

Лекция 3

Физические основы мессбауэровской спектроскопии

(Часть I)

3.1. Мессбауэровская спектроскопия

Метод *мессбауэровской спектроскопии*, называемый иногда спектроскопией *ядерного гамма-резонанса* (ЯГР), основан на изучении поглощения γ -излучения, испущенного каким-либо ядром-источником ($E_\gamma \sim 10^4 \div 10^5$ эВ; $\nu \sim 10^{18} \div 10^{19}$ Гц) другим ядром того же изотопа, находящимся в исследуемом образце. При этом свидетельством о резонансном поглощении являются регистрируемые различными детекторами (например, сцинтилляционными или полупроводниковыми) так называемые линейчатые спектры, характеризующиеся рекордным для спектроскопических методов, в случае ядерного гамма-резонанса, разрешением по энергии.

Несмотря на почти пятидесятилетнюю историю открытия *Рудольфом Мессбауэром* (*Moessbauer R.L. // Zts. Phys. 1958. Bd. 151. S. 124-143*) эффекта резонансного излучения или поглощения γ -квантов без потери энергии на отдачу ядра, до сих пор не ослабевает активное использование мессбауэровской спектроскопии в различных областях естественных наук, медицины, техники и даже промышленности. Для удовлетворения информационных потребностей мессбауэровского сообщества на базе Центра мессбауэровских данных (*Mossbauer Effect Data Center - MEDC*) был создан веб-сайт www.unca.edu/medc, на котором представлена база данных и номера журнала “*Mossbauer Effect Reference and Data Journal*”. Кроме того, ежегодно проводятся российские и международные специализированные конференции, на которых докладываются работы по фундаментальным и прикладным исследованиям с применением мессбауэровской спектроскопии.

3.2. Характеристики атомного ядра и энергетические ядерные переходы

Испускание и поглощение мессбауэровского γ -излучения связано с так называемыми *ядерными переходами*. Поэтому прежде чем объяснить физическую сущность эффекта Мессбауэра, а также обсудить возможности самой мессбауэровской спектроскопии, кратко остановимся на основных характеристиках атомного ядра и вопросах, связанных с ядерными энергетическими переходами.

Каждое атомное ядро обладает рядом физических характеристик, таких например, как: масса, заряд, линейный размер, плотность и т.д. Кроме того, поскольку атомное ядро

состоит из протонов и нейтронов, обладающих спином $1/2$, то и само ядро может иметь отличный от нуля *суммарный спин* (I). Отсутствие или наличие у ядра спина и его значение определяются числом протонов и нейтронов, то есть связаны с такими характеристиками ядра, как его заряд Z (порядковый номер элемента) и массовое число M (общее число протонов и нейтронов). Существуют следующие зависимости ядерного спина от этих величин:

- При четных значениях Z и M : ядерный спин $I = 0$, например, у таких очень распространенных изотопов ($^M\text{Э}$), как ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S и др.
- У всех элементов с нечетным M при любом Z , то есть, когда числа протонов и нейтронов разной четности, ядра имеют полуцелочисленный спин: $I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$, например, у изотопов ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{27}Al и др.
- При нечетных Z и M ядро обладает целочисленным спином: $I = 1, 2, 3, \dots$, например, у изотопов ^2H , ^{10}B , ^{14}N и др.

Согласно законам классической электродинамики вращение электрически заряженной частицы вокруг некоторой оси индуцирует магнитное поле, совпадающее по направлению с осью вращения. Такая система характеризуется *магнитным моментом*, пропорциональным угловому моменту количества движения: $P = I \cdot \hbar$ ($\hbar = h/2\pi$ - постоянная Планка с чертой). Для ядер, обладающих ненулевым спином, пропорциональность магнитного момента ($\mu_{\text{я}}$) угловому моменту количества движения выражается следующим соотношением:

$$\mu_{\text{я}} = \gamma_{\text{я}} P = \gamma_{\text{я}} I \hbar, \quad (25)$$

где коэффициент пропорциональности $\gamma_{\text{я}}$ называется гиромагнитным отношением ядра. Также ядерный магнитный момент может быть выражен через так называемый ядерный g -фактор, представляющий собой безразмерную постоянную $g_{\text{я}}$, и ядерный магнетон бора ($\beta_{\text{я}}$):

$$\mu_{\text{я}} = g_{\text{я}} \beta_{\text{я}} I, \quad (26)$$

где $\beta_{\text{я}} = e\hbar/2m_p c$ (e – заряд электрона, m_p – масса протона, c – скорость света). Важно отметить, что значения I , $\gamma_{\text{я}}$, $\beta_{\text{я}}$ определяются природой ядра и являются табулированными константами.

Помимо магнитного момента, каждое ядро характеризуется электрическим *квадрупольным моментом* (eQ), который является мерой отклонения распределения электрического заряда от сферической симметрии. Качественно можно представить четыре возможных типа ядер (рис. 16). Если суммарный спин ядра и, следовательно, его магнитный момент ($\mu_{\text{я}}$) равны нулю (рис. 16 а), то распределение заряда в ядре

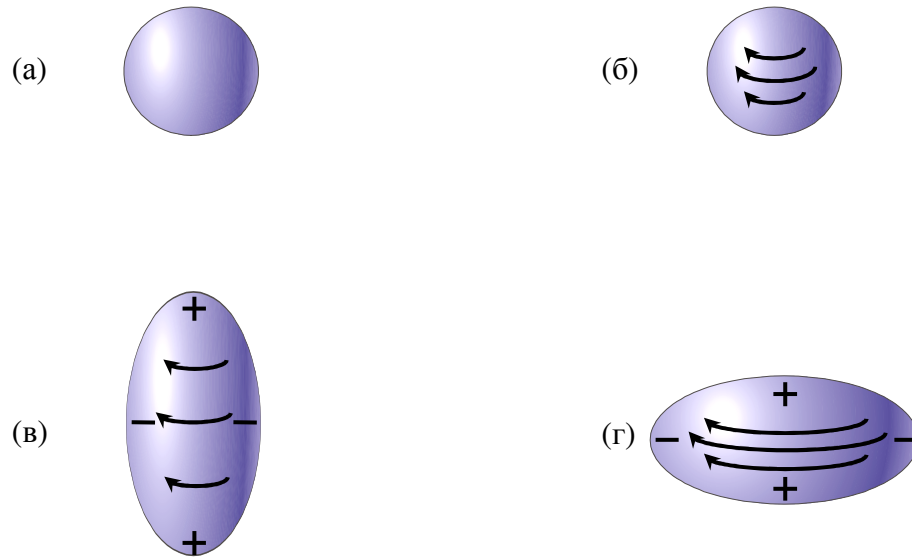


Рис. 16. Качественное представление типов ядер.

характеризуется сферической симметрией и квадрупольный момент отсутствует. Распределение заряда остается сферическим ($eQ = 0$) и при спине ядра $I = \frac{1}{2}$ ($\mu_N \neq 0$) (рис. 16 б). Если $I \geq 1$ ($\mu_N \neq 0$), то сферическая симметрия распределения заряда нарушается, и появляется электрический квадрупольный момент $eQ \neq 0$. На рисунках 16 в и 16 г представлены, соответственно, два случая: $eQ \geq 0$, когда ядерный заряд распределен вдоль оси квантования (например, $eQ(^{57}\text{Fe}) = +0.15$ барн), и $eQ \leq 0$, если заряд распределяется перпендикулярно этой оси (например, $eQ(^{119}\text{Sn}) = -0.109$ барн).

В общем случае, квадрупольный момент является симметричным тензором с компонентами (Q_{ij}), определяемыми следующим соотношением:

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - r^2) \rho(r) dV, \quad (27)$$

где $\rho(r)$ – плотность ядерного заряда (r – радиус-вектор); V – объем ядра; $\{x_{i(j)}\}$ – декартовы координаты. Если выбрать систему координат, в которой тензор квадрупольного момента приводится к диагональному виду, то независимыми оказываются только три компоненты (Q_{xx} , Q_{yy} , Q_{zz}). Наличие спина $I \geq 1$ обеспечивает распределению ядерного заряда цилиндрическую симметрию. Если принять за главную ось эллипсоида вращения ось “z”, то, учитывая, что $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$ (симметричный тензор), имеем $Q_{xx} = Q_{yy} = -1/2 Q_{zz}$. Таким образом, для определения квадрупольного момента ядра нужен всего один параметр:

$$Q \equiv Q_{zz} = \int (3z^2 - r^2) \rho(r) dV \quad (28)$$

В соответствии с приведенным выражением размерность квадрупольного момента ядра eQ будет определяться, вообще говоря, произведением заряда на квадрат расстояния, но обычно в качестве единицы измерения используется “барн” ($1 \text{ барн} = 10^{-28} \text{ м}^2$). Отметим, что все известные величины ядерных квадрупольных моментов невелики и лежат в пределах $-2 \leq eQ \leq +10$ барн.

Для дальнейшего изложения важно также кратко остановиться на том, какие параметры характеризуют возбужденные состояния ядер.

Во-первых, находясь в возбужденном состоянии, любое ядро будет характеризоваться своим набором рассмотренных выше ядерных параметров $\{I^{(возб)}, \mu_{\text{я}}^{(возб)}, eQ^{(возб)}\}$, отличных от соответствующих параметров основного состояния (рис. 17).

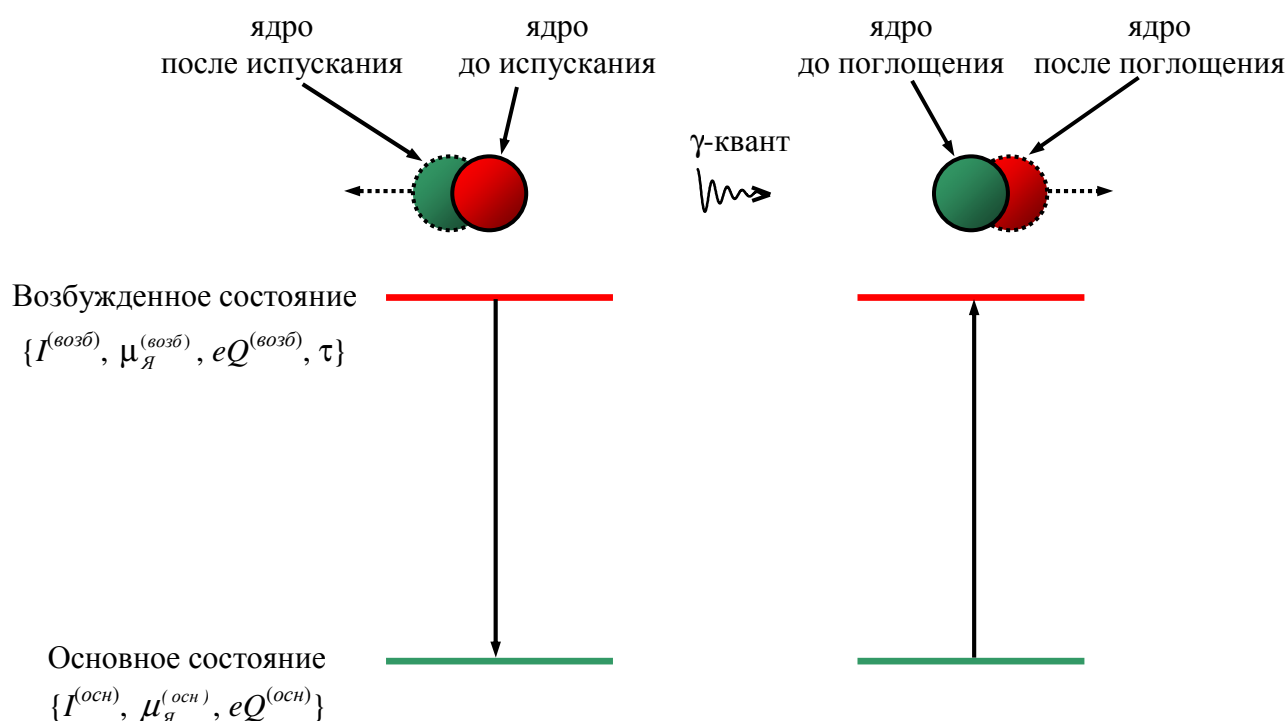


Рис. 17. Схема ядерного энергетического перехода двухуровневой системы

Во-вторых, поскольку атомное ядро, как и сам атом, является квантовой системой, при переходе из одного стационарного состояния в другое оно либо поглощает, либо испускает энергию. Согласно теории Эйнштейна, развитой для двухуровневых квантовых систем (то есть систем, в которых один из уровней соответствует основному состоянию, а второй - возбужденному), ядро может находиться в основном состоянии бесконечно долгое время без воздействий извне. Напротив, время жизни (τ) в возбужденном состоянии является конечной величиной ($\sim 10^{-6} \div 10^{-9} \text{ с}$), а сам энергетический переход из

одного состояния в другое может считаться практически мгновенным. При этом каждое возбужденное состояние ядра характеризуется вероятностью спонтанного перехода (w) в единицу времени, которая может быть связана со средним временем жизни ядра в этом возбужденном состоянии (τ) с помощью соотношения:

$$\tau = 1/w. \quad (29)$$

Чаще всего для того чтобы охарактеризовать степень устойчивости данного возбужденного состояния ядра используют *период полупревращения* ($\tau_{1/2}$), то есть время, за которое вероятность нахождения ядра в возбужденном состоянии уменьшается вдвое. Учитывая это определение, можно записать следующее выражение, связывающее τ и $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 \cdot \tau. \quad (30)$$

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 $\tau \rightarrow \infty$, его энергия ($E^{(основ)}$) может быть определена очень точно. Напротив, время жизни возбужденного состояния ядра имеет конечное значение и, следовательно, каждый энергетический уровень возбужденного состояния будет иметь некоторую, как говорят, *естественную ширину* (рис. 18):

$$\Gamma \equiv \Delta E = \hbar / \tau \quad (31)$$

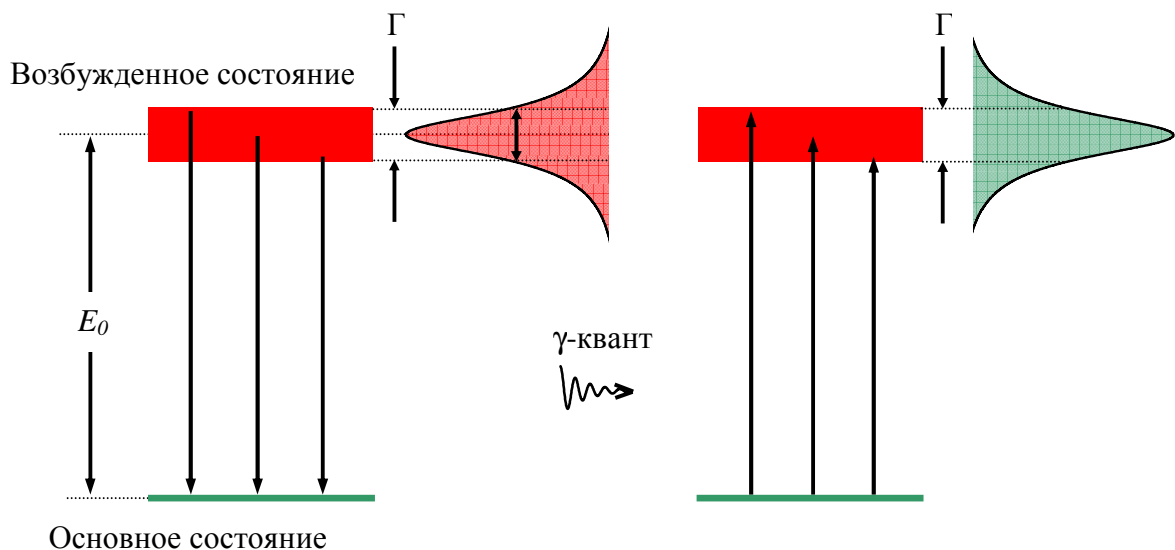


Рис. 18. Схема, поясняющая причину возникновения у энергетических линий испускания и поглощения конечной ширины (Γ)

Вследствие экспоненциального характера распада возбужденного состояния ядра, энергетическая линия излучения, то есть зависимость интенсивности излучения от его энергии, будет описываться (в предположении неподвижного бесконечно тяжелого свободного ядра) *функцией Лоренца* $W_L(E)$ (рис. 19), которая параметрически зависит от энергии (E_0), отвечающей максимальной интенсивности испускания, и естественной ширины (Γ) уровня возбужденного состояния:

$$W_L(E) = \frac{2}{\pi\Gamma} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (32)$$

Аналогичную форму и параметрическую зависимость имеет энергетическая линия поглощения, называемая *сечением резонансного поглощения* $\sigma(E)$.

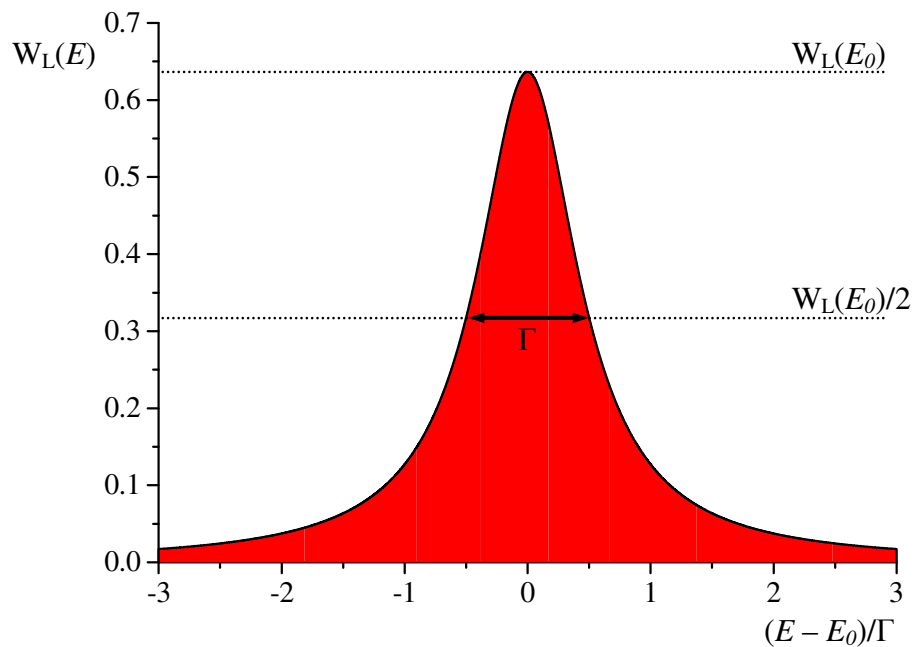


Рис. 19. Форма энергетической линии излучения

Оценка естественной ширины линий излучения или поглощения для различных ядер, находящихся в возбужденных состояниях с временами жизни $\tau \sim 10^{-9} - 10^{-8}$ с, приводит к значениям $\Gamma \sim 10^{-7} \div 10^{-9}$ эВ, что существенно ниже энергий γ -квантов ($E_\gamma \sim 10 - 100$ кэВ), испускаемых ядром при его переходе основное состояние или поглощаемых при переходе из основного в возбужденное состояние. Таким образом, мессбауэровскую спектроскопию по праву считают физико-химическим методом исследования с рекордным энергетическим разрешением $\sim 10^{11} \div 10^{13}$.

3.3. Физическая суть эффекта Мессбауэра

Для того чтобы понять физическую суть эффекта Мессбауэра, рассмотрим сначала процесс испускания и поглощения γ -квантов свободными эквивалентными ядрами (рис. 20). При испускании равномерно движущимся (в силу тепловых смещений) ядром-источником γ -кванта с энергией E_0 в соответствии с законами сохранения импульса и энергии получим, что энергия $E_\gamma^{(испущ)}$, уходящая с испущенным γ -квантом подчиняется следующему выражению:

$$E_\gamma^{(испущ)} = E_0 - E_R - E_D \quad (33)$$

где $E_0 = (E^{(возб)} - E^{(основ)})$ – разность энергий возбужденного и основного состояний ядра-источника; E_R – энергия отдачи ядра, E_D – доплеровское смещение (знак “-” в уравнении (33) соответствует случаю движения ядра-источника в противоположном вылету γ -кванта направлению).

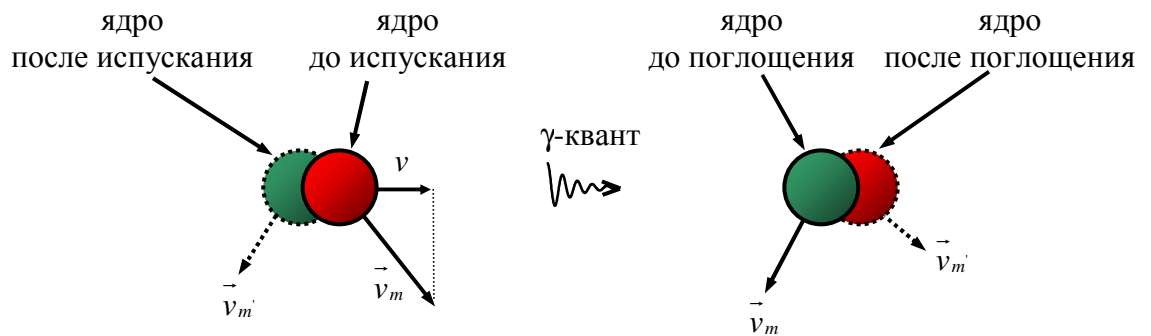


Рис. 20. Схема излучения γ -кванта свободно движущимся ядром

Энергия отдачи ядра E_R может быть представлена следующим выражением:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}, \quad (34)$$

где m – масса ядра; c – скорость света. Можно показать, что по своему порядку энергия отдачи существенно меньше энергии ядерного перехода ($E_R \sim 10^{-2} \div 10^{-4}$ эВ), однако эта величина на много порядков больше, чем естественная ширина (Γ) линий поглощения или испускания: $E_R/\Gamma \sim 10^4 \div 10^6$. Левая кривая на рис. 21 изображает распределение энергий испускаемых γ -квантов, обусловленное доплеровским уширением. Если принять значение энергии, соответствующее пунктирной стрелке на рис. 21 за разность энергий возбужденного и основного состояний источника (E_0), то ширина пика обусловлена доплеровским уширением, а разность энергий E_R между пунктирной линией и средней

энергией левой кривой равна энергии отдачи, передаваемой ядру источника при испускании γ -кванта.

Доплеровское смещение E_D обусловлено изотропным поступательным движением ядра. В случае, когда ядро движется в определенном направлении в соответствии с законами сохранения энергии и импульса:

$$E_0 + \frac{\vec{P}^2}{2m} = \frac{(\vec{P} - \vec{p}_\gamma)^2}{2m} + E_\gamma^{(испущ)}, \quad (35)$$

где \vec{P} - импульс движущегося ядра до испускания, \vec{p}_γ - импульс γ -кванта. Можно показать, что в таком случае уравнение (33) приобретет вид:

$$E_\gamma^{(испущ)} = E_0 - E_R + v \frac{E_0}{c}, \quad (36)$$

где v – 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 – максвелловским, на самом деле, такое доплеровское смещение приводит к гауссовскому распределению энергий испускания γ -квантов. Центр такого распределения имеет энергию $E_\gamma^{(испущ)} = E_0 - E_R$, что формально соответствует случаю движения испускающего ядра перпендикулярно направлению вылета γ -квантов (рис. 21). Ширина этого распределения, называемая *доплеровским уширением* D при таких условиях определяется как:

$$D = E_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}}, \quad (37)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

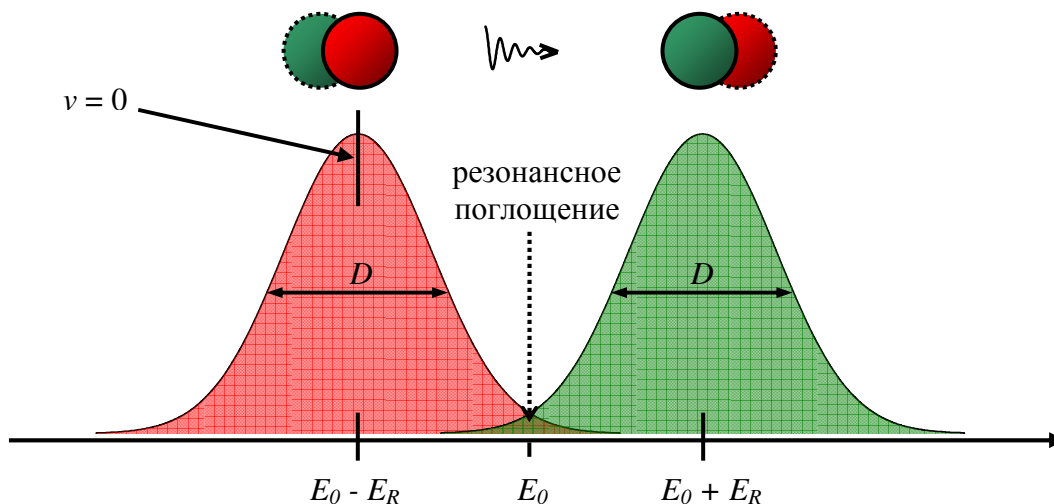


Рис. 21. Распределение испускаемых и поглощаемых γ -квантов по энергиям

В мессбауэровской спектроскопии ядра источника и образца одинаковы и отличаются только энергетическим состоянием. Чтобы ядро, совершающее тепловое движение и находящееся в основном состоянии $E^{(основ)}$, могло поглотить γ -квант, испущенный источником, и перейти в возбужденное состояние, претерпев отдачу, энергия поглощенного γ -кванта должна быть равна:

$$E_{\gamma}^{(погл)} = E_0 + E_R \quad (38)$$

(Слагаемое, соответствующее доплеровскому смещению E_D , здесь опущено, т.к. в случае поглощения так же, как и при испускании линии претерпевают лишь доплеровское уширение).

Кривая распределения таких γ -квантов, показанная на рис. 21 справа, симметрична по отношению к кривой распределения испущенных γ -квантов с энергиями (33), так как энергия E_R и ширина распределения D для случая испускания и поглощения одинаковы по абсолютной величине. Как видно из рисунка, область перекрывания площадей, ограниченных двумя кривыми (заштрихованная часть), очень мала. Это значит, что очень мала вероятность ядерного γ -резонанса для свободно двигающихся в газовой или жидкой фазах атомов или молекул, то есть мала вероятность того, что испущенный возбужденным ядром γ -квант будет поглощен ядром, находящимся в основном состоянии. Подчеркнем, что главной причиной несовпадения энергий $E_{\gamma}^{(испущ)}$ и $E_{\gamma}^{(погл)}$ является несовпадение по знаку больших по значениям в сравнении с естественными ширинами энергетических уровней возбужденных состояний Γ энергий отдачи E_R .

Открытие Мессбауэра заключалось именно в решении проблемы, связанной с энергией E_R . Как следует из уравнения (33), энергию отдачи можно уменьшить, сильно увеличив эффективную массу (m). Если рассмотреть ядерный переход для атома в твердом теле, то изменение энергии такого перехода будет определяться, кроме энергии смещения кристалла в целом ΔE_c , дополнительно изменением внутренней энергии этого кристалла ΔE_{in} . Учитывая, что кристалл является квантовой системой, изменение его энергии может происходить только на дискретные значения, и, если прикладываемой энергии не хватает для перевода кристалла из одного состояния в другое, его внутренняя энергия не изменяется, то есть $\Delta E_{in} = 0$. В этом случае изменение будет определяться только энергией отдачи всего кристалла $E_R^{(крист)}$, которая с учетом соотношения масс ядра и твердого тела несоизмеримо мала, по сравнению энергией отдачи E_R для свободного атома. Таким образом, естественная ширина $\Gamma \gg E_R^{(крист)}$, что означает отсутствие смещения линий испускания и поглощения относительно друг друга. В этом и состоит

качественное объяснение возможности ядерного резонансного поглощения в кристаллических матрицах.

3.4. Общая схема ядерных превращений в эффекте Мессбауэра.

Характеристики основных мессбауэровских изотопов

Для появления принципиальной возможности наблюдения эффекта Мессбауэра необходимо наличие источника “мессбауэровских” γ -квантов, которые находятся в возбужденном состоянии с энергией мессбауэровского перехода. Для получения таких ядер берутся ядра-мишени и подвергаются различным энергетическим воздействиям. В результате получаются *материнские ядра* в метастабильном состоянии, которые, по сути, и являются *мессбауэровским источником*. Затем эти ядра самопроизвольно превращаются в дочерние ядра, находящиеся в возбужденном состоянии, которые и являются источниками γ -квантов с энергией мессбауэровского перехода (рис. 22). Лимитирующим фактором продолжительности использования такого источника является, как правило, период полураспада материнского изотопа, потому что сам переход из возбужденного состояния в основное с испусканием мессбауэровских γ -квантов происходит достаточно быстро. Поэтому для изготовления источников подбирают изотопы с достаточно продолжительным периодом полураспада.

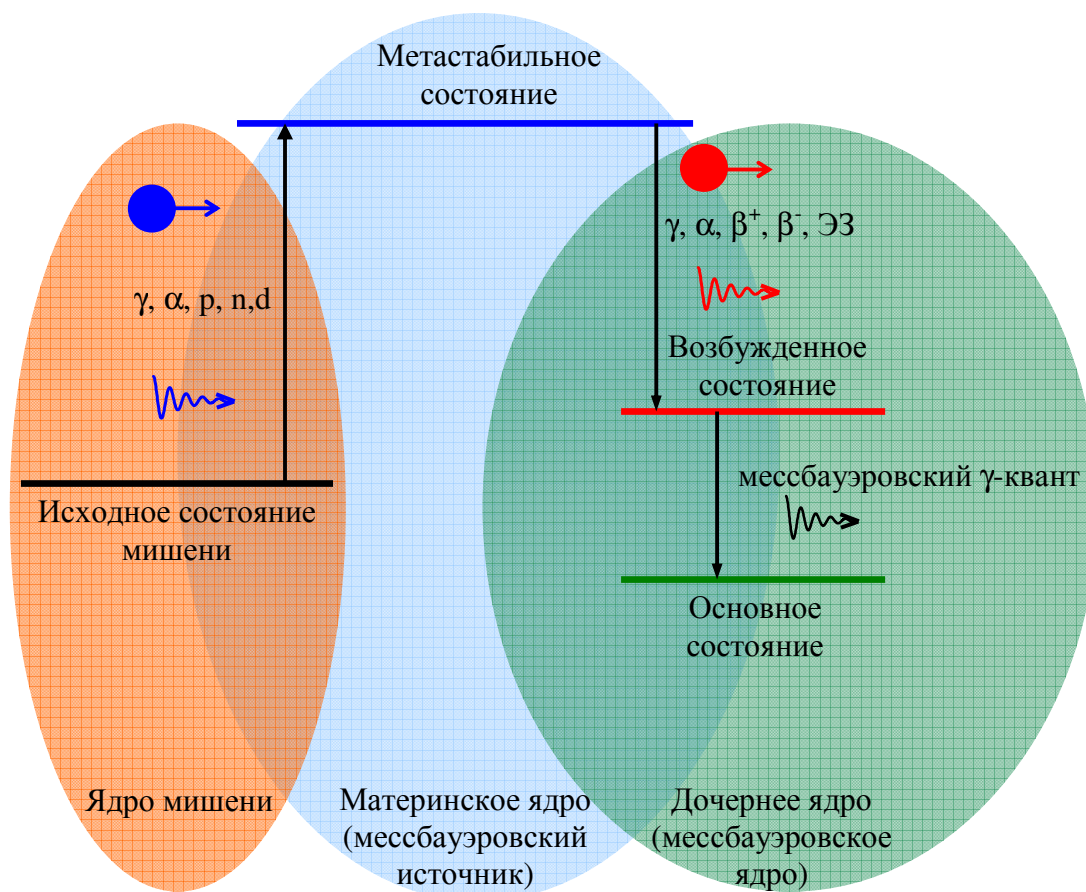


Рис. 22. Общая схема ядерных превращений для получения мессбауэровских γ -квантов

Можно перечислить некоторые требования к радиоактивным источникам, выполнение которых необходимо для наблюдения эффекта Мессбауэра (ядерного гамма-резонанса).

- В источнике должен происходить процесс релаксации возбужденных ядер с испусканием γ -излучения, в котором должна участвовать достаточная часть ядер, так как возможны и другие побочные релаксационные процессы, например, с эмиссией оже-электронов.
- Энергия γ -излучения не должна быть слишком велика ($E_\gamma < 150$ кэВ), чтобы энергия отдачи (E_R) не превышала колебательных квантов решетки.
- Период полураспада ($\tau_{1/2}$) мессбауэровского возбужденного ядра должен быть достаточно большим ($1 < \tau_{1/2} < 100$ нс), чтобы неопределенность в энергии (ширина уровня), связанная с принципом неопределенности Гейзенберга, не сказывалась на разрешающей способности метода и точности экспериментального определения энергии γ -излучения. Однако период $\tau_{1/2}$ не должен быть слишком большим, чтобы в мессбауэровском спектре получались достаточно интенсивные и широкие линии, поскольку слишком узкие линии трудно, а иногда даже невозможно экспериментально наблюдать.
- У мессбауэровского ядра должен быть долгоживущий предшественник – материнский радиоактивный изотоп, достаточно удобный в обращении. Распад этого изотопа должен происходить через стадию образования мессбауэровского уровня.
- Основное состояние изотопа должно быть устойчиво, а вероятность (сечение) поглощения γ -квантов должно быть достаточно велико. Необходимо также или достаточное природное содержание этого изотопа, или возможность легко проводить обогащение.

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.23). На рисунке 24 приведены схемы и параметры ядерных переходов для этих двух наиболее “популярных” мессбауэровских нуклидов.

В случае ^{57}Fe распад радиоактивного материнского изотопа ^{57}Co проходит через стадию образования при К-захвате электронов возбужденных состояний изотопа $^{57}\text{Fe}^*$, который затем переходит в основное состояние ^{57}Fe . Получаемый на синхротроне изотоп

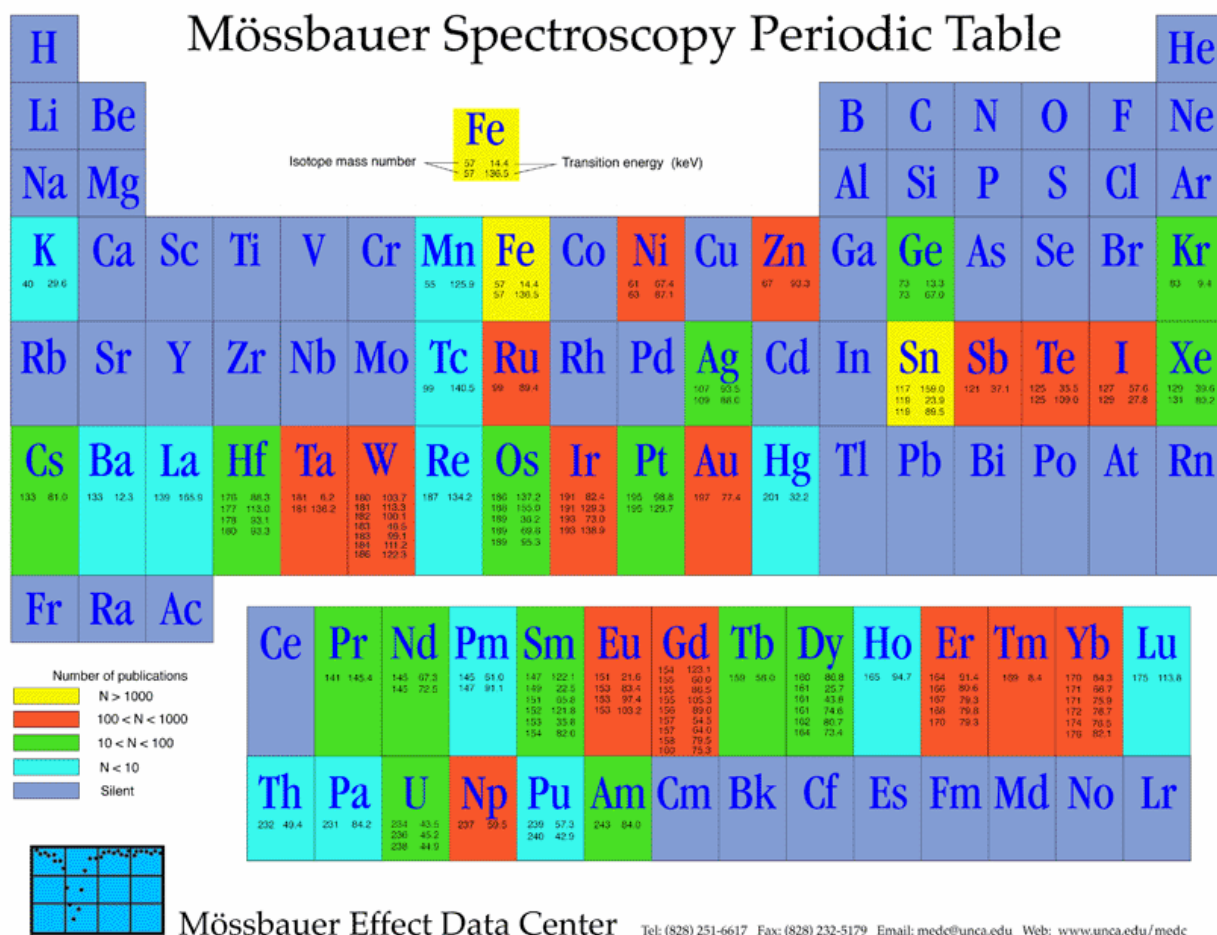


Рис. 23. Таблица мессбауэровских изотопов (www.mossbauer.org)

^{57}Co вполне доступен и, таким образом, как материнский изотоп удовлетворяет четвертому условию. Из верхнего возбужденного состояния $^{57}\text{Fe}^*$ меньшая часть ядер (~9 %) непосредственно переходит в основное состояние ^{57}Fe с испусканием γ -квантов высокой энергии, а большая часть (~91 %) - в более низкое возбужденное состояние (мессбауэровский уровень), удовлетворяющее третьему условию. Изотоп ^{57}Fe в основном состоянии удовлетворяет последнему условию, и, хотя его природное содержание составляет всего лишь около 2 %, этого вполне достаточно для проведения мессбауэровских исследований железосодержащих соединений.

В случае ^{119}Sn также образуется промежуточный мессбауэровский уровень, характеристики которого удовлетворяют всем перечисленным выше требованиям.

В заключение отметим, что подобно рассмотренному выше случаю радиоактивного перехода $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ в некоторых мессбауэровских источниках материнский изотоп химически отличается от дочернего мессбауэровского изотопа. Радиоактивный распад подобного материнского изотопа, предшествующий испусканию мессбауэровского γ -

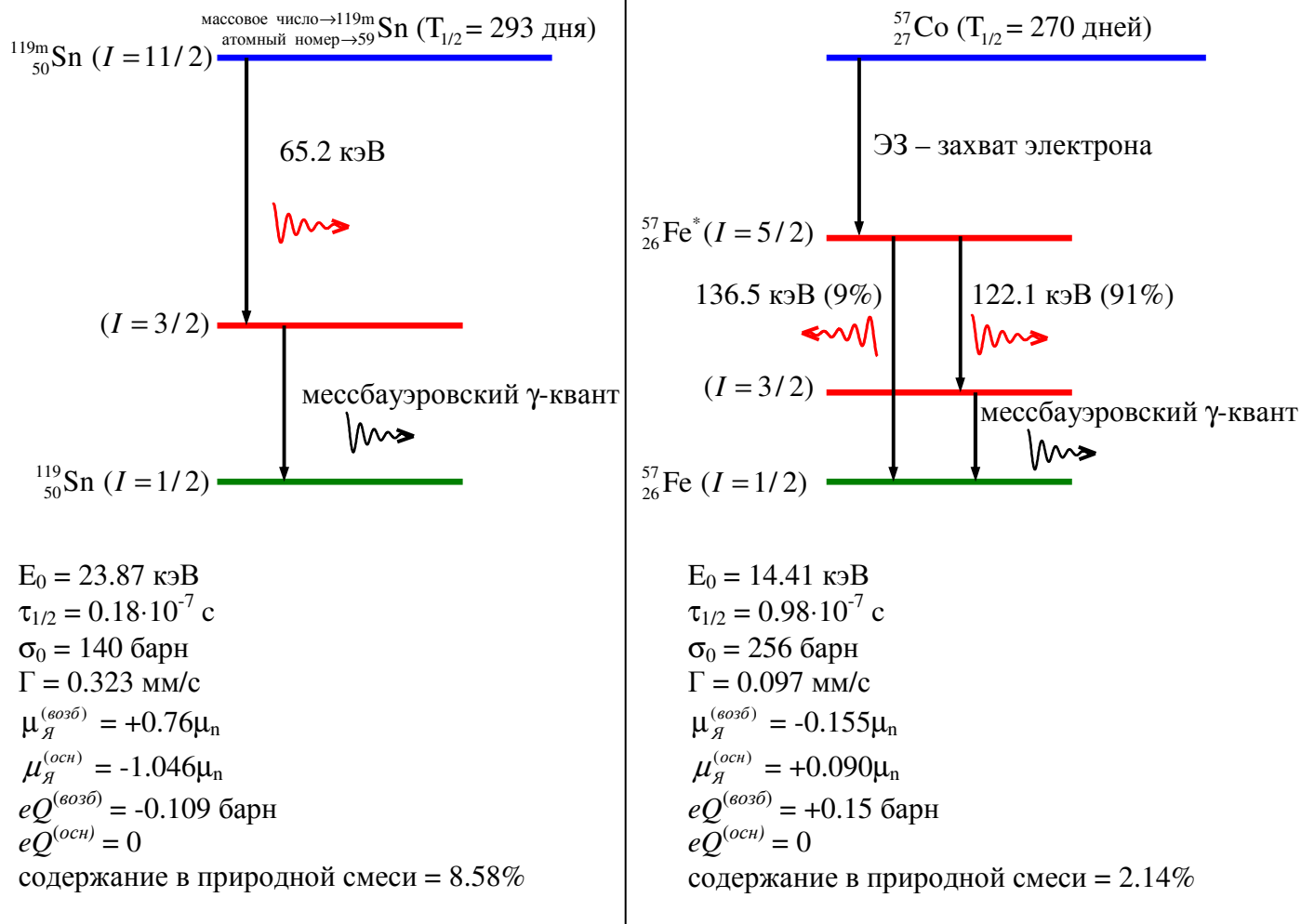


Рис. 24. Схема ядерных превращений для мессбауэровских изотопов ^{119}Sn (слева) и ^{57}Fe (справа)

квантов, может привести атом в метастабильное состояние с избытком или недостатком внутренних электронов. В металлах времена электронной релаксации очень малы ($\sim 10^{-15}$ с), тогда как в неметаллических твердых телах или биологических соединениях они могут оказаться сравнимыми или большими, чем время жизни возбужденного состояния. Это обстоятельство оказывается особенно важным при интерпретации так называемых эмиссионных мессбауэровских спектров, когда материнские ядра находятся в исследуемом образце, который сам выступает в роли мессбауэровского источника.

3.5. Постановка мессбауэровского эксперимента

Возможность использования эффекта Мессбауэра для исследования строения вещества обусловлена тем, что энергия ядерного перехода (E_γ) зависит не только от самого ядра (изотопа элемента), но и также от электронного окружения ядра в исследуемом соединении, действующих на него внутренних электрических и магнитных

полей. В качестве источника γ -излучения и его поглотителя в мессбауэровской спектроскопии используются разные вещества. Таким образом, ядра одного и того же изотопа в источнике и поглощающем веществе находятся, вообще говоря, в разном химическом окружении, поэтому $E_{\gamma}^{(исм)} \neq E_{\gamma}^{(ногл)}$, и, как следствие, энергия испускаемого γ -кванта такова, что он не может быть поглощен ядром поглотителя, то есть резонансного поглощения не наступает.

В мессбауэровском эксперименте настройка источника монохроматического γ -излучения для достижения резонанса осуществляется за счет *эффекта Доплера*, с помощью которого можно немного варьировать энергию $E_{\gamma}^{(исм)}$, двигая с определенной скоростью (v) источник относительно поглощающего вещества:

$$E_{\gamma}^{(исм)} = E_0 \frac{\sqrt{1-(v/c)^2}}{1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta} \approx E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \cos \vartheta \right), \quad (37)$$

где E_0 – энергия γ -перехода в неподвижном источнике; c – скорость света. Из приведенного выражения видно, что изменение энергии γ -кванта зависит от угла (ϑ) между направлением движения ядра-излучателя и направлением вылета γ -кванта. Однако в случае продольного эффекта Доплера ($\vartheta = 0$) и при малых скоростях движения источника ($v \ll c$) относительно поглотителя выражение (37) существенно упрощается:

$$E_{\gamma}^{(исм)} = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (38)$$

Доплеровское движение модулирует энергию γ -кванта, и когда энергия $E_{\gamma}^{(исм)}$ становится равной $E_{\gamma}^{(ногл)}$, он поглощается ядром, то есть происходит ядерный γ -резонанс. Чем больше скорость движения источника в направлении поглотителя ($+v$), тем больше $E_{\gamma}^{(исм)}$. Наблюдаемые в мессбауэровской спектроскопии разности энергий $|E_{\gamma}^{(исм)} - E_{\gamma}^{(ногл)}|$ соответствуют относительным скоростям движения порядка миллиметра в секунду, которые легко достигаются и экспериментально надежно фиксируются.

Таким образом, мессбауэровский спектр представляет собой зависимость интенсивности поглощения γ -излучения от доплеровской скорости движения источника относительно поглощающего вещества, которая фактически эквивалентна зависимости от энергии γ -квантов (рис. 25). Количественной мерой интенсивности γ -излучения служит число электрических импульсов (N_i), сформированных в течение строго задаваемого интервала времени. Скоростные единицы измерения можно всегда сопоставить с более привычной энергетической или частотной шкалой. Так, например, при $E_{\gamma}^{(исм)} (^{57}\text{Fe}) =$

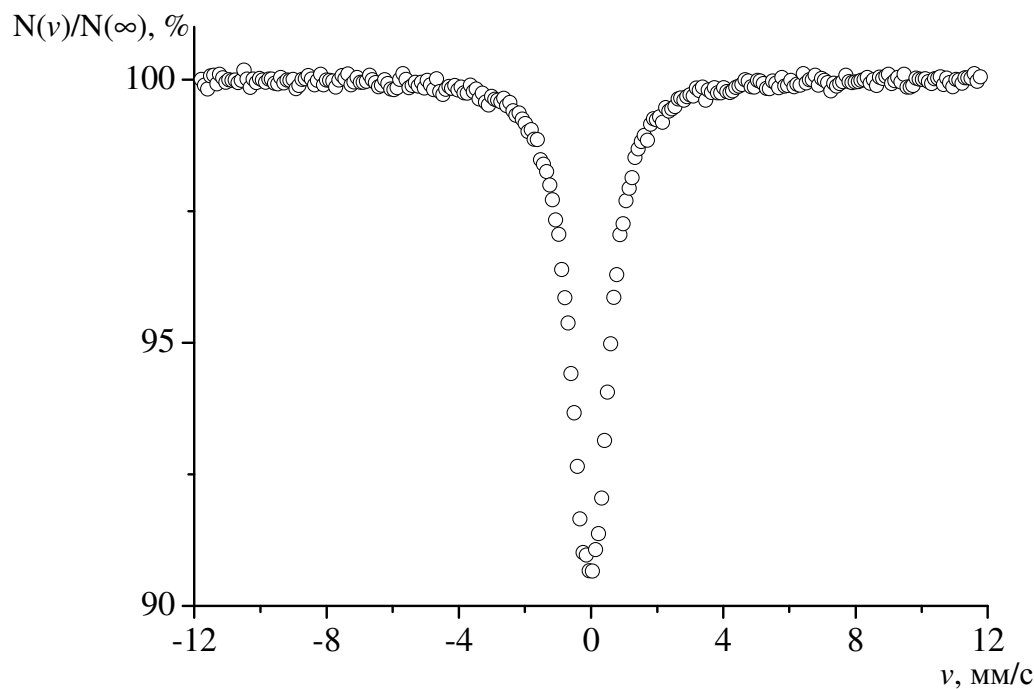


Рис. 25. Мессбауэровский спектр SnO_2 , измеренный с помощью источника $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$

14.41 кэВ изменение скорости движения источника $v^{(ист)}$ на 1 мм/с изменяет $E_\gamma^{(ист)}$ на $4.8 \cdot 10^{-8}$ эВ.

Теперь кратко остановимся на технической реализации мессбауэровского эксперимента. В мессбауэровской спектроскопии применяются в основном две схемы эксперимента: на пропускание и на рассеяние (рис. 26). Примером первого способа может служить эксперимент, в котором исследуемое вещество является поглотителем, а источником служит стандартное вещество с материнским изотопом. Примером эксперимента в геометрии рассеяния может служить собственно опыт, поставленный Мессбауэром при работе с изотопом ^{191}Os .

В любом случае для проведения такого эксперимента в арсенале у исследователя должны присутствовать несколько принципиальных блоков мессбауэровского спектрометра:

1. Доплеровский модулятор – устройство, позволяющее двигать источник γ -квантов относительно поглотителя по заданному временному закону в выбранном скоростном режиме.

2. Детектор – устройство регистрации мессбауэровских γ -квантов, преобразования их в случае, скажем, сцинтилляционного счетчика с фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) в электрические сигналы.

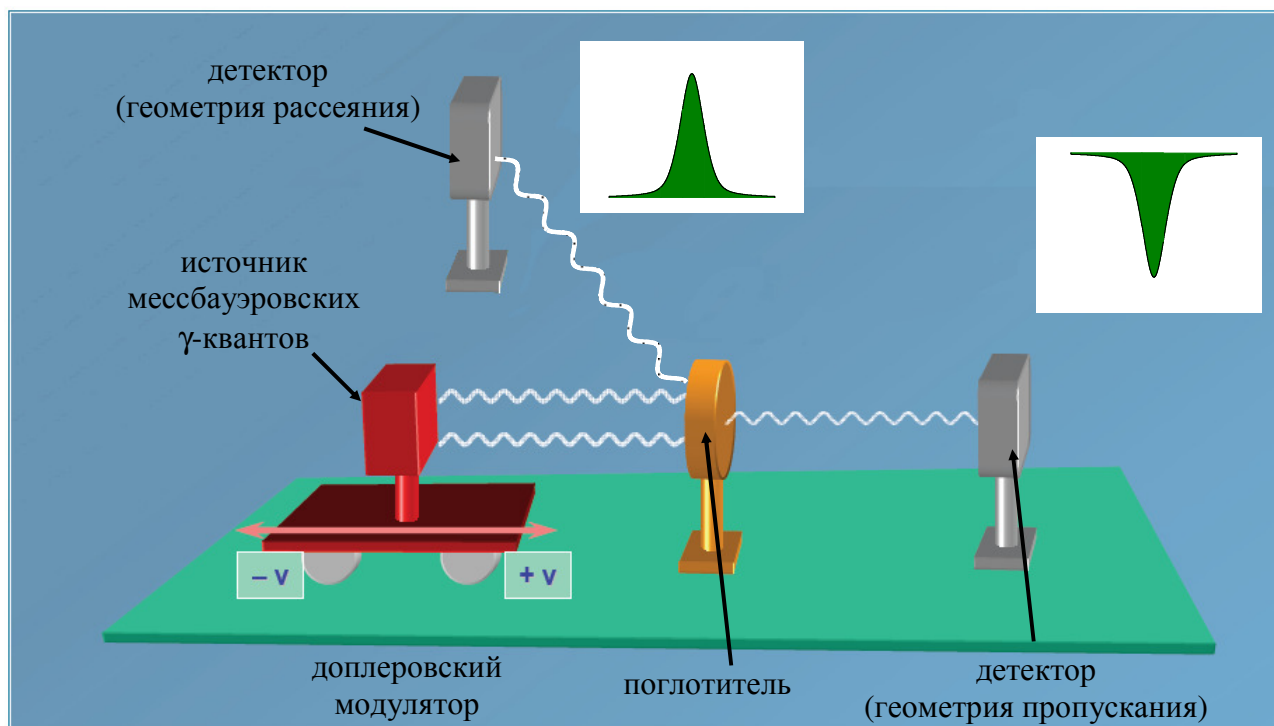


Рис. 26. Принципиальные схемы регистрации мессбауэровских спектров и типичных видов мессбауэровских спектров

3. Дискриминатор – модуль в совокупности с анализатором, “раскладывающий” полученные электрические импульсы “по полочкам” – по каналам (в соответствии с их относительной энергией) и по величине эффекта резонансного поглощения (по числу накоплений данных импульсов в каждом канале).

4. Блок управления – для всех современных спектрометров его роль выполняет ЭВМ, которая занимается сбором информации с анализатора-дискриминатора, а также управлением всеми вышеперечисленными блоками, записью экспериментальных точек в файлы в виде массива данных. Кроме того, дальнейшая математическая обработка также осуществляется на ЭВМ, ввиду высокой сложности мессбауэровских спектров.

Возникает вопрос: в чем же заключается сложность в обработке одиночной лоренцевской линии? Дело в том, что при проведении реального эксперимента, сравнительно простая для восприятия одиночная мессбауэровская линия может претерпевать существенные изменения. Эти изменения связаны с проявлением сверхтонких взаимодействий, связанных с взаимодействием ядра с матрицей, в которой он находится и дополнительными эффектами, приводящими к уширению спектральных линий.

Практически было показано, что наилучшим образом при уширениях, связанных только с особенностями структуры твердых тел в отсутствии искажений работы

мессбауэровской аппаратуры резонансные спектры описываются функцией Войта $W_V(E)$, которая является сверткой функций Лоренца $W_L(E)$ (уравнение 32) и Гаусса $W_G(E)$:

$$W_G(E) = \frac{2}{\Gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{E-E_0}{\Gamma/2}\right)^2 \ln 2}. \quad (39)$$

Однако из-за математических трудностей в качестве функций для наилучшего описания экспериментальных спектров, как правило, выбирают псевдо-функцию Войта $W_{PV}(E)$, являющуюся линейной комбинацией функций Гаусса и Лоренца:

$$W_{PV}(E) = \alpha W_G(E) + (1-\alpha) W_L(E). \quad (40)$$

Поскольку мессбауэровские спектры измеряются в режиме накопления, т.е. изначально измеряется сразу весь спектр, а со временем картина становится более четкой по мере накопления импульсов, очень важной характеристикой качества измеренного спектра является “коэффициент качества” q . Эту величину при данной постоянной концентрации мессбауэровских нуклидов в поглотителе можно определить как:

$$q = \chi \sqrt{N(\infty)}, \quad (41)$$

где χ - величина резонансного поглощения в той точке спектра, для которой рассчитывается коэффициент качества; $N(\infty)$ – количество зарегистрированных детектором импульсов. Таким образом, качество спектра определяется как эффектом резонансного поглощения, так и временем измерения спектра, которое прямо пропорционально числу прошедших γ -квантов.

3.6. Вопросы и задачи

1. Покажите, что период полураспада возбужденного состояния $\tau_{1/2} = \ln 2 \cdot \tau$ (уравнение 30).

2. Покажите, что естественная ширина основного уровня $\Gamma = 0$.

3. Покажите, используя законы сохранения энергии и импульса, что $E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$ (уравнение 34).

4. На основании законов сохранения энергии и импульса выведите уравнение 36:

$$E_{\gamma}^{(испущ)} = E_0 - E_R + v \frac{E_0}{c}.$$

5. Определите скорость движения v вдоль направления вылета γ -квантов ядра-источника относительно покоящегося ядра поглотителя, при которой будет наблюдаться полное резонансное поглощение для ядер ^{57}Fe ($E_0 = 14.41$ кэВ).
6. Определите, до какой температуры необходимо нагреть ядро-источник и ядро-поглотитель в случае мессбауэровского изотопа ^{119}Sn ($E_0 = 23.87$ кэВ), чтобы при доплеровском уширении линий амплитуда резонансной линии стала превышать амплитуды исходных линий испускания и поглощения (Считать, что амплитуды этих линий равны).
7. Определите, насколько и в какую сторону изменяется энергия поглощения для мессбауэровского ядра ^{119}Sn , находящегося в твердом теле, если для наблюдения полного резонансного поглощения источник γ -квантов на основе материнского ядра $^{119\text{m}}\text{Sn}$ необходимо двигать в сторону поглотителя со скоростью $v = 10$ мм/с.

3.7. Дополнительная литература

1. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. М.: Мир, 1966.
2. Шпинель В. С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М.: Наука, 1979.
3. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. ВИ. Гольданского и Р.З. Хербера. М.: Мир, 1970.
4. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981, том. 2.
5. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы, М.: Высшая школа, 1989.