

Тема № 8

**Ядерная
гамма резонансная
спектроскопия**

СОДЕРЖАНИЕ:

- История открытия
- Ядерное резонансное поглощение гамма излучения
- Техника месбауэровского эксперимента
- Сверхтонкие взаимодействия и месбауэровские
- параметры
- Практические применения метода:
 - Фазовый анализ в материаловедении и геохимии
 - Анализ поверхности
 - Динамические эффекты

История открытия ядерного гамма резонанса (эффекта Мессбауэра)

Атомный резонансный процесс в оптическом диапазоне длин волн хорошо известен. Он был предсказан Д. Релеем и нашел свое экспериментальное подтверждение в 1904 г. в известном опыте Роберта Вуда, в котором Вуд использовал желтый свет, испускаемый атомами натрия (так называемые D-линии натрия), который можно получить, поместив в пламя небольшое количество поваренной соли. Каждой D – линии соответствует собственная частота колебаний атома натрия, или, более точно, внешних электронов этого атома. Чтобы наблюдать резонанс, необходимо иметь другие атомы натрия, не находящиеся в пламени. Вуд использовал откачанный стеклянный баллон, содержащий небольшое количество металлического натрия. Давление паров натрия таково, что при нагревании выше комнатной температуры количество паров натрия в баллоне было достаточным для проведения опыта. Если свет от натриевого пламени сфокусировать на баллон, то можно наблюдать появление слабого желтого свечения. Атомы натрия в колбе действуют аналогично настроенному камертону. Они поглощают энергию падающего пучка желтого света, а затем высвечивают ее в разные стороны.



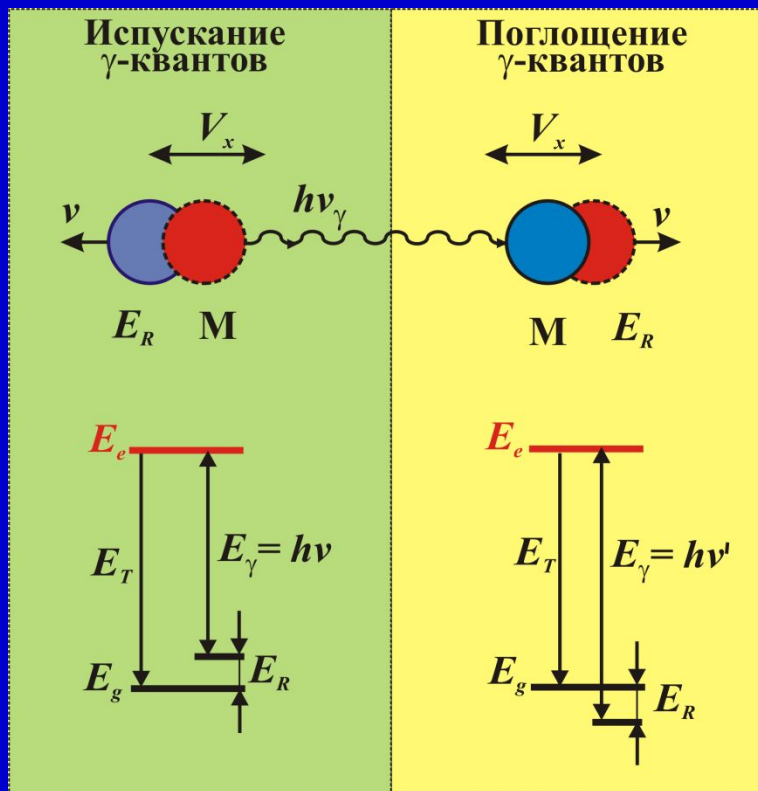
Пятьдесят лет назад, в 1958 году, немецкий физик 1958 года Рудольф Людвиг Мёссбауэр, работая над диссертацией доктора философии в Институте им. М. Планка в Гейдельберге, представил в немецкий физический журнал статью с названием «Ядерная резонансная флуоресценция гамма излучения в Ir191», которая была опубликована в середине того же года. А уже осенью 1958 года, выполнил первые эксперименты, в которых для сканирования резонансных линий использовал эффект Доплера.

В конце 1958 года, он опубликовал полученные экспериментальные данные, заложившие основу нового экспериментального метода — ядерной гамма-резонансной спектроскопии, которая часто называется Мёссбауэровской спектроскопией (МС). В 1961 году за открытие и теоретическое обоснование этого явления Рудольфу Мессбауэру была присуждена Нобелевская премия по физике.

Влияние эффекта отдачи при поглощении и испускании гамма излучения ядрами

$$E_{\text{ист}} = E_T - E_R \pm E_D$$

$$E_{\text{погл.}} = E_T + E_R \pm E_D$$

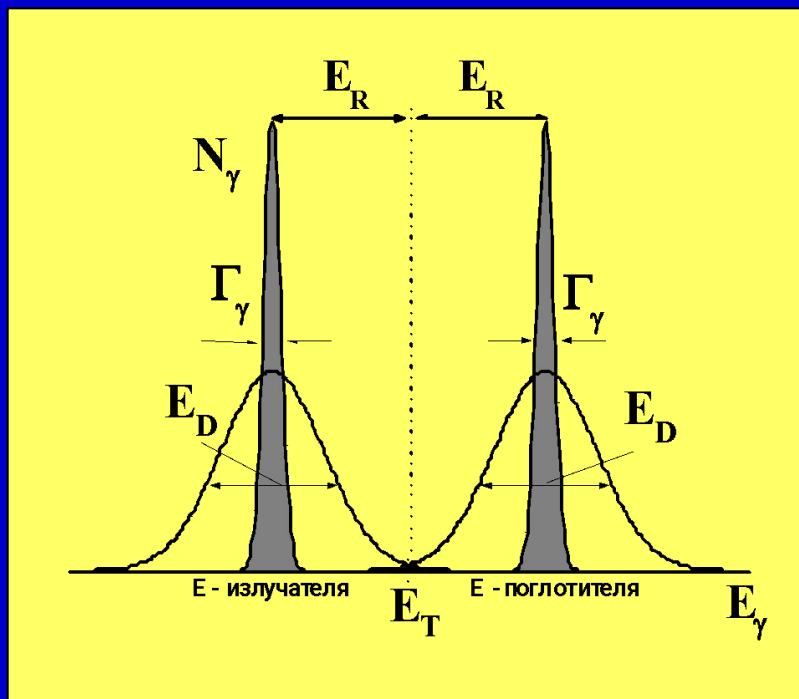


Энергия отдачи: $E_R = E_\gamma^2 / (2Mc^2)$ Энергия Допплера: $E_D = E_\gamma (2kT / Mc^2)^{1/2}$

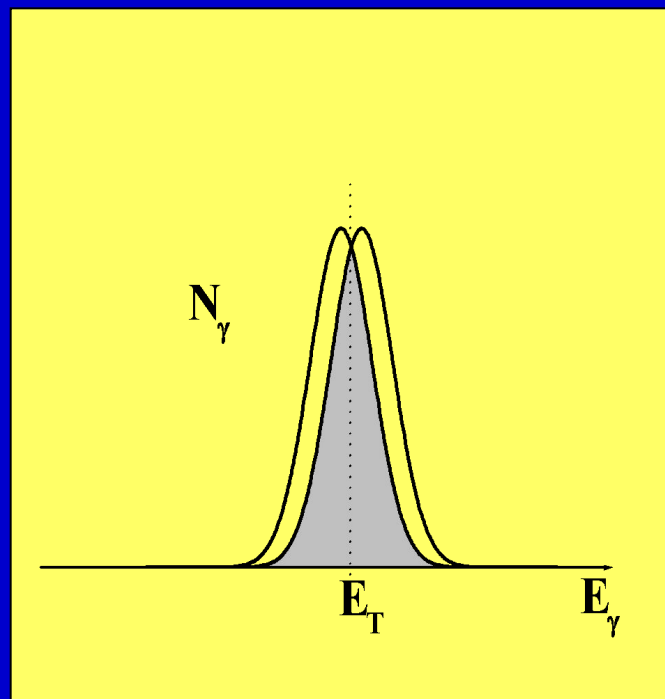
$^{57}\text{Fe} : E_T = 14.4 \text{ кэВ}, t_{1/2} = 98 \text{ нс}, \Gamma = 4.6 \cdot 10^{-9} \text{ эВ}, \rightarrow E_R \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$

Распределение испускаемых поглощаемых гамма квантов по энергиям

Для ядер свободных атомов



Для ядер атомов в
кристаллической решетке при
низких температурах



Сравнение основных параметров между электронными и ядерными переходами

Параметры переходов	Электронный переход для D-линии Na	Ядерный переход ^{57}Fe	Ядерный переход ^{119}Sn
Энергия перехода, E_T (эВ)	2.1	14 413	23 800
Среднее время жизни возбужденного состояния, τ (сек)	1.5×10^{-8}	1.4×10^{-7}	2.8×10^{-8}
Естественная ширина резонансной линии, $\Gamma = \hbar/\tau$ (эВ)	4.4×10^{-8}	4.6×10^{-9}	2.4×10^{-8}
Энергетическое разрешение, Γ/E_T	2.1×10^{-8}	3.1×10^{-13}	1×10^{-12}
Энергия отдачи, E_R (эВ)	$\sim 10^{-10}$	1.9×10^{-3}	2.5×10^{-3}
Отношение E_R/Γ	$\sim 2.3 \times 10^{-3}$	4.1×10^5	1.4×10^5

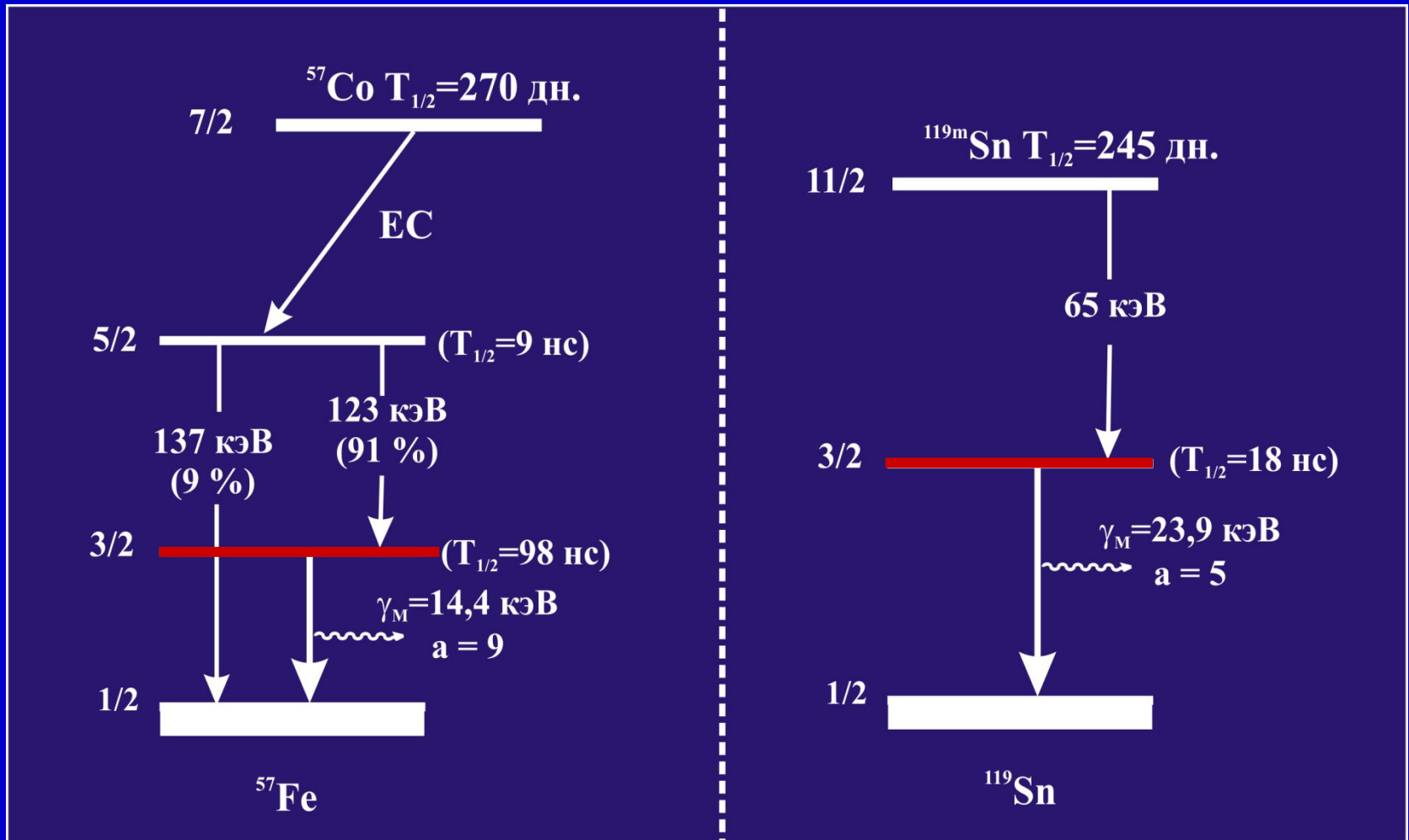
Ядерные параметры основных Мессбауэровских изотопов

Изотоп	E_γ , кэВ	$\Gamma_\gamma / (\text{ммс}^{-1})$ $= 2\Gamma_{\text{ест}}$	I_g	I_e	α	Природное содержание %	Распад ядра
^{57}Fe	14.41	0.192	1/2-	3/2-	8.17	2.17	^{57}Co (EC 270d)
^{61}Ni	67.40	0.78	3/2-	5/2-	0.12	1.25	^{61}Co (β -99m)
^{119}Sn	23.87	0.626	1/2+	3/2+	5.12	8.58	$^{119\text{m}}\text{Sn}$ (IT 50d)
^{121}Sb	37.15	2.1	5/2+	7/2+	~10	57.25	$^{121\text{m}}\text{Sn}$ (β -76y)
^{125}Te	35.48	5.02	1/2+	3/2+	12.7	6.99	^{125}I (EC 60d)
^{127}I	57.60	2.54	5/2+	7/2+	3.70	100	$^{127\text{m}}\text{Te}$ (β -109d)
^{129}I	27.72	0.59	7/2+	5/2+	5.3	nil	$^{129\text{m}}\text{Te}$ (β -33d)
^{149}Sm	22.5	1.60	7/2-	5/2-	~12	13.9	^{149}Eu (EC 106d)
^{151}Eu	21.6	1.44	5/2+	7/2+	29	47.8	^{151}Gd (EC 120d)
^{161}Dy	26.65	0.37	5/2+	5/2-	~2.5	18.88	^{161}Tb (β -6.9d)
^{193}Ir	73.0	0.60	3/2+	1/2+	~6	61.5	^{193}Os (β -31h)
^{197}Au	77.34	1.87	3/2+	1/2+	4.0	100	^{197}Pt (β -18h)
^{237}Np	59.54	0.0067	5/2+	5/2-	1.06	nil	^{237}Am (α 458y)

EC-электронный захват, β – бета распад, IT- изомерный переход, α - альфа распад

Схемы радиоактивного распада, в результате которых возникает заселенность мессбауэровского уровня на ядрах

^{57}Fe и $^{119\text{m}}\text{Sn}$



Вероятность резонансного процесса без отдачи. Фактор Лэмба-Мессбауэра

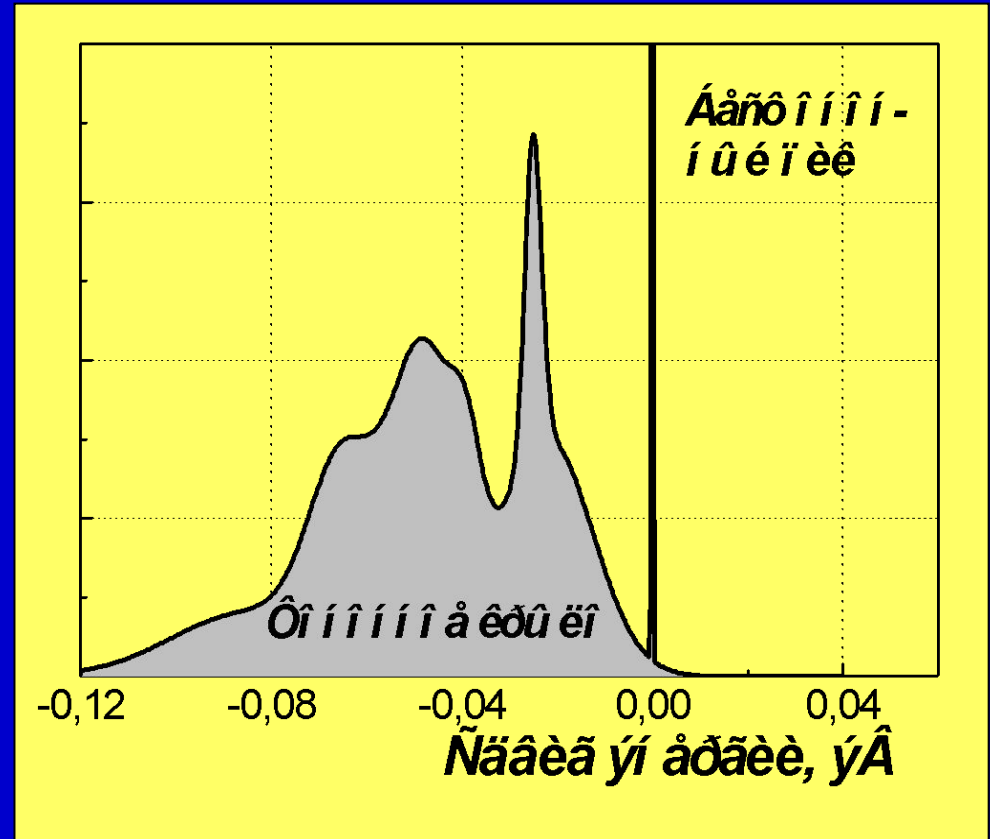
f – вероятность процесса поглощения или испускания гамма квантов без отдачи

f – зависит от колебательных свойств кристаллической решетки, т.е. от вероятности возбуждения фонов в твердом теле

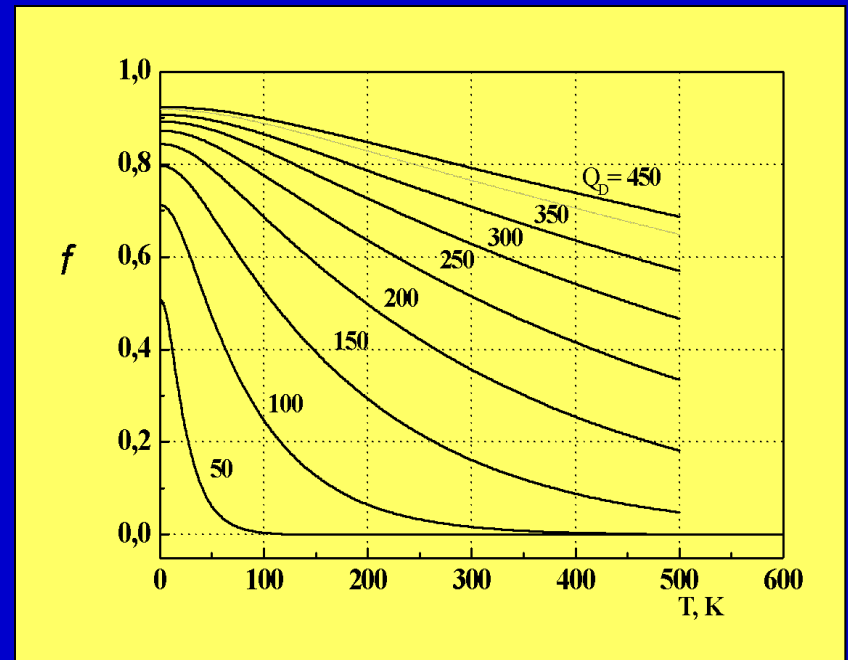
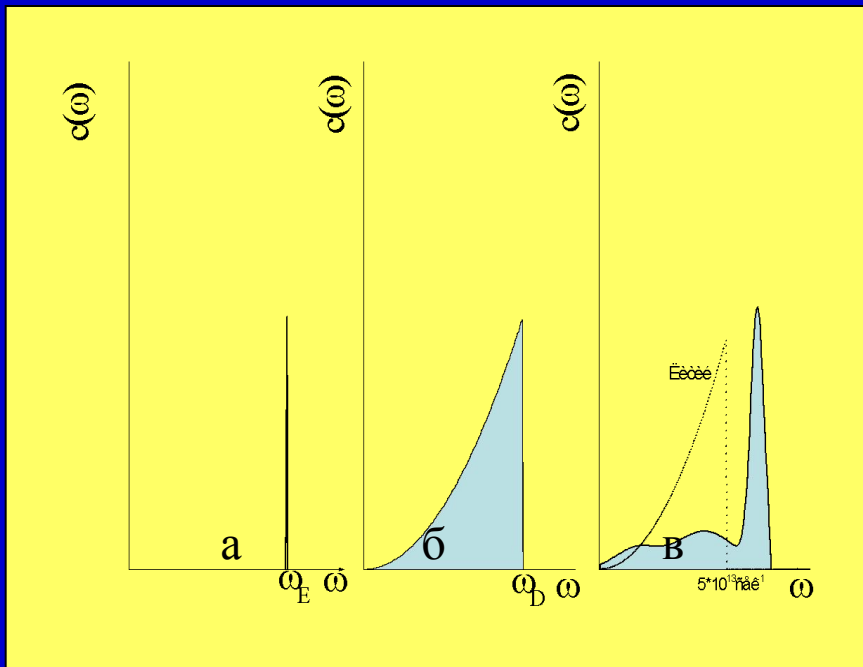
$$f = \exp \left\{ - \left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \langle x^2 \rangle \right) \right\}$$

$\langle x^2 \rangle$ - средний квадрат амплитуды колебаний в направлении излучения гамма кванта, усредненный за время жизни ядра в возбужденном состоянии

λ – длина волны гамма кванта



Влияние фоновых процессы на поглощение или рассеяние без отдачи



Колебательные спектры решеток твёрдого тела

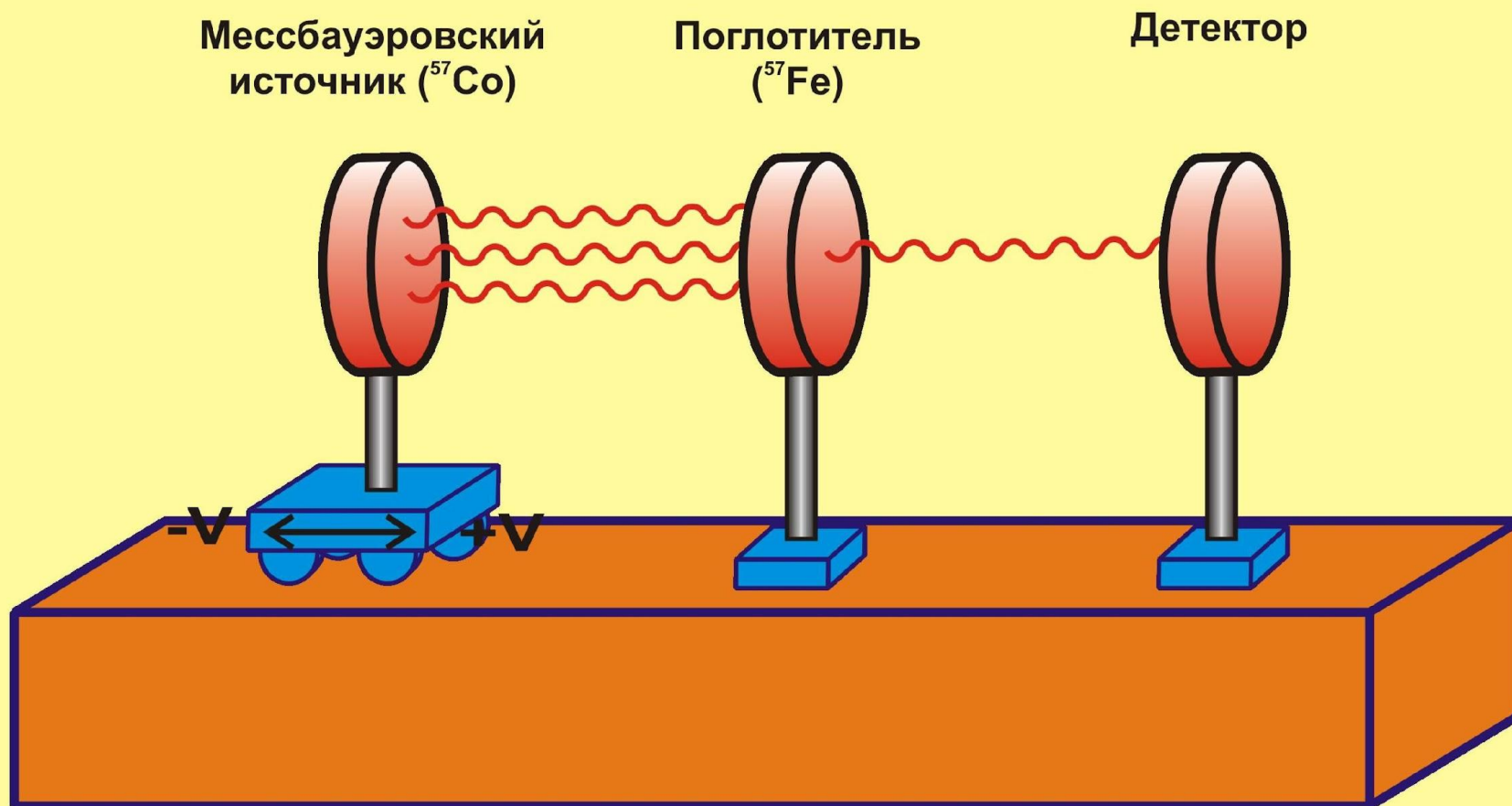
а – модель Эйнштейна, б-модель Дебая,
в- модель Борна-Кармана

$$f(T) = \exp \left\{ - \frac{3E_R}{2k\theta_D} \left(1 + 4 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right) \right\}$$

Необходимые условия для наблюдения эффекта Мессбауэра

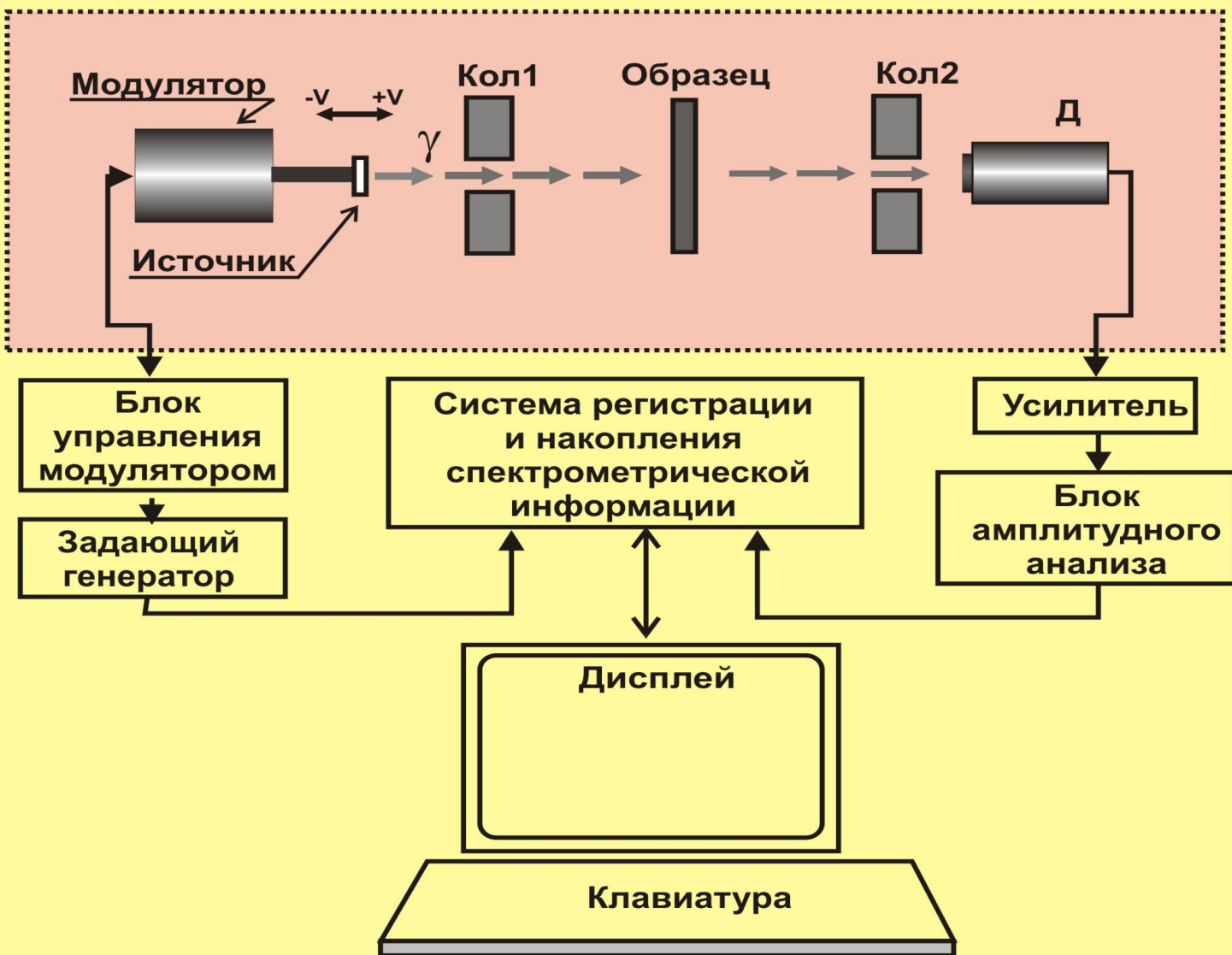
1. Значения энергии γ -квантов должны лежать в пределах $10 < E_\gamma < 150$ кэВ, т.е. энергия ядерных переходов должна быть достаточно велика, но энергия отдачи не должна превышать энергии колебательных квантов решетки.
2. Период полураспада мессбауэровского возбужденного ядра должен лежать в пределах $1 < t_{1/2} < 100$ нс, т.е. время жизни мессбауэровского уровня должно быть достаточно большим, чтобы принцип неопределенности не мог сильно сказываться на измерении E_T , но и достаточно малым, чтобы получились достаточно интенсивные и широкие линии.
3. У излучателя (источника) должен быть долгоживущий предшественник – материнский радиоактивный изотоп. Распад этого изотопа должен происходить через стадию образования мессбауэровского уровня. Основное состояние изотопа должно быть устойчиво, а сечение поглощения должно быть достаточно велико. Необходимо или достаточное природное содержание этого изотопа, или возможность легко проводить обогащение.

Схема Мессбауэровского эксперимента



Допплеровская добавка к энергии гамма квантов: $\Delta E_\gamma = E_\gamma \times v/c$

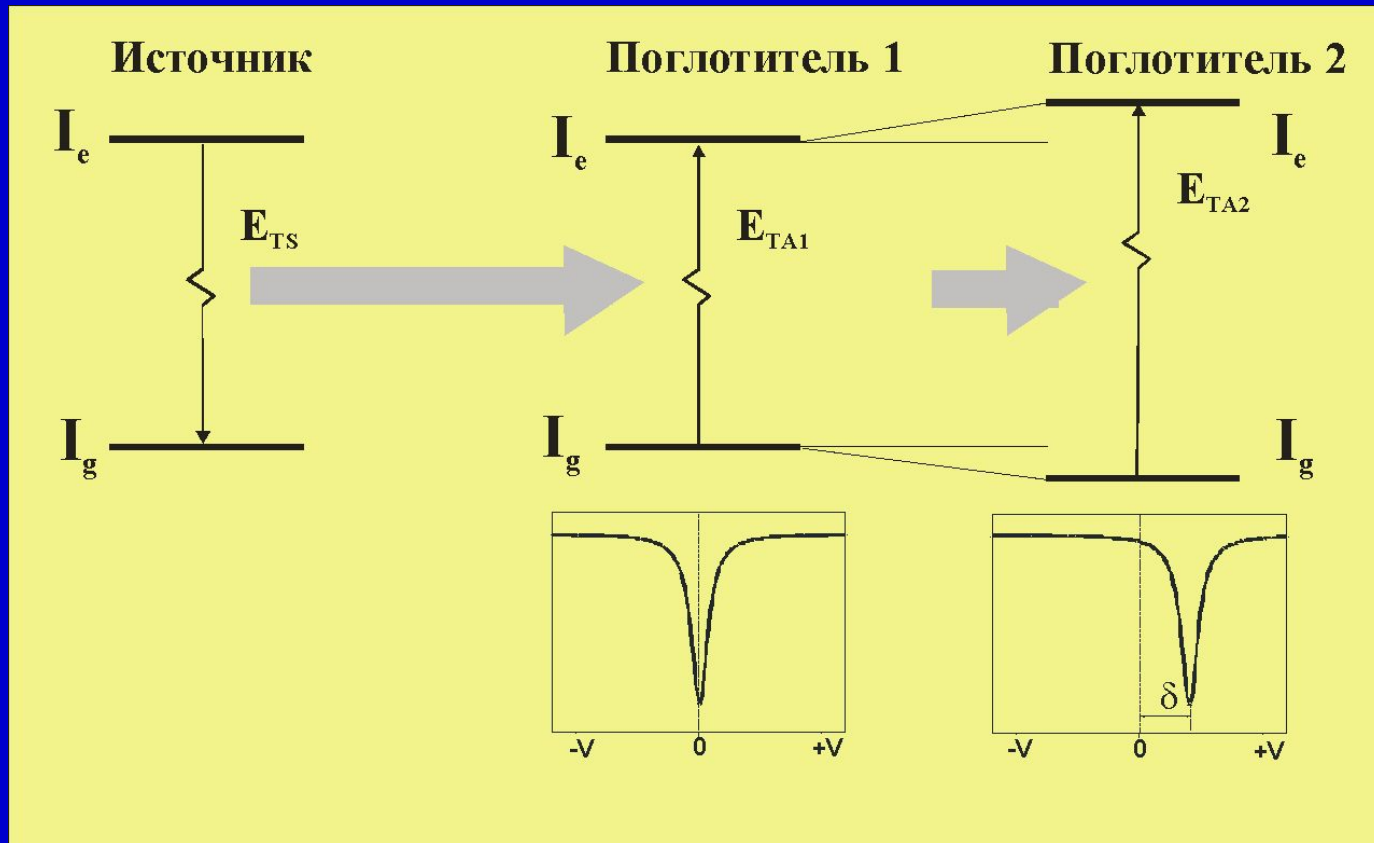
Общая блок-схема Мессбауэровского спектрометра



СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕССБАУЭРОВСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Мессбауэровский параметр	Тип взаимодействия	Извлекаемая информация
Изомерный сдвиг δ (мм/с)	Электрическое монопольное (кулоновское) между ядрами и протонами	Спиновое состояние атома (HS, LS, IS) Электроотрицательность лигандов Степень окисления Электронная плотность
Квадрупольное расщепление ΔE_Q (мм/с)	Электрическое квадрупольное взаимодействие между квадрупольным моментом ядра и неоднородным электрическим полем	Молекулярная симметрия Характеристика зонной структуры Спиновое состояние атома (HS, LS, IS)
Магнитное расщепление ΔE_M (мм/с)	Магнитное дипольное взаимодействие между магнитным моментом ядра и магнитным полем	Характер и величина магнитного взаимодействия (ферромагнетизм, антиферромагнетизм и т.д.)

Электрическое монопольное взаимодействие Изомерный сдвиг δ



$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 \left\{ |\varphi(0)|_I^2 - |\varphi(0)|_{\dot{E}}^2 \right\} \cdot (\delta R / R) \cdot R^2$$

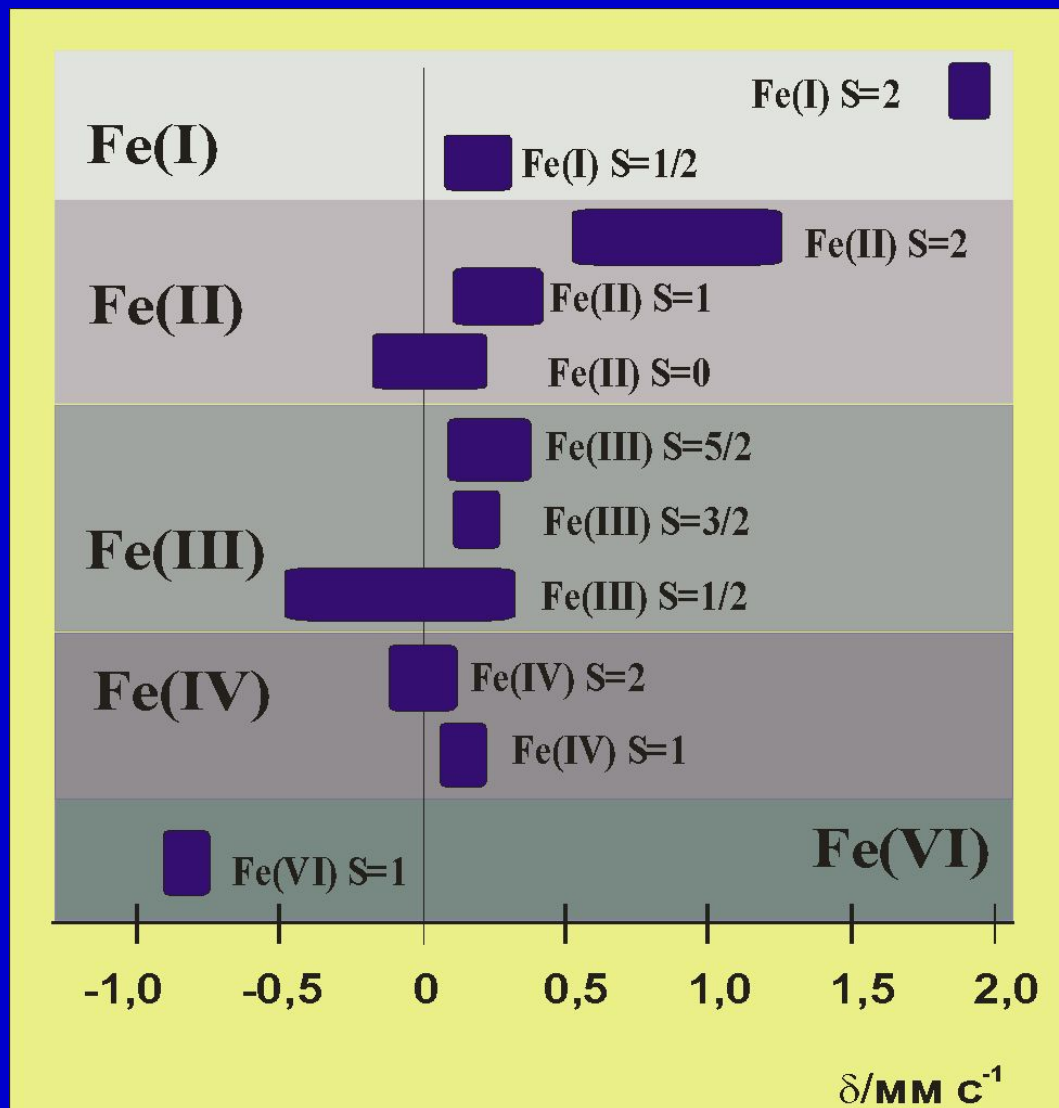
$$\nu_D = \frac{4}{5} \pi \cdot \left(\frac{c}{E_\gamma} \right) Z e^2 \cdot R^2 (\delta R / R) \left\{ |\varphi(0)|_I^2 - |\varphi(0)|_{\dot{E}}^2 \right\}$$

Изомерный сдвиг в железосодержащих соединениях

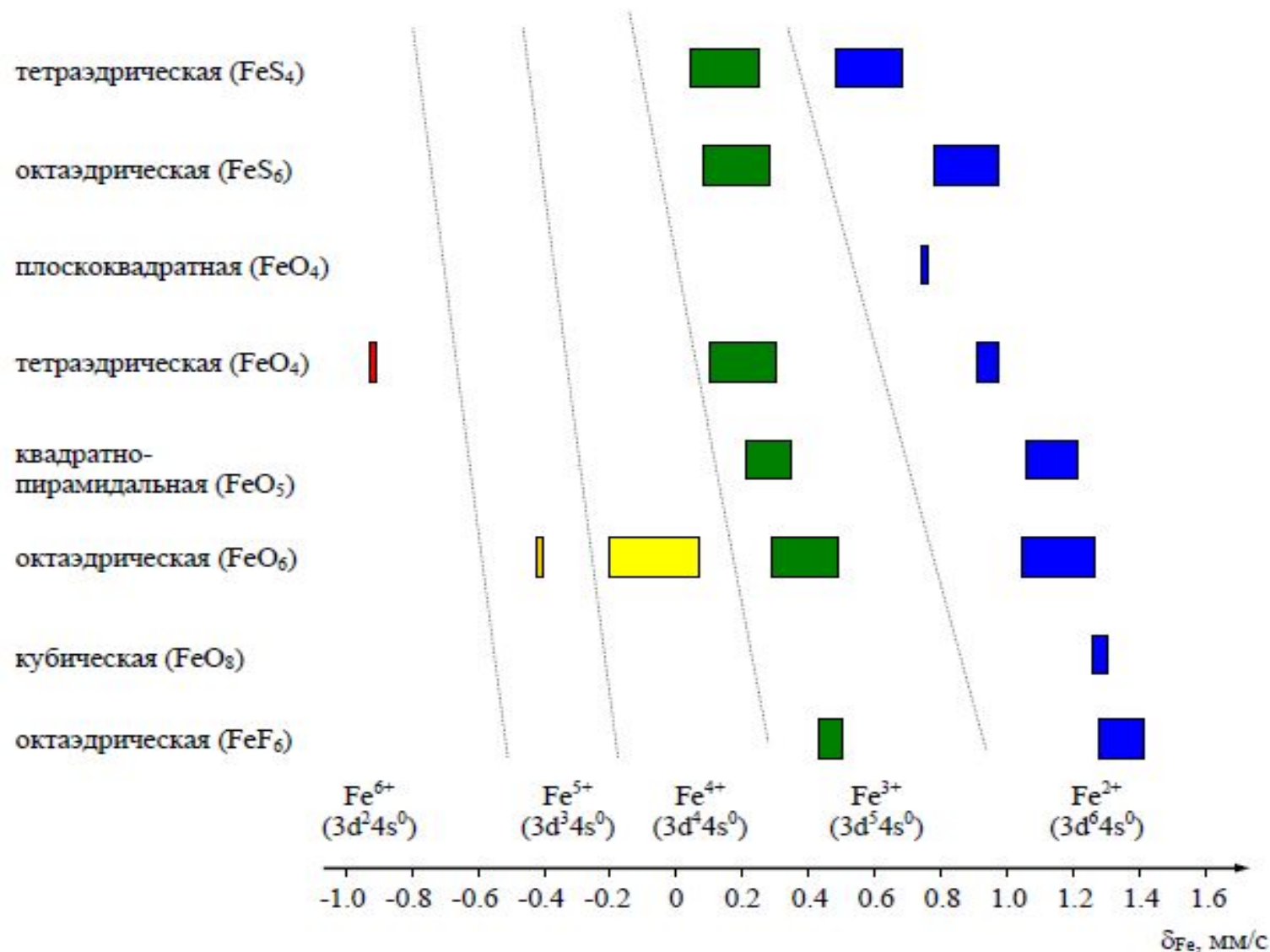
При экспериментальном измерении изомерных химических сдвигов всегда важно, какой используется стандарт, относительно которого будут определяться эти сдвиги.

Так для измерений на ^{57}Fe официальным стандартом является соединение этого изотопа $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ или металлическое железо.

Для $^{119}\text{m}\text{Sn}$ общепринятым стандартом является SnO_2 .

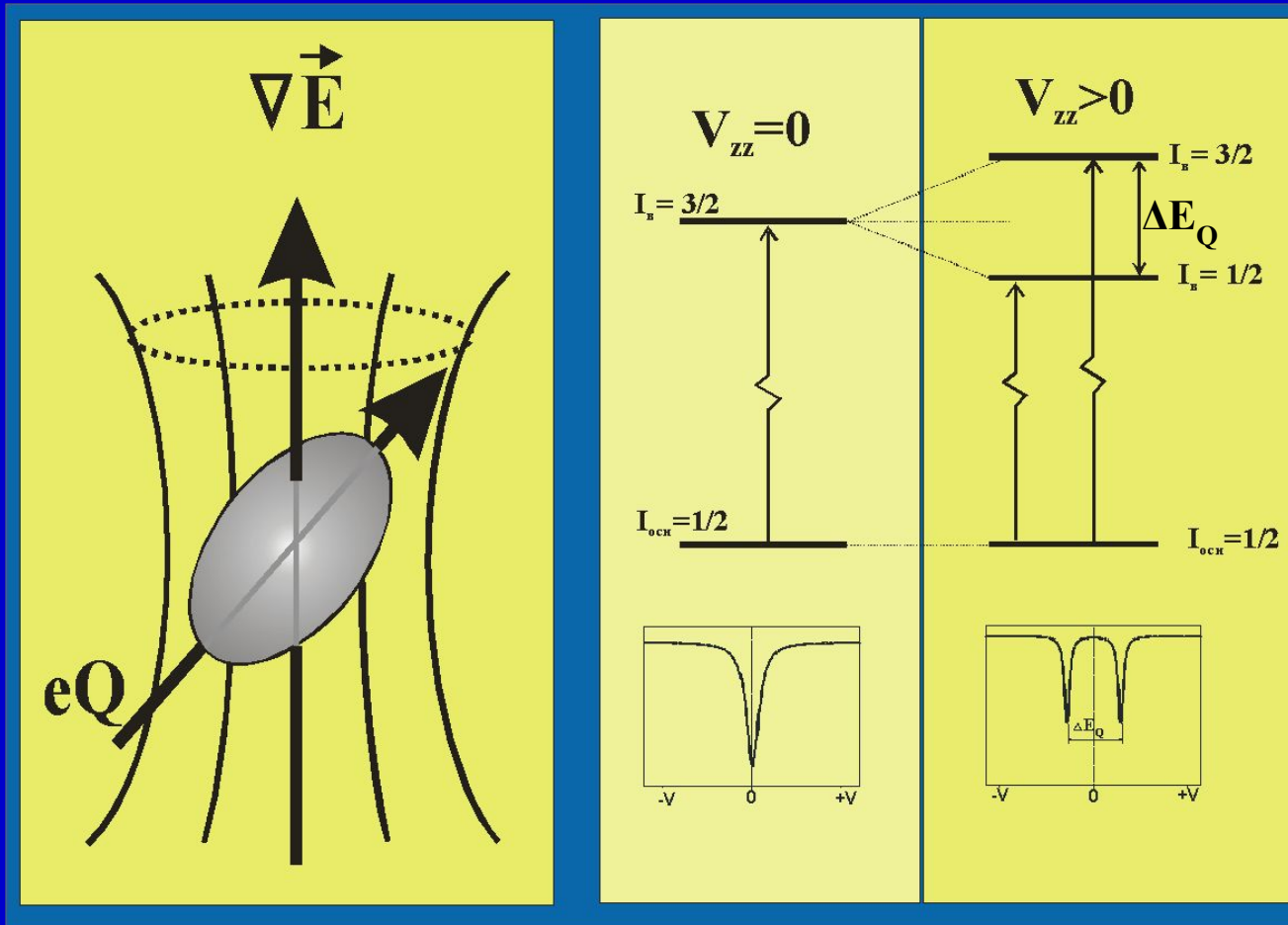


Интервалы значений химических сдвигов для различных валентных состояний в соединениях железа с различным анионным окружением (литературные данные)



Электрическое квадрупольное взаимодействие

Квадрупольное расщепление ΔE_Q

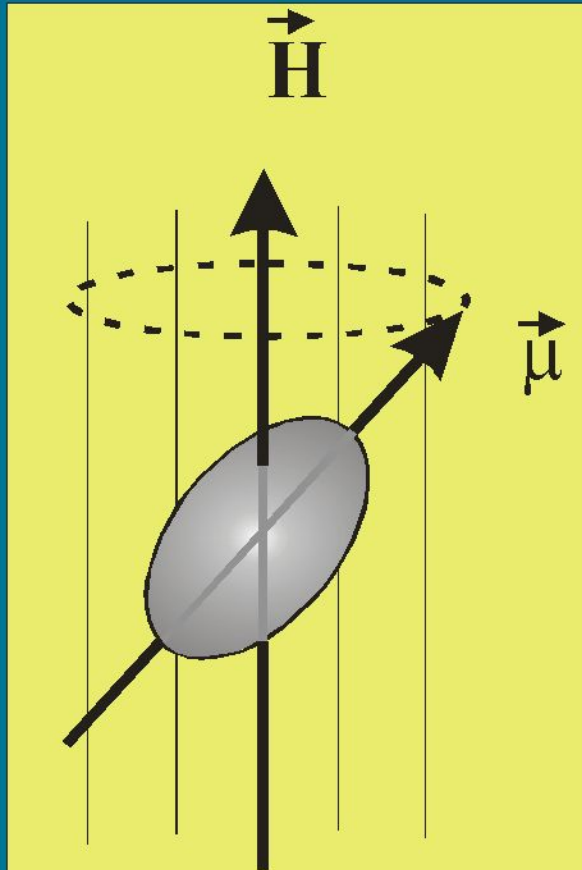


$$E_Q(I, m_I) = \frac{eQV_{zz}}{4 \cdot I \cdot (2I - 1)} [3m_I^2 - I(I + 1)] \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{где: } m_I = +I, +I-1, \dots, -I$$

Для ^{57}Fe $I_\pi = 3/2$, $I_o = 1/2$ при $\eta = 0$ $\Delta E_Q = eQV_{zz} / 2$

Магнитное дипольное взаимодействие

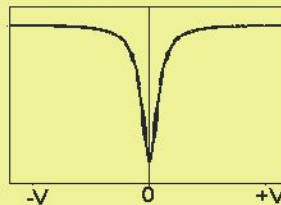
Магнитное расщепление ΔE_M



$H=0$
 $V_{zz}=0$

$I_x = 3/2$

$I_{\text{осн}} = 1/2$



$H>0$

$V_{zz}=0$

m_I

$I_x = +3/2$

$I_x = +1/2$

$I_x = -1/2$

$I_x = -3/2$

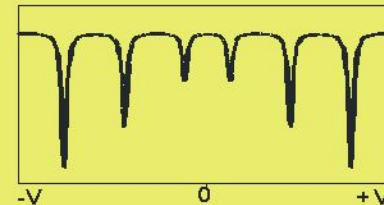
① ② ③ ④ ⑤ ⑥

$\Delta I = \pm 1$

$\Delta m_I = 0, \pm 1$

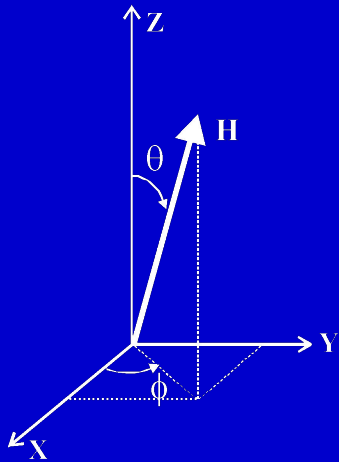
$I_{\text{осн}} = -1/2$

$I_{\text{осн}} = +1/2$



$$E_M(m_I) = -\mu H m_I / I = -g_N \beta_N H m_I \quad \beta_N - \text{ядерный магнетон Бора}$$

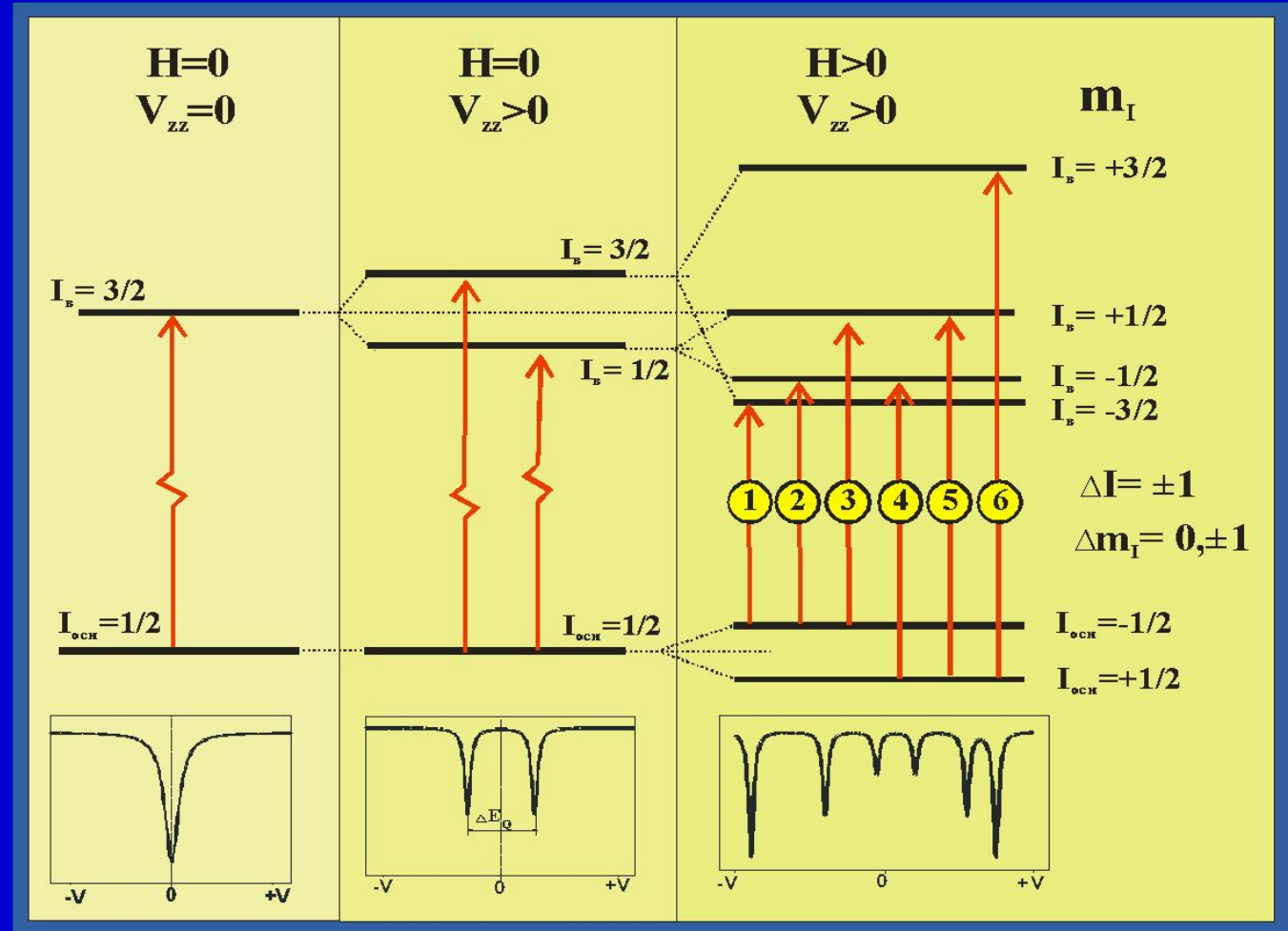
Комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие



$$\bar{H} = \bar{H}_M + \bar{H}_Q$$

Обычно - $\bar{H}_Q \ll \bar{H}_M$

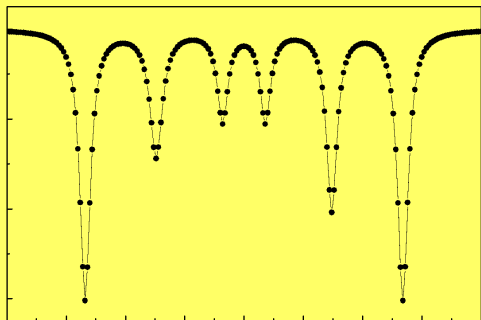
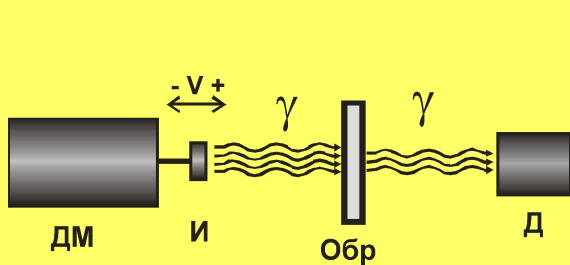
Для ^{57}Fe и осевой симметрии ($\eta=0$) :



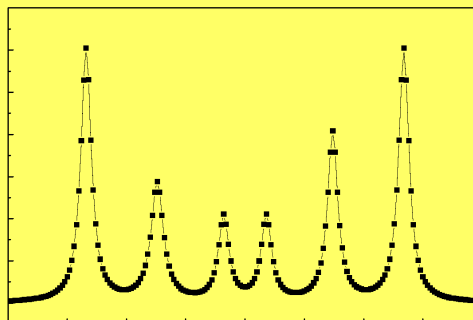
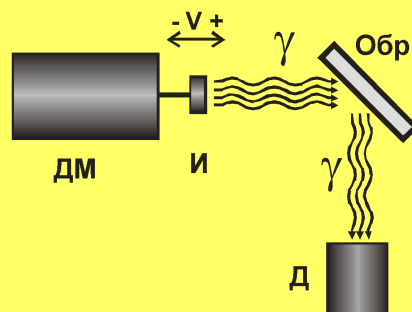
$$E_{M,Q}(I, m_I) = -g_N \beta_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} (eQV_{zz}/8)(3 \cos^2 \theta - 1)$$

Варианты схем Мессбауэровских измерений

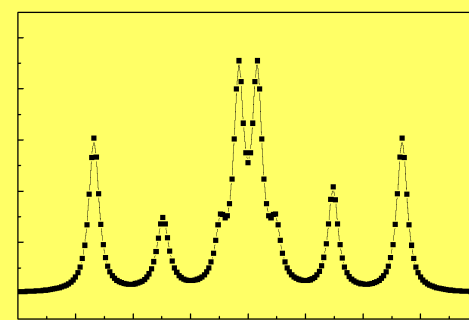
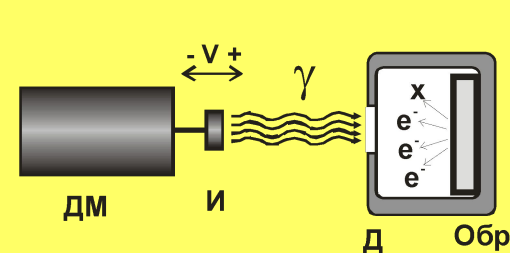
Поглощение



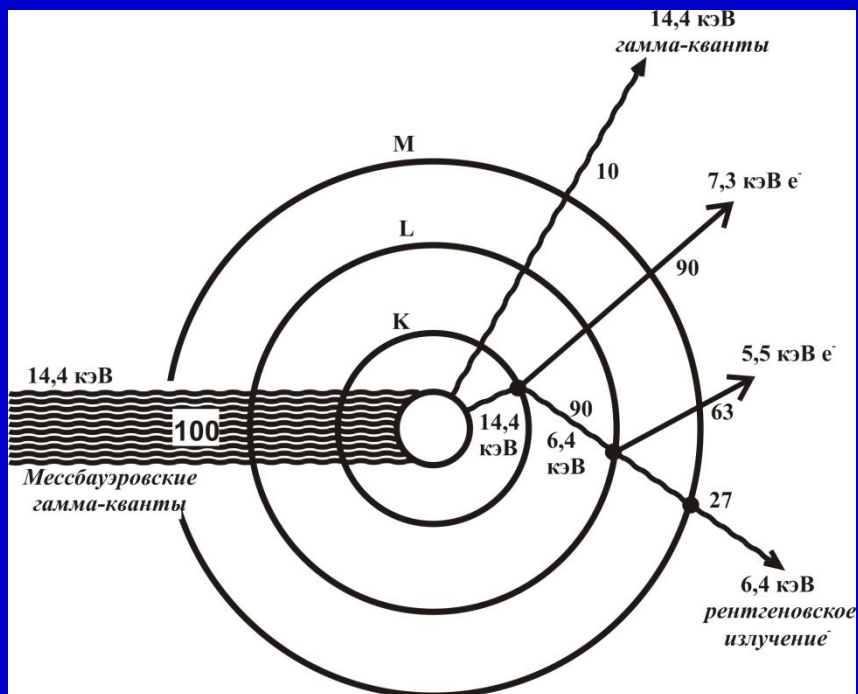
Рассеяние



Рассеяние с регистрацией вторичного излучения



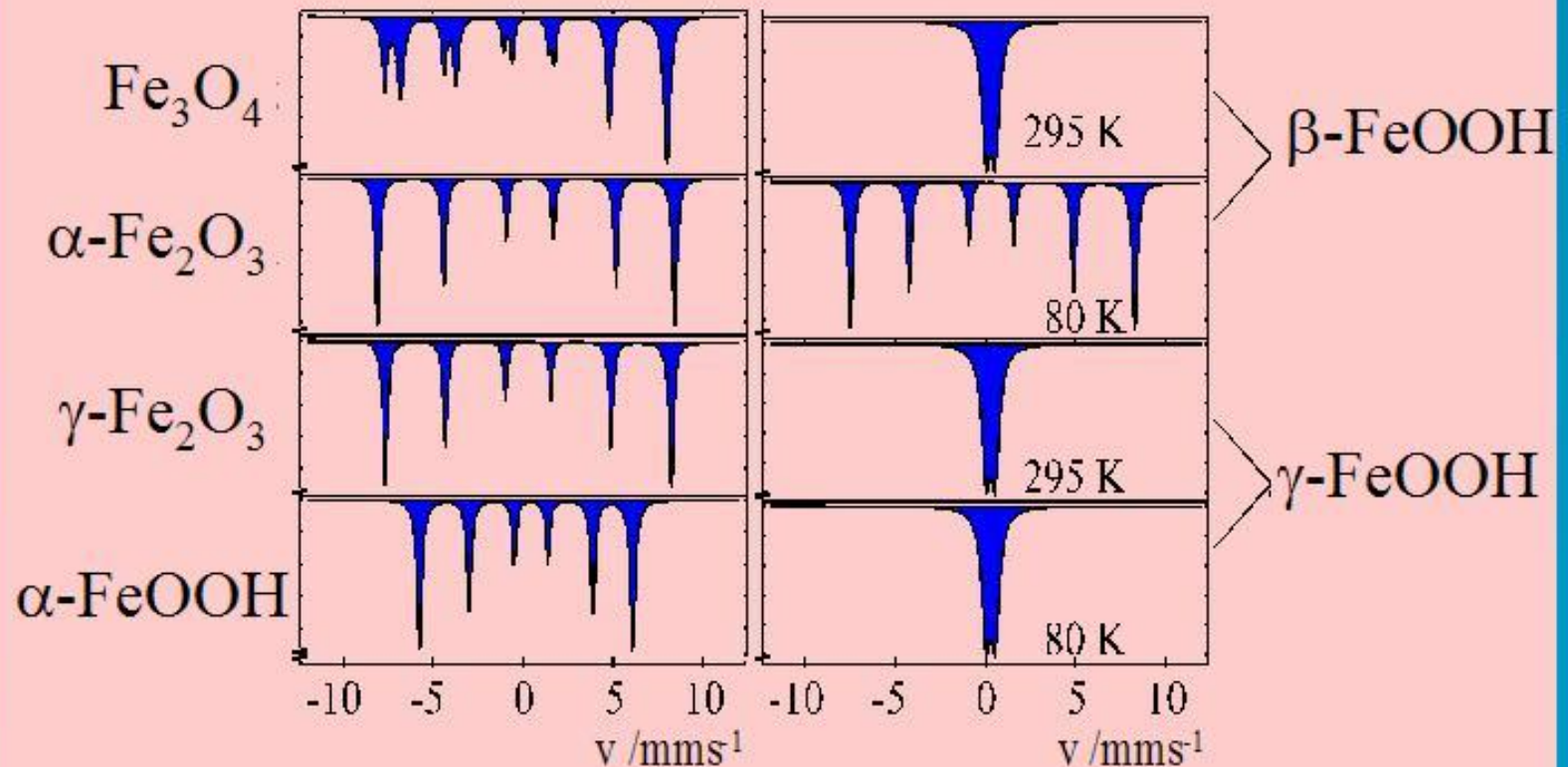
Процесс разрядки ядра ^{57}Fe после резонансного возбуждения.



Тип испускаемого излучения	Е кэВ	Интенсивность (отн. един.)	Глубина выхода
Мессбауэровское излучение	14,4	0,10	20 мкм
Рентгеновское Излучение К-оболочки	6,4	0,28	20 мкм
К-конверсионные электроны	7,3	0,79	10 нм ÷ 400 нм
Л-конверсионные электроны	13,6	0,08	20 нм ÷ 1,3 мкм
М-конверсионные электроны	14,3	0,01	20 нм ÷ 1,5 мкм
К – LL – Оже электроны	5,5	0,63	7 нм ÷ 400 нм
Л – MM – Оже электроны	0,53	0,60	1 нм ÷ 2 нм

Примеры применения Мессбауэровской спектроскопии

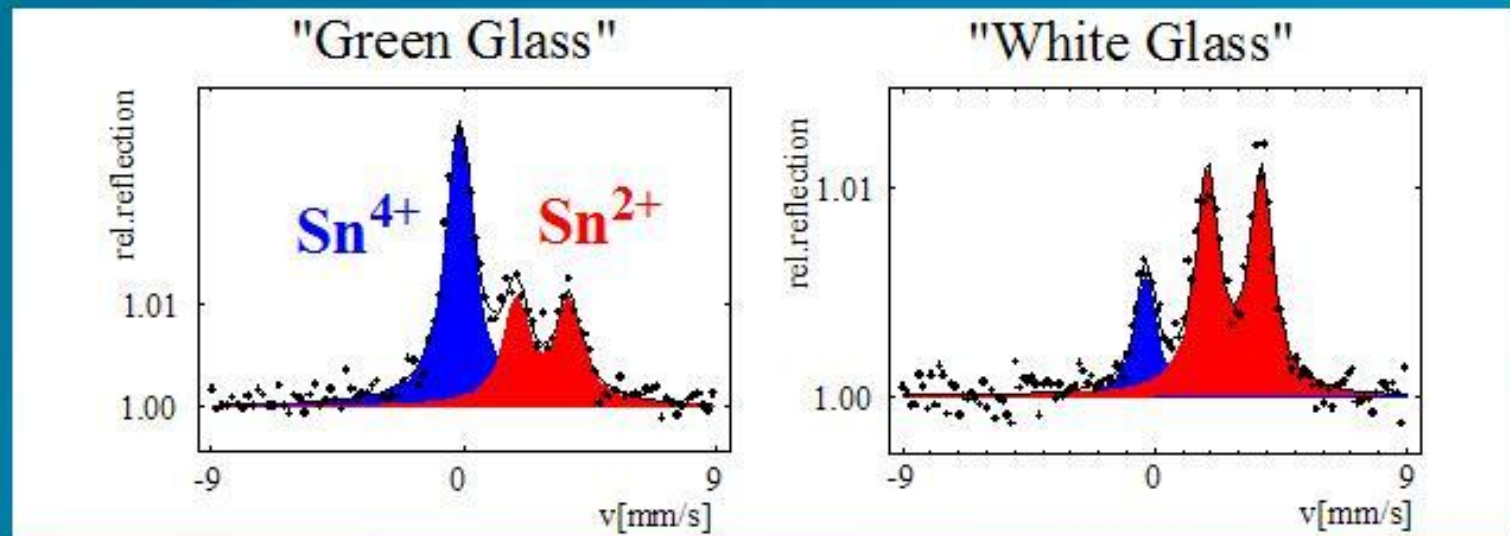
^{57}Fe Mössbauer Spectra of Corrosion Products



Tin in Surface of Floatglass

Problem:

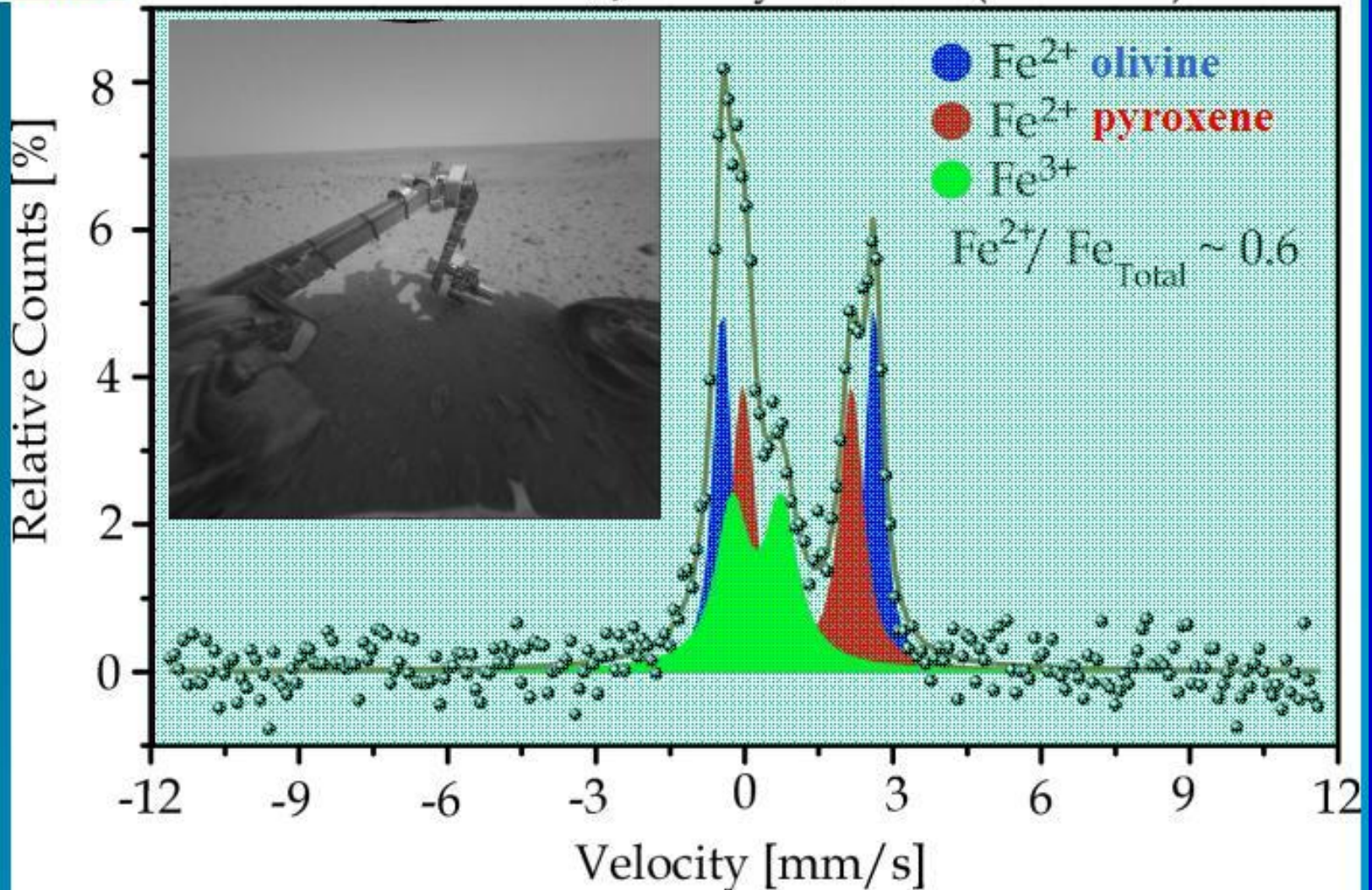
Surface properties depends on oxidation state of Sn



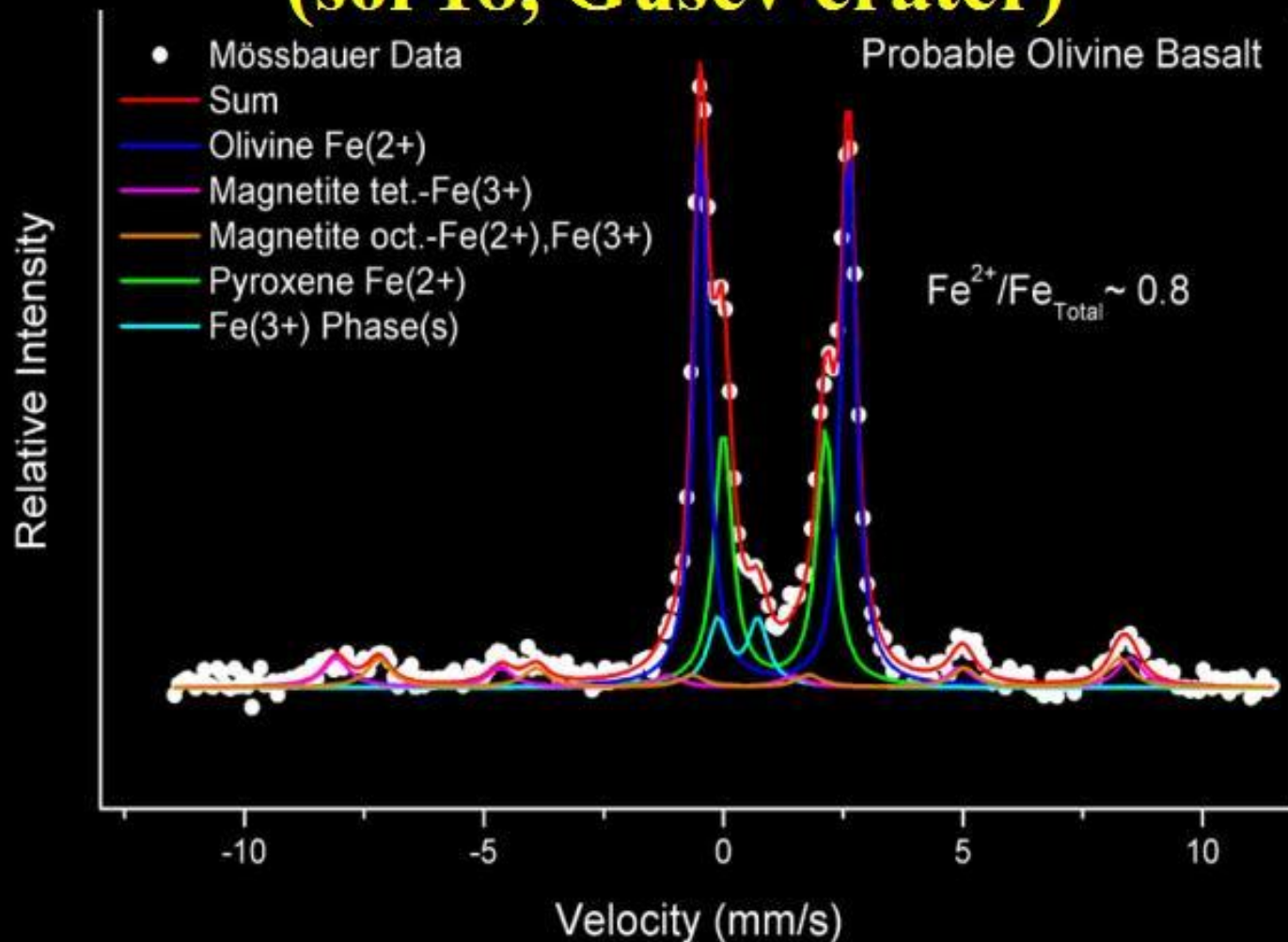
Quantative determination of $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$
by CEMS in dependence of

- a) Glass composition
- b) Production conditions

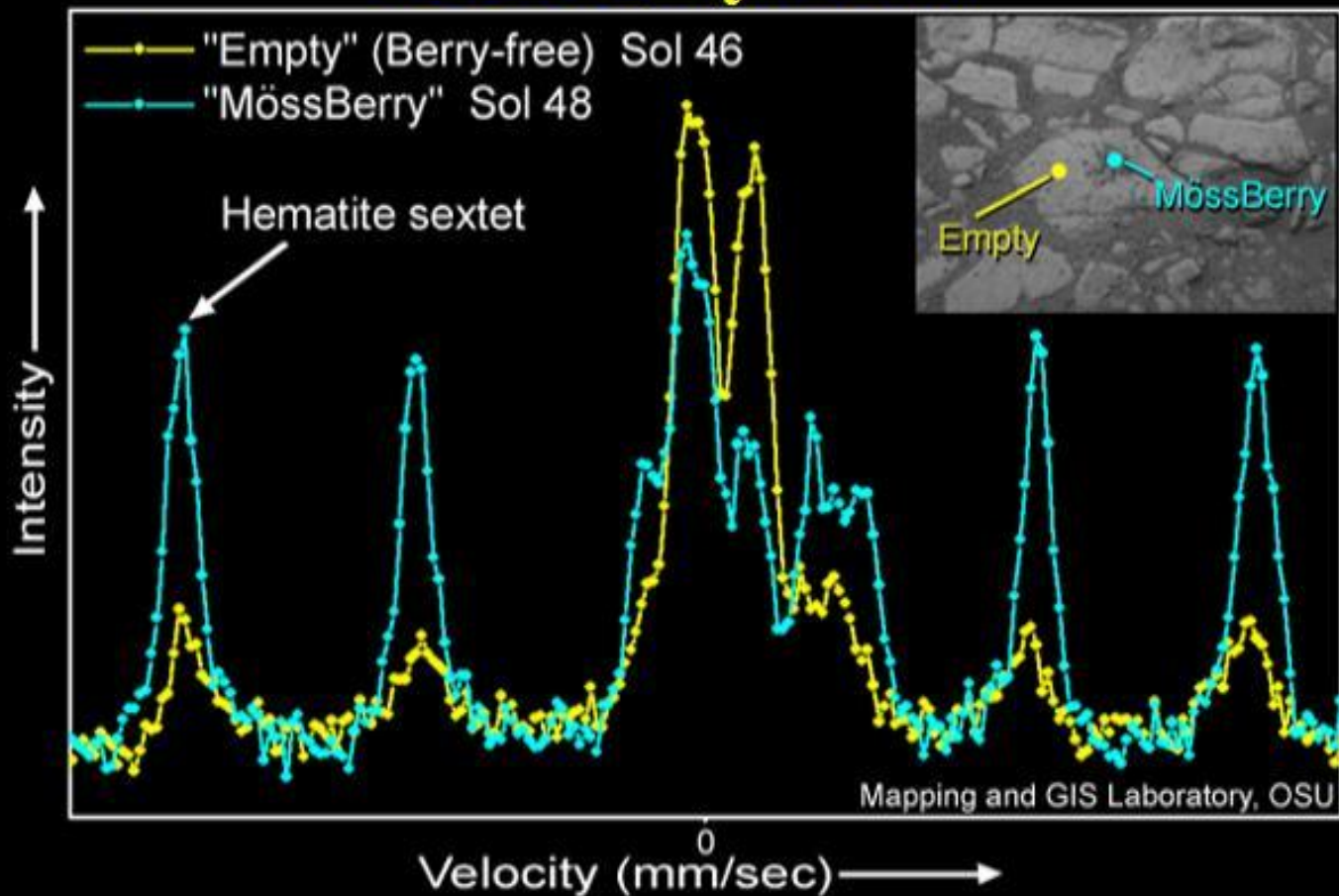
First Mössbauer Spectrum Recorded on Martian Surface Gusev Crater, January 17, 2004 (3h25min)



Mössbauer Spectrum of Adirondack (sol 18, Gusev crater)

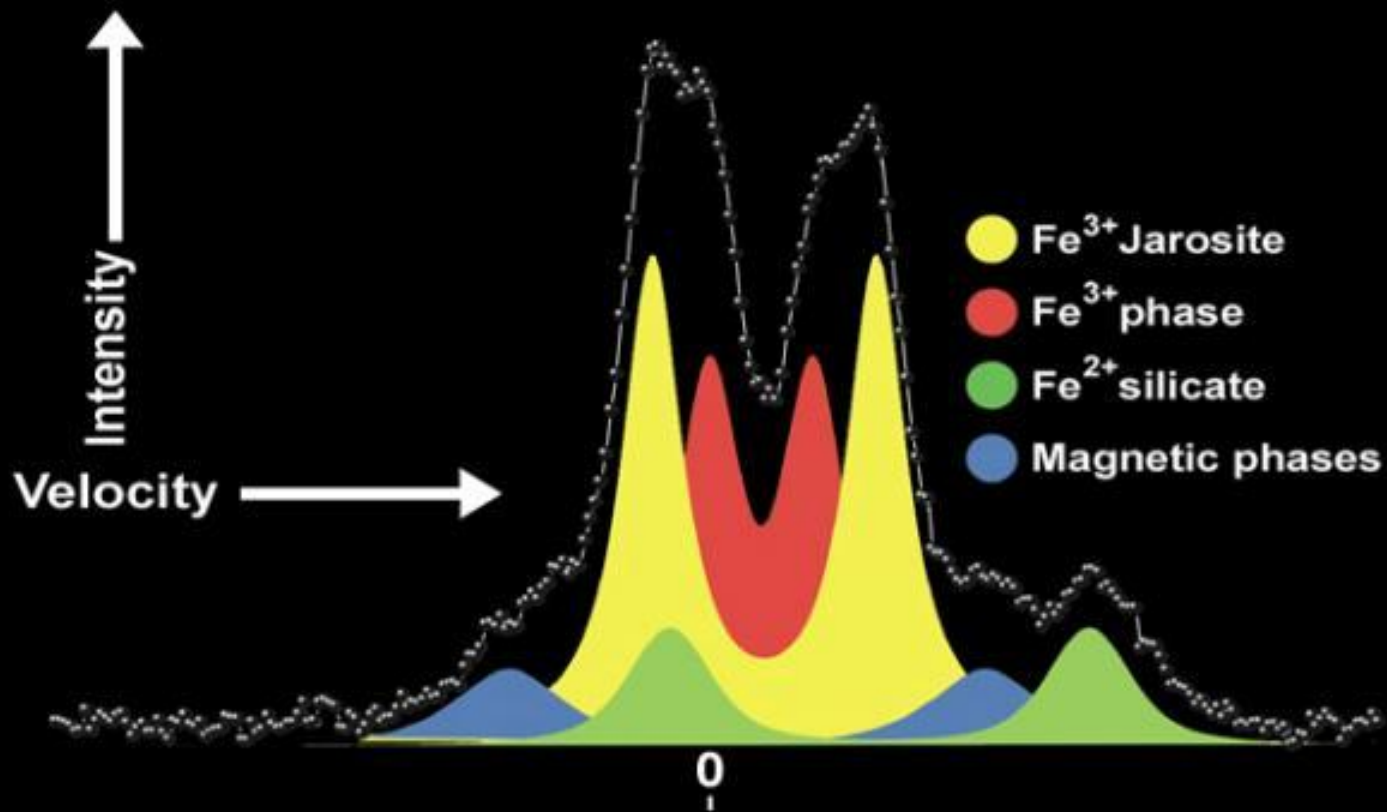


Mössbauer spectra of the BlueBerry Bowl

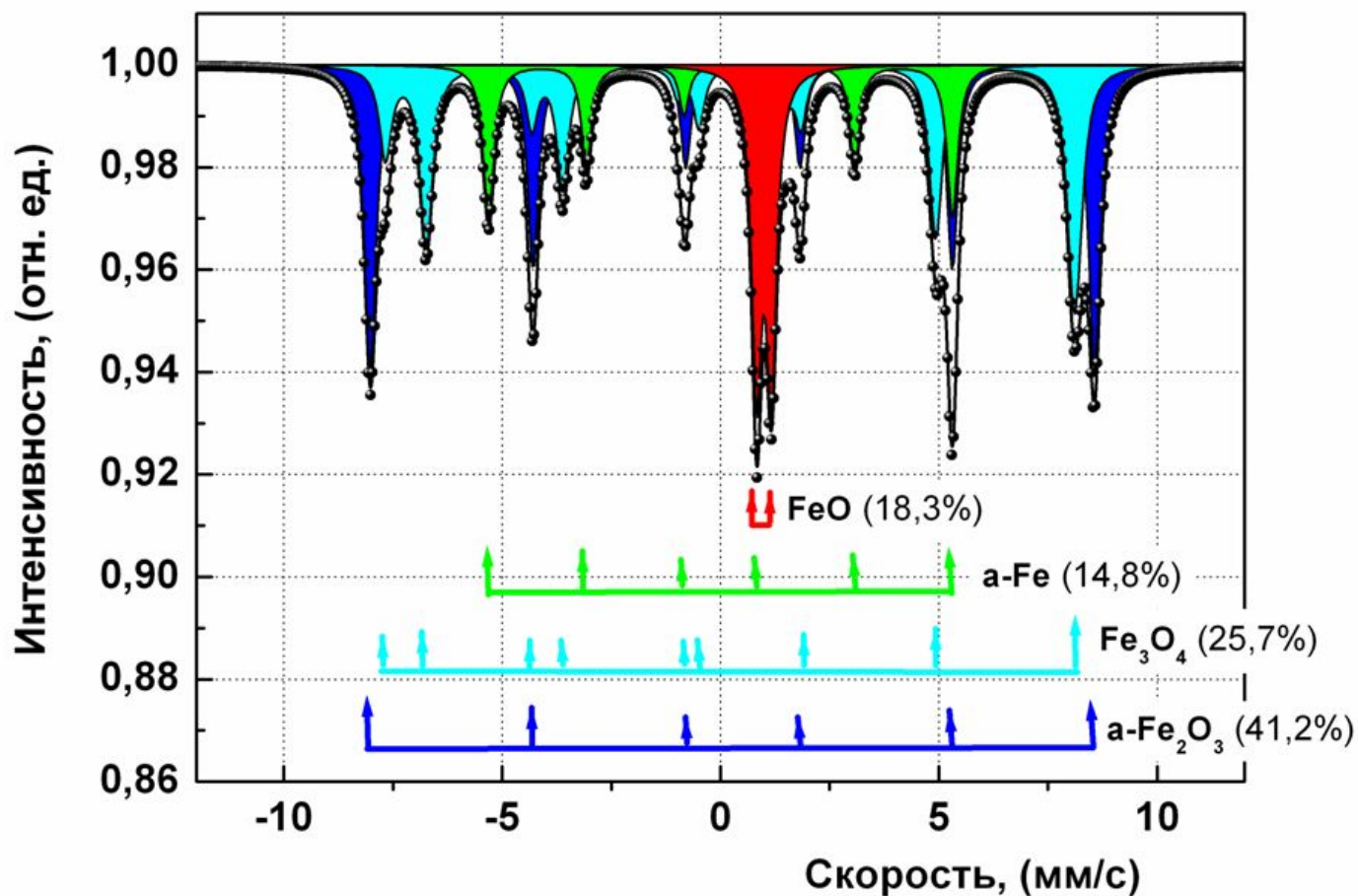


Mössbauer spectra of El Capitan

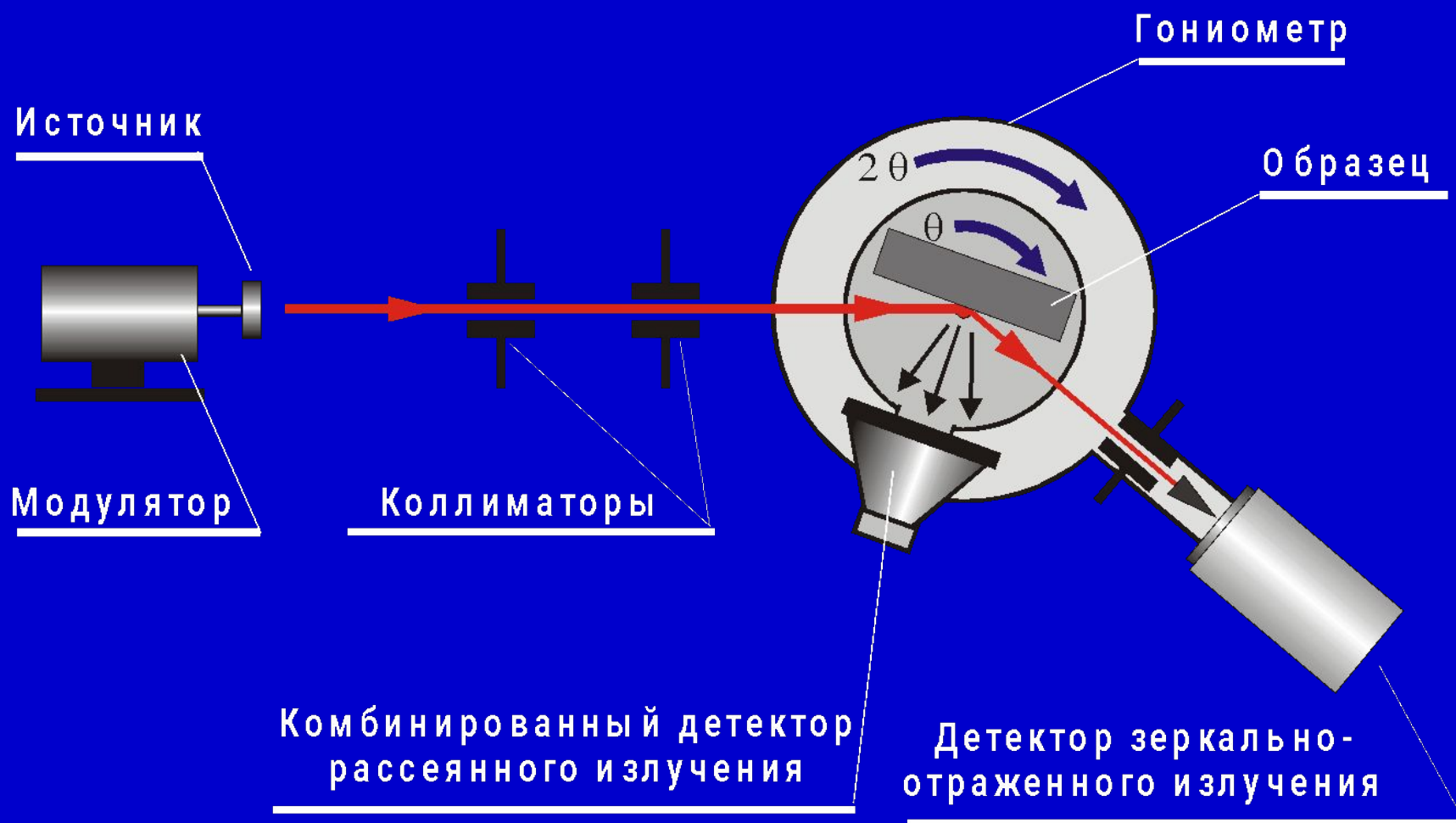
Mössbauer Spectrum of El Capitan: Meridiani Planum
Jarosite: $(\text{K}, \text{Na}, \text{X}^{+1})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$



Мессбауэровский спектр железной руды

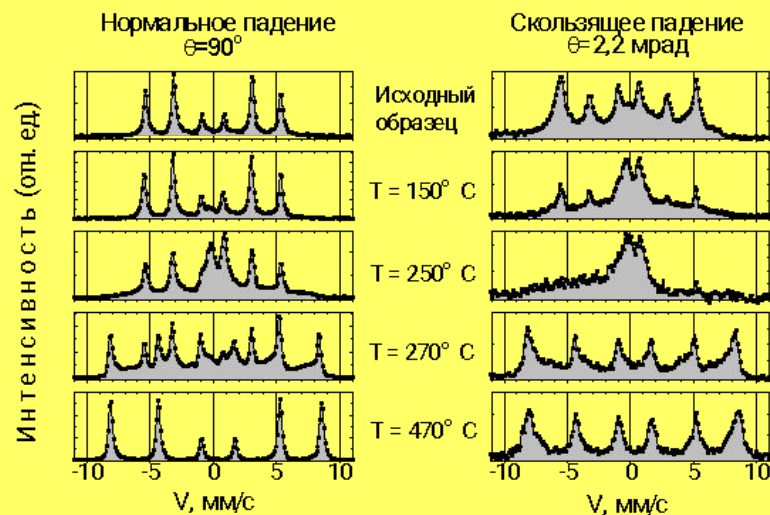


Мессбауэровская спектроскопия в скользящей геометрии

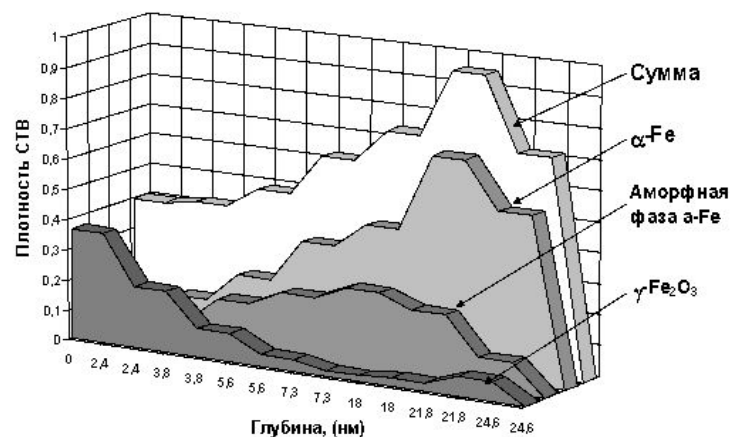


Селективная по глубине диагностика фазового состава продуктов коррозии

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПЛЕНКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА И ЕЕ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ



ПРОФИЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ГЛУБИНЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАЗ ПОСЛЕ ОКИСЛЕНИЯ ПЛЕНКИ ПРИ $T = 470^\circ \text{C}$



Гермостимулированная коррозия при температурах от 150°C до 470°C . (толщина пленки 20 нм.)

Профиль восстановлен по мессбауэровским спектрам, измеренным по 4-м каналам регистрации при различных углах скольжения

Динамика сверхтонких взаимодействий и релаксация

Среди методов исследования железосодержащих магнитных свойств наночастиц, одним из наиболее информативных является мессбауэровская спектроскопия. В отличие от магнитных измерений, мессбауэровская спектроскопия может выявить магнитную динамику наночастиц в частотном диапазоне $10^7 - 10^{10} \text{ с}^{-1}$, характерных для мессбауэровского «окна».

Форма экспериментальных мессбауэровских спектров низкоразмерных объектов сильно усложняется по сравнению со спектрами для массивных объектов. Причинами этого могут быть: либо суперпозиция статического набора сверхтонких структур, обусловленная различием в локальном окружении резонансных атомов, либо влиянием различного рода динамических процессов (например, диффузия, парамагнитная, спин-спиновая, спин-решеточная релаксации и т.п.).

Форма мессбауэровских спектров магнитоупорядоченных материалов

1. Случай хорошо разрешенной сверхтонкой структуры:

$$s(\omega) = \sum_{k=1}^6 \frac{A_k (\Gamma / 2)^2}{(\omega - \omega_k)^2 + (\Gamma / 2)^2} = L_6(H)$$

2. Случай суперпозиции большого набора сверхтонких структур:

$$s(\omega) = \sum_{n=1}^N p(H_n) * L_6(H_n)$$

3. Случай суперпарамагнитной релаксации:

$$s(\omega, p, q) = -\text{Im} \frac{\varphi_o(\omega)}{1 - 6ip\varphi_o(\omega)}$$

здесь-

$$\varphi_o(\omega) = \frac{1}{6} \frac{\omega_1}{\omega_1\omega_2 - \omega_{1/2 \rightarrow 1/2}^2} + \frac{1}{3} \frac{\omega_1}{\omega_1\omega_2 - \omega_{1/2 \rightarrow 1/2}^2} + \frac{1}{2} \frac{\omega_1}{\omega_1\omega_2 - \omega_{1/2 \rightarrow 3/2}^2}$$

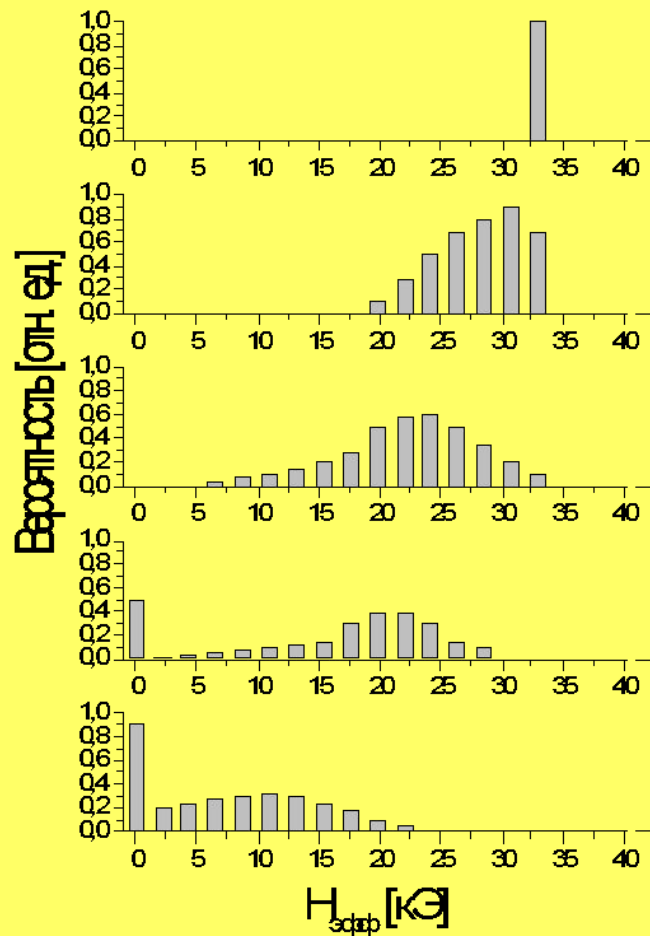
$$\omega_1 = \omega + i(4p + 2q + \Gamma / 2) \quad \omega_2 = \omega + i(6p + \Gamma / 2)$$

p-вероятность переориентации магнитного момента атома на угол $\pi/2$ между осями легкого намагничивания, q-вероятность его переворота в единицу времени

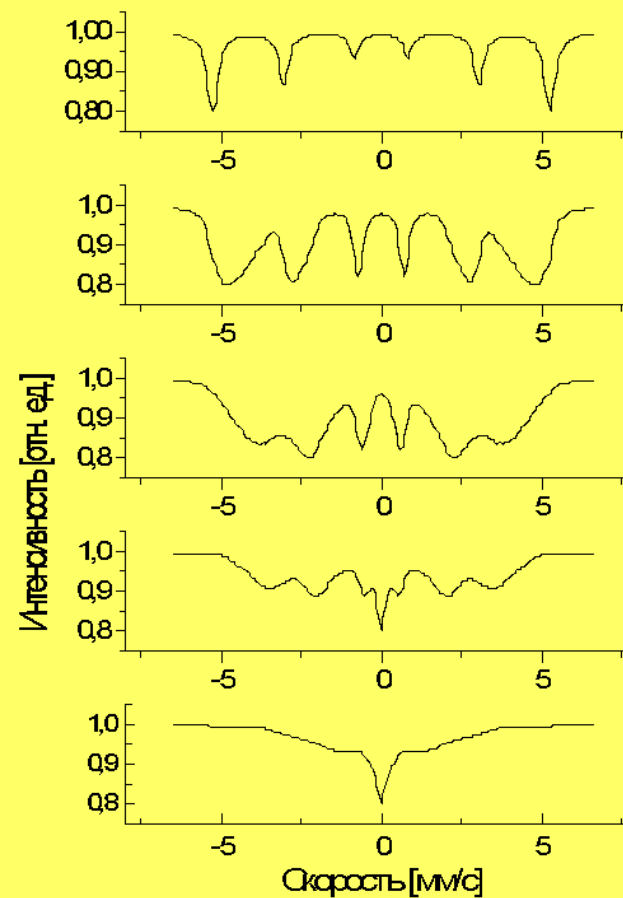
Статический набор сверхтонких полей

Распределение статических
сверхтонких полей $H_{\text{эфф}}$

$$P(H_{\text{эфф}}) = \sum p_i H(i)_{aa}$$



Спектры, соответствующие
распределениям $H_{\text{эфф}}$



Суперпарамагнитная релаксация

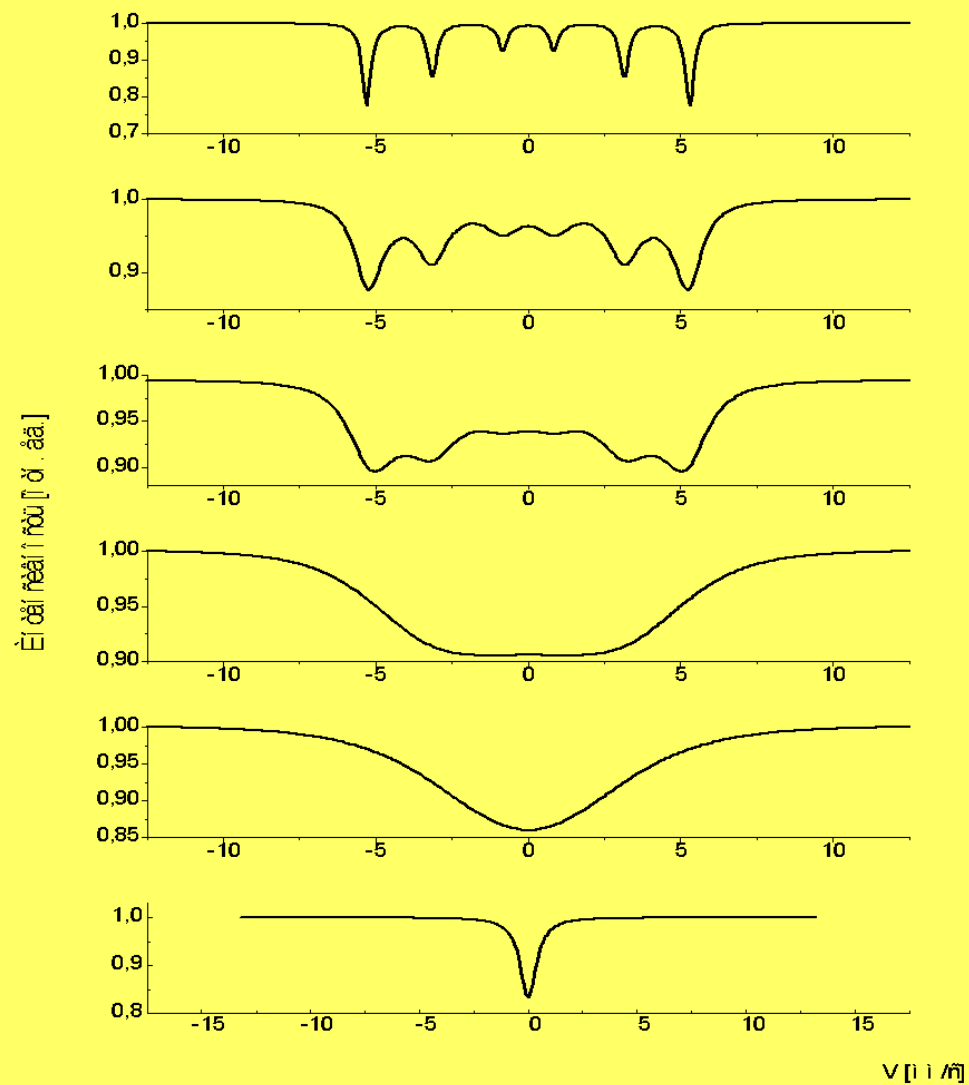
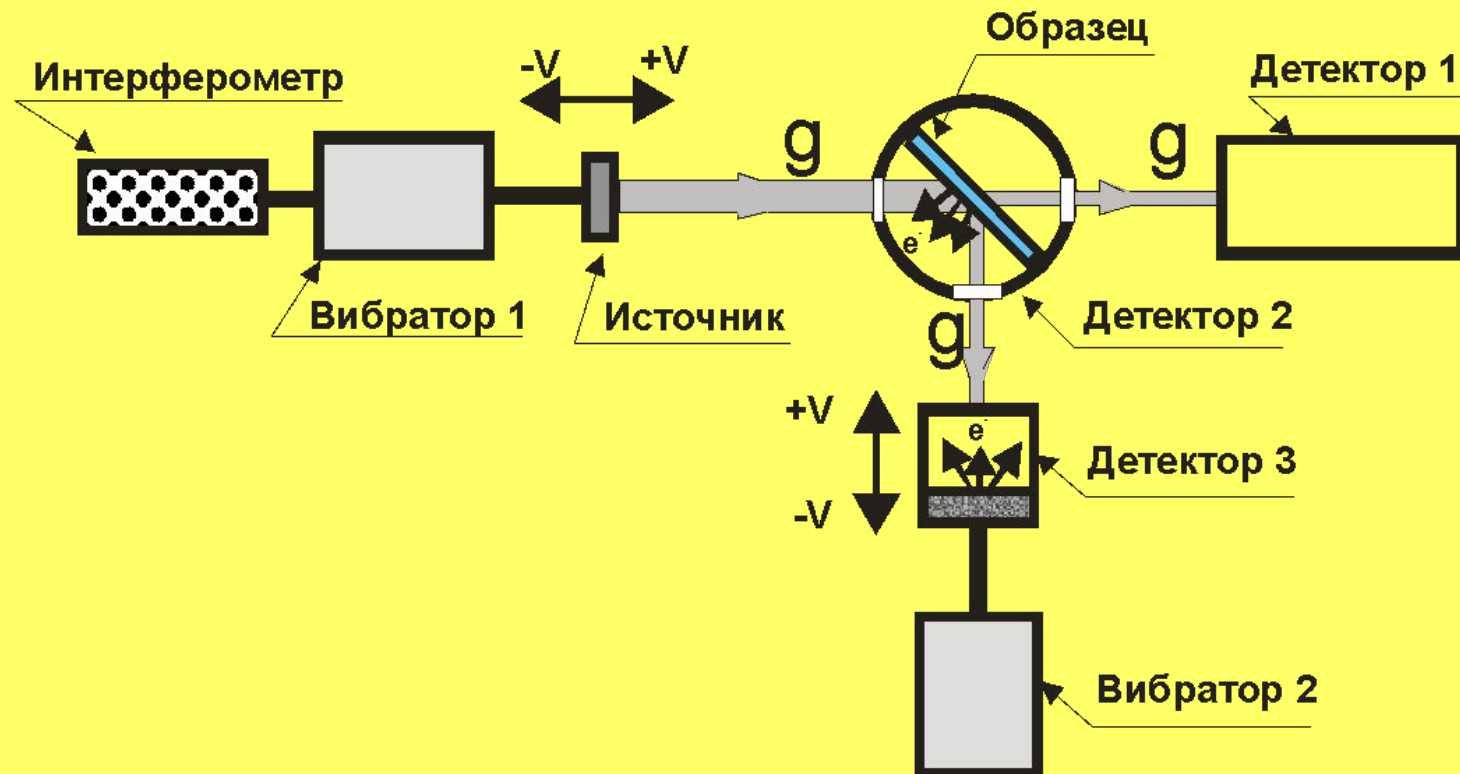
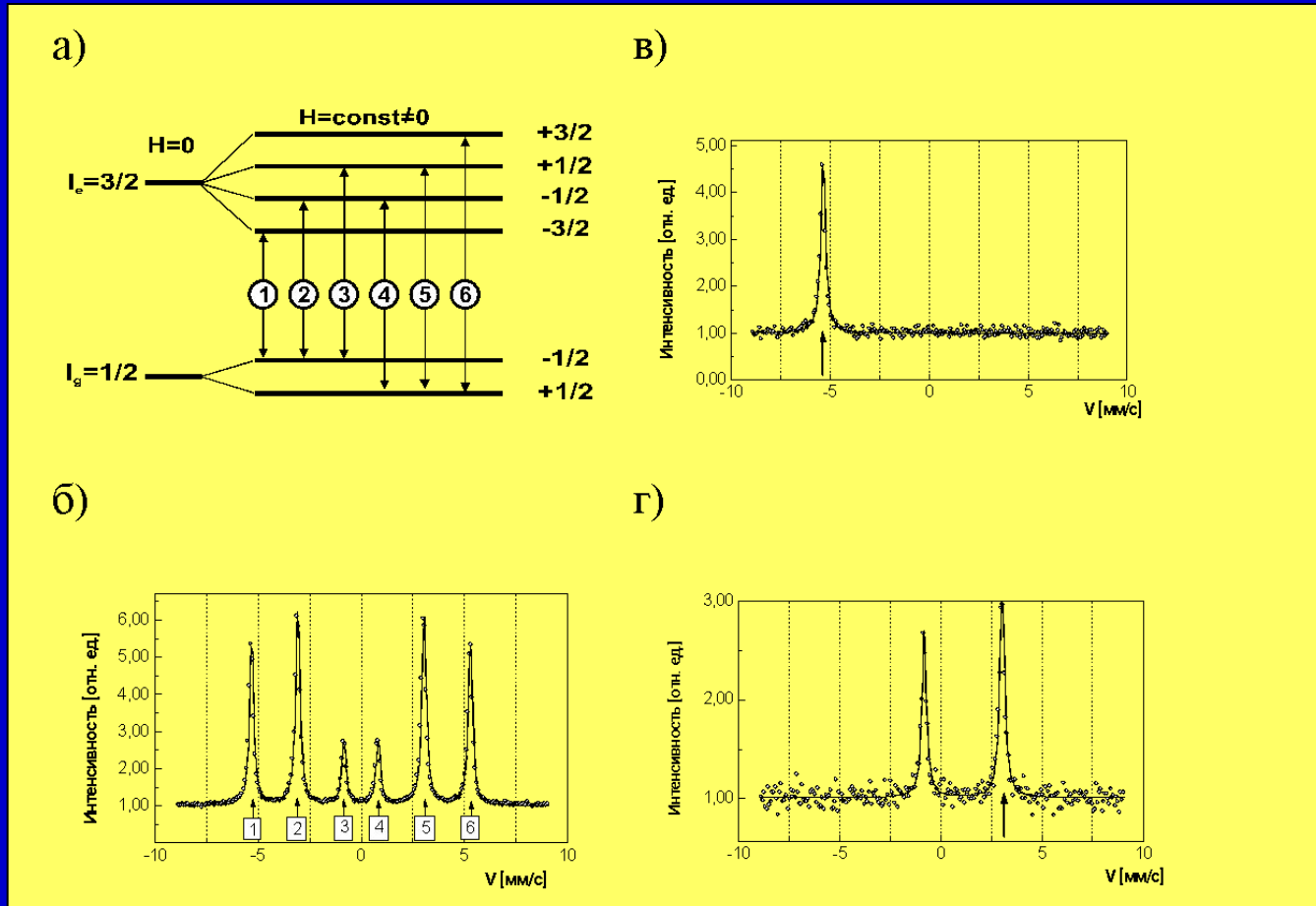


Схема установки для проведения экспериментов по комбинационному рассеянию мессбауэровского излучения

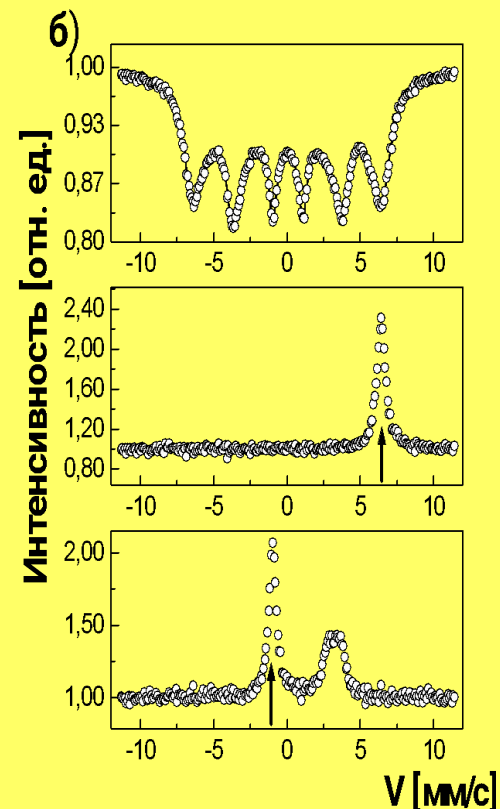
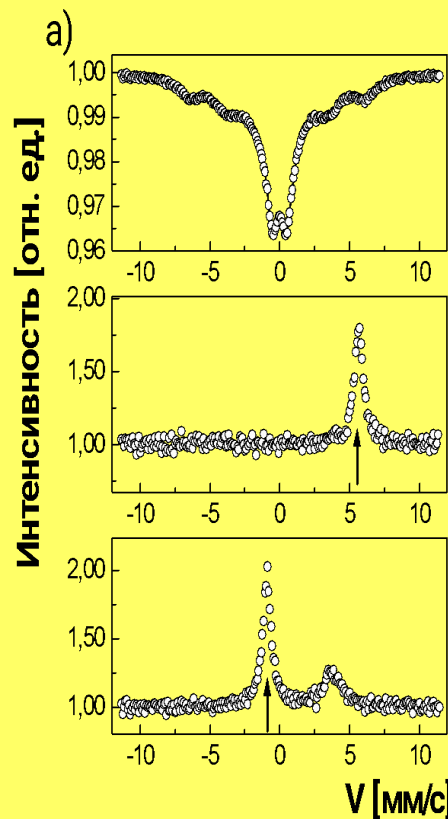
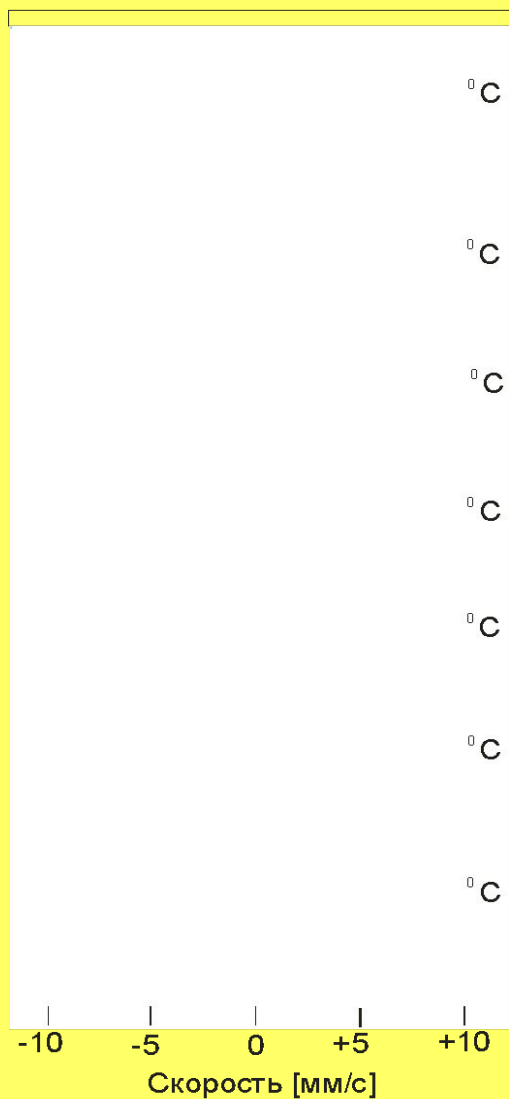


Селективное возбуждение подуровней магнитной сверхтонкой структуры



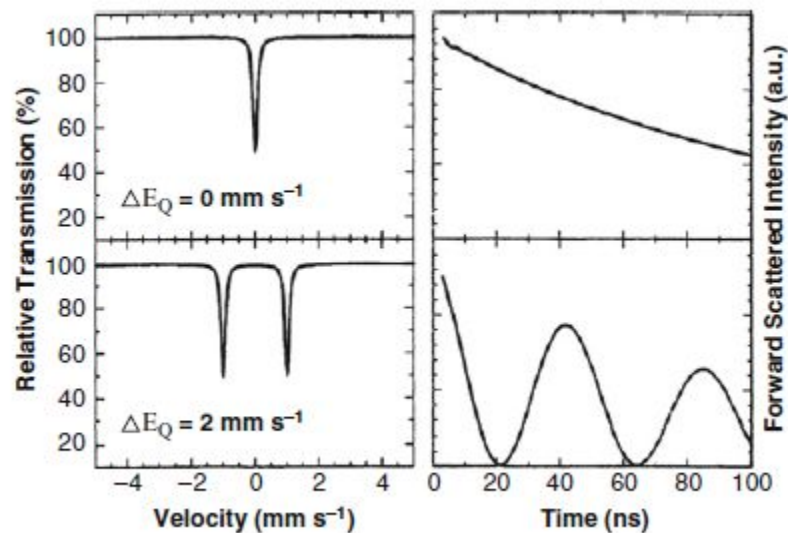
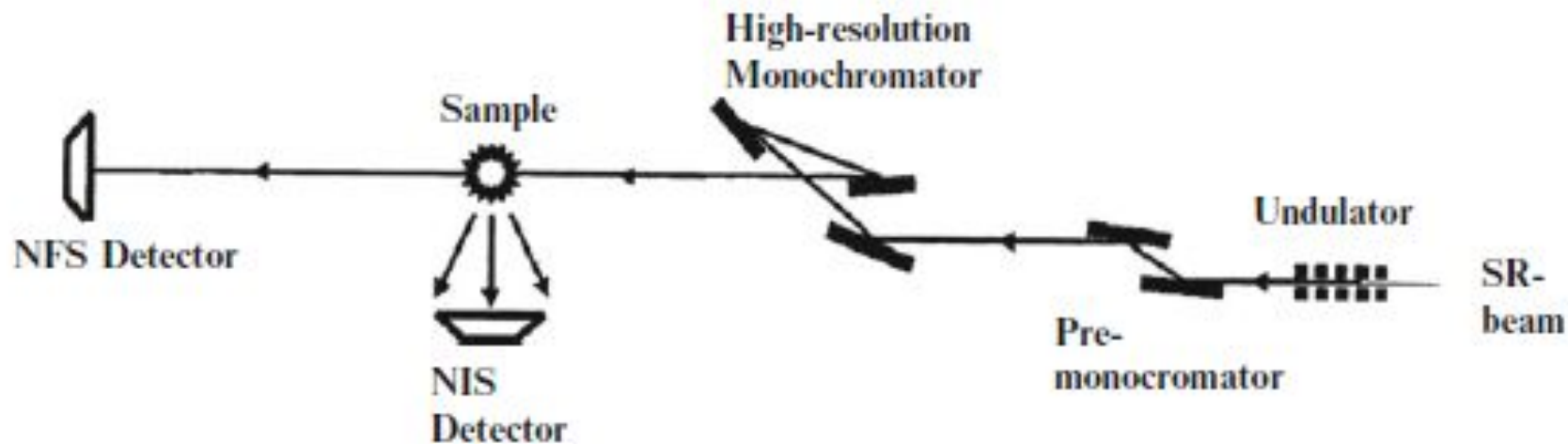
а) - схема переходов между ядерными подуровнями основного и возбужденного состояний α -Fe, б) - экспериментальный КЭМ спектр для тонкой пленки α -Fe, в) - энергетический спектр рассеянного излучения при возбуждении уровня $-3/2$, г) - энергетический спектр рассеянного излучения при возбуждении уровня $+1/2$.

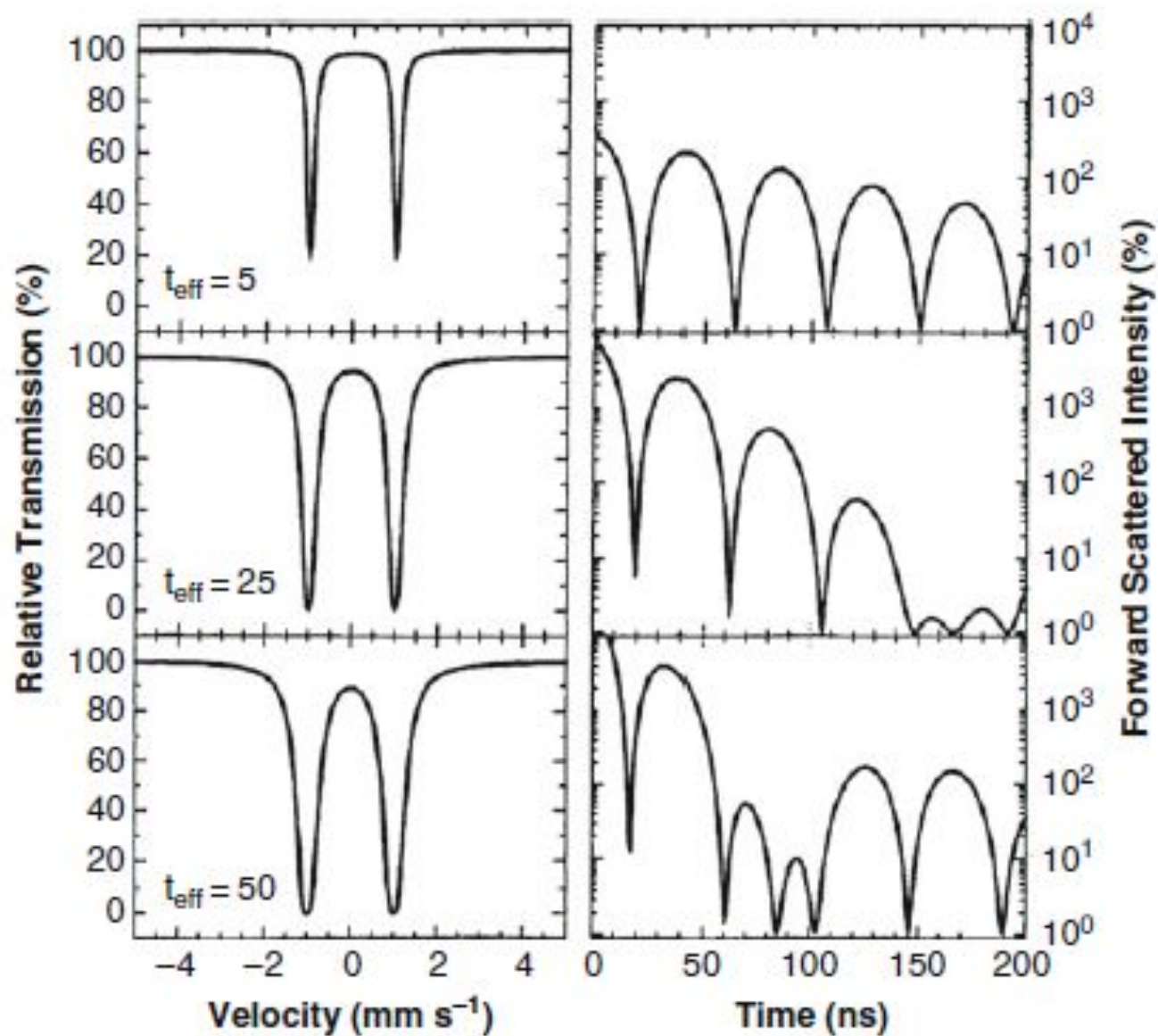
Мессбауэровские спектры
алюмозамещенного гетита $\alpha\text{-FeOOH}$,
измеренные при различных температурах.
(степень алюмозамещения 2 мол.%)



а) - спектр на поглощение алюмозамещенного гетита (8 мол. %) и спектры селективного возбуждения (сверху вниз). в) - с спектр на поглощение алюмозамещенного гетита (2 мол. %) и спектры селективного возбуждения (сверху вниз). Стрелкой показаны энергии возбуждающего излучения.

ВОЗБУЖДЕНИЕ ЯДЕРНЫХ РЕЗОНАНСНЫХ УРОВНЕЙ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ





NUCLEAR FORWARD SCATTERING

- ♦ What we expected was characteristic NFS spectra that would unambiguously indicate the Fe bearing phases.

