

УДК 539.172.3:539.2

ББК 22.37

Печатается по рекомендации Ученого Совета
Института физики
Казанского федерального университета

Рецензент: кандидат физико-математических наук, Манапов Р.А.

Ивойлов Н.Г., Дулов Е.Н.

Д Введение в мессбауэровскую спектроскопию конверсионных электронов:
Учебно-методическое пособие для студентов Института физики / Н.Г. Ивойлов,
Е.Н. Дулов. – Казань: Издательство Казанского федерального университета, 2012.
– 45 с.: 13 илл.

Пособие предназначено для студентов Института физики дневного и вечернего отделения, к курсам «Физические методы исследования твердого тела» и «Ядерно-физические методы исследования твердых тел».

УДК 539.172.3:539.2

ББК 22.37

© Ивойлов Н.Г., Дулов Е.Н., 2012
© Казанский федеральный университет,
2012

Оглавление

1. Основы мессбауэровской спектроскопии.....	3
1.1. Мессбауэровский спектр: описание и характер получаемой информации	7
1.2. Изомерный (химический) сдвиг.....	8
1.3. Квадрупольное расщепление.....	9
1.4. Магнитное сверхтонкое взаимодействие.....	12
1.5. Относительные интенсивности спектральных линий.....	15
2. Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов (МСКЭ).....	17
2.1. Взаимодействие электронов с веществом.....	17
2.2. Электроны конверсии и фотоэлектроны.....	19
2.3. Селективная по глубине МСКЭ (СГМСКЭ): весовые функции.....	20
2.4. СГМСКЭ с использованием газоразрядных пропорциональных детекторов.....	23
3. Практические задания.....	28
Задание 1. Основы СГМСКЭ.....	28
Задание 2. Изучение процессов коррозии в воздушной среде.....	29
Задание 3. Изучение процессов коррозии во влажной среде.....	30
Задание 4. Изучение суперпарамагнетизма слоя $\text{SiO}_2 \leftarrow \text{Fe}^+$	32
Литература.....	34
Приложение А.....	35
Приложение Б.....	37
Приложение В.....	45

1. Основы мессбауэровской спектроскопии

Резонансные методы (РМ) исследования играют значимую роль в современной экспериментальной физике конденсированного состояния вещества и составляют основу нескольких разделов спектроскопии. Положение резонансов, их сравнительные вклады, а также воздействие на резонансные свойства вещества внешних факторов позволяют делать выводы о микроструктуре и физических свойствах изучаемых объектов. Среди множества РМ можно выделить: оптический резонанс (ОР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный гамма-резонанс (ЯГР).

ЯГР во многих отношениях напоминает оптический резонанс, и возможность его наблюдения демонстрировалась задолго до открытия эффекта Мессбауэра. Однако, до его наблюдения в твердых телах Рудольфом Мессбауэром (1958 год) этот вид резонанса не рассматривался как метод исследования вещества и, тем более, как конкурент хорошо освоенным к тому времени методам ОР, ЯМР и ЭПР. Причина этого заключается в масштабах энергий гамма-квантов.

Ядро, находящееся в возбужденном состоянии, испускает гамма квант, который может быть поглощен другим ядром. Без создания специальных условий вероятность поглощения будет пренебрежимо мала из-за эффекта отдачи. В качестве примера, рассмотрим возможность резонансного поглощения на ядре ^{57}Fe . Предполагая излучающее и поглощающее ядро изначально покоящимися, получим из законов сохранения энергии и импульса, что часть энергии гамма-кванта тратится на энергию отдачи $E_R \approx E_0^2 / 2Mc^2 \approx 0.002$ эВ, как при испускании, так и при поглощении. Эта величина, ничтожно малая на фоне энергии возбужденного состояния ядра 14.4 кэВ, препятствует осуществлению резонанса, потому что намного превышает естественную ширину линий испускания/поглощения. Ширина резонанса конечна из-за ограниченного времени жизни возбужденных ядер и может быть оценена из соотношения неопределенностей Гейзенберга. В случае ядер ^{57}Fe время жизни и ширина резонанса составляют 10^{-7} сек и $\Gamma = 4 \times 10^{-8}$ эВ, соответственно. Эту ширину резонанса принято называть естественной шириной. Резонанс

настолько узок, что потери на энергию отдачи смещают энергию гамма кванта на недопустимо большую величину, на 5 порядков большую естественной ширины.

Для свободных ядер, не связанных в составе твердого тела, наблюдение резонанса возможно лишь за счет неоднородного уширения спектров испускания и поглощения. Если излучающим гамма кванты веществом является газ, то случайным образом будут встречаться испускающие и поглощающие ядра, которые за счет эффекта Доплера получают эффективную суммарную добавку к энергии, компенсирующую $2E_R$ с точностью до естественной ширины Γ . Вероятность резонансного поглощения при этом будет пропорциональна перекрытию неоднородно-уширенных линий испускания и поглощения и должна убывать с уменьшением температуры. Напомним, что средняя энергия теплового движения частиц газа составляет около 0.025 эВ при комнатной температуре, что на порядок выше энергии отдачи.

Именно таким способом, благодаря неоднородному уширению линий, наблюдалось резонансное испускание-поглощение гамма квантов до 1958 года. Извлекаемая информация при этом была довольно скудной и решала некоторые вопросы ядерной физики, но никак не вопросы физики конденсированного состояния.

Достижение Мессбауэра состоит в том, что ему впервые удалось продемонстрировать реализуемость процессов испускания и поглощения гамма-квантов без потери энергии на отдачу, что и подразумевается теперь под словосочетанием «эффект Мессбауэра». На первый взгляд, ядро в узле кристаллической решетки тоже должно испытывать отдачу, подобно свободному ядру. В чем же отличие? Чтобы качественно описать эффект Мессбауэра, рассмотрим простейшую, исторически первую модель колебаний кристалла – модель Эйнштейна. Согласно этой модели, атомы в узлах кристаллической решетки представляют собой независимые гармонические осцилляторы с одинаковой частотой Ω . По порядку величины частота осцилляций узлов решетки кристалла составляет 10^{13} Гц. Испускаемый или поглощаемый ядром гамма квант, конечно же, будет сообщать ядру импульс отдачи, но происходить это будет за характерное

время жизни ядра $10^{-6}..10^{-10}$ сек (10^{-7} сек для ядра ^{57}Fe). Энергия отдачи E_R явно недостаточна для выбивания атома из узла решетки (порядок величины энергии активации дефекта – 10 эВ), а время передачи импульса не допускает возбуждения колебаний с частотой Ω или заметного воздействия на эти колебания. Такое сочетание условий позволяет представлять процесс следующим образом. При испускании-поглощении γ -кванта атом смещается из положения равновесия за счет эффекта отдачи, при этом продолжая совершать колебания с неизменной частотой Ω . Выведение из равновесия отдельного атома создаст вокруг него волну смещений других атомов кристалла, скорость распространения которой имеет порядок скорости звука (~ 1 км/сек). По завершению процесса испускания-поглощения область затронутых возмущением атомов будет иметь линейные размеры порядка $\sim 10^{-4}$ м (размер крупной частицы пыли, $\sim 10^{17}$ атомов) для случая ядра Fe^{57} . Это означает, что импульс отдачи будет передан $\sim 10^{17}$ атомам вместо одного. Энергия отдачи будет на 17 порядков меньше, чем для свободного ядра, 10^{-20} эВ для ^{57}Fe .

Единственным препятствием для осуществления резонанса в твердом теле остается модуляция энергии гамма-кванта за счет эффекта Доплера, вызванная движением излучающего центра. Однако (см. Приложение А) в спектре колеблющегося источника всегда присутствует компонента с несмещенной частотой, и решающую роль будет играть лишь ее амплитуда.

Для регистрации спектров ЯГР на основе эффекта Мессбауэра используется доплеровская модуляция энергии испускаемых радиоактивным источником гамма-квантов, с регистрацией зависимости резонансного поглощения от доплеровской скорости источника. Регистрируемыми частицами могут быть любые частицы, сопровождающие разрядку возбужденного состояния ядра: гамма-кванты, рентгеновские кванты, электроны конверсии. Возможные схемы эксперимента показаны на Рис.1-4.

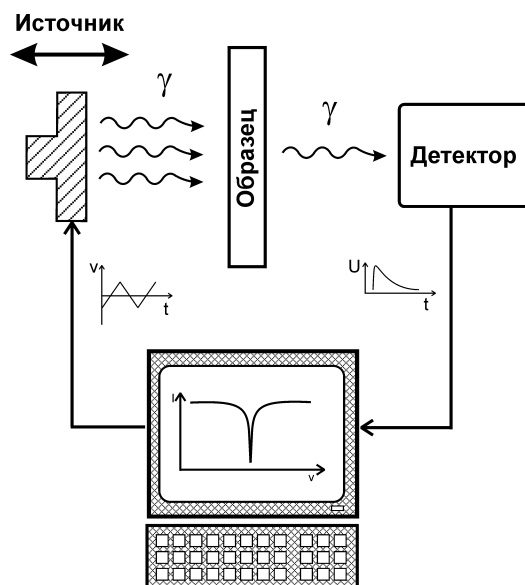


Рисунок 1. Стандартная, исторически первая схема мессбауэровского эксперимента.

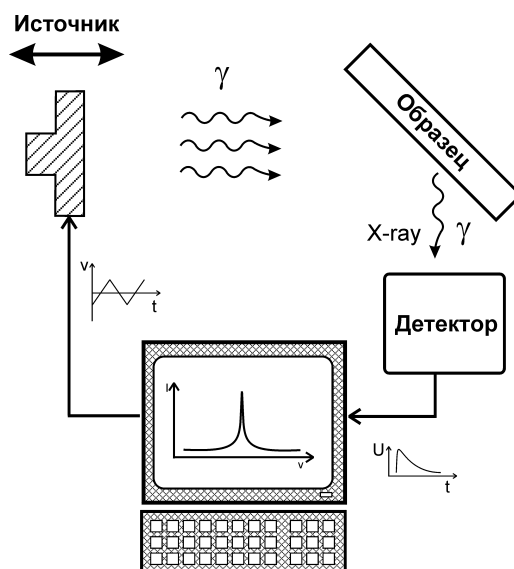


Рисунок 2. Регистрация вторичного фотонного излучения (рассеяния) от образца.

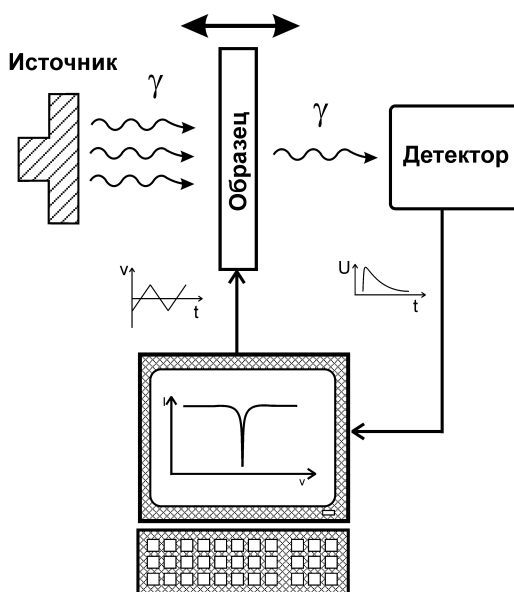


Рисунок 3. Схема регистрации поглощения с неподвижным источником. Используется с резонансными детекторами.

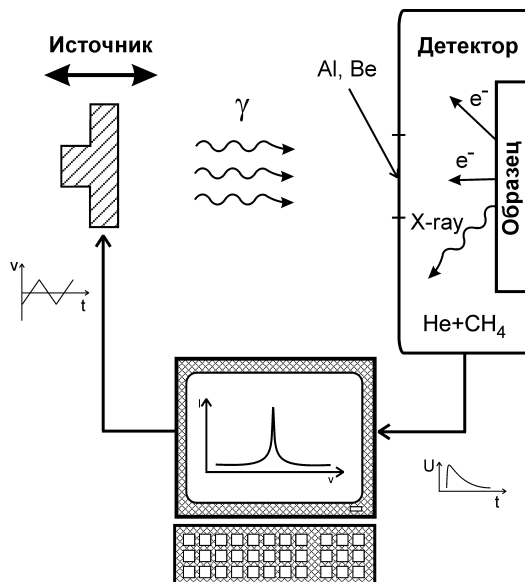


Рисунок 4. Регистрация вторичного электронного излучения от образца. Рентгеновское излучение также может быть зарегистрировано одновременно с электронами.

1.1. Мессбауэровский спектр: описание и характер получаемой информации

Наблюдение ЯГР с использованием эффекта Мессбауэра, с точностью до естественной ширины резонанса, позволило отслеживать положение уровней энергии ядра с точностью порядка этой ширины. Относительная величина смещения положения уровней при этом может быть удивительно мала. Для ядра ^{57}Fe она составляет $\sim 10^{-11}$. Такая чувствительность позволяет «видеть» электронную оболочку атома и его локальное окружение. Электроны атома, так или иначе, оказываются промежуточным звеном, через которое воздействие внешних факторов передается на ядро, поэтому для того чтобы рассмотреть формирование мессбауэровского спектра, вначале рассмотрим сверхтонкое взаимодействие – взаимодействие ядра и электронной оболочки.

Ядро, кроме электрического заряда, характеризуется электромагнитными моментами более высоких порядков. Первые ненулевые электромагнитные моменты – магнитный дипольный и электрический квадрупольный. Это значит, что уровни энергии ядра и энергии испускаемых/поглощаемых гамма-квантов будут приобретать добавки, вызванные соответствующими взаимодействиями. Так, магнитный момент ядра будет взаимодействовать с магнитным полем, приводя к эффекту Зеемана, а электрический квадрупольный момент – с градиентом

электрического поля на ядре. Кроме этого, энергия уровней будет испытывать добавку за счет того, что ядро «подвешено» в электронном облаке, и плотность заряда электронов в области ядра может быть ненулевой. Эта добавка носит название изомерной или химической. Она получается совместно с квадрупольной добавкой при детальном рассмотрении квадрупольного взаимодействия через разложение в ряд по мультиполям энергии электростатического взаимодействия (см. Приложение Б).

1.2. Изомерный (химический) сдвиг

Влияние изомерного взаимодействия на положение резонанса схематично показано на Рис. 5. Прямой вклад в изомерный сдвиг дают лишь те электроны атома, плотность которых в области ядра отлична от нуля. Главным образом, это электроны s -оболочек, в меньшей мере – p -оболочек. Косвенно воздействовать на изомерный сдвиг могут также электроны других оболочек. Так, увеличение в атомах железа $3d$ -электронов приводит к усилению эффекта экранирования заряда ядра для $3s$ -электронов. Это приводит к уменьшению изомерного сдвига. Такая связь позволяет определять валентность атомов. Так, например, изомерный сдвиг от высокоспинового иона Fe^{3+} электронная конфигурация $(3d)^5$, отличается от изомерного сдвига высокоспинового иона Fe^{2+} , $(3d)^6$ примерно на десять естественных ширин линий. Однозначной связи изомерного сдвига с валентностью нет. Однако, в сочетании с другими параметрами спектра, изомерный сдвиг позволяет делать идентификацию фаз.

Выражение, описывающее изомерный сдвиг:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Ze^2 \left(|\Psi^a(0)|^2 - |\Psi^s(0)|^2 \right) (R_e^2 - R_g^2),$$

$\Psi^a(0)$, $\Psi^s(0)$ - электронные волновые функции поглотителя и источника, R_e , R_g - радиус ядра в возбужденном и основном состоянии ядра, соответственно.

Кроме изомерного сдвига, из-за конечной плотности заряда электронов на ядре, мессбауэровская спектральная линия подвержена также температурному сдвигу. Это явление связано с эффектом Доплера второго порядка, оно имеет другую

природу в сравнении с изомерным сдвигом. Поскольку отделить вклад температурного сдвига от изомерного нельзя, рассмотрим его немного подробнее. Ядро, имеющее скорость теплового движения v_T , за счет квадратичного эффекта Доплера будет испускать гамма-кванты с энергией:

$$E'_\gamma = E_\gamma \left(1 - \frac{\langle v_T^2 \rangle}{2c^2} \right).$$

Это приведет к сдвигу энергии перехода

$$\delta_T = - \frac{E_\gamma \langle v_T^2 \rangle}{2c^2}.$$

Таким образом, понижение температуры поглотителя при постоянной температуре источника приведет к уменьшению измеряемого изомерного сдвига спектральной линии за счет температурного сдвига.

1.3. Квадрупольное расщепление

Подобно тому, как электрическое монопольное взаимодействие описывается произведением двух скаляров (заряд и потенциал), электрическое дипольное – скалярным произведением двух векторов (дипольный момент и напряженность поля), квадрупольное взаимодействие описывается сверткой двух симметрических тензоров 2-го ранга – тензора квадрупольного момента и тензора градиента электрического поля (ГЭП). Сами тензоры представляют собой матрицы размером 3×3 . Это общий случай, для которого можно рассматривать различные упрощения.

Поворотами системы координат всегда можно добиться диагонального вида одного из тензоров. Если проделать это для тензора квадрупольного момента, а затем предположить, что малые отклонения ядра от сферической формы описываются деформацией сферы в эллипсоид вращения (по главной оси тензора), то видно, что вид получившегося диагонального тензора будет определяться всего лишь одним скаляром. Сведение к диагональному виду здесь лишь облегчает понимание этого вывода (подробно описанного в Приложении Б). Понятно, что для описания эллипсоидов вращения в любой системе координат достаточно будет одного скаляра, в конце концов, связанного с параметром деформации

(эксцентриситетом) эллипсоида. Это стандартный подход к рассмотрению квадрупольных моментов ядер, поэтому, когда говорят о численных значениях квадрупольных моментов ядер, приводят лишь одно число Q . Под ним понимается диагональная z -компонента тензора квадрупольного момента при ориентации оси симметрии (точнее прецессии) ядра по оси z . Размерность Q в системе СИ это Кл·м². В ядерной физике принято нормировать значение квадрупольного момента на заряд электрона, а получившуюся площадь представлять во внесистемных единицах – барнах (1 барн = 10⁻²⁴ см²), в которых также измеряют сечения ядерных реакций. Записанные в этих единицах значения квадрупольного момента легко читаемы. Так, возбужденное состояние мессбауэровского ядра ⁵⁷Fe имеет квадрупольный момент 0.18 барн.

Поворотами системы координат можно также добиться диагонального вида тензора ГЭП. Учитывая, что мы рассматриваем квадрупольное взаимодействие как взаимодействие с внешними источниками поля, т.е. то, что диагональные компоненты тензора ГЭП связаны уравнением Лапласа $\Delta\varphi = 0$, приходим к заключению, что для самого общего описания тензора ГЭП достаточно двух скаляров. Обычно в качестве этих скаляров выбирается компонента φ''_{zz} , соответствующая главной оси тензора ГЭП, и безразмерный параметр асимметрии:

$$\eta = \frac{\varphi''_{xx} - \varphi''_{yy}}{\varphi''_{zz}}.$$

Итого, для описания электрического квадрупольного взаимодействия достаточно трех чисел – квадрупольного момента Q , градиента электрического поля на ядре φ''_{zz} по главной оси тензора ГЭП и безразмерного параметра асимметрии η .

В Приложении Б квадрупольное взаимодействие рассмотрено подробно, здесь приведем лишь конечные результаты.

Сдвиг энергии мессбауэровского перехода за счет квадрупольного взаимодействия будет зависеть от спина ядра и его ориентации по отношению к главной оси тензора ГЭП. Задача его нахождения, вообще, не имеет аналитического решения, однако решается при некоторых сочетаниях η и I . Приведем три наиболее важных на практике частных случая:

При $\eta = 0$:

$$\Delta E_Q = \frac{eQ\varphi_{zz}''}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)].$$

При $I = 3/2$:

$$\Delta E_Q = \frac{eQ\varphi_{zz}''}{4} \left(m^2 - \frac{5}{4} \right) \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}.$$

При $I = 1/2$:

$$\Delta E_Q = 0,$$

здесь I - спин ядра, m - магнитное квантовое число.

Градиент электрического поля на атоме, содержащем резонансное ядро, может быть рассчитан различными методами. Простейший метод заключается в замене узлов кристаллической решетки ионных кристаллов точечными эффективными зарядами и расчете ГЭП на нужном атоме. При этом нужно учитывать, что ГЭП на атоме и на ядре различны, поскольку ГЭП на ядре формируется через посредника – электронную оболочку атома. Это эффект экранирования Штернхеймера, действие которого может быть представлено как:

$$\varphi_{zz}'' = (\varphi_{zz}'')^{am} (1 - R),$$

$(\varphi_{zz}'')^{am}$ - ГЭП на атоме, R - фактор поляризации Штернхеймера, он может быть как больше (экранирование), так и меньше нуля (антиэкранирование).

Кроме вклада в ГЭП кристаллического поля, также обычно необходимо учитывать формирование ГЭП собственными электронами атома. Это требуется делать, если состояние иона в кристаллическом поле отличается от синглетного S . В этом случае вклад в ГЭП от электронной оболочки будет основным.

Влияние квадрупольного взаимодействия на вид спектра показан на Рис. 5.

В практических применениях мессбауэровской спектроскопии квадрупольное расщепление несет информацию о симметрии локального окружения ядра. В случае кубической симметрии суммарный ГЭП равен нулю. В сочетании с другими сверхтонкими взаимодействиями ΔE_Q позволяет производить идентификацию фаз.

1.4. Магнитное сверхтонкое взаимодействие

Напряженность магнитного поля H , или сверхтонкое магнитное поле на ядре – сложный параметр, означающий эффективное магнитное поле в точке нахождения ядра и позволяющий представлять расщепление уровней энергии ядра по аналогии с эффектом Зеемана в атомной физике.

Сверхтонкое магнитное поле формируется из следующих вкладов:

$$\bar{H} = \bar{H}_S + \bar{H}_L + \bar{H}_D + \bar{H}_d + \frac{4\pi}{3} \bar{M} + \bar{H}_0 + \bar{H}_{df}, \quad (1.4.1)$$

здесь H_0 – внешнее магнитное поле (черточки над величинами означают вектор), M – удельная намагниченность образца, H_{df} – вклад формы образца или размагничивающее поле, H_d – вклад в поле ближайших к атому магнитных диполей, H_S – контактное поле Ферми, H_L – вклад от орбитального движения собственных электронов атома, т.е. от орбитального момента атома, H_D – вклад от магнитных моментов неспаренных электронов атома, т.е. от спина атома.

Вклады в (1.4.1) записаны в порядке их значимости для наиболее часто встречающихся случаев.

Контактное взаимодействие Ферми имеет следующее происхождение. Электроны s оболочек находятся в области ядра с конечной вероятностью, которая определяется величиной волновой функции s -электронов в центре атома. При этом взаимодействие магнитных моментов электрона и ядра имеет максимальную величину. В первом приближении, в атомах, у которых все s -электроны спарены, этот эффект должен отсутствовать. Но если атом имеет незаполненные магнитные оболочки (например $3d$, $4f$), то неспаренные электроны этих оболочек могут поляризовать s -электроны. Контактное поле Ферми можно записать:

$$H_S = -\frac{8}{3} \pi \mu_B (|\Psi_{\uparrow}(0)|^2 - |\Psi_{\downarrow}(0)|^2),$$

где $|\Psi_{\uparrow}(0)|^2$, $|\Psi_{\downarrow}(0)|^2$ – электронные волновые функции для s -электронов с различной ориентацией спина; μ_B – магнетон Бора.

Эффект поляризации составляет обычно несколько процентов и при этом дает основной вклад в H . Для диэлектриков H_S приблизительно пропорционально

магнитному моменту атома. В ферромагнитных проводниках, кроме собственных s -электронов атома, в контактное взаимодействие Ферми будут также вносить вклад электроны проводимости атома, имеющие конечную плотность на ядре. Поляризация электронов проводимости, обусловленная РККИ-взаимодействием, обеспечит для них $|\Psi_{\uparrow}(0)|^2 \neq |\Psi_{\downarrow}(0)|^2$.

Зеемановское расщепление ядерных уровней для основного и возбужденного состояний, в отсутствие квадрупольного расщепления описывается добавками к основному гамильтониану ядра:

$$\hat{w}_0 = -(\bar{\mu}_0 \bar{H}) = -g_0 \mu_N (\bar{I} \cdot \bar{H}), \quad \hat{w}_e = -(\bar{\mu}_e \bar{H}) = -g_e \mu_N (\bar{I} \cdot \bar{H}), \quad (1.4.2)$$

где g_0 , g_e это g -факторы основного и возбужденного состояния ядра; μ_N – ядерный магнетон; \hat{w}_0 , \hat{w}_e – операторы энергии магнитостатического взаимодействия для основного и возбужденного состояний.

Выражениям (1.4.2), в случае полуцелого спина ядра, соответствуют добавки к энергии ядерных уровней:

$$w_0 = -\frac{g_0 \mu_N \hbar}{2} H \cdot m, \quad w_e = -\frac{g_e \mu_N \hbar}{2} H \cdot m,$$

где m – магнитное квантовое число, $-I \leq m \leq I$, пробегает, вообще, разный диапазон значений для основного и возбужденного состояния ядра.

Комбинированное сверхтонкое взаимодействие, включающее в себя изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление и ядерный эффект Зеемана – часто встречающийся на практике случай. Как и задача о квадрупольном взаимодействии в общем виде, задача о комбинированном сверхтонком взаимодействии решается аналитически только в некоторых частных случаях. Так, например, если магнитное взаимодействие много больше квадрупольного, а тензор ГЭП аксиально симметричен ($\eta = 0$):

$$w_e + \Delta E_Q = -\frac{g_e \mu_N \hbar}{2} H \cdot m + \frac{eQ\phi_{zz}''}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \cdot \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2},$$

здесь θ - угол между главной осью тензора ГЭП и направлением магнитного поля на ядре.

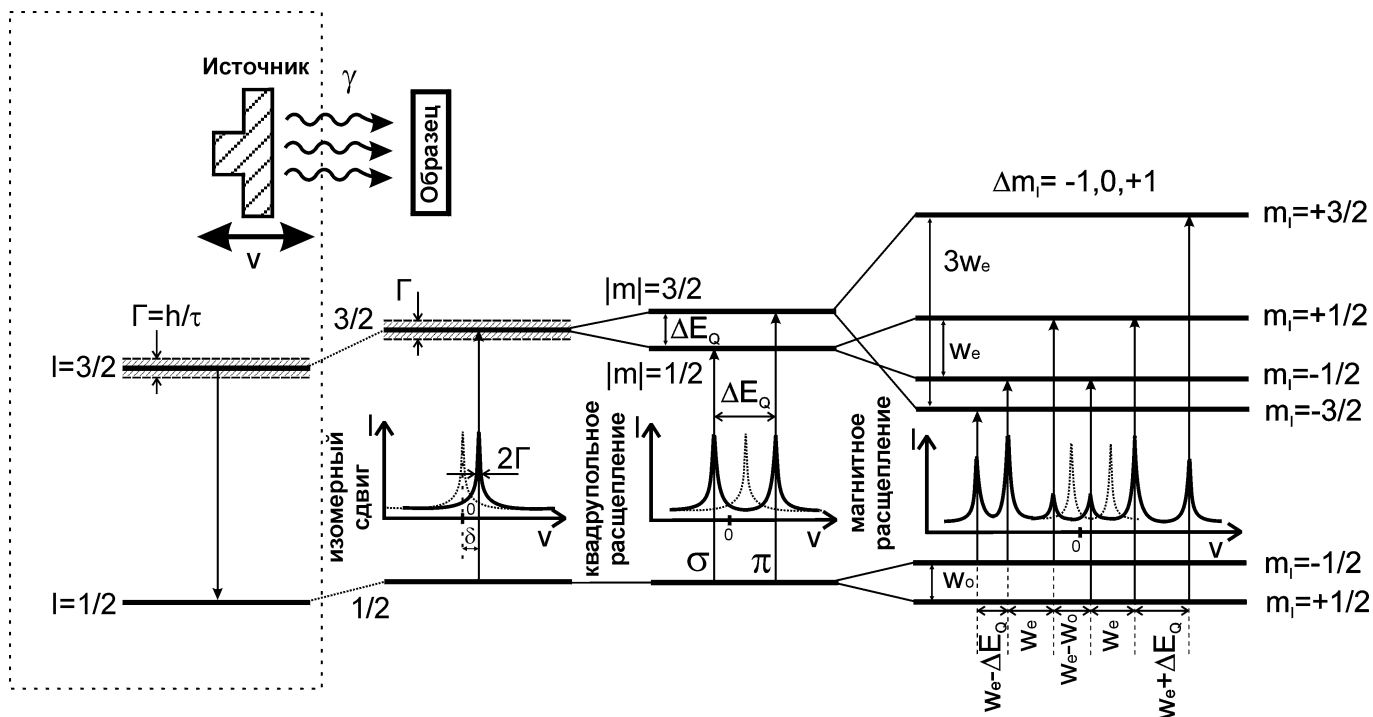


Рисунок 5. Сверхтонкие взаимодействия в мессбауэровской спектроскопии на примере ядра ^{57}Fe .

Таблица 1. Характеристики ядерных уровней ^{57}Fe .

Характеристика уровня	Основное состояние	Возбужденное состояние
Энергия, кэВ	0	14.4
Среднее время жизни τ , нс	∞	98
Ширина уровня Γ , нэВ (мм/с)	0	4.66 (0.097)
Спин и четность	$1/2^-$	$3/2^-$
Квадрупольный момент, барн	0	+0.20
Магнитный момент, я.м.	+0.0906	-0.1553

1.5. Относительные интенсивности спектральных линий

Как и в атомном эффекте Зеемана, поляризованное ядро будет обладать анизотропией в испускании и поглощении фотонов. Кроме того, анизотропия будет проявляться и при квадрупольной поляризации ядра.

Относительная интенсивность линий позволяет делать выводы о кристаллической и магнитной текстуре исследуемых образцов (в том числе ориентации вектора намагниченности), а также открывает некоторые новые возможности, например, возможность определения знака ГЭП на ядре. Измерение спектров при различных ориентациях ферромагнитных образцов с целью определения их магнитной текстуры, и извлечения дополнительной информации составляет задачу отдельного раздела мессбауэровской спектроскопии – MOMS (Magnetic Orientation Mossbauer Spectroscopy).

Получить выражения для относительных вероятностей переходов можно в рамках нестационарной теории возмущений, рассматривая матричные элементы:

$$P_{ij} \propto \left| \langle I_e, m_j | \exp\{i(\vec{k}\vec{r})\} | I_g, m_i \rangle \right|^2.$$

Не останавливаясь подробно на этом моменте, приведем конечный результат для ядра ^{57}Fe .

В квадрупольном дублете различают два перехода – $\pi(\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2)$ и $\sigma(\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2)$. Относительные вероятности этих переходов, в зависимости от угла θ между направлением распространения гамма-квантов и главной осью аксиально-симметричного ($\eta = 0$) тензора ГЭП:

$$\frac{P_\pi}{P_\sigma} = \frac{3 + 3\cos^2\theta}{5 - 3\cos^2\theta}.$$

Так, при $\theta = 0$ $P_\pi/P_\sigma = 3$, а при $\theta = 90^\circ$ $P_\pi/P_\sigma = 0.6$. Измеряя зависимость P_π/P_σ от θ можно однозначно приписать линию спектра π или σ переходу и, тем самым, определить знак ГЭП на ядре.

Для Зеемановских линий, в отсутствие квадрупольного расщепления, при угле θ между направлением распространения гамма квантов и вектором магнитного поля на ядре:

$$I_1(\theta)(+1/2 \rightarrow +3/2) = I_6(\theta)(-1/2 \rightarrow -3/2) = (9/4)(1 + \cos^2 \theta)$$

$$I_2(\theta)(+1/2 \rightarrow +1/2) = I_5(\theta)(-1/2 \rightarrow -1/2) = \sin^2 \theta$$

$$I_3(\theta)(+1/2 \rightarrow -1/2) = I_4(\theta)(-1/2 \rightarrow +1/2) = (3/4)(1 + \cos^2 \theta)$$

Влияние магнитной текстуры на вид спектра схематично изображено на Рис. 6.

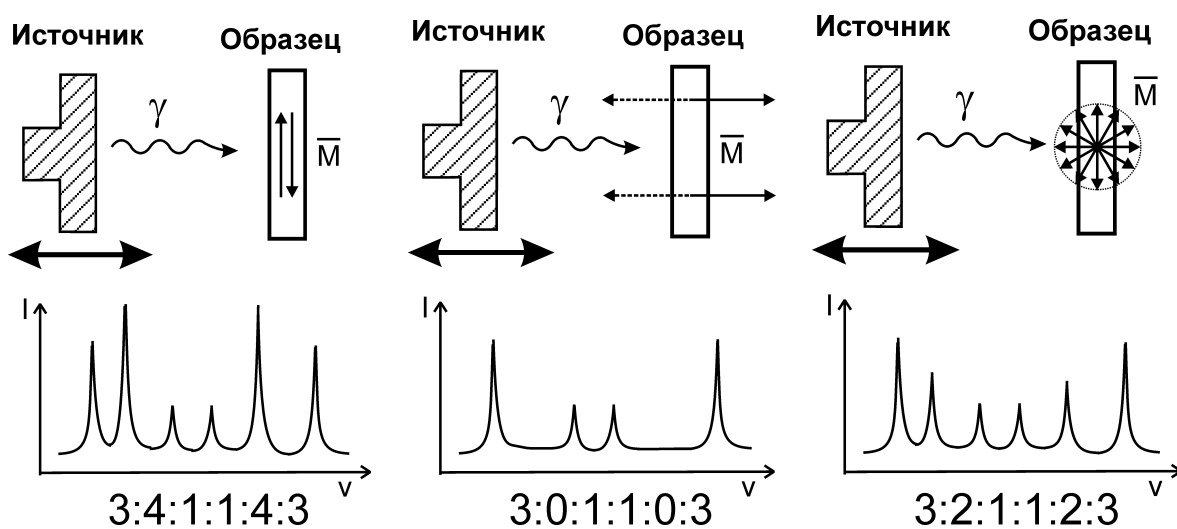


Рисунок 6. Влияние магнитной текстуры образца на вид спектра.

2. Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов (МСКЭ)

2.1. Взаимодействие электронов с веществом

Взаимодействие электрона с веществом можно рассматривать в виде последовательности элементарных актов взаимодействий. В результате одного такого акта первичный быстрый электрон в среднем теряет малую долю своей энергии и/или претерпевает рассеяние.

Основные особенности взаимодействия электронов с веществом можно показать на примере следующей упрощенной модели. Электрон с некоторой начальной энергией проникает в твердое тело. Между этим электроном и электронами и ионами (ядрами), образующими твердое тело, существует кулоновское взаимодействие. В результате энергия налетающего электрона теряется, и изменяется направление его движения (происходит рассеяние). Предполагается, что твердое тело представляет собой электронный газ, в котором на относительно большом расстоянии друг от друга расположены малые по размеру тяжелые ядра. Элементарные акты взаимодействия в такой модели:

- рассеяние электрона на другом электроне
- выбивание электрона из атомной оболочки или возбуждение атома (боровский механизм)
- генерация плазмона (волн зарядовой плотности)
- упругое рассеяние в поле ядра

Здесь учтены далеко не все процессы взаимодействия, однако уже видно, что траектория электрона в твердом теле будет иметь сложный характер (Рис. 7).

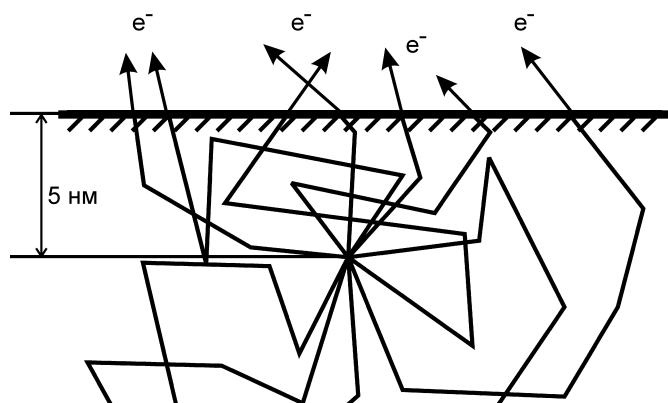


Рисунок 7. Траектории движения электронов в твердом теле.

Для электрона, прошедшего вполне определенный отрезок пути, будет существовать распределение потерь энергий (страгглинг), которое обусловлено двумя причинами. Во-первых, имеются статистические флуктуации числа неупругих столкновений на этом отрезке пути. Во-вторых, потери энергии в каждом столкновении также испытывают флуктуации.

Реальное твердое тело, конечно, отличается от рассмотренной упрощенной модели, однако эта модель позволяет с удовлетворительной точностью проводить многие расчеты в МСКЭ.

Кроме дискретного подхода существует и подход, предполагающий непрерывные потери энергии электронами. Теория торможения электронов в веществе впервые была разработана Г. Бете, который действительный процесс потери энергии электроном представил в виде непрерывного процесса замедления. Используя релятивистскую квантовую теорию, он получил довольно сложное выражение, которое в ультрарелятивистском и нерелятивистском приближении существенно упрощается. Интересно отметить, что нерелятивистское приближение, наиболее важное для МСКЭ, почти в точности совпадает с классической формулой Бора для удельных потерь энергии тормозящихся в веществе альфа-частиц:

$$\frac{dE}{ds} = -\frac{2\pi k^2 e^4 nZ}{E} \ln \frac{1,16E}{I},$$

где n - число атомов с зарядовым числом Z в единице объема, I - особым образом усредненное (по всем индивидуальным процессам потерь энергии) среднее значение энергии возбуждения для атомных электронов в данном веществе. Необходимо

подчеркнуть, что данное выражение характеризует потери энергии только на длине пробега d_s . Эта формула не позволяет непосредственно определить потерю энергии электронами, образовавшимися на глубине x с энергией E и достигшими поверхности. Из-за рассеяния траектория движения электрона в веществе имеет сложный характер (Рис. 7), а тормозная способность вещества непрерывно растет по мере замедления электрона.

2.2. Электроны конверсии и фотоэлектроны

Частицы, возникающие при разрядке мессбауэровского перехода, показаны на Рис. 8.

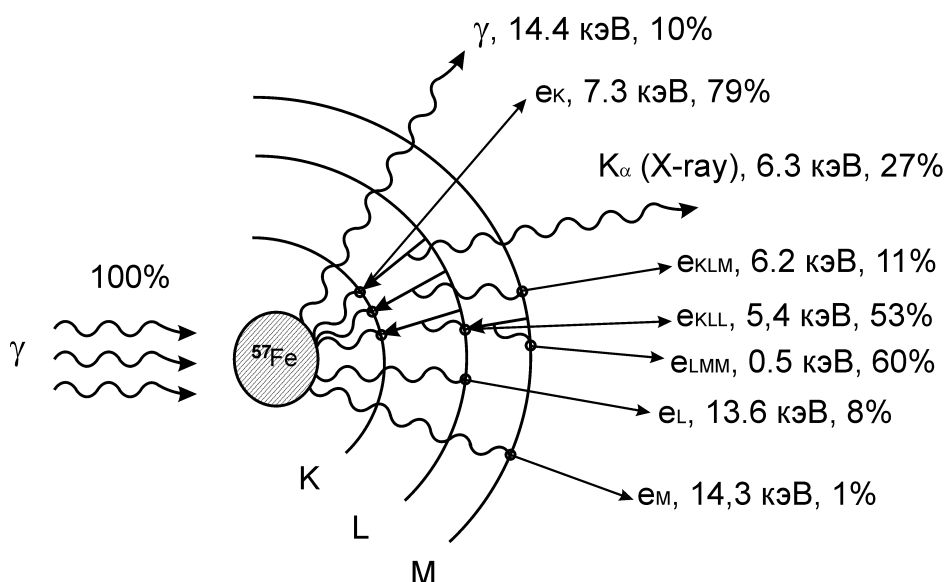


Рисунок 8. Частицы, возникающие при переходе возбужденного ядра в основное состояние. Процентами показано, какая доля возбужденных ядер приводит к появлению той или иной частицы.

Таблица 2. Диапазоны глубин, которым соответствует большая часть частиц.

Излучение	Е, кэВ	Пробег R в металлическом железе (α -Fe)
γ -лучи	14.4	$R \approx 20$ мкм
K X-ray	6.3	$R \approx 20$ мкм
K-конверсионные электроны	7.3	$10 \text{ нм} \leq R \leq 400 \text{ нм}$
L-конверсионные электроны	13.6	$20 \text{ нм} \leq R \leq 1.3 \text{ мкм}$

М-конверсионные электроны	14.3	$20 \text{ нм} \leq R \leq 1.5 \text{ мкм}$
KLL Оже-электроны	5.4	$7 \text{ нм} \leq R \leq 200 \text{ нм}$
KLM Оже-электроны	6.2	$8 \text{ нм} \leq R \leq 300 \text{ нм}$
LMM Оже-электроны	0.5	$1 \text{ нм} \leq R \leq 2 \text{ нм}$

Экспериментальные значения, показанные на Рис. 8, получаются в экспериментах, в которых электронными спектрометрами высокого разрешения регистрируются электроны, испускаемые распадающимися ядрами ^{57}Co . Сами ядра ^{57}Co располагаются в виде тонкого слоя, вплоть до моноатомного, на подходящей подложке. Эксперимент необходимо осуществлять таким образом, чтобы исключить образование фотоэлектронов.

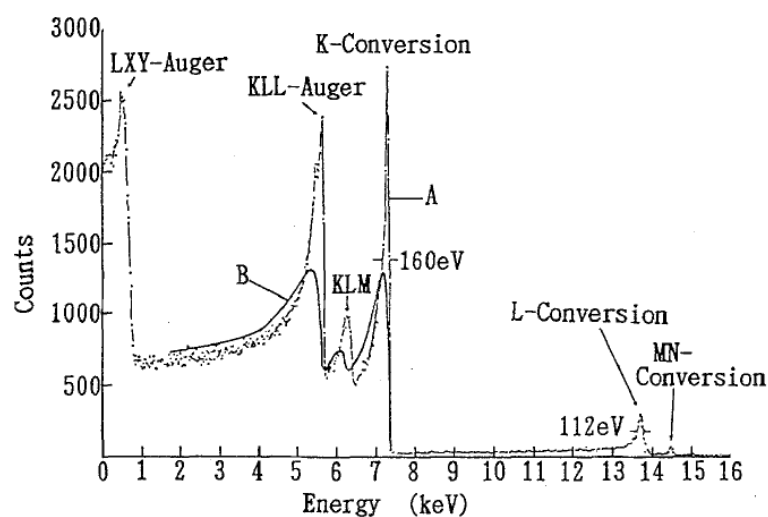


Рисунок 9. Спектр электронов (А), полученный от тонкого слоя электроосажденного источника ^{57}Co . Сплошной линией (В) показан спектр, полученный после укрытия слоя ^{57}Co слоем железа 6.2 нм.

Регистрируя различные частицы и различные группы энергий электронов, можно получать интегральную по глубине информацию от приповерхностных слоев различной толщины.

2.3. Селективная по глубине МСКЭ (СГМСКЭ): весовые функции

В МСКЭ возможны селективные по глубине исследования в приповерхностной области толщиной 200-400 нм. За счет того, что потери энергии электронов при

движении к поверхности зависят от пройденного пути, можно приписать каждой энергии электронов определенный диапазон глубин, на которых они были рождены. Движение электронов в твердом теле носит случайный характер из-за значительного вклада процессов рассеяния, поэтому каждой глубине соответствует свой спектр электронов конверсии.

Для селективных по глубине исследований необходимо иметь возможность регистрировать различные группы энергий электронов. В практической реализации СГМСКЭ возникает ряд трудностей.

Неустранимым фактором, ограничивающим селективность по глубине, является большая ширина спектров электронов конверсии при удалении от поверхности. Эти спектры характеризуются весовыми функциями – двумерной функцией плотности вероятности. Весовая функция $T(E, x)$ есть плотность вероятности, что электрон, рожденный на глубине x , выйдет на поверхность с энергией E . Подставляя в эту функцию фиксированное значение глубины x , получим энергетический спектр $T_x(E)$ электронов конверсии, рожденных на глубине x . Если зафиксировать E – получим функцию распределения электронов $T_E(x)$ по глубине. Значения функции $T_x(E)$ будут показывать, какой вклад в формирование электронов с энергией E дают различные слои пленки, или вес различных слоев по отношению к электронам с энергией E .

Начиная с глубин 30-50 нм, ширина весовых функций $T_x(E)$ становится сравнимой с разрешением лучших пропорциональных детекторов, а на глубинах >100 нм превращается почти в горизонтальную прямую. Поэтому в СГМСКЭ наиболее эффективным оказывается анализ приповерхностных слоев.

Задача получения зависимости мессбауэровских спектров от глубины $S(x)$ по экспериментальным зависимостям от энергии электронов $S(E)$ описывается следующим интегральным уравнением:

$$S(E) = \int_0^{\infty} S(x) \cdot T(E, x) \cdot dx .$$

Отметим, что под $S(E)$ и $S(x)$ понимаются мессбауэровские спектры, т.е. векторные величины.

Введем дискретную шкалу энергий и координат:

$$\bar{S}_E = \hat{T}\bar{S}_x, \quad (2.3.1)$$

здесь \bar{S}_E и \bar{S}_x рассматриваются как вектора, поскольку они являются упорядоченными совокупностями значений.

Преобразование (2.3.1) описывает переход от шкалы глубин x к шкале энергий E электронов конверсии. Учитывая значительную ширину весовых функций, а также конечную статистическую ошибку измерений при любом мессбауэровском эксперименте, к решению этой задачи, как правило, нельзя просто применить обратное преобразование T^{-1} . В большинстве случаев это приведет к некорректной задаче, т.е. к катастрофическому возрастанию ошибки и чувствительности решения к малейшим изменениям во входных данных. Один возможный путь решения – применение методов решения некорректных задач с использованием априорной информации, например, о гладкости распределения \bar{S}_x . Второй – ограничение числа диапазонов глубин, для которых находятся спектры, а также их правильный выбор.

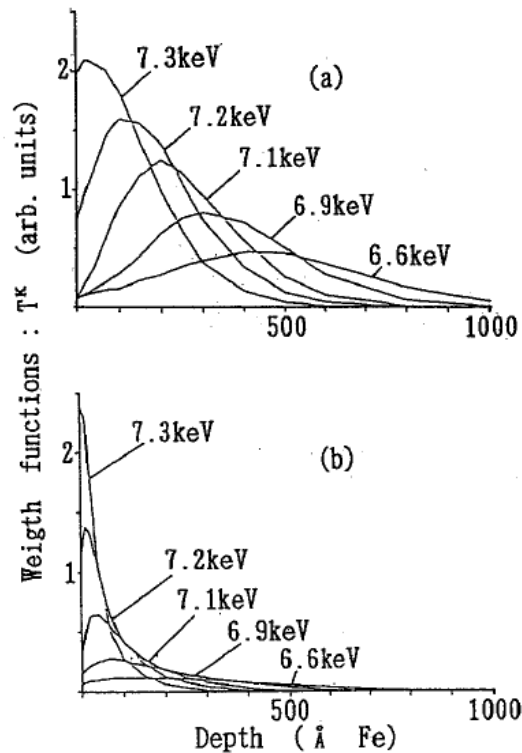


Рисунок 10. Весовые функции $T_E(x)$ для К-конверсионных электронов, рассчитанные методом Монте-Карло. Верхняя половина (а) – угол выхода электронов относительно нормали к плоскости образца 10° , нижняя половина (б) - 72° .

Готовых методик решения задачи о переходе от \bar{S}_E к \bar{S}_x нет, хотя бы потому, что нет универсальных аппроксимаций к весовым функциям $T(E, x)$. До настоящего времени они либо рассчитываются методом Монте-Карло, либо определяются в эксперименте. Для обработки экспериментальных данных требуется оперировать несколькими видами весовых функций одновременно, соответствующих различным электронам конверсии и Оже-электронам.

Кроме весовых функций, СГМСКЭ с использованием пропорциональных детекторов сталкивается с еще одной трудностью – конечным энергетическим разрешением детекторов.

2.4. СГМСКЭ с использованием газоразрядных пропорциональных детекторов

Пропорциональный детектор в МСКЭ регистрирует все электроны с энергией приблизительно от 1 кэВ до энергии мессбауэровского перехода. Нижняя граница в 1 кэВ связана с конечным уровнем шума широкополосных усилителей сигнала, которые используются в сочетании с газоразрядными детекторами. Понижением температуры усилителя можно уменьшить эту величину, но для практики мессбауэровских измерений это не нужно.

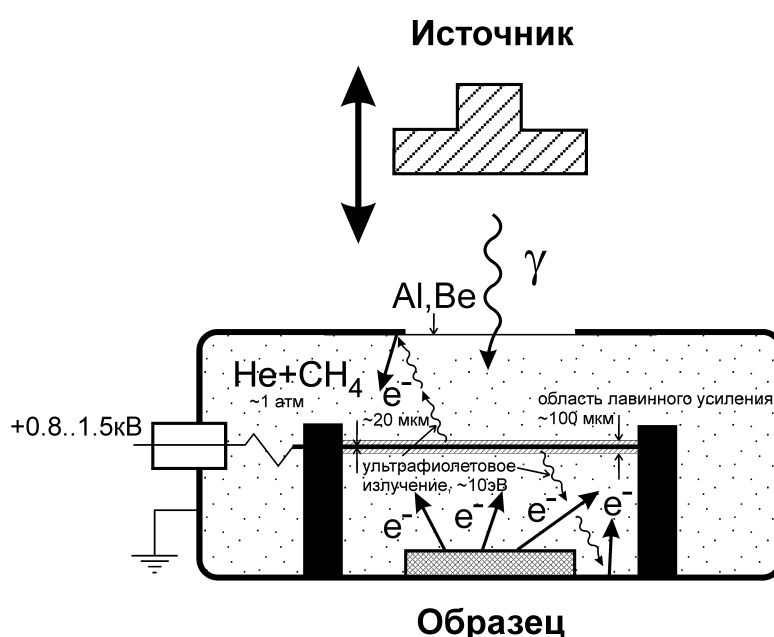


Рисунок 11. Регистрация электронов конверсии с помощью газоразрядного пропорционального детектора.

Схема эксперимента с газоразрядным детектором показана на Рис. 11.

В качестве рабочего газа детектора чаще всего выбирают гелий, поскольку, кроме чувствительности к электронам необходимо еще обеспечить низкую эффективность детектора к фотонному излучению. Более тяжелые газы, такие как аргон и неон, хотя и используются с успехом в газоразрядных детекторах фотонного излучения, в детектировании электронов конверсии всегда будут давать паразитный фон от фотонов.

Метан исполняет роль гасящей добавки, назначение которой – не допускать развития незатухающих электронных лавин. Причина появления незатухающего разряда схематично показана на Рис. 11. Ионизованный в области лавинного усиления газ рекомбинирует с испусканием жестких ультрафиолетовых фотонов. Эти фотоны, поглощаясь, в конце концов, материалами конструкции детектора, приводят к появлению вторичных электронов и, следовательно, к образованию вторичных лавин. Гасящая добавка выбирается таким образом, чтобы она эффективно поглощала жесткое УФ-излучение без образования зарядовых пар. В качестве таких добавок могут выступать двухатомные молекулярные газы (например, хлор) или некоторые органические соединения, например, метан.

Разрешение по энергии пропорциональных детекторов определяется многими факторами. Два из них являются фундаментальными и не могут быть исключены. Это статистические флуктуации числа пар ионов, произведенных первичной ионизирующей частицей, и статистические флуктуации числа вторичных электронов, произведенных в лавинах, инициированных каждым первичным электроном. Разрешение зависит также от конструкции и качества изготовления счетчика, неоднородностей анодной проволоки, сродства электронов к примесям, содержащимся в газе, шумов усилителя и др.

Начальный процесс ионизации впервые рассмотрел Фано. Он показал, что при измерении энергии E с помощью ионизационного метода, в отсутствие газового усиления, предельная точность в определении E зависит от флуктуации числа пар ионов:

$$(\delta_N)^2 = \overline{(N - \bar{N})^2} = F\bar{N}, \quad \left(\frac{\delta_N}{\bar{N}}\right)^2 = \frac{F}{\bar{N}}, \quad (2.4.1)$$

где $F < 1$, а для водорода, согласно оценкам Фано $0.5 \geq F \geq 0.33$. Величина F получила название фактора Фано.

Обозначив вариацию в величине коэффициента газового усиления для лавины, образованной любым первичным электроном, через F' ($F' = (\delta_M / \bar{M})^2$), выражение (2.4.1) запишем в виде

$$\left(\frac{\delta_N}{\langle N \rangle}\right)^2 = \frac{(F + F')w}{E}, \quad (2.4.2)$$

где $w = E / \bar{N}$ - средняя энергия, необходимая для образования одной ионной пары. Для гелия $w = 45.6$ эВ, $F = 0.21$.

При рассмотрении предельно допустимого разрешения пропорционального детектора определяющим обычно является значение фактора F' . В качестве оценки для F' часто берется значение 0.61.

При снятии энергетического спектра распределение ошибок в измерении энергии близко к нормальному. Для такого распределения полная ширина на половине высоты в 2.35 раза больше стандартного отклонения от среднего значения. Следовательно, разрешение пропорционального детектора:

$$\frac{\Delta E}{E} = 2.35 \sqrt{\frac{(F + F')w}{E}}. \quad (2.4.3)$$

Сейчас наилучшего разрешения по энергиям с помощью пропорциональных счетчиков достигли с гелий-ацетиленовой и неон-аргоновой смесями. Для неон-аргоновой смеси получили рекордное разрешение для рентгеновских квантов с энергией 5.9 кэВ ($R = 11\%$ при $M \approx 100$). Теоретически можно добиться значения параметра $F' \approx 0.4$ для гелий-метановой смеси, что позволило бы и для такой традиционной смеси получить $R \approx 10\%$ на линии 7.3 кэВ.

Рис. 12 показывает аппаратную функцию детектора с учетом его конечного энергетического разрешения. Иначе говоря, это зарегистрированный пропорциональным детектором спектр электронного излучения, в котором присутствуют три монохроматические компоненты.

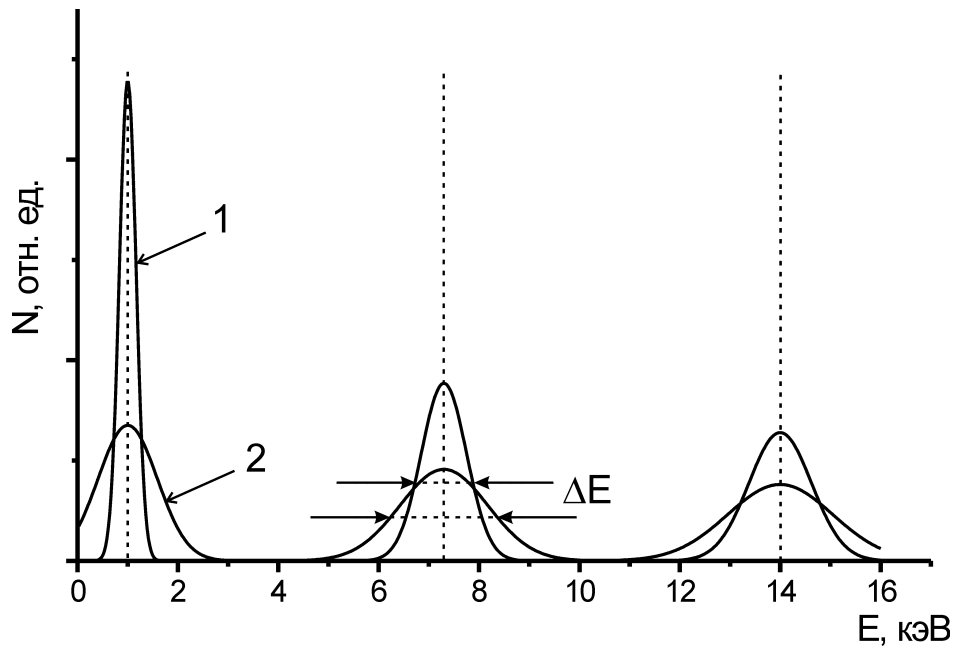


Рисунок 12. Аппаратная функция газоразрядного детектора с газовой смесью $\text{He}+5\%\text{мол.}\text{CH}_4$. Цифрой 1 обозначен идеальный случай, когда конечное разрешение детектора обусловлено только статистическими флуктуациями числа зарядовых пар. Цифрой 2 обозначен случай, когда иные причины, такие как неоднородность анодной нити и шумы усилителя сигнала с детектора вносят постоянный случайный вклад, эквивалентный 1 кэВ.

На Рис. 12 правильнее было бы отложить по оси абсцисс амплитуду импульса с детектора A , однако такой буквальнойностью обычно жертвуют в пользу лучшей читаемости спектра. При этом, конечно, подразумевается, что шкала спектрометра откалибрована, и каждой энергии E поставлено в соответствие среднее значение амплитуды A .

Представим теперь «идеальный» спектр электронов $S(E)$ и результат его регистрации пропорциональным детектором $S(A)$. Связь между ними можно описать интегральным преобразованием:

$$S(A) = \int_0^{\infty} S(E) \cdot R(A, E) \cdot dE. \quad (2.4.5)$$

Здесь $R(A, E)$ - аппаратная функция детектора, которая, если считать нормальным распределение амплитуд импульсов с детектора от монохроматического излучения, может быть записана:

$$R(A, E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(E-A)^2}{2\sigma^2}\right), \quad \sigma = \sqrt{(F+F')wE}. \quad (2.4.6)$$

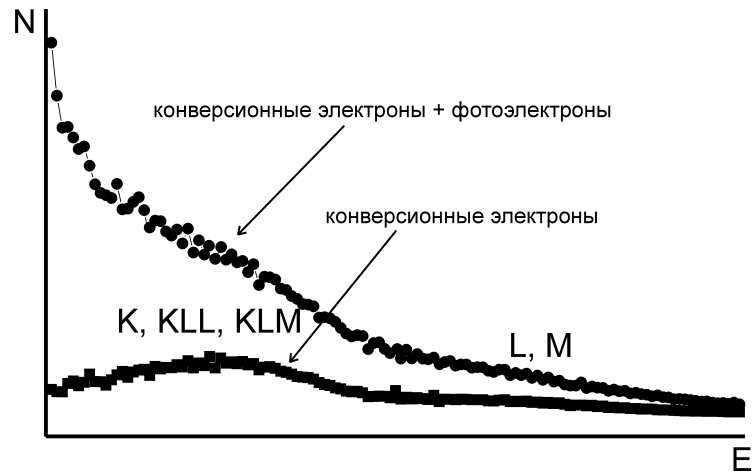


Рисунок 13. Спектр электронов, полученный пропорциональным детектором на мессбауэровском спектрометре, образец – металлическая фольга железа, обогащенного резонансным изотопом ^{57}Fe (90%).

Видно, что удается разрешить только две группы энергий электронов конверсии. Даже в случае газоразрядного детектора с идеальной передаточной функцией удалось бы разрешить не более трех групп.

В случае дискретной измерительной шкалы с числом точек n , рассматривая упорядоченную совокупность измеренного числа импульсов N в каждой точке шкалы как n -мерный вектор, можно переписать:

$$\bar{S}_A = \hat{R}\bar{S}_E.$$

Здесь \hat{R} - матрица, задающая аппаратную функцию детектора.

На практике необходимо решать обратную задачу, т.е по известному \bar{S}_A находить \bar{S}_E .

На Рис. 13 показан спектр электронов, зарегистрированный на экспериментальной установке. Разрешающая способность детектора, далека от идеальной.

3. Практические задания

Задание 1. Основы СГМСКЭ.

Выполнить измерение мессбауэровского спектра на электронах конверсии для металлической фольги α -Fe, обогащенной резонансным изотопом. Для этого, при участии преподавателя, установить образец на держатель, закрепить держатель в детекторе, собрать и установить детектор на спектрометр. Подключив к детектору газовую магистраль, подать гелий-метановую смесь, контролируя поток газа по частоте появления пузырьков в масляном барбараторе, она должна составлять приблизительно 1 Гц. Обратите внимание, что подача газа должна производиться через штуцер в верхней части детектора, поскольку рабочая газовая смесь легче воздуха. При подаче газа через нижний штуцер потребуется в несколько раз большее время выхода детектора на рабочий режим. Включить высокое напряжение питания детектора тумблером на блоке БНВ2-95 или аналогичном. Запустить программное обеспечение спектрометра (файл C:\moss3d\moss3dx.exe). Выход на рабочий режим составляет от 15 до 45 минут и контролируется по показаниям количества импульсов, поступающих с детектора в секунду на экране компьютера. В первые минуты показания будут нулевыми.

Выполнять измерения в течение двух часов, записывая выводимые на экран имена файлов автосохранения.

Перезагрузив компьютер спектрометра под пунктом загрузки «Network», перенести измеренные спектры на указанный преподавателем компьютер в сети для их последующей обработки.

Произвести модельную обработку мессбауэровских спектров в программе UnivemMS. Инструкция по работе с программой содержится в её меню в пункте Help. По полученным результатам определить:

- Параметры сверхтонкой структуры спектра – изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление и сверхтонкое магнитное поле;
- Ориентацию вектора намагниченности в фольге;

- Разрешающую способность газоразрядного детектора на энергии L-конверсионных электронов;
- Различие спектров приповерхностных и заглубленных слоев.

Математическая обработка мессбауэровских спектров производится программой UnivemMS.

Подготовка, выделение и сохранение мессбауэровских спектров, соответствующих различным диапазонам энергий электронов конверсии, производится программой MossMake.

Задание 2. Изучение процессов коррозии в воздушной среде

Провести окисление металлической фольги α -Fe путем нагрева до 500°C в атмосфере воздуха в течение 10 минут. Окончанием процесса окисления считать появление цветов побежалости на поверхности фольги. Выполнить СГМСКЭ измерения. Для этого, при участии преподавателя, установить образец на держатель, закрепить держатель в детекторе, собрать и установить детектор на спектрометр. Подключив к детектору газовую магистраль, подать гелий-метановую смесь, контролируя поток газа по частоте появления пузырьков в масляном барбараторе, она должна составлять приблизительно 1 Гц. Обратите внимание, что подача газа должна производиться через штуцер в верхней части детектора, поскольку рабочая газовая смесь легче воздуха. При подаче газа через нижний штуцер потребуется в несколько раз большее время выхода детектора на рабочий режим. Включить высокое напряжение питания детектора тумблером на блоке БНВ2-95 или аналогичном. Запустить программное обеспечение спектрометра (файл C:\moss3d\moss3dx.exe). Выход на рабочий режим составляет от 15 до 45 минут и контролируется по показаниям количества импульсов, поступающих с детектора в секунду на экране компьютера. В первые минуты показания будут нулевыми.

Выполнять измерения в течение двух часов, записывая выводимые на экран имена файлов автосохранения.

Перезагрузив компьютер спектрометра под пунктом загрузки «Network», перенести измеренные спектры на указанный преподавателем компьютер в сети для их последующей обработки.

Разбив диапазон энергий регистрируемых электронов на 6 частей, произвести селективный по глубине анализ фазового состава образовавшегося оксидного слоя. Результаты выполнения задания должны содержать:

- Анализ фазового состава, полученный из спектра, интегрального по толщине зондируемого слоя;
- Селективный по глубине фазовый анализ в виде графиков зависимостей долей фаз от энергии электронов;
- Качественное объяснение полученных результатов.

Математическая обработка мессбауэровских спектров производится программой UnivemMS.

Подготовка, выделение и сохранение мессбауэровских спектров, соответствующих различным диапазонам энергий электронов конверсии, производится программой MossMake.

Для калибровки скоростной шкалы использовать спектр из предыдущего задания.

Для идентификации фаз использовать таблицу из Приложения В.

Задание 3. Изучение процессов коррозии во влажной среде

Провести окисление металлической фольги α -Fe путем нагрева до 500°C в атмосфере воздуха во влажной среде, в течение 10 минут. Окончанием процесса окисления считать появление оксидного слоя серого цвета. Выполнить СГМСКЭ измерения. Для этого, при участии преподавателя, установить образец на держатель, закрепить держатель в детекторе, собрать и установить детектор на спектрометр. Подключив к детектору газовую магистраль, подать гелий-метановую смесь, контролируя поток газа по частоте появления пузырьков в масляном барбараторе, она должна составлять приблизительно 1 Гц. Обратите внимание, что подача газа

должна производиться через штуцер в верхней части детектора, поскольку рабочая газовая смесь легче воздуха. При подаче газа через нижний штуцер потребуется в несколько раз большее время выхода детектора на рабочий режим. Включить высокое напряжение питания детектора тумблером на блоке БНВ2-95 или аналогичном. Запустить программное обеспечение спектрометра (файл C:\moss3d\moss3dx.exe). Выход на рабочий режим составляет от 15 до 45 минут и контролируется по показаниям количества импульсов, поступающих с детектора в секунду на экране компьютера. В первые минуты показания будут нулевыми.

Выполнять измерения в течение двух часов, записывая выводимые на экран имена файлов автосохранения.

Перезагрузив компьютер спектрометра под пунктом загрузки «Network», перенести измеренные спектры на указанный преподавателем компьютер в сети для их последующей обработки.

Разбив в программе MossMake диапазон энергий регистрируемых электронов на 4 части, произвести селективный по глубине анализ фазового состава образовавшегося оксидного слоя. Результаты выполнения задания должны содержать:

- Анализ фазового состава, полученного из спектра, интегрального по толщине зондируемого слоя;
- Селективный по глубине фазовый анализ в виде графиков зависимостей долей фаз от энергии электронов;
- Качественное объяснение полученных результатов.

Математическая обработка мессбауэровских спектров производится программой UnivemMS.

Подготовка, выделение и сохранение мессбауэровских спектров, соответствующих различным диапазонам энергий электронов конверсии, производится программой MossMake.

Для калибровки скоростной шкалы использовать спектр из предыдущего задания.

Для идентификации фаз использовать таблицу из Приложения В.

Задание 4. Изучение суперпарамагнетизма слоя $\text{SiO}_2 \leftarrow \text{Fe}^+$

Выполнить измерение мессбауэровского спектра (спектр 1) на электронах конверсии для образца SiO_2 , имплантированного ионами железа. Для этого, при участии преподавателя, установить образец на держатель, закрепить держатель в детекторе, собрать и установить детектор на спектрометр. Подключив к детектору газовую магистраль, подать гелий-метановую смесь, контролируя поток газа по частоте появления пузырьков в масляном барбараторе, она должна составлять приблизительно 1 Гц. Обратите внимание, что подача газа должна производиться через штуцер в верхней части детектора, поскольку рабочая газовая смесь легче воздуха. При подаче газа через нижний штуцер потребуется в несколько раз большее время выхода детектора на рабочий режим. Включить высокое напряжение питания детектора тумблером на блоке БНВ2-95 или аналогичном. Запустить программное обеспечение спектрометра (файл $C:\backslash\text{moss3d}\backslash\text{moss3dx.exe}$). Выход на рабочий режим составляет от 15 до 45 минут и контролируется по показаниям количества импульсов, поступающих с детектора в секунду на экране компьютера. В первые минуты показания будут нулевыми.

Выполнять измерения в течение двух часов (спектр 1), записывая выводимые на экран имена файлов автосохранения.

Повторить измерения в магнитном поле. Для этого разместить детектор конверсионных электронов с образцом в поле постоянного магнита напряженностью 1 кЭ и повторить измерение в течение двух часов (спектр 2). Образец должен быть ориентирован так, чтобы вектор магнитного поля лежал в его плоскости. Напряжённость и направление магнитного поля в области образца измерять с помощью магнитометра Ш1-8.

Перезагрузив компьютер спектрометра под пунктом загрузки «Network», перенести измеренные спектры на указанный преподавателем компьютер в сети для их последующей обработки.

Произвести обработку полученных спектров 1 и 2 с помощью программы UnivemMS. По полученным результатам:

- Объяснить различие вида мессбауэровских спектров 1 и 2;
- Произвести идентификацию фаз в интегральных спектрах 1 и 2. Определить суперпарамагнитную фазу и долю входящих в нее атомов Fe по доли площади соответствующей спектральной компоненты (синглета), найденной из результатов обработки программой UnivemMS.
- Определить спиновое состояние атомов железа в суперпарамагнитной фазе по данным обработки спектра 2;
- Оценить минимальный размер суперпарамагнитных частиц, полагая, что их магнитный момент определяется, как сумма спиновых вкладов, т.е. атомный g-фактор (множитель Ланде) равен двум;
- Оценить расстояние между частицами по известному значению дозы имплантации образца $\text{SiO}_2 \leftarrow \text{Fe}^+$ и полученному значению размера суперпарамагнитных частиц из предыдущего пункта. Найти температуру блокировки исследуемого суперпарамагнетика.

Подготовка, выделение и сохранение мессбауэровских спектров в формате, пригодном для обработки программой UnivemMS, производится программой MossMake. При выделении амплитудного диапазона руководствуйтесь соображениями максимального отношения сигнал-шум.

Для калибровки скоростной шкалы использовать спектр из Задания 1.

Для идентификации фаз использовать таблицу из Приложения В.

Литература

1. Гольданский, В.И. Химические применения мессбауэровской спектроскопии // М.: Мир, 1970. – 502 с.
2. Белозерский, Г.Н. Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности // М.: Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.
3. Nomura K., Ujihira Y., Vertes A., Applications of conversion electron Mössbauer spectroscopy: Review // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - 1996. - V.202,N.1-2. - P.103-199.
4. Verma H.R., Atomic and nuclear research methods // Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – P.382.
5. Надь Д., Вертеш А. Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов: Пер. с англ // М.:Мир, 1998. – 398 с.
6. Wagner F.E., Wagner U., Mössbauer spectra of clays and ceramics // Hyperfine Interactions. – 2004. - V.154. - P.35-82.
7. Фраунфельдер Г. Эффект Мессбауэра // М.:Атомиздат, 1964. – 140 с.

Приложение А

Описывая гамма квант от зафиксированного ядра как классическую электромагнитную волну с частотой $\omega_0 = E_0 / \hbar$, можно записать ее 4-векторный потенциал:

$$\bar{A} = \bar{A}_0 \exp(i\omega_0 t).$$

Эффект Доплера для движущегося источника гамма-квантов с длиной волны $\lambda_0 = 2\pi c / \omega_0$ может быть выражен через сдвиг фазы, вызванный смещением источника, колеблющегося с частотой Ω , $x = x_0 \sin(\Omega t)$:

$$\bar{A} = \bar{A}_0 \exp(i\omega_0 t + i2\pi x_0 \sin(\Omega t) / \lambda_0) = \bar{A}^0 \exp(i\omega_0 t) \exp\left(i \frac{2\pi x_0}{\lambda_0} \sin(\Omega t)\right). \quad (\text{A.1})$$

Это выражение известно в теории частотной модуляции радиоволн. Модуляционный множитель может быть разложен в ряд:

$$\exp\left(i \frac{2\pi x_0}{\lambda_0} \sin \Omega t\right) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n\left(\frac{2\pi x_0}{\lambda_0}\right) \exp(in\Omega t),$$

где J_n - функции Бесселя.

Выражение (A.1) можно преобразовать к виду:

$$\bar{A} = \bar{A}_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n\left(\frac{2\pi x_0}{\lambda_0}\right) \exp[i(\omega_0 + n\Omega)t],$$

откуда видно, что полученная в результате доплеровской модуляции электромагнитная волна является суперпозицией парциальных волн с частотами ω_0 , $\omega_0 \pm \Omega$, $\omega_0 \pm 2\Omega$, ... Интенсивность каждой волны определяется функцией Бесселя. Интенсивность несмещенной линии можно выразить относительно суммарной интенсивности всех линий. Для этого положим амплитуду электромагнитной волны покоящегося ядра единичной, т.е. $|\bar{A}_0|^2 = 1$ в (A.1). Тогда интенсивность, численно равная вероятности испускания гамма-кванта без отдачи:

$$f = |A(n=0)|^2 = J_0^2\left(\frac{2\pi x_0}{\lambda_0}\right). \quad (\text{A.2})$$

Поскольку квадрат функции Бесселя максимален для нулевого аргумента (график функции Бесселя нулевого порядка напоминает график затухающей косинусоиды), можно сделать простой вывод – для большой величины эффекта Мессбауэра необходимо, чтобы амплитуда колебаний излучающего атома была мала по сравнению с длиной волны гамма-кванта.

Выражение (A.2) можно совершенствовать, вводя более совершенные модели колебаний кристаллической решетки (например, модель Дебая), учитывая конечность волнового цуга (A.2), однако результат останется качественно тем же.

Приложение Б

Ядро – протяженный объект с размерами порядка 10^{-14} м и считать его сферическим можно только в некотором приближении.

Как и для любого протяженного объекта, характеризующегося распределением зарядов $\rho(\vec{r})$, энергия W взаимодействия ядра с внешним электрическим полем может быть записана:

$$W = \int_V \rho(\vec{r})\varphi(\vec{r})dV. \quad (\text{Б.1})$$

Разложим потенциал $\varphi(\vec{r})$ в ряд Тейлора в окрестности центра масс ядра:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi(0) + \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \varphi}{\partial r_{\alpha}} \Big|_{\vec{r}=0} r_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \Big|_{\vec{r}=0} r_{\alpha} r_{\beta} + \dots, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \text{ или } \alpha, \beta = x, y, z.$$

Подставляя это разложение в (Б.1) получим:

$$W = \varphi(0) \int_V \rho(\vec{r})dV + \sum_{\alpha=1}^3 \varphi'_{\alpha}(0) \int_V r_{\alpha} \rho(\vec{r})dV + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \varphi''_{\alpha\beta}(0) \int_V r_{\alpha} r_{\beta} \rho(\vec{r})dV + \dots \quad (\text{Б.2})$$

Первым слагаемым в этом ряду будет электростатическая энергия точечного аналога ядра во внешнем поле, вторым – энергия дипольного взаимодействия, третьим – энергия квадрупольного взаимодействия.

Первое слагаемое, хотя и дает возможность изменять потенциальную энергию ядра, на разности энергий основного и возбужденного состояния никак не сказывается – заряд ядра неизменен при испускании-поглощении гамма-квантов.

Второе слагаемое для ядер всегда нулевое из-за нулевого дипольного момента ядра. Отсутствие у ядер дипольных моментов связано с законом сохранения четности и с наличием у ядра определенного значения четности. Плотность заряда в ядре с зарядовым числом Z может быть выражена через волновую функцию ядра Ψ_N :

$$\rho(\vec{r}) = Ze |\Psi_N(\vec{r})|^2.$$

При этом определенная четность ядра означает:

$$\Psi_N(-\vec{r}) = \pm \Psi_N(\vec{r}).$$

Записав интегралы:

$$\int_V r_\alpha \rho(\vec{r}) dV = Ze \int_V r_\alpha |\Psi_N(\vec{r})|^2 dV, \quad \alpha = 1, 2, 3,$$

легко убедиться, что подинтегральная функция всегда нечетна, и результатом интегрирования будет ноль. Продолжая подобные рассуждения, можно сделать вывод, что все четные слагаемые ряда (Б.2) будут нулевыми, то есть у ядра отсутствуют дипольный, октупольный и т.д. моменты.

Итак, при рассмотрении электростатической добавки к энергии гамма-перехода достаточно начинать рассмотрение с третьего слагаемого в (Б.2) и только им ограничиться, поскольку вкладом следующего момента (гексадекапольного) можно пренебречь из-за его малости:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \varphi''_{\alpha\beta}(0) \int_V r_\alpha r_\beta \rho(\vec{r}) dV. \quad (\text{Б.3})$$

Кроме внешних источников поля, потенциал $\varphi(\vec{r})$ в области ядра создается также собственными электронами атома. Плотность заряда электронов в центре ядра ρ_e будет ненулевой потому, что ненулевое значение в центре атома имеют волновые функции s-электронов (при решении уравнения Дирака оказывается, что не только s). Тогда потенциал должен подчиняться уравнению Пуассона $\Delta\varphi(0) = -4\pi\rho_e$, $\rho_e = -e|\Psi_e(0)|^2$ и можно записать:

$$\varphi''_{xx} + \varphi''_{yy} + \varphi''_{zz} = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \varphi''_{\alpha\beta}(0) \delta_{\alpha\beta} = -4\pi\rho_e,$$

здесь $\delta_{\alpha\beta}$ - символ Кронекера, равный единице при $\alpha = \beta$ и нулю при $\alpha \neq \beta$.

Это означает, что квадрупольный вклад в электростатическую энергию взаимодействия может быть разбит на две части: первая обусловлена источниками поля внутри самого ядра, т.е. конечной плотностью электронной волновой функции на ядре, а вторая представляет собой взаимодействие ядра с внешними источниками поля.

Рассмотрим сферически симметричное ядро. Для него вклад квадрупольного слагаемого будет

$$W = \frac{1}{2} (\varphi''_{xx} + \varphi''_{yy} + \varphi''_{zz}) A,$$

где в силу сферической симметрии

$$A = \int_V r_x^2 \rho(\bar{r}) dV = \int_V r_y^2 \rho(\bar{r}) dV = \int_V r_z^2 \rho(\bar{r}) dV .$$

Тогда можно записать:

$$A = \frac{1}{3} \int_V (r_x^2 + r_y^2 + r_z^2) \rho(\bar{r}) dV = \frac{1}{3} \int_V r^2 \rho(\bar{r}) dV ,$$

$$W = \frac{1}{6} (\varphi_{xx}'' + \varphi_{yy}'' + \varphi_{zz}'') \int_V r^2 \rho(\bar{r}) dV . \quad (\text{Б.4})$$

Эта энергия будет равна нулю, если источники поля находятся вне ядра.

Используя (Б.4), выражение (Б.3) для энергии квадрупольного взаимодействия можно преобразовать к виду:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \varphi_{\alpha\beta}''(0) \int_V \left(r_\alpha r_\beta - \delta_{\alpha\beta} \frac{r^2}{3} \right) \rho(\bar{r}) dV + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \varphi_{\alpha\beta}''(0) \frac{1}{3} \int_V \delta_{\alpha\beta} r^2 \rho(\bar{r}) dV .$$

Или:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \varphi_{\alpha\beta}''(0) \int_V \left(r_\alpha r_\beta - \delta_{\alpha\beta} \frac{r^2}{3} \right) \rho(\bar{r}) dV + \frac{2\pi}{3} e |\Psi_e(0)|^2 \int_V \rho(\bar{r}) r^2 dV . \quad (\text{Б.5})$$

При этом первое слагаемое будет давать нулевой вклад в предельном случае ядра-сферы независимо от того, нулевая плотность заряда электронов на нем, или нет.

Удобно ввести обозначение:

$$Q_{\alpha\beta} = \int_V (3r_\alpha r_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) \rho(\bar{r}) dV , \quad (\text{Б.6})$$

$Q_{\alpha\beta}$ представляют собой компоненты тензора квадрупольного момента системы зарядов. Отметим, что всегда выполняется:

$$Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0 .$$

Введем среднеквадратичный радиус протонной части ядра:

$$\langle R^2 \rangle = \int_V \rho(\bar{r}) r^2 dV / \int_V \rho(\bar{r}) dV = \frac{1}{Ze} \int_V \rho(\bar{r}) r^2 dV ,$$

который для ядра с равномерным распределением заряда по объему выражается через радиус ядра R :

$$\langle R^2 \rangle = (3/5) R^2 .$$

Перепишем (Б.5):

$$W = \frac{1}{6} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \varphi_{\alpha\beta}''(0) Q_{\alpha\beta} + \frac{2\pi}{3} e |\Psi_e(0)|^2 Ze R^2 = W_Q + W_I . \quad (\text{Б.7})$$

Левая часть (Б.7) представляет собой взаимодействие системы зарядов с внешним полем, а правая – с источниками поля внутри системы зарядов. В мессбауэровской спектроскопии эффекты, связанные с первым и вторым слагаемым обозначают как квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг, соответственно. Оба эффекта появляются из квадратичного слагаемого в степенном ряде для энергии электростатического взаимодействия.

Изомерный сдвиг часто обозначают еще как химический сдвиг. Оба названия верны, и связано это со следующими причинами. Во-первых, радиусы ядра в основном и возбужденном состоянии могут быть разными. Обозначим эти радиусы R_g и R_e , соответственно. Тогда энергия испускаемого или поглощаемого ядром гамма-кванта, определяемая как $E_e - E_g$, будет содержать вклад, обусловленный конечной плотностью заряда электронов в области ядра $(2\pi/5)|\Psi_e(0)|^2 Ze^2(R_e^2 - R_g^2)$. Во-вторых, плотность электронов на ядре в источнике и поглотителе может быть разной, например, за счет различной валентности атомов. Обозначим эти плотности, как $e|\Psi_e^s(0)|^2$ и $e|\Psi_e^a(0)|^2$, соответственно. Тогда разница в энергиях перехода δ для поглотителя и источника будет равна:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Ze^2 \left(|\Psi_e^a(0)|^2 - |\Psi_e^s(0)|^2 \right) (R_e^2 - R_g^2). \quad (\text{Б.8})$$

Один из вкладов связан с наличием изомерных (возбужденных) состояний ядра, второй – с химическим состоянием атома, в котором находится ядро. Изомерный сдвиг будет проявляться в виде сдвига спектральных линий.

Вернемся к квадрупольному взаимодействию.

Малые отклонения формы ядра от сферической удобно представлять как деформацию сферы в эллипсоид вращения. Если расположить ось симметрии эллипсоида по оси z , то вид тензора \hat{Q} становится очень простым. Недиagonальные компоненты тензора будут нулевыми, поскольку подынтегральная функция (Б.7) нечетна. Перестановка осей координат x и y не изменяет вида системы зарядов, поэтому выполняется равенство:

$$Q_{xx} = Q_{yy}.$$

Это значит, с учетом $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$, что тензор квадрупольного момента ядра зависит всего лишь от одного числа:

$$Q_0 = Q_{zz} = -Q_{xx}/2 = -Q_{yy}/2,$$

$$\hat{Q} = \begin{vmatrix} -Q_0/2 & 0 & 0 \\ 0 & -Q_0/2 & 0 \\ 0 & 0 & Q_0 \end{vmatrix}. \quad (\text{Б.9})$$

Именно поэтому, когда говорят о квадрупольных моментах ядер, приводят в качестве их количественной характеристики всего лишь один скаляр, компоненту Q_{zz} хотя подразумевают тензор вида (Б.9). Удобным оказывается измерять величину квадрупольного момента не в единицах $[Кл \cdot м^2]$, как это следует из (Б.7), а во внесистемных единицах площади, предварительно нормируя квадрупольный момент на значение модуля заряда электрона. Внесистемная единица измерения площади уже имеется в ядерной физике – барн, 10^{-24}см^2 – принята для количественного описания вероятности протекания ядерных реакций.

Здесь нужно сделать еще несколько замечаний.

Если представлять ядро в виде эллипсоида вращения, ось вращения которого совпадает с вектором спина ядра, то понятно, что этот эллипсоид не может быть произвольно ориентирован из-за квантового эффекта пространственного квантования. Собственные значения \hat{H}_Q должны соответствовать различным ориентациям спина ядра. Также понятно, что из-за эффекта пространственного квантования никогда не будет реализовываться ориентация оси вращения эллипсоида точно по оси z .

Рассмотрим вкратце квантовомеханическое описание. В случае диагонального тензора квадрупольного момента, гамильтониан квадрупольного взаимодействия, из (Б.7), имеет вид:

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{6} (\varphi_{xx}'' \hat{Q}_{xx} + \varphi_{yy}'' \hat{Q}_{yy} + \varphi_{zz}'' \hat{Q}_{zz}). \quad (\text{Б.10})$$

Здесь \hat{Q}_{xx} , \hat{Q}_{yy} , \hat{Q}_{zz} - ядерные операторы, собственные значения которых являются соответствующими компонентами тензора квадрупольного момента, т.е.

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} \Psi_N = Q_{\alpha\beta} \Psi_N.$$

Значительно облегчает дальнейшие выкладки теорема Вигнера-Эккарта (Wigner-Eckart). Приведем ее без вывода. Согласно этой теореме, собственные значения оператора квадрупольного момента и оператора, имеющего ту же пространственную симметрию, совпадают с точностью до размерной константы, т.е.:

$$Q_{\alpha\beta} = \langle I, m | \hat{Q}_{\alpha\beta} | I, m \rangle = C \langle I, m | \frac{3}{2} (\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{I}_\alpha) + \delta_{\alpha\beta} \hat{I}^2 | I, m \rangle.$$

Здесь оператор, повторяющий симметрию оператора квадрупольного момента, записан в виде комбинации $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z, \hat{I}^2$ - операторов проекций и квадрата модуля углового момента ядра. Заметим сходство структуры этого оператора с классическим выражением для компонент тензора квадрупольного момента (Б.7). Векторами $|I, m\rangle$ обозначены состояния ядра с соответствующими квантовыми числами спина и проекции спина, всего таких состояний $2I+1$ (иначе, это есть максимальное число различных собственных значений $Q_{\alpha\beta}$).

При максимальном m ($m=I$) для ядра в виде эллипсоида вращения, его ось симметрии оказывается максимально приближена к оси z . Сама система зарядов при этом будет выглядеть, как усредненная во времени картина прецессирующего эллипсоида вращения. Поэтому, когда говорят о квадрупольном моменте, имеют в виду доступную экспериментально наблюдению величину:

$$eQ = \langle I, I | \hat{Q}_{zz} | I, I \rangle.$$

Это наблюдаемый квадрупольный момент, величина которого будет отличаться от идеализированного случая эллипсоида, у которого ось вращения совпадает с осью z . Иначе говоря, $Q \neq Q_0$.

Согласно теореме Вигнера-Эккарта:

$$eQ = C \langle I, I | 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 | I, I \rangle = C(3I^2 - I(I+1)) \langle I, I | I, I \rangle.$$

Поскольку ядерные волновые функции нормированы, т.е. $\langle I, I | I, I \rangle = 1$, можно выразить C :

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)}.$$

Важно отметить, что ядра со спином $1/2$ имеют нулевой наблюдаемый квадрупольный момент. Для ядер с нулевым спином нулевой квадрупольный

момент понятен. Он объясняется соображениями симметрии – ядро должно быть сферически симметричным.

Гамильтониан (Б.10) приобретает вид:

$$\hat{H}_Q = \frac{C}{6} [\varphi''_{xx} (3\hat{I}_x^2 - \hat{I}^2) + \varphi''_{yy} (3\hat{I}_y^2 - \hat{I}^2) + \varphi''_{zz} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2)].$$

Введем определение безразмерного параметра η для асимметрии градиента электрического поля:

$$\eta = \frac{\varphi''_{xx} - \varphi''_{yy}}{\varphi''_{zz}},$$

которое, с учетом уравнения Лапласа $\varphi''_{xx} + \varphi''_{yy} + \varphi''_{zz} = 0$, справедливого для квадрупольной части W , приводит к соотношениям:

$$\varphi''_{xx} = +\frac{1}{2}\varphi''_{zz}(1-\eta),$$

$$\varphi''_{yy} = -\frac{1}{2}\varphi''_{zz}(1-\eta).$$

После небольших преобразований:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ\varphi''_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)]. \quad (\text{Б.11})$$

Для аксиально-симметричного тензора градиента электрического поля ($\eta = 0$) выражение (Б.11) упрощается:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ\varphi''_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2].$$

Собственные значения гамильтониана приобретают вид:

$$\Delta E_Q = \frac{eQ\varphi''_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)]$$

Собственные значения записаны здесь со знаком Δ , поскольку гамильтониан квадрупольного взаимодействия выступает лишь в качестве малой добавки к гамильтониану ядра. Знак Δ подчеркивает, что это значение получено по теории возмущений первого порядка.

Рассмотрим это выражение применительно к ядру ^{57}Fe . Основное состояние у этого ядра имеет спин $1/2$, квадрупольное взаимодействие даст нулевой вклад. Возбужденное состояние имеет спин $3/2$, для него:

$$m = \pm \frac{3}{2}, \Delta E_Q = + \frac{eQ\varphi''_{zz}}{4},$$

$$m = \pm \frac{1}{2}, \Delta E_Q = - \frac{eQ\varphi''_{zz}}{4}.$$

Т.е. для половины состояний эффект квадрупольного взаимодействия уменьшает энергию возбуждения, а для оставшейся половины – увеличивает на ту же величину. При отсутствии других причин для сдвига положения уровней энергии эффект квадрупольного взаимодействия проявится в виде расщепления уровня энергии возбужденного состояния ядра на два подуровня.

Для общего случая с отличным от нуля η собственные значения ΔE_Q не имеют аналитического выражения. Однако для частного случая $I = 3/2$ все же есть решение, приведем его без вывода:

$$\Delta E_Q = \frac{eQ\varphi''_{zz}}{4} \left(m^2 - \frac{5}{4} \right) \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}.$$

Приложение В

Параметры сверхтонкой структуры некоторых соединений железа при комнатной температуре. Изомерный сдвиг относительно α -Fe. В скобках указан соответствующий минерал, если соединение встречается в природе.

Фаза	Позиция и валентность	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление, ΔE_Q , мм/с	Магнитное поле, H , кЭ
Оксиды				
α -Fe	Fe^0	0	0	333
FeO	Fe^{2+}	0.93	0.8	-
$Fe_{0.981}O$ (вьюстит)	$Fe^{3+}(B)$ $Fe^{2+}(A)$	0.54; 0.63 0.86; 1.05	0.0; 0.94 0.74; 0.62	- -
Fe_3O_4 (магнетит)	$Fe^{3+}(A)$ $Fe^{2+}, Fe^{3+}(B)$	0.24 0.65	0 0	493 462
α - Fe_2O_3 (гематит)	Fe^{3+}	0.37	-0.20	518
γ - Fe_2O_3 (магемит)	$Fe^{3+}(A)$ $Fe^{3+}(B)$	0.23 0.35	0 0	500 500
ε - $Fe_2O_3^*$	Fe^3	0.21-0.38	-0.19-0	260-450
Гидроксиды				
α - $FeOOH$ (гётит)	Fe^{3+}	0.37	-0.26	380
β - $FeOOH$ (акаганеит)	$Fe^{3+}(A)$ $Fe^{3+}(B)$	0.38 0.37	0.55 0.95	- -
γ - $FeOOH$ (лепидокроцит)	Fe^{3+}	0.37	0.76	-
δ - $FeOOH$ (ферроксигит)	Fe^{3+}	0.37	-0.06	410
$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ (или $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$, $FeOOH \cdot 0.4H_2O$) (ферригидрит)	$Fe^{3+}(A)$ $Fe^{3+}(B)$	0.35 0.35	0.62 0.78	- -
$Fe(OH)_2$	Fe^{2+}	1.18	2.92	-
$Fe(OH)_3$ (берналит)	Fe^{3+}	0.38	0	415
$Fe_8O_8(OH)_6SO_4$ швертманнит	Fe^{3+}	0.39 0.33	0.65 0.65	-
$RFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ R=Na, K, Rb, Ag, Tl, NH_4, H_3O яросит	Fe^3	0.38	1.13	-

* - спектр ε - Fe_2O_3 имеет сложную структуру, включающую минимум четыре неразрешенных компоненты

Таблица составлена по материалам [1], [3] и [6].