КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Мёссбауэровская спектроскопия

Е.В. Воронина, А.В. Пятаев

Методическое пособие

Казань
2013

УДК: 543.429.3

Печатается по решению
Редакционно-издательского совета
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Учебно-методической комиссии Института физики
Протокол № _ от _____ 2013 г.
Заседания кафедры физики твердого тела
Протокол № 2 от 16 октября 2013 г.

Авторы:
д.-ф.-м.н., доц. Воронина Е.В., асс. Пятаев А.В.

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

МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Учебно-методическое пособие для студентов Института физики / Е.В. Воронина, А.В. Пятаев // Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2013. – 33 с.: 18 илл.

Аннотация
Учебно-методическое пособие предназначено для студентов дневного отделения Института физики, а также студентов других институтов КФУ, приступивших к изучению курсов «Ядерная физика», «Физика атомного ядра и частиц», «Физика атомов, атомных явлений, атомного ядра и частиц». Задачей настоящей лабораторной работы, предназначенной для общего физического практикума по ядерной физике, является знакомство с методом мессбауэровской спектроскопии. Пособие состоит из двух частей: ЧАСТЬ 1 рекомендуется для студентов нефизических направлений. Студентам, обучающимся в Институте физике по направлению «Физика», рекомендуется материал, изложенный в двух частях пособия. Данное пособие не является оригинальным и полностью основано на известных фундаментальных учебниках и монографиях [1-4]. Авторам принадлежит только отбор материала. Изложение ряда вопросов основано на использовании материала, взятого из других источников [5-7].

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

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ 1……...
1. Эффект Мессбауэра……..4
2. Характеристики основных мессбауэровских изотопов……8
3. Методика эксперимента……10
3.1. Прохождение γ-лучей через поглотитель……10
3.2. Динамический эксперимент……...15
3.3. Техническая реализация мессбауэровского эксперимента…….16
4. Порядок выполнения работы ……17
ЧАСТЬ 2……..
5. Сверхтонкие взаимодействия……..…….....21
5.1. Химический (изомерный) сдвиг…….……22
5.2. Квадрупольное расщепление……..25
5.3. Магнитные сверхтонкие взаимодействия……28
6. Порядок выполнения работы…….30
7. Литература……33

ЧАСТЬ 1

1. Эффект Мёссбауэра

В основе мессбауэровской спектроскопии (МС) лежит открытый в 1958 г. Рудольфом Мессбауэром [1] эффект резонансного излучения или поглощения гамма-квантов без отдачи ядра. Испускание и поглощение мессбауэровского γ-излучения связано с *ядерными переходами*. Прежде чем объяснить физическую сущность эффекта Мессбауэра и следующие из него возможности мессбауэровской спектроскопии, обратимся к вопросам, связанным с ядерными энергетическими переходами.

Атомное ядро, как и сам атом, является квантовой системой, и при переходе из одного стационарного состояния в другое оно либо поглощает, либо испускает энергию. Согласно теории Эйнштейна, развитой для двухуровневых квантовых систем, в которых один из уровней соответствует основному состоянию, а второй - возбужденному, ядро может находиться в основном состоянии бесконечно долго без воздействий извне. Напротив, время жизни τ в возбужденном состоянии является конечной величиной ($\sim 10^{-6} \div 10^{-9}$ с), а энергетический переход из одного состояния в другое может считаться практически мгновенным. Каждое возбужденное состояние ядра характеризуется вероятностью спонтанного перехода (w) в единицу времени, которая связана со средним временем жизни ядра в этом возбужденном состоянии τ с помощью соотношения: $\tau = 1/w$.

В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга, энергия изолированной квантовой системы не может быть определена точнее, чем $\Delta E \geq \hbar/\tau$ (где τ – среднее время жизни данного состояния). Поскольку время жизни основного состояния $\tau \to \infty$, его энергия $E_{(осн)}$ может быть определена очень точно. Время жизни возбужденного состояния ядра имеет конечное значение и, вследствие этого, каждый энергетический уровень возбужденного состояния будет иметь некоторую *естественную ширину* (рис.1): $\Gamma \equiv \Delta E = \hbar / \tau$

Гамма-излучение с частотой ν, испускаемое в ядерных переходах, так же, как и в других электромагнитных переходах, не является строго монохроматическим, а имеет спектральное распределение $J(\nu)$. Согласно квантовой теории излучения, вид распределения совпадает с выражением для спектрального распределения электромагнитной волны, испускаемой классическим осциллятором с константой затухания Γ:

$$J(\nu)d\nu = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{h\nu \cdot d\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2/4} . \qquad (1)$$

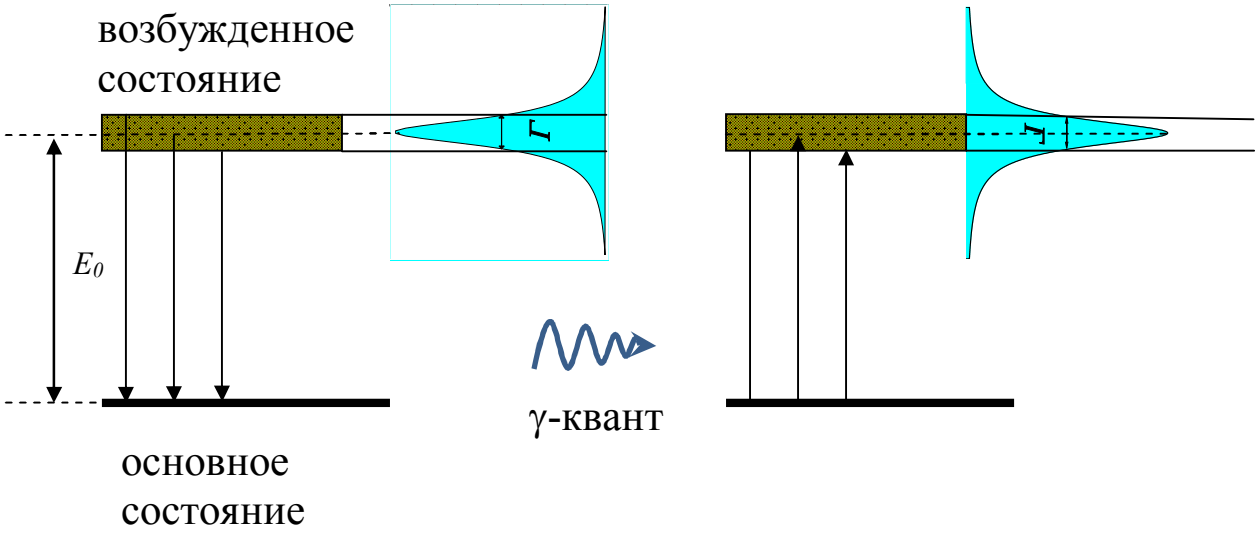


Рисунок 1. Схема, поясняющая причину возникновения конечной ширины (Γ) энергетических линий испускания (слева) и поглощения (справа).

Это распределение интенсивности, называемое естественной формой линии испускания, имеет вид кривой Лоренца (рис. 2):

$$W_L(E) = \frac{2}{\pi\Gamma} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma / 2}\right)^2}. \qquad (2)$$

При частоте ν_0, соответствующей разности энергий уровней, интенсивность линии максимальна, а ее ширина на половине высоты равна Γ. Такая форма спектральной линии является следствием экспоненциального характера распада возбужденного состояния.

Для ядра ^{57}Fe: E_0 = 14.41 кэВ, $\tau = 9.8 \times 10^{-8}$ с, $\Gamma = 4.7 \times 10^{-9}$ эВ. Малая ширина линии – $\Gamma \sim 10^{-8} \div 10^{-9}$ эВ и рекордная относительная разрешающая способность при $\Gamma/E_0 \sim 10^{-12} \div 10^{-15}$ обеспечили широкое применение эффекта Мёссбауэра.

При испускании равномерно движущимся ядром-источником γ-кванта с энергией E_0 в соответствии с законами сохранения импульса и энергии для энергии испущенного кванта имеем: $E_\gamma = E_0 - E_R \pm E_D$, где $E_0 = (E_{(возб)} - E_{(осн)})$ – разность энергий возбужденного и основного состояний ядра-источника, E_R – энергия отдачи ядра, E_D – доплеровское смещение. Энергия отдачи ядра может быть представлена в виде:

$$E_R \approx \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}, \qquad (3)$$

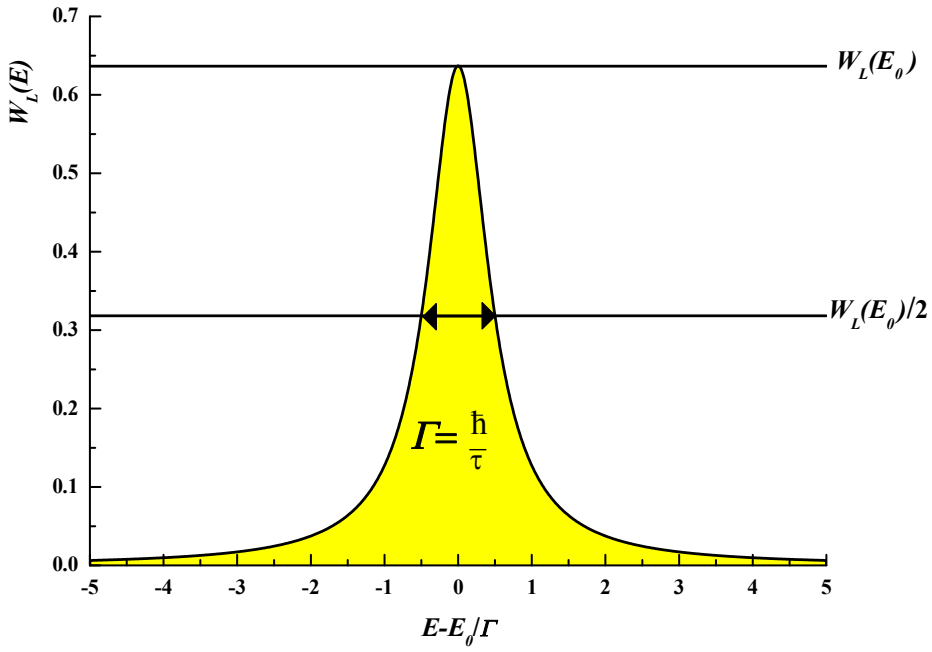


Рисунок 2. Форма линии излучения.

здесь E_γ — энергия гамма-кванта, m — масса ядра, c — скорость света. Величина E_R ~ $10^{-2} \div 10^{-3}$ эВ для невзаимодействующих или слабо взаимодействующих друг с другом атомов или молекул, в которые входит излучающее или поглощающее ядро, например в газовой фазе, существенно меньше энергии ядерного перехода. Однако эта величина на порядки превосходит естественную ширину уровней ядра гамма-квантов – $\Gamma = 10^{-8} \div 10^{-9}$ эВ. Вследствие этого резонансное поглощение невозможно (рис. 3).

Линии излучения или поглощения гамма-квантов могут уширяться из-за модуляции энергии при тепловом движении за счет эффекта Доплера. Доплеровское смещение E_D обусловлено изотропным поступательным движением ядра. Изображенные на рис. 3 линии испускания и поглощения относятся к идеализированному случаю, когда ядра источника и поглотителя в начальном состоянии покоятся. В действительности, они участвуют в тепловом движении, и изменение энергии γ-кванта ΔE, например, для газообразного источника, определяется изменением кинетической энергии ядра $\Delta E_{кин}$ в результате испускания (поглощения) γ-кванта:

$$\Delta E_{кин} = \frac{(P-hk)^2}{2m} - \frac{P^2}{2m} = \frac{h^2k^2}{2m} - \frac{Phk}{m},$$

$$\Delta E_{кин} = \upsilon_T \frac{E_0}{c} \cos(P,k), \qquad (4)$$

где $P = m\upsilon_T$ – начальный импульс ядра до эмиссии γ-кванта, υ_T – проекция скорости движения ядра-источника на направление вылета γ-кванта. Поскольку изотропное поступательное движение ядра является случайным

процессом, и распределение по проекции скорости на выбранное направление является максвелловским, то доплеровское смещение E_D

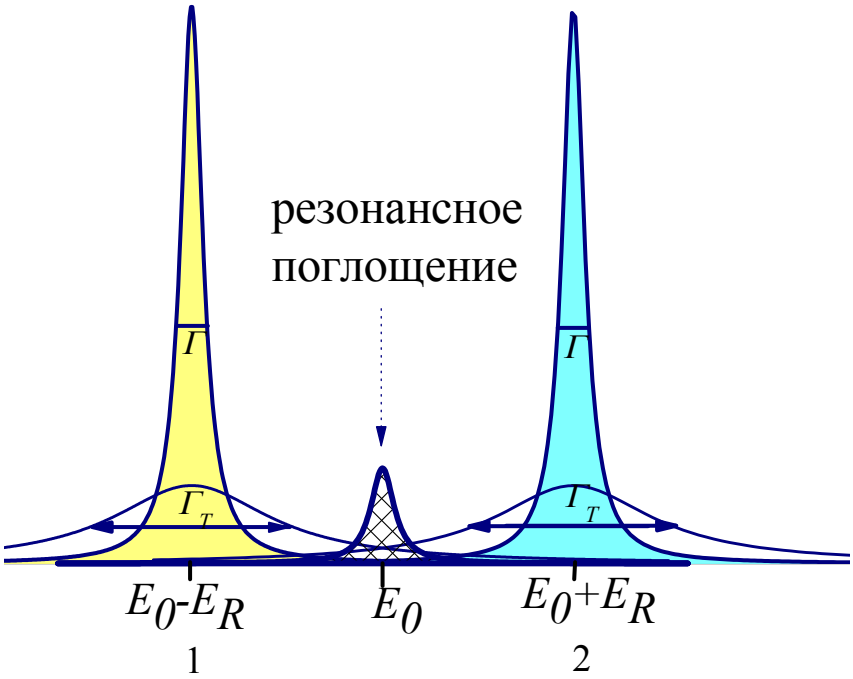


Рисунок 3. Смещение линии испускания “1” и поглощения “2” из-за потери энергии на отдачу E_R. С повышением температуры линии уширяются за счет эффекта Доплера второго порядка и частично перекрываются.

приводит к гауссову распределению энергий испускания γ-квантов $W_G(E)$. Центр такого распределения имеет энергию $E_\gamma^{испущ} = E_0 - E_R$, что формально соответствует случаю движения испускающего ядра перпендикулярно направлению вылета γ-квантов, поэтому линии испускания и поглощения будут иметь форму такого же распределения. Ширина линий существенно увеличивается:

$$\Gamma_T = 2\sqrt{E_R k_B T}\,. \qquad (5)$$

Так как, $\Gamma_T >> \Gamma$, появляется возможность слабого резонансного поглощения или испускания за счет перекрывания линий (с шириной Γ_T) на рис. 3. Увеличение перекрытия линий испускания и поглощения может быть достигнуто за счет доплеровского сдвига линии при движении источника относительно поглотителя с большой скоростью. Исторически первым методом, позволившим осуществить наблюдение γ-резонанса, был именно метод механического движения источника, при котором осуществлялось восстановление резонанса линий испускания и поглощения.

В мессбауэровской спектроскопии, ядра источника и образца одинаковы и отличаются только энергетическим состоянием. Чтобы ядро, совершающее тепловое движение и находящееся в основном состоянии $E_{(осн)}$, могло

поглотить γ-квант, испущенный источником, и перейти в возбужденное состояние, претерпев отдачу, энергия поглощенного γ-кванта должна быть равна: $E_{\gamma}^{погл} = E_0 + E_R$. Вероятность ядерного γ-резонанса для свободно двигающихся в газовой или жидкой фазах атомов или молекул очень мала, а следовательно, мала вероятность того, что испущенный возбужденным ядром γ-квант будет поглощен ядром, находящимся в основном состоянии.

Открытие Мессбауэра заключалось именно в решении проблемы, связанной с изменениями энергии при испускании и поглощении γ-кванта на величину E_R. Наблюдаемому ядерному резонансному поглощению в кристаллических матрицах можно дать следующее качественное объяснение.

Рассмотрим ядро, связанное в кристалле. Решетка кристалла является квантовой системой, которая не может возбуждаться произвольным образом. Энергия кристалла может изменяться только дискретно – частями, кратными энергии фонона. Если энергия отдачи, возникающей при поглощении или испускании γ-кванта, меньше энергии фононов, то прилагаемая (поступающая) энергия недостаточна для перевода кристалла из одного состояния в другое, и его внутренняя энергия изменяется не будет. В этом случае изменение энергии γ-кванта будет определяться только энергией отдачи *всего кристалла* $E_R^{крист}$, которая с учетом соотношения масс ядра и твердого тела несоизмеримо мала (m→∞ в (3)) по сравнению энергией отдачи E_R для свободного атома. При этом значение естественной ширины линии $\Gamma >> E_R^{крист}$, что означает отсутствие смещения линий испускания и поглощения относительно друг друга. Этот эффект являлся причиной возрастания резонансного поглощения γ-лучей с энергией 129 кэВ в металлическом иридии ^{191}Ir при низких температурах, впервые наблюдавшегося Р. Мёссбауэром.

Таким образом, для ядер, находящихся в конденсированной фазе, *существует вероятность* того, что при излучении и поглощении гамма-квантов их энергетическое (фононное) состояние не меняется за счет отдачи ядра и теплового движения. В этом случае спектры излучения или поглощения гамма-квантов атомными ядрами включают несмещенную линию естественной ширины. Вероятность реализации такого процесса характеризуется величиной *вероятности эффекта Мёссбауэра*.

2. Характеристики основных мессбауэровских изотопов

Для появления принципиальной возможности наблюдения эффекта Мёссбауэра необходимо наличие источника “мессбауэровских” γ-квантов. В результате энергетических воздействий на ядра-мишени получают *материнские ядра* в метастабильном состоянии, которые и представляют собой *мессбауэровский источник*. Эти ядра самопроизвольно превращаются

в дочерние ядра, находящиеся в возбужденном состоянии, которые и являются источниками γ-квантов с энергией мессбауэровского перехода (рис. 4). Лимитирующим фактором продолжительности использования такого источника обычно является период полураспада материнского изотопа. Для наблюдения эффекта Мёссбауэра и применения в МС используются низколежащие долгоживущие ядерные уровни с энергией излучения не более 200 кэВ и временем жизни $\tau \sim 10^{-6} \div 10^{-10}$с.

Несмотря на то, что на сегодняшний день известно около 100 изотопов почти 50-ти элементов, в качестве мессбауэровских нуклидов чаще всего используют только два изотопа: ^{57}Fe и ^{119}Sn; реже ^{121}Sb, ^{125}Te, ^{151}Eu, ^{197}Au. Это подтверждается, в частности, и количеством научных публикаций по мессбауэровской спектроскопии с использованием различных нуклидов (рис. 5). На рисунке 4 приведены схемы и параметры ядерных переходов для этих двух наиболее широко используемых мессбауэровских нуклидов. В случае ^{57}Fe распад радиоактивного материнского изотопа ^{57}Co при К-захвате электронов проходит через стадию образования возбужденных состояний изомера ^{57}Fe*, который затем переходит в основное состояние изотопа ^{57}Fe. В случае ^{119}Sn также образуется промежуточный мессбауэровский уровень, характеристики которого удовлетворяют всем перечисленным выше требованиям.

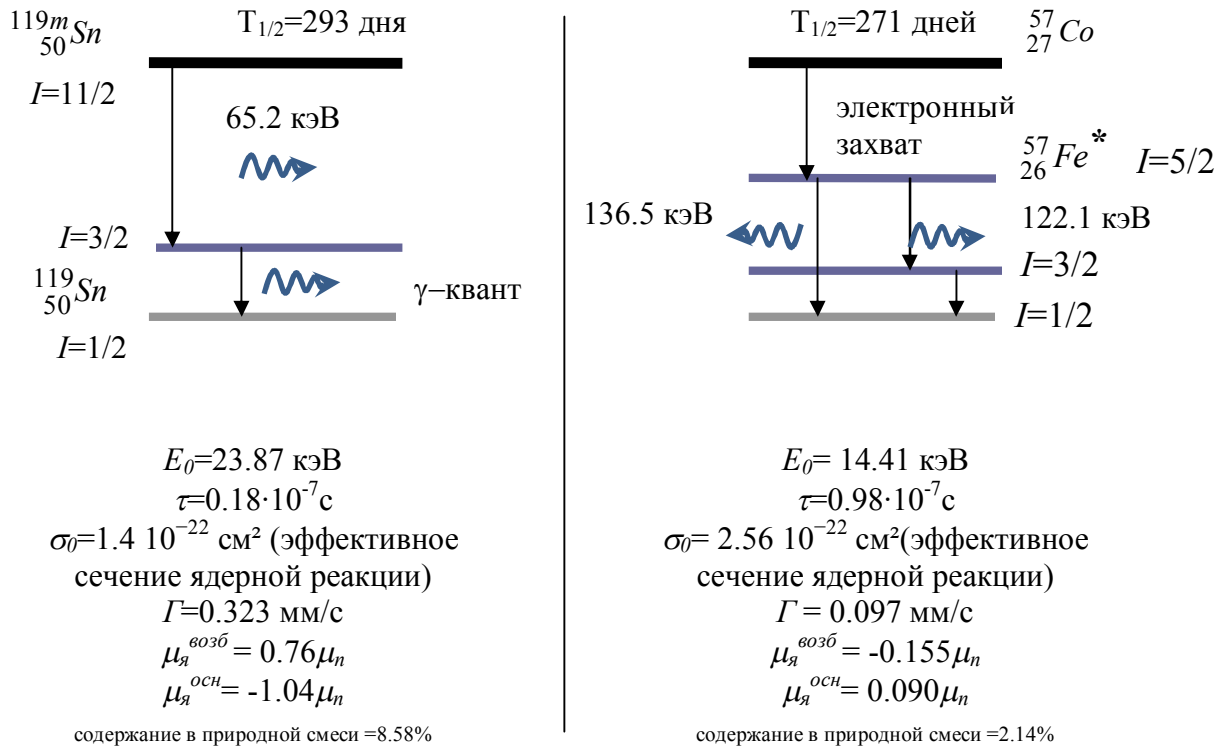


Рисунок 4. Схема ядерных превращений для мессбауэровских изотопов ^{119}Sn (слева) и ^{57}Fe (справа).

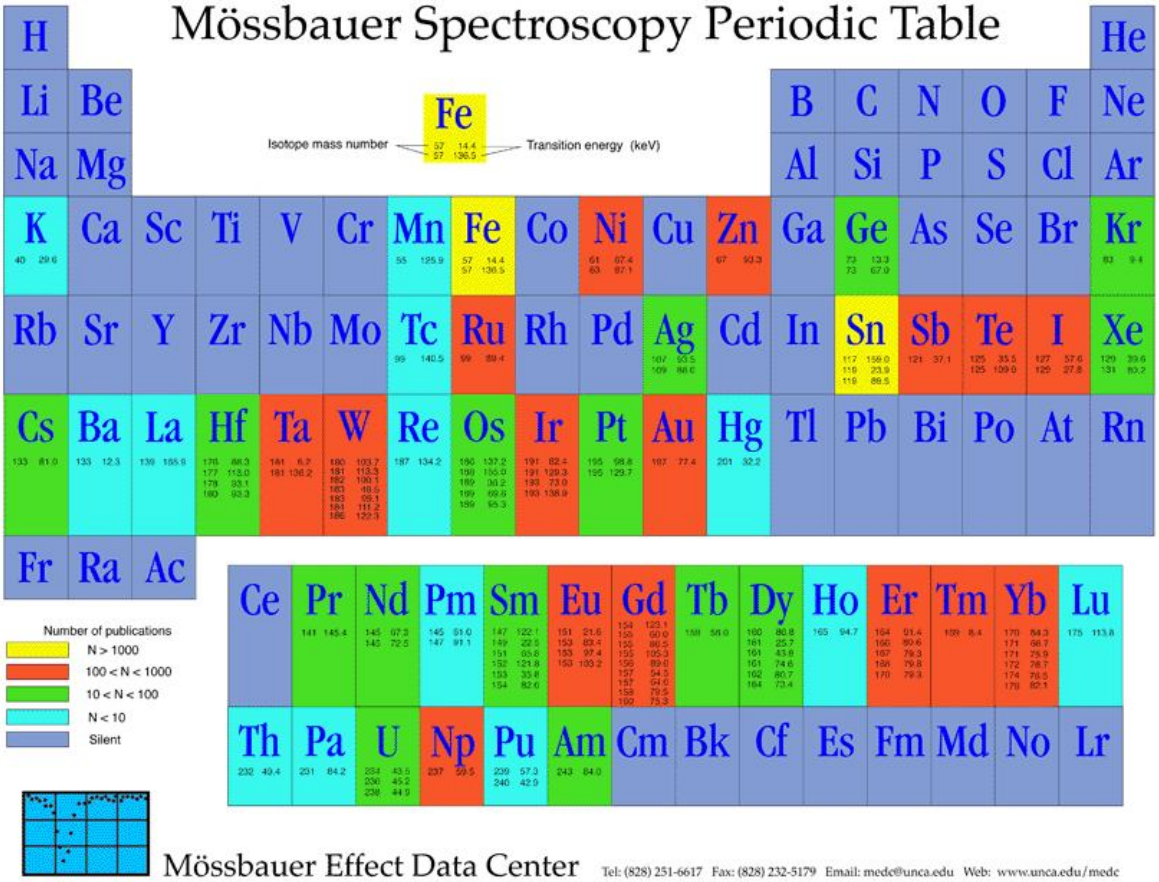


Рисунок 5. Таблица мессбауэровских изотопов и частота их использования по данным Mössbauer Effect Data Center.

3. Методика эксперимента

3.1 Прохождение γ-лучей через поглотитель

Ядро *S* при переходе из возбужденного состояния $E_{(возб)}$ в основное $E_{(осн)}$ испускает γ-квант (см. рис. 6). Гамма-квант, падающий на ядро *A*, переводит его в возбужденное состояние, которое затем разряжается путем испускания либо γ-кванта (в этом случае имеет место рассеяние γ-квантов), либо электрона конверсии. Ослабление потока γ-лучей обусловлено суммарным действием обоих процессов. Методы наблюдения могут быть различными в зависимости от регистрируемого процесса. В большинстве работ применяется метод ослабления пучка, который часто называют методом поглощения. Гамма-лучи, испускаемые радиоактивным источником *S,* проходят через резонансный поглотитель *A* и детектируются счетчиком *D* (Рис. 7). Измеряется поглощение в резонансном поглотителе. Можно наблюдать не изменение интенсивности проходящего пучка, а рассеяние (положение счетчика *D′*). В этом случае соотношение между наблюдаемым

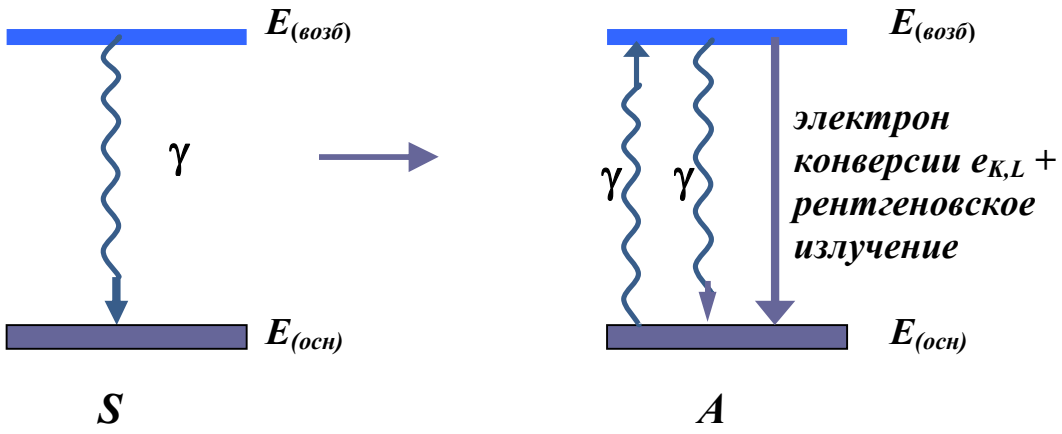


Рисунок 6. Схема переходов в ядрах источника ***S*** и поглотителя ***A.*** Обратный переход в ядре ***A*** происходит путем испускания γ-кванта или электрона конверсии, который сопровождается выходом рентгеновского излучения.

эффектом и фоном может быть значительно выше, так как фон, обусловленный прохождением прямого пучка, отсутствует. Фон будет создаваться только за счет других нерезонансных процессов (рэлеевское и комптоновское рассеяние и др.). В некоторых экспериментах акты резонанса детектировались по электронам конверсии или рентгеновскому излучению.

Для наблюдения резонансного поглощения гамма-квантов и получения мессбауэровских спектров, кроме отличной от нуля вероятности эффекта Мёссбауэра, необходима идентичность состояний мессбауэровских атомов, включающих мессбауэровские ядра в источнике излучения и поглотителе. Эта идентичность нарушается, если пара *источник — поглотитель* содержит ядра в отличных друг от друга состояниях (например, в различных химических формах, магнитных полях, при различных температурах и т.д.). Настройка в резонанс осуществляется в МС при изменении энергии испускаемого или поглощаемого γ-кванта с помощью относительного движения источника и поглотителя с некоторой скоростью υ. При этом происходит изменение энергии γ-кванта за счет эффекта Доплера:

$$E_\gamma = E_0 \frac{\sqrt{1-(\upsilon/c)^2}}{1-\frac{\upsilon}{c}\cos\theta} \approx E_0\left(1+\frac{\upsilon}{c}\cos\theta\right), \qquad (6)$$

где E_0 – энергия γ-перехода в неподвижном источнике.

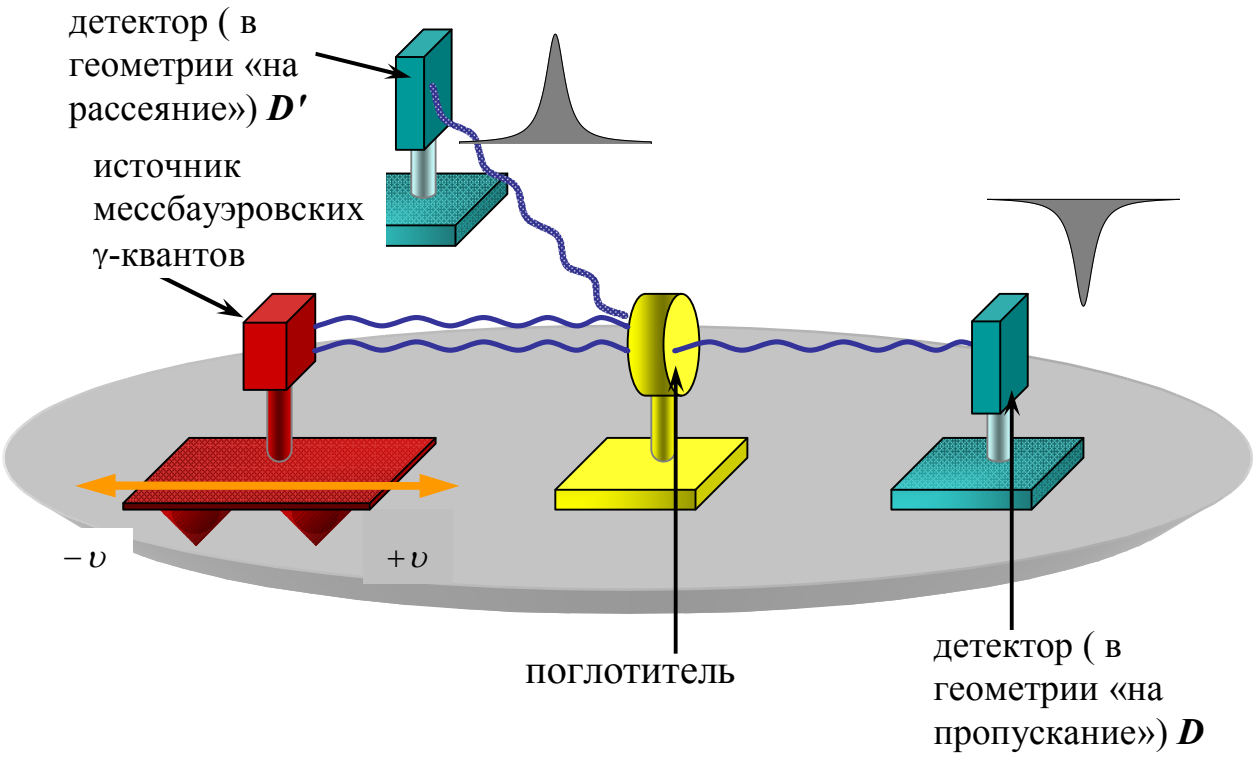


Рисунок 7. Геометрия расположения детектора при исследовании резонансного поглощения (D) и рассеяния (D').

В случае продольного эффекта Доплера (θ=0) и при малых скоростях движения источника ($\upsilon << c$) относительно поглотителя выражение (6) существенно упрощается:

$$E_\gamma^\upsilon \approx \frac{\upsilon E_\gamma}{c}. \qquad (7)$$

Так как естественные ширины γ-линий, весьма малы, даже очень малые скорости υ приводят к сдвигам E_γ^υ порядка ширины линий Γ. Если положение линии испускания и поглощения совпадают, максимальное поглощение будет наблюдаться при скорости υ = 0; для несовпадающих линий максимальное поглощение будет при некоторой скорости υ_m. Измеряя величину поглощения в зависимости от скорости υ, получаем спектр резонансного поглощения (рис. 8).

Таким образом, в МС спектры представляют собой *зависимость интенсивности поглощенных или рассеянных гамма-квантов от относительной скорости движения источника и поглотителя*. Так, для ^{57}Fe ширина уровня Γ = 0.095 мм/с, и диапазон спектрометрирования лежит в области от сотых долей до десятков мм/с.

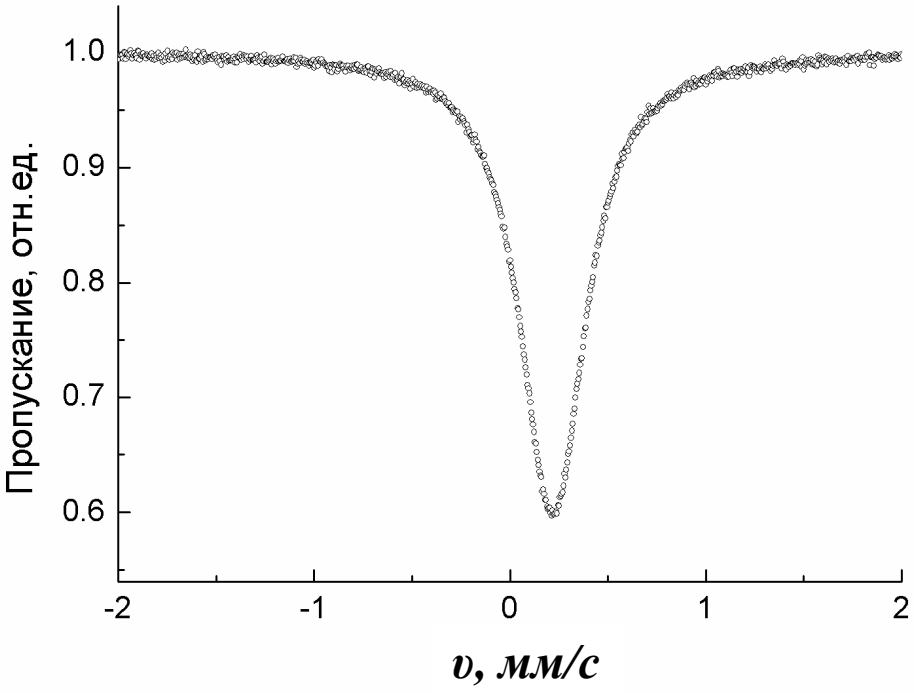


Рисунок 8. Мессбауэровский спектр $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ в геометрии «на поглощение», полученный при комнатной температуре.

В геометрии «на поглощение», источником излучения служит радиоактивный источник, включающий мессбауэровские ядра в возбужденном состоянии. Эмиссионный вариант требует введения в исследуемый образец радиоактивной метки, например ^{57}Co, и, таким образом, исследуемый образец выступает в виде источника излучения, а в качестве поглотителя применяется стандартный образец. Исследуемое излучение затем регистрируется детекторами: пропорциональными счетчиками, тонкими сцинтилляторами или полупроводниковыми датчиками.

После прохождения резонансного поглотителя толщиной X интенсивность резонансной линии $J(X)$ ослабевает за счет актов резонанса, сопровождающихся как рассеянием γ-кванта, так и испусканием конверсионного электрона. Для части безотдачного γ-излучения с энергией в интервале ε и $\varepsilon+d\varepsilon$ ($(\varepsilon=(E-E_0)/\Gamma/2$ энергия в единицах $\Gamma/2$, отсчитываемая от положения центра линии E_0) пропускание поглотителя толщиной X определяется зависимостью:

$$J_\varepsilon(X) = J_\varepsilon(0)e^{-[\mu_e+\mu(E)]X}. \qquad (8)$$

В коэффициент ослабления μ дают вклад различные процессы взаимодействия γ-лучей с электронами и ядрами атомов. Вероятность каждого из взаимодействий характеризуется сечением σ_i, рассчитанным на один атом, при этом полное сечение поглощения или рассеяния на один атом σ представляет собой сумму парциальных сечений:

$$\sigma = \Sigma\, \sigma_i\,. \tag{9}$$

Коэффициент ослабления μ выражается в 1/см (линейный) и см^2/г (массовый). Размерность используемых в выражении (8) единиц для толщины поглотителя X должна согласовываться с размерностью коэффициента ослабления и приводиться в см и г/см^2, соответственно. Если поглотитель содержит N атомов в 1 $см^3$, полный коэффициент поглощения составляет: $\mu = N\,\sigma$.

Возникающее после поглощения γ-кванта возбужденное состояние (со временем жизни $\tau = \hbar/\Gamma$) распадается в исходное состояние, испуская при этом либо γ-квант, либо электрон конверсии. Выражение для сечения этих процессов $\sigma(E)$ дается формулой Брейта-Вигнера для одиночного резонанса:

$$\sigma(E) = \frac{\Gamma^2}{4} \cdot \frac{\sigma_0}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}. \tag{10}$$

Здесь $\sigma_0 = \sigma(E_0)$ − максимальное резонансное сечение данного процесса для энергии $E = E_0$. Максимальное сечение резонансного рассеяния и резонансного поглощения:

$$\sigma_0^s = 2\pi\lambda^2 \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{\Gamma_\gamma^2}{\Gamma}, \qquad \sigma_0^a = 2\pi\lambda^2 \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{\Gamma_\gamma}{\Gamma}, \tag{11}$$

где λ — длина волны, I_g, I_e — спины ядра в основном и возбужденном состоянии, Γ – сумма парциальных ширин радиационного Γ_γ и конверсионного Γ_e переходов.

$J_\varepsilon(0)$ в выражении (8) – функция распределения испускаемого резонансного излучения. Для излучения, характеризуемого лоренцевой формой линии (1),

$$J_\varepsilon(0) = \frac{1}{\pi} \frac{f}{1 + \varepsilon^2}\ . \tag{12}$$

Здесь f (f') – вероятность процессов испускания (поглощения) γ-квантов, происходящих без возбуждения решетки. В то же время, ядерное поглощение в тонком слое с плотностью резонансных ядер n характеризуется коэффициентом:

$$\mu(E) = \sigma(E) f' n = \frac{\sigma_0 f' n}{1 + \varepsilon^2}, \tag{13}$$

зависящим от энергии резонансным образом. Интегрируя выражение (8) по всему энергетическому распределению, получаем пропускание для всех γ-квантов, испущенных без отдачи:

$$J(X) = \frac{e^{-\mu_e X}}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f}{1 + \varepsilon^2} \exp\left(-\frac{\sigma_0 f' n X}{1 + \varepsilon^2} \right) d\varepsilon. \tag{14}$$

Вычисление этого интеграла дает:

$$J(X) = \mathrm{e}^{-\mu_e X}\, f\, \mathrm{e}^{-C/2}\, I_0(iC/2), \qquad (15)$$

где $C = \sigma_0 f' n X$ – обозначает эффективную толщину поглотителя, а I_0 –функция Бесселя нулевого порядка от мнимого аргумента. Суммарную интенсивность излучения *J(X)*, регистрируемую детектором, получаем добавлением к (15) интенсивности прошедшего поглотитель нерезонансного излучения $(1-f)\,\mathrm{e}^{-\mu_e X}$ Выражение (15) приобретает простой вид в двух важных частных случаях. Для *очень тонкого поглотителя* (C<<1) можно заменить показательную функцию первым членом ее разложения в ряд и положить I_0=1, тогда:

$$J(X) = \mathrm{e}^{-\mu_e X}\left[1 - ff'\frac{\sigma_0 n X}{2}\right] \text{ для } C << 1, \qquad (16а)$$

для *очень толстого поглотителя* (C>>1) получаем:

$$J(X) = \mathrm{e}^{-\mu_e X}(1-f) \quad \text{для } C >> 1. \qquad (16б)$$

В этом случае поглощаются все испускаемые без отдачи γ-кванты. Интенсивность прошедшего излучения не зависит от f' и позволяет непосредственно определить *f*.

3.2 Динамический эксперимент

В ядерной гамма-резонансной спектроскопии спектр резонансного поглощения получают, измеряя величину поглощения в зависимости от скорости υ (Рис. 8). Если источник и поглотитель представляют собой идентичные вещества, находящиеся в одинаковом термодинамическом состоянии, то линия испускания полностью перекрывается с линией поглощения, и максимальное поглощение наблюдается при нулевой скорости. С увеличением скорости поглощение будет падать, и при достаточно большой скорости υ_∞ ($\upsilon_\infty >> c\Gamma/E_0$), когда линии испускания и поглощения практически не перекрываются, резонансное поглощение отсутствует. Форма спектра поглощения характеризуется выражением для интенсивности прошедшего γ-излучения $J_\upsilon(X)$ при заданной скорости υ. Учитывая доплеровское смещение энергии γ-квантов, получим для сечения поглощения зависимость:

$$\sigma(E) \approx \frac{\sigma_0}{1+(\varepsilon-\varepsilon_\upsilon)^2}, \qquad (17),$$

где $\varepsilon_\upsilon = \dfrac{(\upsilon/c)E_0}{\Gamma/2}$ – доплеровская добавка к энергии, выраженная в единицах Γ/2. Выражение для пропускания с поглотителем толщиной X получаем, если проинтегрируем по всем энергиям выражение (8) и учтем (17). Для линии испускания лоренцевой формы (12) имеем:

$$J_\upsilon(X) = \frac{e^{-\mu_e X}}{\pi} \int \frac{f}{1+\varepsilon^2} e^{-\frac{C}{1+(\varepsilon-\varepsilon_\upsilon)^2}} d\varepsilon. \qquad (18)$$

При больших скоростях υ − за областью резонанса ($\upsilon = \upsilon_\infty$), интенсивность $J_\infty(X)$ постоянна и не зависит от скорости. В эксперименте обычно измеряется величина:

$$I_\upsilon = \frac{J_\infty - J_0}{J_\infty}.$$

3.3 Техническая реализация мессбауэровского эксперимента

Для проведения такого эксперимента необходимо несколько принципиальных блоков мессбауэровского спектрометра:

1. Доплеровский модулятор – устройство, позволяющее перемещать источник γ- квантов относительно поглотителя по заданному временно́му закону в выбранном скоростном режиме.
2. Детектор – устройство регистрации мессбауэровских γ-квантов, с преобразованием энергии кванта в энергию электрических импульсов для их последующего анализа.
3. Анализатор – модуль, “распределяющий” полученные электрические импульсы по каналам в соответствии с их относительной доплеровской энергией.
4. Блок управления – для всех современных спектрометров его роль выполняет компьютер, который занимается сбором информации с анализатора-дискриминатора, а также управлением всеми вышеперечисленными блоками, записью экспериментальных точек в файлы в виде массива данных.

Дальнейшая математическая обработка также осуществляется на ЭВМ. При проведении реального эксперимента мессбауэровский спектр зачастую имеет довольно сложный вид. Одиночная мессбауэровская линия может претерпевать существенные изменения, обусловленные рядом факторов, среди которых: локальные неоднородности исследуемого материала (химической, кристаллографической, магнитной природы), динамические эффекты и др.

Практически было показано, что при уширении, связанном только с особенностями структуры твердых тел в отсутствии искажений работы мессбауэровской аппаратуры, наилучшим образом резонансные спектры описываются функцией Войта $W_V(E)$, которая является сверткой функций Лоренца $W_L(E)$ и Гаусса $W_G(E)$: $W_V(E) = \int_{-\infty}^{\infty} W_G(E',\sigma) W_L(E-E',\Gamma) dE'$.

Мессбауэровские спектры измеряются в режиме накопления. Качество спектра определяется эффектом резонансного поглощения и временем измерения спектра, которое прямо пропорционально числу прошедших γ–квантов.

4. Порядок выполнения работы

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. 9). Дождаться загрузки операционной системы.

Рисунок 9. Внешний вид электронного блока мёссбауэровского спектрометра.

3. С помощью компьютерной мыши запустить на рабочем столе управляющую программу спектрометра «MS1104Em №39». После проверки системы спектрометра (сопровождается сменой цвета шрифта с черного на синий во «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 приведенному на рисунке 10.

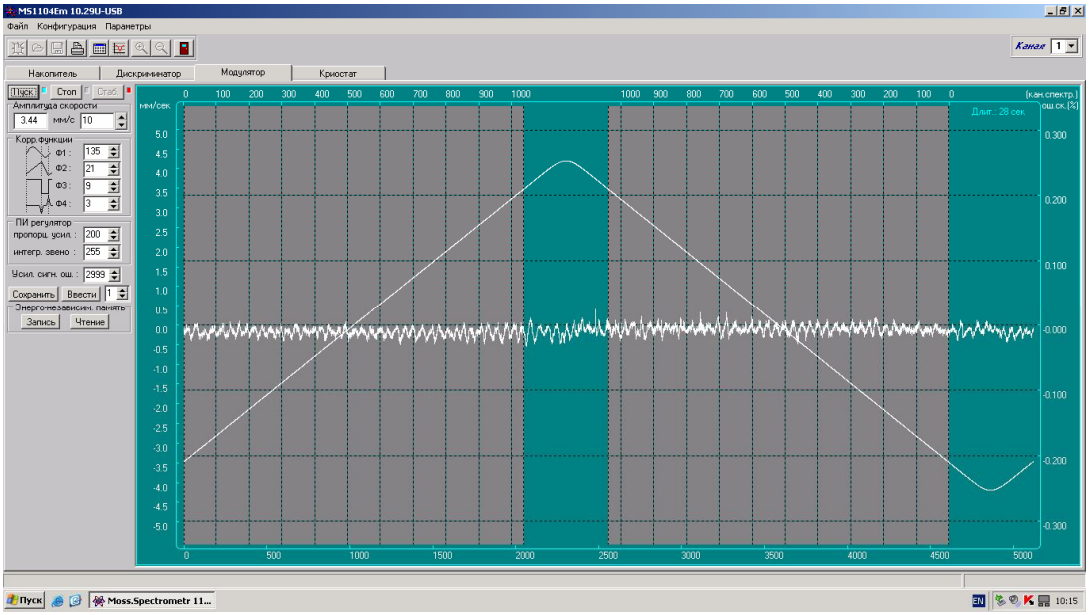


Рисунок 10. Окно доплеровского модулятора мёссбауэровского спектрометра.

5. Установить стандартный поглотитель в держатель образца, находящийся между источником гамма излучения и детектором (указан на рис. 11 стрелкой). Эта манипуляция выполняется под контролем преподавателя.

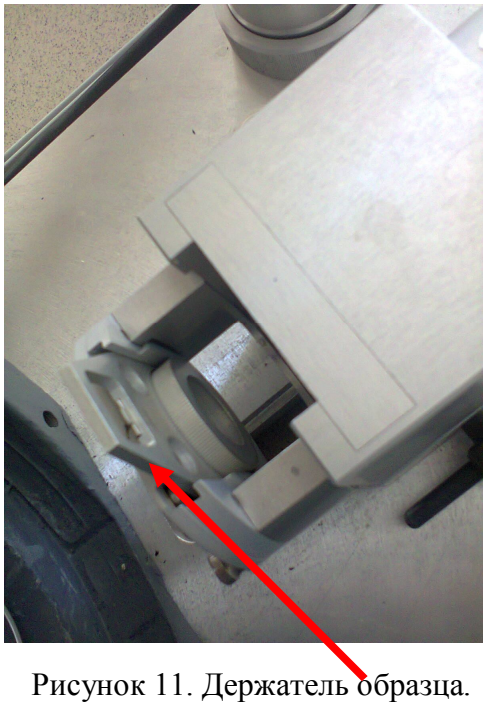


Рисунок 11. Держатель образца.

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 течение 5-10 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 12.

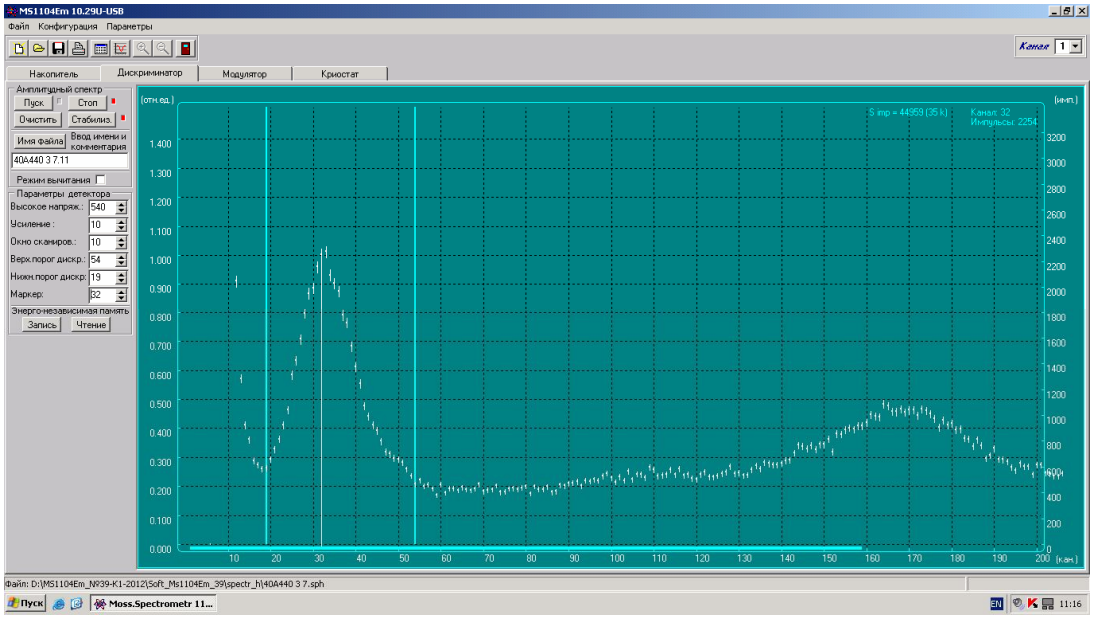


Рисунок 12. Окно дискриминатора мёссбауэровского спектрометра.

8. Переключить активное окно спектрометра в режим «Накопитель» (Рис. 13). Ввести имя файла для записи в него спектра. Кнопкой «Пуск» запустить накопление мёссбауэровского спектра поглотителя (накопление проводить не менее двадцати минут).

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.

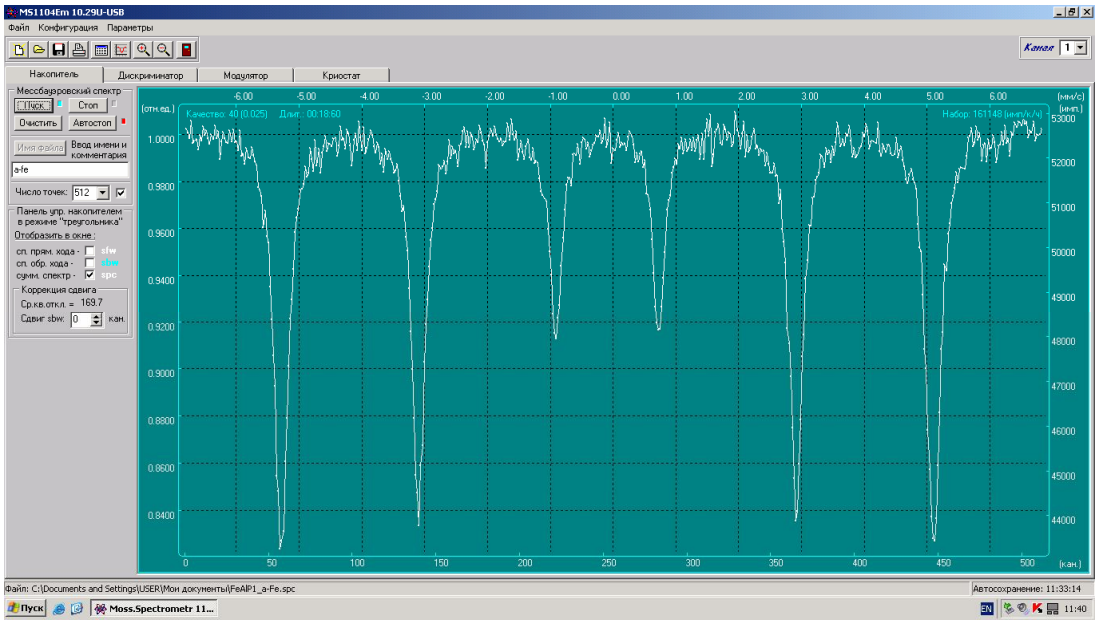


Рисунок 13. Окно накопителя мёссбауэровского спектрометра.

ЧАСТЬ 2

Широкая область применения эффекта Мессбауэра обусловлена малостью ширины линии. Определяющим фактором в этом случае является наличие ширин линий, малых по сравнению с характерными энергиями взаимодействия ядра с окружающими его электронами, например, с энергиями взаимодействия магнитного дипольного момента ядра с магнитными электронами, или энергиями взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра с градиентом кристаллического поля. Этот эффект находит применение и в таких разнообразных областях, как, химический катализ, строение молекул, валентность, физика твердого тела, атомная физика, биологические полимеры, археология и многие другие. Возможность экспериментального использования мессбауэровской спектроскопии в химии, физике и материаловедении для получения сведений о валентном состоянии, характере химических связей, геометрии локального окружения и магнитных взаимодействиях резонансного (мессбауэровского) атома, прежде всего, связана с высокой *разрешающей способностью* данного метода ($\Gamma/E_0 \sim 10^{-12} \div 10^{-15}$), выше, чем в любом другом виде спектроскопии (например, в спектрах ЯМР величина $\Delta\nu/\nu$ составляет $\sim 10^{-8}$, в ИК-спектрах $\sim 10^{-5}$ и т.д.). При этом, информация, извлекаемая из мессбауэровских спектров, определяется тремя основными параметрами: *химическим сдвигом*, *квадрупольным расщеплением* и *магнитным расщеплением*.

5. Сверхтонкие взаимодействия

Электрические и магнитные взаимодействия ядра с окружающими его электронной и атомной подсистемами носят название *сверхтонких взаимодействий*. *Сверхтонкое взаимодействие* − это взаимодействие магнитного и квадрупольного моментов ядер с магнитными и электрическими полями окружающих электронов. Сам термин “сверхтонкое взаимодействие” произошел от сверхтонкой структуры оптических спектров – явления, где эти взаимодействия были обнаружены впервые. Энергия сверхтонкого взаимодействия определяется как свойствами атомного ядра (ядерные электрические и магнитные моменты), так и электромагнитным полем, которое создают окружающие ядро заряды (электроны, ионы). Само электромагнитное поле может иметь весьма сложную структуру, однако анализ сверхтонкого взаимодействия существенно упрощается благодаря возможности разложения энергии сверхтонкого взаимодействия $E_{\text{сверх}}$ в ряд:

$$E_{сверх} = E(E_0) + E(E_2) + E(M_1) + \ldots, \qquad (19)$$

где E_0 и E_2 – электрические монопольное и квадрупольное взаимодействия; M_1 –магнитное дипольное взаимодействие. Каждый член этого ряда есть произведение одного из ядерных моментов на соответствующую компоненту внеядерного электромагнитного поля. Ряд быстро сходится, то есть, изменение энергии $E_{\text{сверх}}$ быстро убывает с увеличением мультипольности входящего в нее слагаемого. При анализе экспериментальных данных это обстоятельство позволяет рассматривать лишь небольшое число членов разложения $E_{\text{сверх}}$ по мультиполям. Кроме того, как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения, эффекты электрического и магнитного взаимодействия хорошо разделяются, что позволяет рассматривать их независимо друг от друга.

Рассмотрим электростатическое взаимодействие ядра, имеющего объемную плотность электрического заряда $\rho_я(x_1, x_2, x_3)$, с окружающими его зарядами (электронами и ионами). Согласно классической электродинамике, энергия взаимодействия E_q может быть представлена следующим образом:

$$E_q = \int_V \rho_я(x_1, x_2, x_3)\varphi_e(x_1, x_2, x_3)dV, \qquad (20)$$

где $\varphi_e(x_1, x_2, x_3)$ – потенциал, создаваемый окружающими ядро электронами и ионами; V – объем ядра. Если выбрать начало координат в центре распределения заряда ядра ($x_1 = x_2 = x_3 = 0$), а также учесть, что размер ядра ($\sim 10^{-14} \sim 10^{-15}$ м) много меньше расстояния до самой ближайшей к нему электронной оболочки ($\sim 10^{-10 \div 11}$ м), можно разложить функцию $\varphi_e(x_1, x_2, x_3)$ в ряд по степеням x_1, x_2, x_3. Ограничившись лишь первыми тремя членами этого ряда, и подставив его в выражение (20) для энергии E_q, получим:

$$E_q = \varphi_e(0)\int_V \rho_я dV + \sum_i \left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial x_i}\right)_0 \int_V \rho_я x_i dV + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\left(\frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0 \int_V \rho_я x_i x_j dV + ... \qquad (21)$$

Для того, чтобы преобразовать это выражение к удобному для дальнейшего анализа виду, выберем направление осей координат, так, чтобы недиагональные члены вида $(\partial^2\varphi_e / \partial x_i \partial x_j)_0$ обращались в ноль, а также воспользуемся тем, что полный заряд ядра равен: $Ze = \int_V \rho_я dV$, а электрический дипольный момент ядра $\int_V \rho_я x_i dV$ – равен нулю (как и все электрические моменты нечетного порядка). Учтем уравнение Пуассона:

$$\sum_i \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_i^2} = 4\pi\rho_e(r) = -4\pi e|\Psi_e(r)|^2,$$

в котором $\rho_e(r)$ − плотность распределения электронного заряда, $\psi_e(r)$ − электронная волновая функция. Так как электронная волновая функция $\psi_e(r)$ очень мало меняется в области ядра, величину $|\Psi_e(r)|^2$ можно считать постоянной и равной ее значению вначале системы координат. В результате получим окончательное выражение для энергии кулоновского взаимодействия ядра с внешним электрическим полем:

$$E_q = \varphi(0)Ze + \underbrace{\frac{2}{3}\pi Ze^2\langle r^2\rangle|\Psi(0)|^2}_{\substack{электрическое \\ монопольное}} + \underbrace{\frac{1}{6}\sum_{i,j}\varphi_{ij}Q_{ij}}_{\substack{электрическое \\ квадрупольное}}, \qquad (22)$$

где $\langle r^2\rangle$ – средний квадрат радиуса ядра в соответствующем энергетическом состоянии (основном или возбужденном). Первые два слагаемых в (22) представляют собой *монопольное взаимодействие* ядра с внешними зарядами. Первое слагаемое $\varphi(0)Ze$ есть кулоновское взаимодействие для “точечного” ядра; второе соответствует изменению этого взаимодействия из-за конечных размеров ядерного заряда. Третье слагаемое в выражении (22) соответствует энергии сверхтонкого *квадрупольного взаимодействия*.

5.1 Химический (изомерный) сдвиг

Если вещества, из которых приготовлены источник и поглотитель, являются химически неидентичными, максимум резонансного поглощения будет наблюдаться при некоторой ненулевой доплеровской скорости υ_0. Положение центра резонансной линии в мессбауэровском спектре, измеренное в единицах скорости (υ_0), называется *химическим* или *изомерным сдвигом*. Иными словами, химический (изомерный) сдвиг равен разности между энергиями γ-перехода в источнике E^s_γ и поглотителе E^a_γ. Если в источнике энергия γ-перехода меньше (больше), чем в поглотителе,

резонанс наблюдается при положительном (отрицательном) значении доплеровской скорости υ_0.

Возникновение химического (изомерного) сдвига обусловлено зависимостью монопольного вклада в энергию кулоновского взаимодействия между ядром и электроном (E_q) от среднеквадратичного радиуса ($<r^2>$) распределения ядерного заряда (22). В мессбауэровской спектроскопии абсолютные энергии ядерных уровней (как и абсолютные энергии γ-переходов) не измеряются, а измеряется лишь разность между E^s_γ и E^a_γ. Именно поэтому для возникновения химического (изомерного) сдвига необходимо, чтобы были различны не только радиусы для двух состояний ядра (основного и возбужденного), но и электронные плотности в области ядра для источника $|\Psi_e(0)|^2_s$ и поглотителя $|\Psi_e(0)|^2_a$. Если хотя бы одно из этих условий не будет выполнено, сдвиг ядерных уровней окажется ненаблюдаемым.

Общее выражение для химического сдвига может быть получено непосредственно с помощью выражения (22). Обозначим средние квадраты радиуса ядерного заряда для возбужденного и основного состояний ядра соответственно $<r_{ex}^2>$ и $<r_g^2>$, тогда вклад монопольного взаимодействия в энергию γ-перехода для источника E^s_γ и поглотителя E^a_γ может быть записан следующим образом:

$$E^s_\gamma = \frac{2}{3}\pi Z e^2 |\Psi_e(0)|^2_s \left(\left\langle r^2_{ex}\right\rangle - \left\langle r^2_g\right\rangle\right)$$

$$E^a_\gamma = \frac{2}{3}\pi Z e^2 |\Psi_e(0)|^2_a \left(\left\langle r^2_{ex}\right\rangle - \left\langle r^2_g\right\rangle\right). \qquad (23)$$

Разность монопольных вкладов в энергию γ-перехода для двух таких веществ (рис. 14) и является экспериментально измеряемым химическим (изомерным) сдвигом, который в научной литературе обозначается символом δ:

$$\delta = E^a_\gamma - E^s_\gamma = \frac{2}{3}\pi Z e^2 \left(\left\langle r^2_{ex}\right\rangle - \left\langle r^2_g\right\rangle\right)\left(|\Psi_e(0)|^2_a - |\Psi_e(0)|^2_s\right), \qquad (24)$$

где индексами “a” и “s” обозначены соответственно поглотитель и источник, в которых наблюдается γ-переход. Из приведенного выражения видно, что для наблюдения δ должны быть отличны от нуля разность квадратов ядерного заряда для двух ядерных состояний и разность электронных плотностей для двух веществ.

Плотность электронов на ядре обеспечивается в основном s-электронами. Роль других электронов сводится в основном к экранировке s-электронов. Так, для атомов железа 3d-электроны экранируют 4s-электроны и тем самым влияют на электронную плотность на ядре и на величину δ.

Следует отметить, что для различных мессбауэровских изотопов значения относительных изменений эффективных радиусов $\Delta R/R = \left(\left\langle r_{ex}^2 \right\rangle - \left\langle r_g^2 \right\rangle\right) / r^2$ может быть разного знака, что связано с особенностями строения их ядер. Так, для изотопа ^{57}Fe оно отрицательно ($-4.6\cdot10^{-4}$), а для ^{119}Sn – положительно ($1.7\cdot10^{-4}$). Это означает, что при увеличении *ns*-электронной плотности на ядрах в исследуемом соединении по сравнению с аналогичной величиной для источника, в случае изотопа ^{57}Fe будет наблюдаться уменьшение химического сдвига, а для изотопа ^{119}Sn, наоборот – увеличение. Исследования изомерного сдвига δ позволяют делать выводы о характере химической связи, ее ионности или ковалентности, координационном числе, делокализации электронов. Величины $|\psi(0)|^2$ могут быть рассчитаны с помощью методов квантовой химии или с помощью

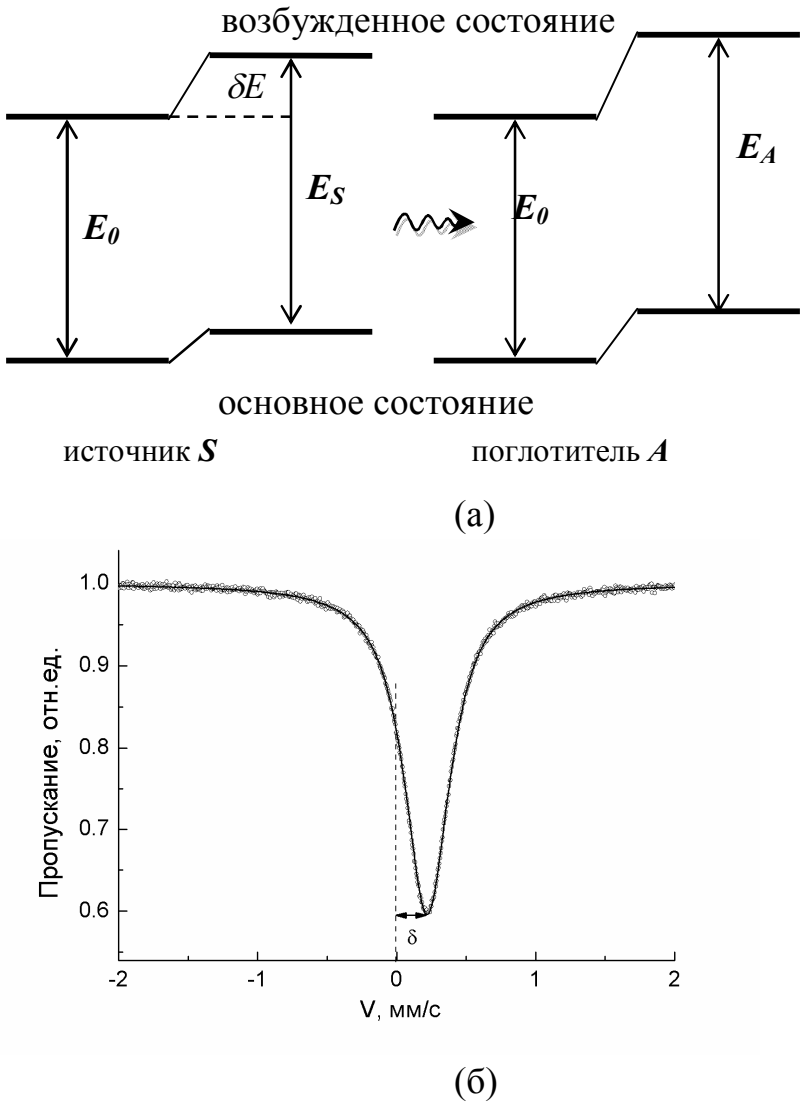


Рисунок 14. Диаграммы энергетических уровней − (а) и мессбауэровский спектр пропускания $K_4[Fe(CN)_6]\cdot3H_2O$, полученный при комнатной температуре, источник ^{57}Co в Rh − (б).

полуэмпирических калибровок. Экспериментально величина δ определяется как сдвиг центра спектра относительно стандарта. Поэтому, при анализе значений химических сдвигов всегда важно знать, относительно какого вещества они приводятся, то есть, какое вещество использовалось в качестве стандарта (источника). Для МС ^{57}Fe в качестве стандарта обычно используется металлическое железо α-Fe. Центр спектра, состоящего из шести линий, служит точкой отсчета для определения *δ*. В случае мессбауэровских спектров на ядрах ^{57}Fe в качестве стандарта в некоторых случаях используется нитропруссид натрия $Na_2[Fe(NO)(CN)_5]\cdot 2H_2O$. Но в большинстве научных публикаций химические сдвиги для мессбауэровского нуклида ^{57}Fe приводятся относительно α-Fe. Для мессбауэровских спектров на ядрах ^{119}Sn в качестве общепринятого стандарта используется оксид $BaSnO_3$.

5.2 Квадрупольное расщепление

Третий член в выражении (22) отвечает энергии сверхтонкого *квадрупольного взаимодействия*. Как видно из уравнения, эта энергия выражается скалярным произведением главных компонент двух тензоров 2-го ранга: тензора *квадрупольного момента ядра* Q_{ii} и тензора *градиента электрического поля* (ГЭП) φ_{ij}. Тензор квадрупольного момента ядра Q_{ii} характеризует отклонение формы распределения ядерного заряда от сферической. Тензор ГЭП φ_{ij} с компонентами $\varphi_{ij} = \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_i \partial x_j}$ характеризует неоднородность распределения внешнего по отношению к ядру электрического заряда (электронов и ионов). Для сферических ядер $Q_{ii}=0$, и поэтому сверхтонкое квадрупольное взаимодействие также будет равно нулю. Неоднородное электрическое поле ($\varphi_{ij} \neq 0$) в области ядра может создаваться электронами собственного атома, окружающими ионами в молекуле или кристалле, а также электронами проводимости. Волновые функции электронов, создающих ГЭП в области ядра, не должны иметь сферической симметрии. Следовательно, этими электронами могут быть только электроны с отличными от нуля орбитальными моментами, имеющими нулевую плотность в области ядра. Для таких электронов уравнение Пуассона преобразуется в уравнение Лапласа: $\sum_i \partial^2 \varphi_e / \partial x_i^2 = 0$.

Это уравнение уменьшает число независимых параметров тензора ГЭП с трех ($\{\varphi_{ii}\}$, $i=x,y,z$) до двух. Локальную систему координат всегда можно выбрать таким образом, чтобы выполнялось условие: $|\varphi_{zz}| > |\varphi_{yy}| > |\varphi_{xx}|$. Для описания ГЭП удобно использовать следующие два параметра:

– максимальную главную компоненту ГЭП – φ_{zz}, записываемую в виде: $\varphi_{zz} = eq$;

– параметр асимметрии тензора $\eta = \dfrac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}}$, где $0 \le \eta \le 1$.

Взаимодействие между электрическим квадрупольным моментом ядра Q и градиентом электрического поля описывается гамильтонианом, оператор которого имеет следующие собственные значения:

$$E_Q = \frac{eQ\varphi_{zz}}{4I(2I-I)} \cdot \left[3m_I^2 - I(I+1)\right] \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}. \qquad (25)$$

Это выражение содержит только квадрат магнитного квантового числа m_I, поэтому состояния, у которых m_I отличаются только знаком, остаются вырожденными. В случае $I = 3/2$ знак квадрупольного расщепления или знак квадрупольного момента нельзя найти только из квадрупольного сверхтонкого расщепления.

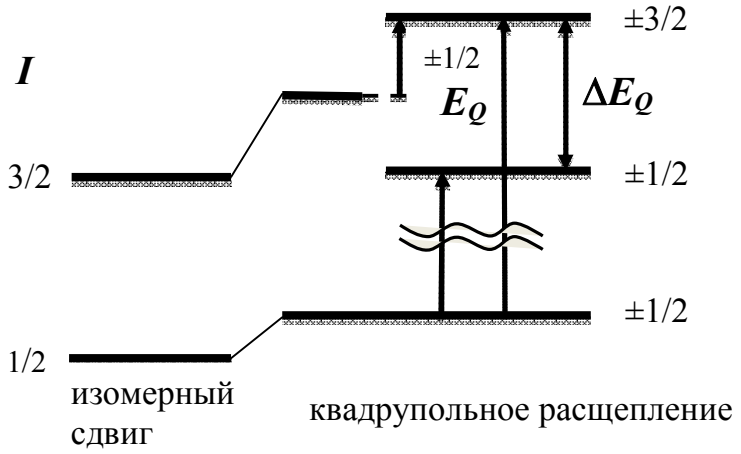
В качестве примера, на рисунке 15 (а) показана схема энергетических уровней для ядра ^{57}Fe, имеющего в основном состоянии спин $I_g = 1/2$, $eQ = 0$, а в возбужденном состоянии спин $I_e = 3/2$, $eQ \neq 0$. Поскольку квадрупольное взаимодействие для основного состояния отсутствует, достаточно найти значения энергии (25) для $I_e = 3/2$ ($m_I = \pm 1/2; \pm 3/2$). Согласно уравнению (25), ядерный уровень возбужденного состояния расщепляется на два подуровня в зависимости от квантового числа $|m_I|$ (рис. 10(а)). Соответственно, в мессбауэровском спектре наблюдаются две компоненты (рис. 10(б)), расположенные симметрично относительно центра спектра при энергиях:

$$E_{|\pm 3/2|} = \frac{e^2qQ}{4} \text{ и } E_{|\pm 1/2|} = -\frac{e^2qQ}{4}. \qquad (26)$$

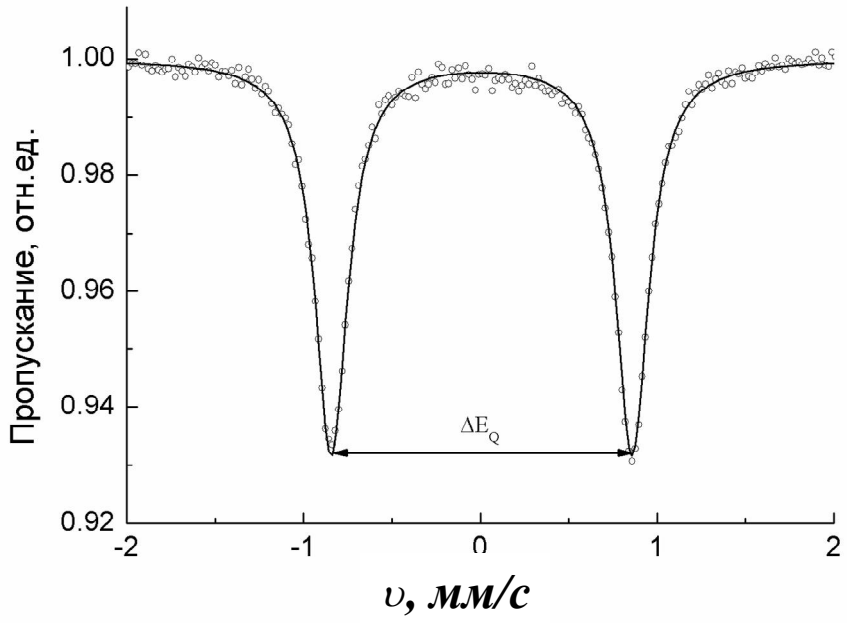
Величина e^2Qq называется *константой квадрупольного взаимодействия*, а расстояние между максимумами резонансных линий квадрупольного дублета – *квадрупольным расщеплением*. Константа квадрупольного взаимодействия является важной характеристикой электронной структуры твердых тел. Поэтому исследование электрического квадрупольного взаимодействия имеет в физике твердого тела, химии, биологии такое же значение, как и измерение химического (изомерного) сдвига.

Представленные на рис. 15 энергетические переходы удовлетворяют правилам отбора ($\Delta m_I = 0, \pm 1$), а их интенсивность определяется относительным направлением испускаемого γ - кванта и осей тензора ГЭП. Это обусловлено тем, что при поглощении γ - кванта вероятность заселения квадрупольно-расщепленных подуровней возбужденного состояния с $m_I = \pm 3/2$ и $m_I = \pm 1/2$ по-разному зависит от «угла наблюдения» θ, т.е. угла между направлением пучка γ-излучения и осью симметрии кристалла

(направлением ГЭП). В случае аксиальной симметрии ($\eta = 0$) для переходов с $\Delta m_I = \pm 1$ и $\Delta m_I = 0$ угловые зависимости представляются соотношениями: $(1+\cos^2\theta)$ и $(2/3+\sin^2\theta)$, соответственно, что приводит к соотношению интенсивностей линий квадрупольного дублета 3 : 1 и 3 : 5 для $\theta = 0°$ и $\theta = 90°$. Для хаотически ориентированного поликристаллического материала соотношение интенсивностей линий 1:1. На практике при работе с поликристаллическими образцами, как правило, наблюдается равенство компонент дублета. Такой эффект вызван равновероятным распределением в пространстве собственных осей тензора ГЭП.



(а)



(б)

Рисунок 15. Диаграммы энергетических уровней − (а) и мессбауэровский спектр пропускания $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$, полученный при комнатной температуре, источник ^{57}Co в Rh − (б).

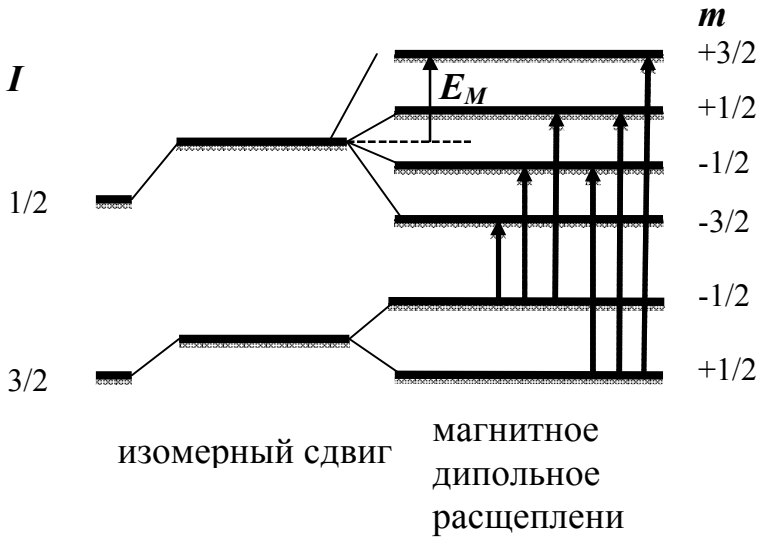
5.3 Магнитные сверхтонкие взаимодействия

Магнитное сверхтонкое взаимодействие – это взаимодействие атомного ядра с магнитным полем, создаваемым электронами в свободных атомах, молекулах или твердых телах. Величина данного магнитного поля, которое принято называть *сверхтонким магнитным полем* ($H_{ст}$), определяется особенностями электронной структуры исследуемой системы.

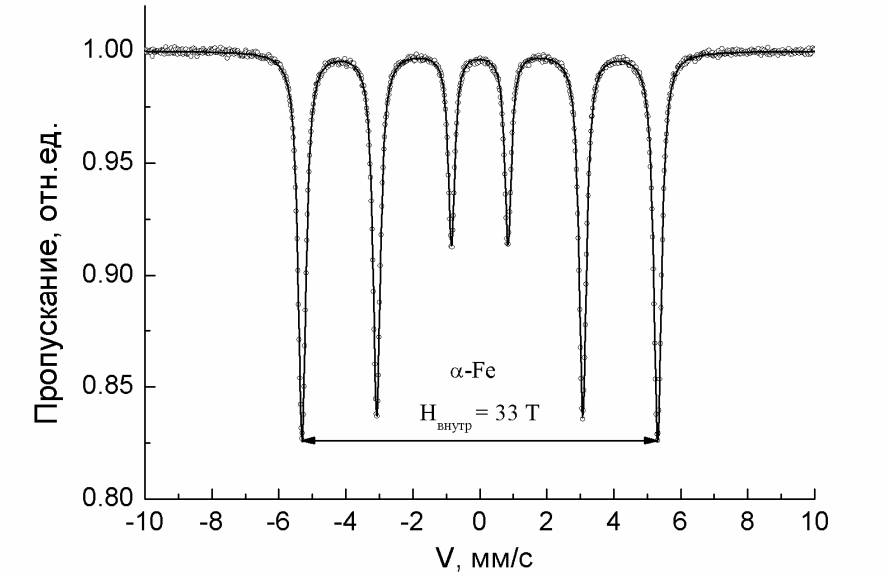
Энергия взаимодействия ядра, характеризующегося вектором магнитного момента μ, с магнитным полем $\boldsymbol{H}$ имеет следующий вид:

$$E_M = -\mu \cdot H = -g\mu_n I \cdot H\,, \qquad (27)$$

а соответствующие уровни энергии описываются выражением:



(а)



(б)

Рисунок 16. Диаграммы энергетических уровней − (а) и мессбауэровский спектр пропускания α-Fe, измеренный при комнатной температуре, источник ^{57}Co в Rh − (б).

$$E_m = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g\mu_n H m_I, \qquad m_I = I, I-1, \ldots -I, \tag{28}$$

где μ_n − ядерный магнетон Бора, g – гиромагнитное отношение (называемое ядерным g-фактором Ланде).

Таким образом, магнитное взаимодействие полностью снимает вырождение по магнитному квантовому числу и приводит к расщеплению ядерного состояния на ($2I + 1$) эквидистантных уровня (рис. 16). Полное снятие вырождения по спину (ядерного или электронного) под действием магнитного поля называется эффектом Зеемана. Если величина зеемановского расщепления превышает ширину мессбауэровской линии (2Γ), в мессбауэровском спектре будет наблюдаться магнитная сверхтонкая структура (СТС), компоненты которой соответствуют γ - переходам между зеемановскими подуровнями возбужденного (I_e) и основного (I_g) состояний ядра. Число компонент в результирующем спектре будет равно числу соответствующих переходов, разрешенных правилами отбора по магнитному квантовому числу: $\Delta m_I = 0, \pm 1$.

Изотоп ^{57}Fe имеет спин I_g = 1/2 для основного состояния и I_e = 3/2 для 14.41 кэВ в возбужденном состоянии. Этот ядерный переход носит почти дипольный характер, поэтому правила отбора дают изменения Δm = 0, ±1. В результате, мессбауровский спектр содержит шесть линий, соответствующих шести переходам (Рис. 16(б)). Для спектра металлического α-Fe, который часто служит калибровкой, величина магнитного поля на ядре ^{57}Fe H_{cm} = 33 Т. Для интерпретации спектров имеет большое значение угловая зависимость интенсивности ядерных переходов. Так, если θ представляет собой угол между направлением потока гамма-квантов и направлением магнитного поля, то переходам с различным Δm соответствуют следующие угловые зависимости:

$$\Delta m = \pm 1 \longrightarrow 3/4(1 + \cos^2\theta)$$
$$\Delta m = 0 \longrightarrow \sin^2\theta$$
$$\Delta m = \mp 1 \longrightarrow 1/4\,(1 + \cos^2\theta)$$

Это приводит к относительной интенсивности линий магнитной СТС − 3:0:1:1:0:3 для θ = 0 и 3:4:1:1:4:3 для θ = 90°. Для ферромагнетика со случайной ориентацией намагниченности отдельных доменов относительные интенсивности линий следует усреднить по всем возможным значениям θ. Усредненное по сфере угловое распределение каждой компоненты зеемановского секстета дает полную относительную вероятность (среднее по

сфере от $cos^2\theta$ равно 1/3, а среднее от $sin^2\theta$ равно 2/3). В результате такого усреднения интенсивности компонент мессбауэровского спектра будут находиться в соотношении 3:2:1:1:2:3.

6. Порядок выполнения работы

Эта лабораторная работа выполняется после завершения практических заданий, изложенных в ЧАСТИ 1 п. 4. Перед выполнением настоящей работы каждый студент должен внимательно ознакомиться с теоретической частью, к лабораторной работе, изложенной в ЧАСТИ 2 настоящего учебно-методического пособия.

Порядок выполнения лабораторной работы

1. Получить у лаборанта исследуемый поглотитель.
2. Установить поглотитель в держатель образца, находящийся между источником гамма излучения и детектором (указан на рис. 17 стрелкой). Эта манипуляция выполняется под контролем преподавателя.

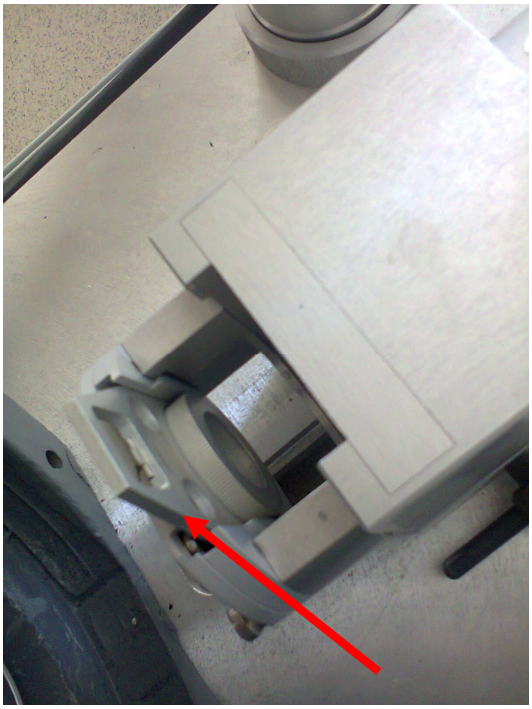


Рисунок 17. Держатель образца.

3. Переключить активное окно спектрометра в режим «Накопитель». Ввести имя файла для записи в него спектра. Кнопкой «Пуск» запустить

накопление мёссбауэровского спектра поглотителя (накопление проводить не менее двадцати минут).

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

5. Запустить программу для обработки спектров UNIVEM, размещенную на рабочем столе компьютера.

6. Открыть файл с мессбауэровским спектром исследуемого образца.

7. Оценить положения линий мессбауэровского спектра υ_1, υ_2, υ_3, υ_4, υ_5, υ_6, как показано на рис. 18.

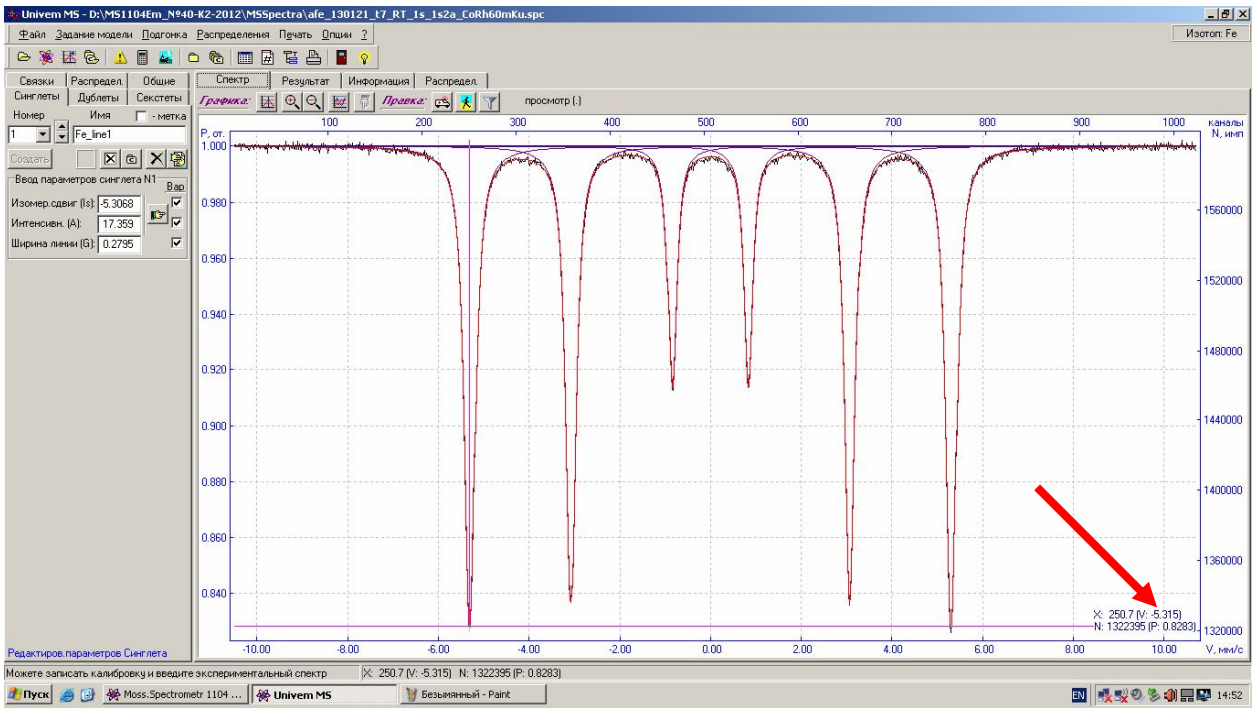


Рисунок 18. Мессбауэровский спектр в окне программы UNIVEM MS. В правом нижнем углу указывается положение линии в шкале каналов и скоростей.

8. Из оцененных значений рассчитать по формулам:

$$\delta = \frac{2\upsilon_1 + \upsilon_2 + \upsilon_3 + \upsilon_4 + \upsilon_5 + 2\upsilon_6}{8}$$

сдвиг центра тяжести спектра – изомерный сдвиг δ;

$$\Delta E_Q = \frac{(\upsilon_1 - \upsilon_2) - (\upsilon_5 - \upsilon_6)}{2}$$

квадрупольный сдвиг ΔE_Q ;

$$H_{cm} = \frac{\upsilon_1 - \upsilon_6}{2\alpha}, \ \alpha = 0.016 \text{ мм/с/кЭ}$$

эффективное сверхтонкое магнитное поле H_{cm}.

8. Занести результаты вычислений в файл. Оформить отчет.

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

Литература

1. Шпинель, В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах [Текст] / В.С. Шпинель // М.: Наука, 1969. – 407 с.

2. Иркаев, С.М. Ядерный гамма-резонанс [Текст] / С.М. Иркаев, Р.Н. Кузьмин, А.А.Опаленко // М.: Издательство МГУ, 1970. – 150 с.

3. Вертеш, А. Мёссбауэровская спектроскопия замороженных растворов [Текст] / Под ред. А. Вертеш, Д.Надь // М.: Мир, 1998. – 398 с.

4. Овчинников, В.В. Мёссбауэровские методы анализа атомной и магнитной структуры сплавов [Текст] / В.В. Овчинников // М.: Физматлит, 2002. — 256 с.

5. Ивойлов, Н.Г. Мёссбауэровская спектроскопия. Конспект лекций. [Текст] / Ивойлов Н.Г. // Казань: КГУ, 2003. – 93 с.

6. Фабричный, П.Б. Мёссбауэровская спектроскопия и ее применение для химической диагностики неорганических материалов. Конспект лекций для студентов старших курсов и аспирантов химического факультета МГУ [Текст] / П.Б. Фабричный, К.В. Похолок // М.:МГУ, 2008. – 142 с.

7. Соболев, А.В. Магнетизм и основы Мёссбауэровской спектроскопии // Соболев, А.В. Пресняков И.А. // М.: МГУ, 2011. – 87 с. (www.nanometer.ru/2009/10/24/12563671565182/PROP.../razr2.pdf)

Рецензия

на учебно-методическое пособие к лабораторной работе
«Мёссбауэровская спектроскопия»
общего практикума по физике

Представленное для рецензирования учебно-методическое пособие «Мёссбауэровская спектроскопия» предназначено для студентов Института физики дневного отделения, к общему физическому практикуму по курсам «Физика атомного ядра и частиц» и «Ядерная физика».

Данное пособие содержит начальные сведения, освещающие технику и особенности ядерного гамма резонанса. Материал изложен просто и в объеме, достаточном для понимания и выполнения лабораторной работы практикума. Кроме этого стоит отметить, что представленное пособие будет полезным для студентов, выполняющих курсовые и дипломные работы в области ядерной гамма-резонансной спектроскопии.

Учебно-методическое пособие к лабораторной работе «Мёссбауэровская спектроскопия» может быть рекомендовано как пособие для студентов Института физики дневного отделения, к общему физическому практикуму по курсам «Физика атомного ядра и частиц» и «Ядерная физика».

Старший научный сотрудник,
к.ф.-м.н. КИББ КазНЦ РАН Манапов Р.А.

Подпись Манапова Р.А. заверяю
ОТДЕЛ КАДРОВ

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА № 6
от 05 ноября 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 методического пособия «Мёссбауэровская спектроскопия» (авторы: Воронина Е.В., Пятаев А.В.)

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

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