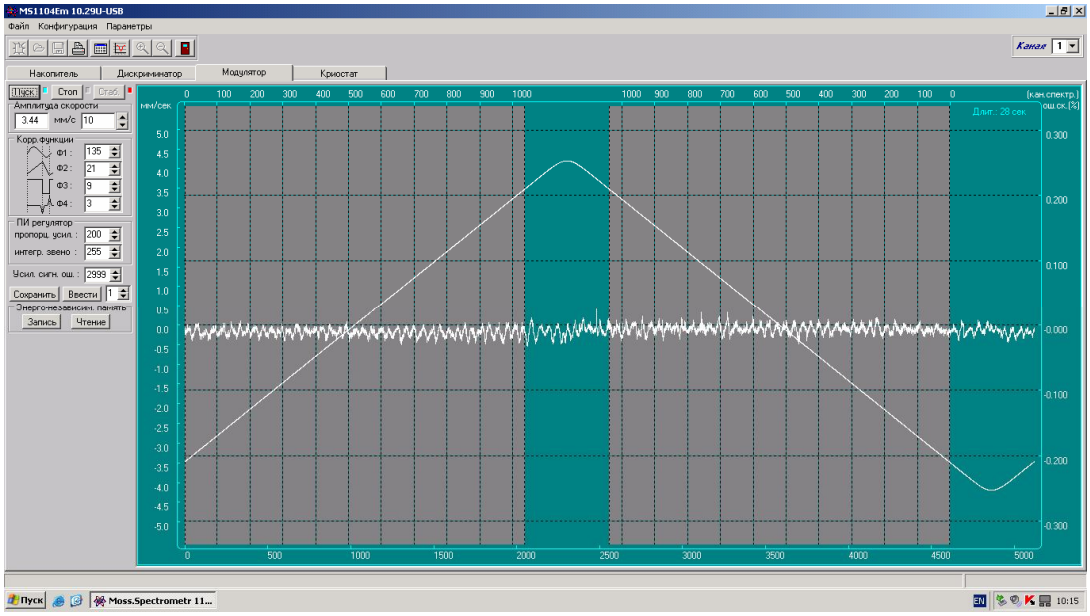

Рисунок 12. Окно доплеровского модулятора мёссбауэровского спектрометра.

5. Установить стандартный поглотитель (поглотитель) в держатель образца находящийся между источником гамма излучения и детектором (рис. 13).

Рисунок 13. Держатель образца.

6. Переключить активное окно спектрометра в режим дискриминатора (кнопка «Дискриминатор»). С помощью мыши запустить накопление дифференциального амплитудного спектра гамма излучения источника, кнопка «Пуск» верхнем левом углу экрана (накопление проводить в течении пятидесяти минут).

7. Нажатием кнопки «Стоп» остановить накопление дифференциального амплитудного спектра и с помощью кнопок «Верх. порог дискр.» и «Нижн. порог дискр.» выставить маркеры (сплошные вертикальные линии) аналогично показанному на рисунке 14.

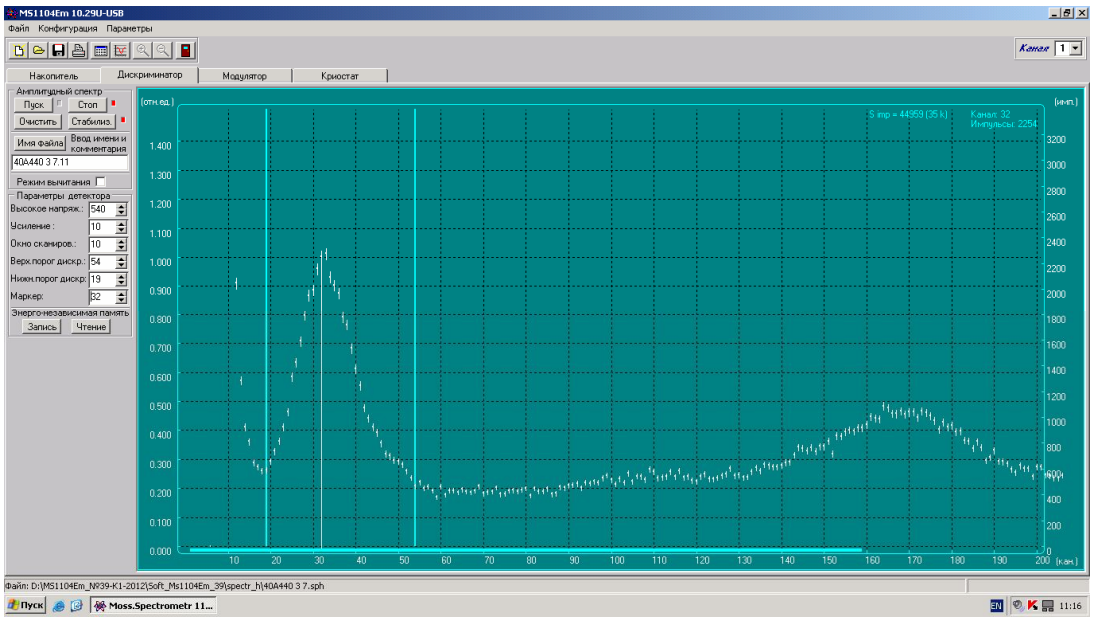

Рисунок 14. Окно дискриминатора мёссбауэровского спектрометра.

8. Переключить активное окно спектрометра в режим «Накопитель» (Рис. 15). Ввести имя файла для записи в него спектра. Кнопкой «Пуск» запустить накопление мёссбауэровского спектра поглотителя (накопление проводить не менее двадцати минут).

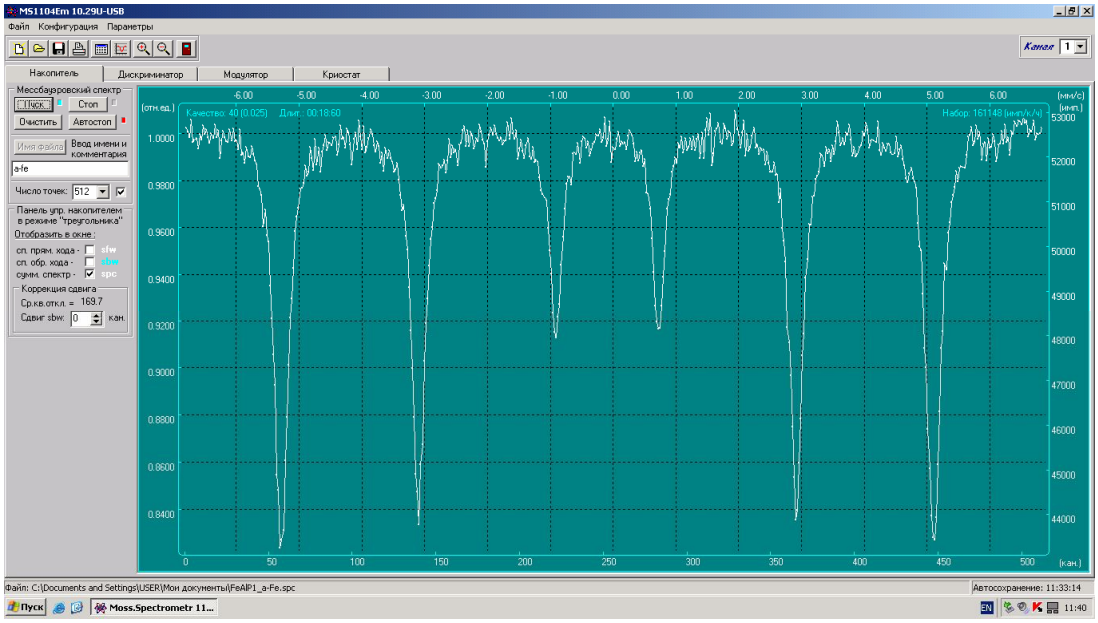

Рисунок 15. Окно накопителя мёссбауэровского спектрометра.

9. Остановить набор спектра (кнопка «Стоп»). Сохранить файл спектра на жёстком диске компьютера.

10. Проделать пункты 5,6,7,8,9 с исследуемым поглотителем.

11. Выйти из программы, выключить ноутбук и питание электронного блока спектрометра.

12. В зависимости от номера лабораторной работы и химического состава предложенных исследуемых поглотителей получить у преподавателя задание к лабораторной работе.

Приложение

Перечень лабораторные работы по курсу «Техника ЯГР-спектроскопии»

Работа 1. Изучение особенностей ЯГР спектрометрии с использованием автоматического комплекса ЭВМ-спектрометр.

1. Изучение структурно-функциональной схемы спектрометра.

2. Освоение программы управления спектрометром.

3. Анализ временных характеристик модулятора. Измерение относительной погрешности реального движения с использованием сигнала ошибки в блоке модулятора.

4. Исследование сигнала на выходе детектора. Установка и коррекция высокого напряжения для питания детектора.

5. Получение спектра амплитудного распределения на входе дискриминатора. Выделение области 14.41 кэВ. Установка и коррекция коэффициента усиления блока усилителя- дискриминатора. Предварительная установка порогов дискриминатора.

6. Коррекция порогов дискриминатора, оптимизация эффекта резонансного поглощения.

7. Получение калибровочного спектра стандартного поглотителя Fe (фольга железа) и его обработка на ЭВМ с получением характеристик скоростной шкалы спектрометра.

Работа 2. Сверхтонкая структура мёссбауэровских спектров. Изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление.

1. Приготовить стандартный поглотитель для калибровочных измерений энергетической шкалы спектрометра.

2. По полученному спектру стандартного поглотителя определить параметры калибровки энергетической шкалы спектрометра.

2. Приготовить исследуемый поглотитель.

3. Произвести мёссбауэровские измерения исследуемого поглотителя.

4. Провести компьютерную обработку средствами программы UnivemMS.

5. Привести полученный результат в виде отчета.

Работа 3. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах: ядерный эффект Зеемана.

1. Приготовить стандартный поглотитель для калибровочных измерений энергетической шкалы спектрометра.

2. По полученному спектру стандартного поглотителя определить параметры калибровки энергетической шкалы спектрометра.

2. Приготовить исследуемый поглотитель.

3. Произвести мёссбауэровские измерения исследуемого поглотителя.

4. Провести компьютерную обработку средствами программы UnivemMS.

5. Привести полученный результат в виде отчета.

Работа 4. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах: комбинированное магнитное и квадрупольное взаимодействие.

1. Приготовить стандартный поглотитель для калибровочных измерений энергетической шкалы спектрометра.

2. По полученному спектру стандартного поглотителя определить параметры калибровки энергетической шкалы спектрометра.

2. Приготовить исследуемый поглотитель.

3. Произвести мёссбауэровские измерения исследуемого поглотителя.

4. Провести компьютерную обработку средствами программы UnivemMS.

5. Привести полученный результат в виде отчета.

Литература.

1. Шпинель, В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах [Текст] / В.С. Шпинель. — М.: Наука, 1969. —407с.
2. Иркаев, С.М., Кузьмин, Р.Н., Опаленко, А.А. Ядерный гамма-резонанс [Текст] / С.М. Иркаев, Р.Н. Кузьмин, А.А. Опаленко. — М.: Издательство МГУ, 1970. — 150с.
3. Мёссбауэровская спектроскопия замороженных растворов [Текст] / Под ред. А. Вертеш, Д. Надь. — М.: Мир, 1998. — 398с.
4. Овчинников, В.В. Мёссбауэровские методы анализа атомной и магнитной структуры сплавов [Текст] / В.В. Овчинников. — М.: Физматлит, 2002. — 256с.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА № 4
от 17 июня 2013
заседания Учебно-методической комиссии Института физики КФУ

ПРИСУТСТВОВАЛИ: проф. Таюрский Д.А. (председатель комиссии), доц. Шерстюков О.Н. (зам. председателя комиссии), Хуснутдинов Н.Р., Ильясов К.А., Воронина Е.В., Тюрин В.А., Корчагин П.А., Дуглав А.В., Мокшин А.В., Гарнаева Г.И., Шиманская Н.Н., Соколова М.Г.

СЛУШАЛИ: рекомендацию в печать учебно-методического пособия «Сверхтонкая структура мессбауэровских спектров» (автор: Пятаев А.В.)

ПОСТАНОВИЛИ: на основании положительной рецензии к.ф.-м.н., с.н.с. КИББ КНЦ РАН Манапова Р.А. рекомендовать вышеуказанное учебно-методическое пособие к опубликованию в электронном виде на сайте Института физики.

Председатель Учебно-методической комиссии
Института физики, профессор Таюрский Д.А.