

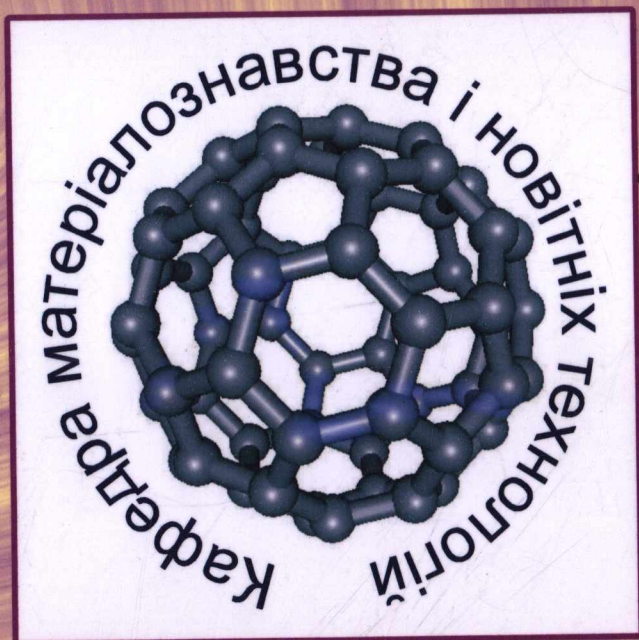
22, 381. Сх 73

9 91

М.М. Яцура, І.М. Гасюк, А.М. Гамарник

Ф І З И К А

**Фізичні основи γ -резонансної
спектроскопії**



Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

М. М. Яцура, І. М. Гасюк, А. М. Гамарник

Ф І З И К А

Фізичні основи γ -резонансної спектроскопії

Навчальний посібник

*За редакцією чл.-кор. НАН України, д-ра фіз.-мат. наук,
проф. Б. К. Остафійчука*

НБ ПНУС



775990

Івано-Франківськ
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
2012

УДК 539.194
ББК 22.381.6
Я34

*Рекомендовано вченою радою фізико-технічного факультету
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
(протокол № 8 від 2 березня 2012 р.)*

Рецензенти: д-р хім. наук, проф. **Д. М. Фреїк**;
к. ф.-м. наук, доц. **О. П. Поплавський**

Яцура М. М.

Я34 **Фізика. Фізичні основи γ -резонансної спектроскопії** : навч. посіб. /
М. М. Яцура, І. М. Гасюк, А. М. Гамарник ; за ред. Б. К. Оста-
фійчука. – Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту
ім. В. Стефаника, 2012. – 107 с. : іл., табл.
ISBN 978-966-640-331-8

У посібнику викладені основи ядерної γ -резонансної спектроскопії (ЯГРС):
динаміка кристалічної ґратки, електростатична і магнітна взаємодії. Наведено
чимало прикладів застосування ЯГРС на практиці.

Для студентів старших курсів спеціальностей “Фізика” і “Прикладна
фізика”. Посібник може бути корисним аспірантам і молодим викладачам.

УДК 539.194
ББК 22.381.6

ISBN 978-966-640-331-8

© Яцура М. М., Гасюк І. М., Гамарник А. М., 2012
© Видавництво Прикарпатського національного
університету ім. Василя Стефаника, 2012

Передмова

Поняття “резонанс” в широкому розумінні означає зростання
відгуку коливної системи на періодичну зовнішню дію при наближен-
ні частоти дії до однієї із власних частот коливань системи. Найбільш
відомий вид резонансу є зростання механічної амплітуди коливань
маятника з частотою ν_0 , коли частота ν зовнішньої вимушуючої сили
наближається до частоти ν_0 власних коливань маятника.

Колівальні системи, які здатні резонувати, можуть мати найріз-
номанітнішу природу. У речовині такими елементами можуть бути
**електрони, електронні оболонки атомів, електричні і магнітні мо-
менти атомів, молекул тощо.** Однак у всіх випадках загальна карти-
на резонансу зберігається: поблизу резонансу зростають амплітуда і
енергія коливань, що передаються колівальній системі ззовні. Це
зростання припиняється, якщо втрати енергії (тертя, теплове розсія-
ння тощо) компенсують її приріст.

Кожна речовина має свій, характерний тільки для неї, набір
власних частот власних коливань (частотний або енергетичний спектр
 $E = h\nu_0$). Власні частоти ν_0 , можуть знаходитись у широкому діапазоні
(від 10^2 до 10^{22} Гц). Цей набір частот є ніби “візитною картою” ре-
човини, при вивченні якого можна розпізнати хімічний склад, струк-
туру, симетрію та інші характеристики речовини.

Найбільш поширеним і зручним видом періодичної зовнішньої
дії є електромагнітне випромінювання, діапазон частот якого простя-
гається від 10^2 – 10^3 Гц (радіохвилі) до 10^{20} – 10^{22} Гц (γ – випромінюва-
ння).

В залежності від діапазону частот використовують різні способи
генерації (радіопередавачі, лампи розжарювання, рентгенівські труб-
ки, радіоізотопи тощо) та детектування (радіоприймачі, фотоелемен-
ти, фотоплівки тощо). Відповідно виникли різні методи фізичного
дослідження: радіоспектроскопія, оптична, рентгенівська і γ – спектро-
скопія. Хоча у всіх цих областях вивчають резонансну взаємодію сис-
теми випромінювання з речовиною, природа такої взаємодії є різною.

Резонансні методи дослідження речовини можна віднести до чис-
ла найбільш інформативних і точних. За їх допомогою можна вивчати

хімічний склад, симетрію, структуру, енергетичний спектр речовини, електричні, спин-орбітальні, магнітні, надтонкі і супертонкі взаємодії. При взаємній доповнюваності такі методи знайшли широке застосування у фізиці, хімії, біології, медицині.

Цільне місце в ряду резонансних методів дослідження речовини посідає γ -резонансне поглинання і розсіяння γ -квантів ядрами атомів речовини.

У 1958 р. німецький фізик Рудольф Мессбауер виявив у спектрі γ -випромінювання ядер, які знаходяться в кристалічній ґратці, незміщену лінію природної ширини Γ . Ця лінія володіє помітною відносною інтенсивністю, яка різко зростає із зменшенням температури ґратки. Наявність аналогічних ліній в спектрі поглинання природним чином призвело до того, що в кристалічній мішені, яка містить ті ж ядра, але в основному стані, легко могли б бути реалізовані умови, за яких поглинання γ -квантів мало резонансний характер, при цьому очевидно, що нижнім збудженим рівням ядер, для яких характерний більший час життя, повинен відповідати неймовірно гострий резонанс з шириною близькою до 2Γ (Γ – природна ширина рівня). Таким чином, виникла можливість отримати дуже вузькі лінії і одночасно детектор з надзвичайно високою роздільною здатністю, яка характеризується відношенням Γ/E (E – енергія γ -кванта).

Після виходу перших робіт Р. Мессбауера цілий ряд лабораторій світу почали проводити інтенсивні дослідження з ефекту випромінювання і резонансного поглинання γ -квантів без віддачі. Одночасно з виявленням ефекту на цілому ряду ізотопів почалося його широке застосування для розв'язку конкретних задач фізики твердого тіла, ядерної фізики, хімічної фізики і теорії відносності. За порівняно короткий проміжок часу було опубліковано велику кількість наукових робіт, при цьому вона зростає і до сьогодні. У 1961 р. за відкриття даного ефекту Р. Мессбауер був нагороджений Нобелівською премією.

Наявність незміщеної лінії випромінювання (поглинання) не є виключно привілеєм регулярних кристалів. Ефект Мессбауера має місце в будь-якій макроскопічній системі взаємодіючих частинок. І дійсно, ефект Мессбауера спостерігається і в аморфних тілах, і в рідинах,

і навіть в газах. Щоправда імовірність ефекту суттєво залежить від особливостей системи.

Ефект Мессбауера має місце і для малих ансамблів частинок, якщо центр ваги такого ансамблю зафіксований. Більше того, ефект може існувати і для окремих частинок, якщо вони знаходяться в потенціальній ямі.

Отже, поява незміщеної лінії випромінювання (поглинання) γ -квантів у випадку низько енергетичних рівнів в принципі існує для достатньо широкого класу систем. Якщо відносна інтенсивність ліній Мессбауера не надто мала, при певних сприятливих умовах резонансне поглинання виявляється у всіх випадках.

Вузкість незміщеної лінії при великій величині енергії γ -кванта дозволяє легко порушити умови резонансу. Для цього, виявляється необхідні незначні (мізерні) відносні швидкості джерела і поглиначка.

Таким чином, виникає порівняно легка для експериментального здійснення можливість визначити з великою точністю форму всієї резонансної лінії, фіксуючи значення малої відносної швидкості. В результаті можуть бути знайдені:

- положення лінії;
- ширина лінії;
- інтенсивність лінії, а значить, і імовірність ефекту Мессбауера;
- тонка структура, положення і інтенсивність окремих ліній;
- особливості форми ліній (асиметрія тощо).

Сукупність всіх цих даних дозволяє отримати інформацію про збуджений стан ядра, макроскопічної системи і зовнішніх полів. Можливість вимірювання дуже малих енергетичних змін у відносному положенні ядерних рівнів дало можливість для визначення внутрішніх параметрів макротіла, а також для вивчення впливу на положення лінії і інші її параметри зовнішніх впливів, як прямих (зовнішні поля), так і посередніх (через зміни параметрів макроскопічної системи).

Найбільш перспективним виявилось використання ефекту Мессбауера в галузі фізики твердого тіла. Наведемо деякі із проблем фізики твердого тіла для розв'язку яких уже кілька десятиріч підряд використовується ефект Мессбауера.

- Визначення магнітних і електричних полів на атомних ядрах, їх змін за будь-яких змін макросистеми, температури, тиску тощо.
- Дослідження фазових переходів другого роду.
- Вивчення змін властивостей кристалів під тиском.
- Дослідження феро- і антиферомагнетиків, зокрема їх температурних властивостей.
- Вивчення магнітних властивостей.
- Вивчення сегнетоелектриків і, зокрема, їх температурних властивостей.
- Вивчення властивостей речовини після опромінення.
- Вивчення властивостей іона, що входить в склад сполуки.
- Вивчення електронної будови кристалів та хімічних взаємодій між атомами в них.
- Дослідження дифузії атомів в твердих тілах та на поверхні тіл.
- Вивчення змін властивостей фотонного та електронного спектрів в металах при переході в надпровідний стан.
- Вивчення кінетики хімічних реакцій тощо.

Окрім того ефект Мессбауера успішно був застосований для розв'язку інших фізичних задач, зокрема, для деяких проблем теорії відносності. Він також успішно застосовується в біології і медицині.

1. Гамма-випромінювання і його взаємодія з речовиною

§ 1.1 Гамма-випромінювання і його характеристики

Гамма-випромінюванням називають електромагнітне випромінювання, яке виникає при переході атомних ядер із збуджених в більш низькі енергетичні стани. При цьому кількість протонів і нейтронів в ядрі не змінюється, але випромінюються γ -кванти. Оскільки енергетичні рівні ядра дискретні, то дискретним є і спектр γ -випромінювання. Енергія γ -квантів ($W_\gamma = h\nu$), випромінюваних атомними ядрами, лежить в межах приблизно від 10 кеВ до 5 МеВ ($10^{-10} \geq \lambda \geq 2 \cdot 10^{-13}$ м). При ядерних реакціях випромінюються γ -кванти і з більшою енергією, яка може сягати до 20 МеВ ($1 \text{ еВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж).

Перехід ядра із збудженого стану в основний при γ -випромінюванні може бути однократним, коли перехід ядра із збудженого стану в основний супроводжується випромінюванням одного γ -кванта (рис. 1, а), і каскадним, коли перехід в основний стан здійснюється в результаті послідовного випромінювання декількох γ -квантів (рис. 1.1, б).

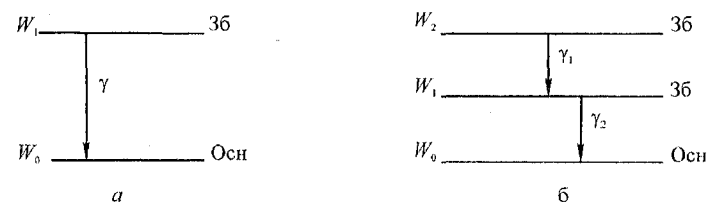


Рис. 1.1

Фізична природа γ -променів та ж, що і будь-якого іншого електромагнітного випромінювання (рентгенівського, ультрафіолетового, видимого тощо). М'які γ -промені, тобто γ -промені з енергією ≤ 10 кеВ (довгохвильове γ -випромінювання), нічим не відрізняються від рентгенівського характеристичного випромінювання, крім свого походження.

Збуджені ядра утворюються, як правило, при β -розпаді, коли розпад материнського ядра в основний стан дочірнього ядра заборонений. Дочірнє ядро в цьому випадку може виявитися як на нижньому, так і на одному із верхніх збуджених станів. В останньому випадку здійснюється каскадний процес переходів через декілька збуджених ста-

нів дочірнього ядра, зрозуміло, якщо такі переходи є дозволеними. При цих переходах і відбувається випромінювання γ -квантів. Типовим прикладом в цьому плані може служити ізотоп Na_{11}^{24} .

В результаті β -розпаду ізоотопу Na_{11}^{24} виникає збуджений ізотоп $*Mg_{12}^{24}$. Ізотоп $*Mg_{12}^{24}$ має два збуджені рівні з енергіями $W_2 = 4,12$ MeV і $W_1 = 1,37$ MeV. β -розпад відбувається на дозволений рівень з енергією $W_1 = 4,12$ MeV. Далі здійснюються два переходи в результаті яких випромінюються γ -кванти з енергіями $W_{\gamma 2} = 2,75$ MeV і $W_{\gamma 1} = 1,37$ MeV (рис. 1.2).

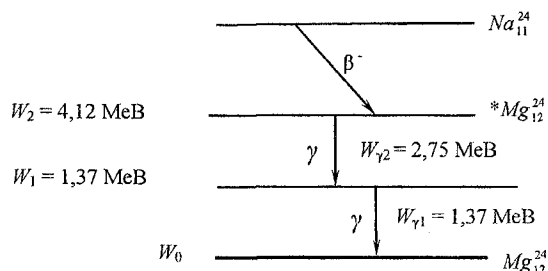


Рис. 1.2

Збуджені ядра, які здатні випромінювати γ -кванти, можуть виникати і в результаті попереднього α -розпаду. Однак γ -кванти, які випромінюються в такий спосіб, як правило, володіють невисокими енергіями ($W_\gamma \leq 0,5$ MeV). Тоді як γ -фотони, випромінювані дочірніми ядрами після β -розпаду, можуть володіти енергією 2 – 2,8 MeV.

Збуджені ядра, які здатні до випромінювання γ -квантів, можуть виникати і в результаті кулонівського збудження ядер при зіткненнях з зарядженими частинками в різних ядерних реакціях.

§ 1.2. Внутрішня конверсія

Ядро може перейти із збудженого стану в один із станів з меншою енергією не тільки шляхом випромінювання γ -фотона, але і шляхом так званої внутрішньої конверсії або конверсії з утворенням електронно-позитронних пар.

Явище внутрішньої конверсії – це процес, коли замість випромінювання γ -фотонів з великою імовірністю випромінюються електрони із внутрішніх шарів (K, L, M, ...) електронної оболонки атома. Ці електрони називаються **електронами внутрішньої конверсії**. Електрони конверсії мають лінійчатий спектр на відміну від електронів β -розпаду (електрони β -розпаду мають суцільний спектр).

Не слід думати, що виривання електрона конверсії є двоступінчастим процесом, в якому спершу випромінюється γ -квант, а потім цей квант вириває електрон із атомної оболонки. Електрони конверсії виникають в процесі прямої передачі енергії від збудженого ядра до електронів атомної оболонки. Ядро при цьому без випромінювання γ -кванта повертається в нормальний стан. Таким чином, явище внутрішньої конверсії обумовлюється не γ -випромінюванням, а виступає як доповнювальний процес, що конкурує з γ -випромінюванням.

Отже, суть явища внутрішньої конверсії в тому, що збуджене ядро переходить в стан з меншою енергією шляхом безпосередньої передачі енергії збудження ядра електрону, однієї із внутрішніх атомних електронних оболонок. Випромінювання електронів внутрішньої конверсії обумовлено електромагнітною взаємодією ядра з атомними електронами. Енергія відповідних груп електронів внутрішньої конверсії визначається виразами

$$W_1 = W - W_K, \quad W_2 = W - W_L, \quad W_3 = W - W_M, \text{ і т. д.}, \quad (1.1)$$

де W – енергія, яка вивільняється при ядерному переході, а W_K , W_L , W_M , і т. д. – відповідно енергія зв'язку K-електрона, L-електрона, M-електрона тощо. Якщо енергія, яка вивільняється при ядерному переході менша від енергії зв'язку K-електрона ($W < W_K$), то очевидно, що внутрішня конверсія на електронах K-оболонки енергетично не можлива, але вона можлива на електронах інших, енергетично вищих оболонок.

Внутрішня конверсія супроводжується рентгенівським випромінюванням, яке виникає внаслідок переходів електрона із вищих електронних оболонок на місце, яке звільнилося внаслідок внутрішньої конверсії.

Відношення середнього числа випромінених електронів конверсії з відповідної електронної оболонки N_K, N_L, N_M тощо, до середнього числа випромінених γ -квантів N_γ для конкретного переходу за той же проміжок часу без явища конверсії називають **коєфіцієнтом внутрішньої конверсії**:

$$\alpha_K = \frac{N_K}{N_\gamma}, \quad \alpha_L = \frac{N_L}{N_\gamma}, \quad \alpha_M = \frac{N_M}{N_\gamma}, \quad \dots \quad (1.2)$$

Повний коефіцієнт внутрішньої конверсії

$$\alpha = \alpha_K + \alpha_L + \alpha_M + \dots = \frac{N}{N_\gamma}, \quad (1.3)$$

де $N = N_K + N_L + N_M + \dots$. Значення коефіцієнта внутрішньої конверсії (його можна визначити дослідним шляхом) дає можливість визначити спін збудженого ядра. Явище внутрішньої конверсії широко використовується і для вивчення спектрів γ -променів і встановлення рівнів атомних ядер.

Іншим видом внутрішньої конверсії є утворення **електронно-позитронних пар**. Це можливо в тому випадку, коли енергія збудження ядра W більша за подвоєну власну енергію електрона, тобто, коли

$$W > 2 m_0 c^2 = 1,02 \text{ MeV}.$$

Тут m_0 – маса спокою електрона, c – швидкість світла у вакуумі.

В цьому випадку має місце процес парної конверсії, в якому ядро втрачає енергію збудження шляхом одночасного випромінювання електрона і позитрона. Електронна оболонка атома в цьому процесі ніякої участі не приймає, а тому він (процес утворення електронно-позитронних пар) може проходити і на «голому» ядрі. Частинки, що утворюються (e^- , e^+), вилітають з різною енергією, оскільки завдяки впливу додатного заряду ядра позитрон прискорюється, а електрон сповільнюється кулонівським полем ядра.

§ 1.3. Взаємодія γ -променів з речовиною

Пучок γ -квантів при проходженні через речовину послаблюється нею виключно за рахунок електромагнітних взаємодій. Це пов'язано з двома особливостями γ -кванта. Перша особливість пов'язана з тим,

що γ -фотон не володіє зарядом і тому він не піддається дії кулонівських сил. Взаємодія γ -фотона з електроном обмежена областю, лінійні розміри якої порядку комптонівської довжини хвилі електрона, тобто порядку 10^{-13} м. Тому γ -кванти в речовині порівняно рідко стикаються з електронами і атомними ядрами. Однак ці зіткнення, коли вони мають місце, як правило супроводжуються різкими змінами напрямку руху γ -квантів, що виводить їх із пучка. Іншою особливістю γ -квантів є те, що вони можуть поширюватися тільки зі швидкістю c . Вони не можуть сповільнюватися, а можуть лише або поглинатися, або відхилятися в бік (розсіюватися), або утворювати пари електрон-позитрон.

Таким чином, при проходженні пучка γ -фотонів через речовину інтенсивність його зменшується (послаблюється). Послаблення пучка в нескінченно тонкому шарі речовини пропорційне інтенсивності пучка I та товщині шару dx , тобто підкоряється простому закону

$$-dI = \tau I dx.$$

Інтегруючи цей вираз і приймаючи до уваги, що при $x=0$, $I=I_0$, отримаємо:

$$I = I_0 e^{-\tau x}, \quad (1.4)$$

де $\tau = n\sigma$ – лінійний коефіцієнт послаблення, n – число атомів послаблюючої речовини в одиниці об'єму, σ – повний ефективний переріз послаблення (поглинання і розсіювання).

В залежності від вибраних одиниць вимірювання користуються: лінійним коефіцієнтом послаблення – τ (м^{-1}); масовим коефіцієнтом послаблення – τ/ρ ($\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$); атомним коефіцієнтом послаблення – $(\tau/\rho)(A/N_A)$ ($\text{м}^2 \cdot \text{атом}^{-1}$); електронним коефіцієнтом послаблення – $(\tau/\rho)(A/N_A)(1/Z)$ ($\text{м}^2 \cdot \text{елек} / \text{атом}^{-1}$). Тут ρ – густина речовини, A – атомна маса елемента, із якого складається поглинаюча речовина, N_A – число Авогадро, Z – порядковий номер елемента.

Послаблення γ -пучка може бути обумовлено різними фізичними явищами, основними із яких є **фотосфект, ефект Комптона і утворення електронно-позитронних пар** в полі атомного ядра. Попри вка-

заних процесів, γ -фотони високих енергій можуть викликати і ряд інших явищ: **ядерний фотоэффект, поділ ядер, розсіяння і резонансне розсіяння на ядрах, утворення пар в полі електронів і в полі випромінювання** тощо.

Фотоэффект. На відміну від фотоэффекту, коли під дією електромагнітного випромінювання з поверхні металу вириваються електрони, в даному випадку має місце фотоэффект на атомах середовища, в якому поширюється пучок γ -квантів. При цьому вся енергія і імпульс падаючого γ -фотона передається електрону і атому. Ця енергія γ -фотона витрачається на іонізацію тієї оболонки, з якої виривається електрон, та на надання електрону кінетичної енергії, яка рівна

$$W_k = W_\gamma - W_i, \quad (1.5)$$

де W_k – кінетична енергія вирваного електрона, W_γ – енергія поглинутого фотона, W_i – енергія іонізації (під нею потрібно розуміти K, L, \dots оболонки). Оскільки енергія віддачі, якої набуває атом, дуже мала, то нею знехтувано.

Атом, який втратив електрон, знаходиться у збудженому стані, і вільний рівень енергії в атомі заповнюється одним із зовнішніх електронів, що супроводжується випромінюванням кванта характеристичного рентгенівського випромінювання. В окремих випадках (у випадку важких атомів) енергія збудження передається одному, а іноді декільком слабо зв'язаним електронам атома, які покидають атом. В цьому випадку характеристичного випромінювання не спостерігається. Такий процес має назву **ефекту (явища) Оже**, а викинуті електрони називають **Оже-електронами**.

Залежність коефіцієнта послаблення γ -пучка фотонів в процесі фотоэффекту від енергії γ -фотонів зображено на рис. 1.3.

Фотони малої енергії здатні вибити із атома лише оптичні електрони, які володіють малою енергією зв'язку. Фотони великої енергії можуть вибити електрони із більш глибоких електронних шарів. Тому, коли енергія γ -фотона досягає величини енергії зв'язку електронів тієї чи іншої оболонки, спостерігається різкий стрибок послаблення γ -фотонів у речовині (рис. 1.3).

Імовірність фотоэффекту залежить від порядкового номера Z в періодичній таблиці хімічних елементів, вона зростає з ростом Z і приблизно пропорційна Z в n -му степені (Z^n), де $4 \leq n \leq 5$. Тому фотоэффект особливо істотний при взаємодії γ -фотонів з важкими атомами.

Імовірність фотоэффекту сильно залежить від енергії γ -фотона. Із рис. 1.3 видно, що із зростанням енергії фотона коефіцієнт послаблення швидко зменшується. Таким чином, можна зробити висновок, що фотоэффект є переважаючим механізмом поглинання в області відносно малих енергій γ -фотонів, а при високих енергіях фотонів його роль стає незначною.

Комптонівське розсіяння γ -фотонів. Із збільшенням енергії γ -фотонів фотоелектричне поглинання поступається місцем ефекту Комптона, який починає відігравати істотну роль, коли енергія γ -фотонів стає більшою за енергію зв'язку електронів в атомі. Якщо енергія зв'язку електрона в атомі мала у порівнянні із енергією γ -кванта, електрон можна вважати вільним. При проходженні через речовину такий γ -фотон взаємодіє з вільним, або слабозв'язаним електроном, при цьому фотон в результаті пружного співудару з електроном передає йому частину своєї енергії і імпульсу, змінюючи при цьому свою довжину хвилі (енергію) і напрямок.

Спостережувана зміна довжини хвилі при комптонівському розсіянні

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \varphi) = \frac{2h}{m_0 c} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 2\lambda_c \sin^2 \frac{\varphi}{2}, \quad (1.6)$$

де m_0 – маса спокою електрона, φ – кут розсіяння, $\lambda_c = h/(m_0 c) = 2,42 \cdot 10^{-12}$ м – комптонівська довжина хвилі електрона.

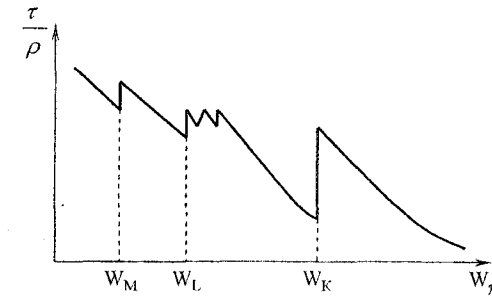


Рис. 1.3

Кожний акт розсіяння повинен супроводжуватися появою електрона, який отримав імпульс $\gamma m v$ (тут $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$) і кінетичну

енергію $W_k = \frac{hc}{\lambda_0} - \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{\Delta\lambda}$. Із збільшенням енергії первинного

фотона доля енергії, яка передається електрону віддачі, зростає. Векторна схема елементарного акта комптонівського розсіяння наведена на рис. 1.4.

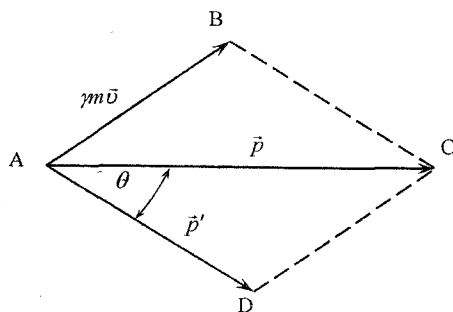


Рис. 1.4

Таким чином, комптонівське розсіяння призводить до зменшення енергії γ -випромінювання (тобто до поглинання) за рахунок передачі енергії так званим комптонівським електронам віддачі. При зіткненні жорсткого фотона з електроном практично вся енергія фотона переходить в кінетичну енергію електрона. Отже, при комптонівському розсіянні відбувається часткове зменшення енергії γ -випромінювання (тобто поглинання) за рахунок передачі частини енергії γ -фотонів комптонівським електронам. У випадку м'якого γ -випромінювання послаблення пучка γ -квантів в речовині відбувається внаслідок розсіяння γ -фотонів без зміни довжини хвилі, тобто це розсіювання когерентне. При цьому γ -кванти просто вибувають із паралельного пучка. Це розсіяння називають **томсонівським або класичним**.

Насамкінець, зауважимо, що імовірність комптонівського розсіяння на ядрах дуже мала. Таким чином, виходячи із механізму комптонівського розсіяння, ефективний електронний переріз σ_e для комптонівського процесу розсіяння складається із двох частин

$$\sigma_e = \sigma_{el} + \sigma_{es}, \quad (1.7)$$

де σ_{et} – ефективний переріз для процесу зменшення енергії, яку несе на собі розсіяний фотон, що вибуває із прямого пучка (томсонівське розсіяння). Цю величину, як правило, називають **комтонівським коефіцієнтом розсіяння***; σ_{es} враховує передачу частини енергії фотонів електронам, що еквівалентно нібито зменшенню кількості фотонів в початковому пучку γ -квантів.

Утворення електронно-позитронних пар. При взаємодії γ -випромінювання з речовиною, починаючи з енергії γ -фотонів $\approx 1,02$ МеВ і вище появляється новий процес – утворення пар електрон-позитрон**. Ці електрони і позитрони виникають не із атомного ядра і не із електронної оболонки атома (в якій, до речі, немає позитронів, а є лише одні електрони), а вони є результатом взаємоперетворення γ -фотона в електронно-позитронну пару.

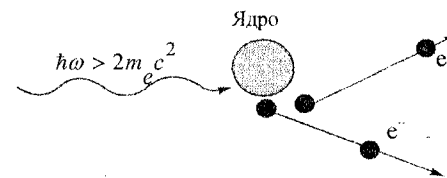


Рис. 1.5

Утворення пар (e^- , e^+) може відбуватися тільки за участі “третього тіла – частинки”. Таким третім тілом може бути атомне ядро, з масою M і зарядом Ze , електрон (m_e , e^-), або інший γ -фотон. Схематичне зображення утворення електронно-позитронної пари в полі ядра наведено на (рис. 1.5).

Для утворення пари в полі ядра енергія γ -фотона повинна бути дещо більшою $2m_e c^2$. Для утворення пари в полі електрона енергія γ -фотона повинна бути більшою $4m_e c^2$. Народження пари на γ -фотоні вимагає ще більших енергій і великих густин випромінювання. Отже очевидно, що з найбільшою імовірністю народження пар γ -квантами відбувається в кулонівському полі ядра.

*Ефективний переріз розсіяння м'яких фотонів на електроні визначається класичною формулою Томсона $\sigma_{em} = 8\pi r_e^2/3 = 665 \times 10^{-23}$ см², де $r_e = e^2/m_e c^2 = 2,82 \times 10^{-13}$ см. У випадку розсіяння γ -фотонів на ядрі, роль “класичного радіуса електрона” r_e відіграє величина $Z^2 e^2/m_e c^2$, яка в тисячі, десятки або сотні тисяч раз менша, ніж у електронів.

**Позитрон є античастинкою по відношенню до електрона. Він володіє тією ж масою, тим же спіном, тям ж за величиною, але протилежним за знаком зарядом і магнітним моментом. Існування позитрона теоретично було відкрито К.Д. Андерсоном у 1932 р.)

Зауважимо, що електрон і позитрон, стикаючись один з одним, можуть “зникати”, перетворюючись в електромагнітне випромінювання (в γ -фотон). Цей процес називається (не зовсім влучно) **анігіляцією**. При анігіляції вільних електрона і позитрона повинні виникнути по крайній мірі два γ -кванти з сумарною енергією $2m_e c^2$, яка розподіляється між квантами, що поширюються в двох протилежних напрямках, кожний з енергією $m_e c^2 = 0,51$ МеВ. Якщо припустити, що в результаті анігіляції електрона і позитрона виникає тільки один γ -квант, то порушуватиметься одночасно виконання і закону збереження енергії, і імпульсу.

Таким чином, якщо обмежитися тільки трьома основними механізмами послаблення γ -випромінювання при проходженні його через речовину, то повний лінійний коефіцієнт послаблення τ_γ γ -квантів в речовині виразиться так:

$$\tau_\gamma = \tau_{\text{ф}} + \tau_{\text{к}} + \tau_{\text{пар}}, \quad (1.8)$$

де $\tau_{\text{ф}}$, $\tau_{\text{к}}$, $\tau_{\text{пар}}$ – лінійні коефіцієнти послаблення γ -квантів в речовині відповідно у результаті фотоэффекту на атомі, ефекту Комптона на електроні і народження пари електрон-позитрон на атомному ядрі.

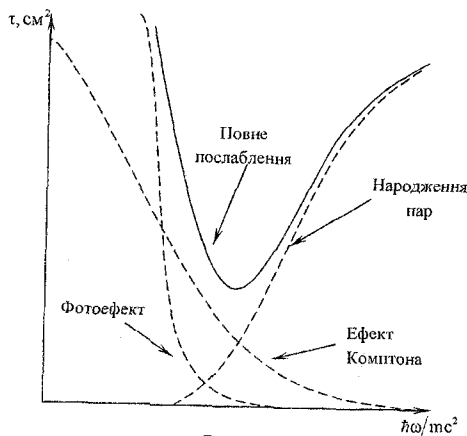


Рис. 1.6

Перший процес переважає при низьких енергіях, другий – при середніх (декілька мегаелектронвольт), а третій – при високих енергіях фотонів. Тому τ має мінімум на ділянці, де вплив комптонівського розсіяння найбільший. Подібний мінімум особливо різко проявляється у випадку

важких елементів. Для підтвердження сказаного, на рис. 1.6 наведено криві для свинцю, які наочно показують відносну роль усіх трьох розглянутих механізмів послаблення в різних областях енергій γ -квантів.

§ 1.4. Гамма-переходи і ядерна ізометрія

Відомо, що γ -проміння – це короткохвильове електромагнітне випромінювання (довжина хвилі $10^{-10} \geq \lambda \geq 2 \cdot 10^{-13}$ м). Зрозуміло, що в такому випромінюванні хвильові властивості проявляються дуже слабо. На перший план виступають його корпускулярні властивості. Тому γ -випромінювання є потоком γ -квантів, які володіють енергією $W_f = h\nu$, та імпульсом $p_f = h\nu/c = h/\lambda$, або $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ (де $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{n}$ – хвильовий вектор, \vec{n} – одиничний вектор). Гамма-кванти випромінюються ядром в результаті спонтанного радіаційного переходу* ядра із початкового (збудженого) стану з енергією E_k в кінцевий стан з енергією W_i ($W_k > W_i$).

Достатньо часто після α - або β -розпаду, а також при штучних ядерних перетвореннях, дочірнє ядро виявляється в збудженому стані, яке з часом ($\tau \leq 10^{-3}$ с) переходить в основний стан з випромінюванням одного або декількох γ -квантів. При цьому зміна A і Z ядра не відбувається.

У 1921 р. німецький радіохімік і фізик Отто Ган (1879 – 1968) виявив, що в результаті β -розпаду Th_{90}^{234} утворюються речовини, які він позначив UZ і UX_2 . Ці речовини мають один і той же атомний номер Z , одне і теж масове число A , але відрізняються одна від одної періодом піврозпаду: у продукту розпаду UZ період піврозпаду $T_1 = 6,7$ год, а у продукту UX_2 – $T_2 = 1,15$ хв. По аналогії з відповідними явищами в хімії О. Ган назвав такі ядра **ізомерами**.

В хімії під ізомерами розуміють речовини в склад молекул яких входять одні і ті ж атоми, але атоми у молекулах різних речовин розміщені по-різному. Можна говорити про різну конфігурацію атомів у молекулі. Нічого подібного в ядерній ізометрії немає. Нуклони в ядрі не займають певних положень. Мало того, нуклони в ядрі весь час міняють свої положення. Тому ядерна ізометрія відрізняється від хімічної не конфігурацією розміщення нуклонів в ядрі, а формами їх руху.

*Переходи ядра із збудженого стану на нижні енергетичні стани, які супроводжуються випромінюванням γ -квантів, називають **радіаційними переходами**.

Виникнення ізомерних станів ядер можна пояснити виходячи із оболонкової моделі ядра, припустивши різний розподіл нуклонів по ядерних оболонках. Таким чином ядра-ізомери знаходяться в різних енергетичних станах. Але в застосуванні до ядра цей термін набув іншого змісту.

Було з'ясовано, що UZ і UX_2 – це основний і ізомерний стани ядра Pa_{91}^{234} . Ізомерний стан позначають індексом m , наприклад Pa_{91}^{234m} . У 1935 р. російські фізики радянської доби Б.В. Курчатов, І.В. Курчатов, Л.І. Русинов і Л.В. Мисовський виявили два різні періоди піврозпаду у Br – 15 хв, і 4,58 години. Цим самим вони показали, що ізомерія не є рідкісним явищем.

Згідно теорії ядерної ізомерії Бора і Вайцзеккера (1936 р.), два ядра-ізомери володіють однаковим протонно-нейтронним складом, але знаходяться в двох різних енергетичних станах. Як правило одне із ядер знаходиться в основному стані, а інше в збудженому метастабільному стані. (Збуджене ядро називають верхнім ізомером). Подібні стани можуть виникати в тому випадку, коли перший збуджений стан відділений від основного незначним енергетичним інтервалом ($\Delta W < 0,1$ МеВ) і йому відповідає момент кількості руху, відмінний від відповідної величини для основного стану на декілька одиниць. Імовірність «висвічування» (радіаційного переходу) при великій різниці спінів збудженого і основного станів може виявитися дуже малою, що і призводить до виникнення метастабільних станів ядер.

Ізомерію можуть проявляти тільки ядра, які з тих чи інших причин виявилися в збудженому стані. Це означає, що ізомерні стани виникають в результаті процесів, які призводять до внутрішньої перебудови ядер – природної радіоактивності і різних ядерних реакцій.

Причиною ядерної ізомерії є послаблення імовірності випромінювання γ -квантів із збудженого стану. В деяких випадках послаблення імовірності випромінювання γ -квантів пояснюється більш складними структурними особливостями стану ядра між якими відбувається перехід.

Ізомерні переходи поділяються на п'ять типів.

При ізомерних переходах **першого типу** перехід із метастабіль-

ного стану в основний відбувається шляхом випромінювання γ -квантів або електронів внутрішньої конверсії (рис. 1.7, а). До цього типу ізомерів відносяться In^{113m} , Sr^{87m} і інші.

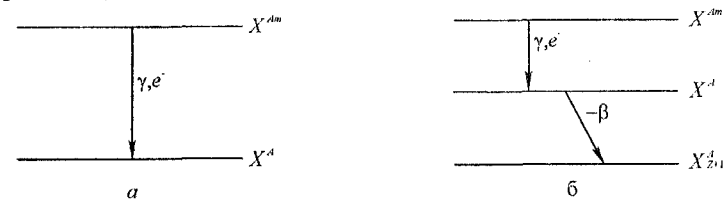


Рис. 1.7

До ізомерних переходів **другого типу** відносяться переходи із метастабільного стану в основний при подальшому β -розпаді в основному стані (рис. 1.7, б.)

При ізомерних переходах **третього типу** ядро, яке знаходиться в метастабільному стані, може не тільки перейти в основний стан, випромінивши при цьому γ -квант або конверсійний електрон, але може терпіти і β -розпад (β^+ , β^- або K -захоплення). До ізомерів цього типу відноситься Pa_{91}^{234m} (UZ), що є продуктом розпаду Th_{90}^{234} .

До **четвертого типу** ізомерів відносяться такі ізомерні ядра, які терплять β -розпад, перетворюючись в сусідні ізобарні ядра (рис. 1.8, а).

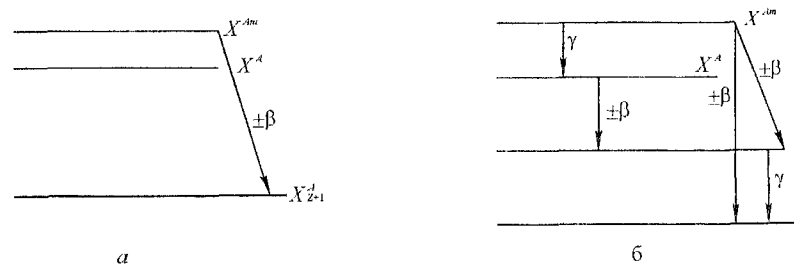


Рис. 1.8

Насамкінець, можливий ізомерний перехід **п'ятого типу**, в результаті якого ізомерна пара перетворюється в нову ізомерну пару (рис. 1.8, б).

Між ізомерією і оболонковою структурою ядра існує тісний зв'язок. Ядерна ізомерія не є рідкісним явищем: сьогодні відомо більше сотні ізомерних ядерних пар. Енергія ізомерних переходів складає від

14 кеВ для Fe_{26}^{56} до 1,570 МеВ для Pb_{82}^{201} . Періоди піврозпадів складають від 10^{-7} с до декількох місяців і років.

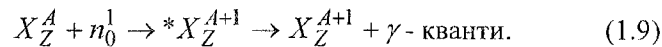
Як правило, ізомерні стани співпадають з першим збудженим рівнем ядра, що добре узгоджується з оболонковою моделлю ядра. Однак існують ізомери, які не підкоряються цим правилам. Наприклад, у деяких ізотопів трансуранових елементів U , Pu , Am , Cm і Bk є збуджені стани з енергією $\sim 2 - 3$ МеВ, які розпадаються шляхом спонтанного поділу ядер (**ділільна ядерна ізомерія**). Цей тип ядерної ізомерії пояснюється відмінністю форми ядер в ізомерному і основному станах. Високо збуджені ізомерні стани також можуть терпіти протонний розпад.

Із всього сказаного можна зробити висновок, що причиною ядерної ізомерії є послаблення імовірності випромінювання γ -квантів із збудженого стану. В деяких випадках послаблення імовірності випромінювання γ -квантів пояснюється більш складними структурними особливостями стану ядра, між якими відбувається перехід.

§1.5. Джерела гамма-променів

У процесі γ -резонансного збудження ядра беруть участь збуджуючий об'єкт, γ -квант і об'єкт, який збуджується – ядро. Тому доцільно перш за все розглянути джерела γ -квантів, які випромінюються, а потім використовуються для резонансного збудження ядерних рівнів. Ці γ -промені мають переважно ядерне походження і утворюються при ядерних реакціях. Причому випромінюються вони як під час первинних, так і під час вторинних ядерних процесів, які слідують за первинними процесами.

Випромінювання γ -променів при простому захопленні частинки ядром, наприклад, при радіаційному захопленні повільних нейтронів, або (n, γ) -реакціях:

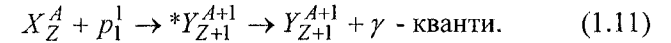


В (1.9) зірочкою позначено збуджене ядро. Ядро X_Z^{A+1} може бути стабільним або радіоактивним. Максимальна енергія збудження

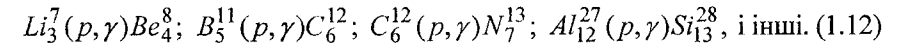
ядра складає 6 – 9 МеВ. Реакція (n, γ) – найпоширеніша для повільних нейтронів. Наприклад,



Гамма-кванти випромінюються при захопленні протонів легкими ядрами (реакція типу (p, γ)). Схема такої реакції виглядає так:

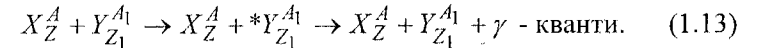


Деякі відомі приклади реакції радіаційного захоплення протонів легкими ядрами:



Тривалість протікання реакцій (n, γ) і (p, γ) досить мала.

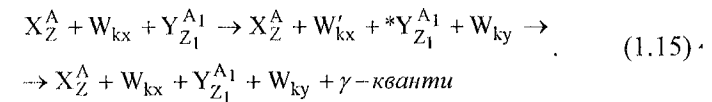
Гамма-промені випромінюються і при непружному розсіянні частинки ядром. Непружне розсіяння – це розсіяння налітаючої частинки з втратою енергії. Налітаюча частинка збуджує ядро, яке далі розряджається з випромінюванням γ -квантів. Наприклад,



Тут X_Z^A – налітаюча частинка, $Y_{Z_1}^{A_1}$ – ядро мішень, $*Y_{Z_1}^{A_1}$ – збуджене ядро. Ядро мішень при пружному розсіянні не руйнується. Передана енергія ядру мішені Y ($W_{неп}$) складається із двох частин: енергії збудження ядра-мішені ($W_{зб}$) і його кінетичної енергії (W_{ky}):

$$W_{неп} = W_{ky} + W_{зб}. \quad (1.14)$$

Рівняння реакції в цьому випадку має такий вигляд:



Цю реакцію потрібно читати так: налітаюча частинка X_Z^A з кінетичною енергією $W_{кx}$ стикаючись з ядром $Y_{Z_1}^{A_1}$ передає йому енергію $W_{неп} = W_{ky} + W_{зб}$, яка йде частково на енергію руху W_{ky} і частково –

на збудження $W_{\text{зб}}$ ядра мішені. Далі збуджене ядро ${}^*Y_{Z_1}^{A_1}$ розряджається, випромінюючи γ -кванти.

Гамма-промені випромінюються завжди, коли первинна ядерна реакція закінчується утворенням нестійкого (нестабільного) стану ядра, яке далі розряджається шляхом повільного радіоактивного розпаду. Відомі β -розпади, α -розпад, K -захоплення та γ -ізомерний перехід. Наприклад, при радіаційному захопленні $Co^{59}(n,\gamma)Co^{60}$ утворюється сильно збуджене ядро Co^{60} , яке при випромінюванні γ -квантів переходить в ізомерне радіоактивне ядро з періодами піврозпаду $T_1 = 10,5$ хв і $T_2 = 5,24$ р. Далі ізомерне ядро з $T_1 = 10,5$ хв., розпадається за схемою (рис. 1.9).

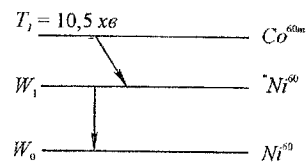


Рис. 1.9.

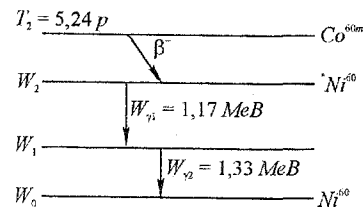


Рис. 1.10.

Після β -розпаду ізомерного радіоактивного ядра Co^{60m} утворюється збуджене ядро ${}^*Ni^{60}$, яке після випромінювання γ -кванта з енергією $W_\gamma = 5,24$ МеВ переходить в основний стан Ni^{60} . Ізомерне радіоактивне ядро з періодом піврозпаду $T_2 = 5,24$ р., після β -розпаду (рис. 1.10) переходить в збуджене ядро ${}^*Ni^{60}$, яке після випромінювання каскаду γ -квантів з енергією 1,17 і 1,33 МеВ повертається в основний стан.

Подібний процес характерний і для радіаційного захоплення $Te^{124}(n,\gamma)Te^{125m}$, в результаті якого утворюється ізомерне ядро, яке далі розпадається за схемою (рис. 1.11). За подібною схемою розпадаються і ряд інших ізомерних ядер. Таким чином, головними джерелами γ -променів є: **радіаційне захоплення(n, γ), (p, γ),**

непружне розсіяння, радіоактивний розпад.

Ці джерела в основному і використовуються для резонансного

збудження ядер. Є і інші джерела γ -променів, наприклад, γ -промені від гальмівного і аннігіляційного випромінювання, які значно рідше використовуються для резонансного збудження ядер.

§ 1.6. Форма лінії випромінювання і поглинання

Ядро атома, яке складається із певної кількості протонів і нейтронів, є квантово-механічною системою, яка може знаходитися в різних стаціонарних станах з певним значенням енергії W і певним моментом кількості руху I , що називається **спіном**. Крім того, кожний стан володіє своїм магнітним і квадрупольним моментами та відрізняється певним розподілом заряду $\rho(r)$ і маси $m(r)$.

Стаціонарні стани з енергією, більшою за енергію основного стану ядра, які називаються збудженими станами ядра, не є стабільні. Такі збудженні ядра спонтанно можуть переходити в стани з меншою енергією. Подібні переходи, як правило, супроводжуються випромінюванням γ -кванта з енергією, яка дорівнює різниці енергій рівнів, відповідно до умови частот Бора:

$$W_{ki} = h\nu_{ki} = W_k - W_i = h(\nu_k - \nu_i), \quad (1.16)$$

де $W_k > W_i$, h – стала Планка, $\nu_{ki} = \nu_k - \nu_i$. Нагадаємо, що ядро може перейти в стан з меншою енергією і в процесі внутрішньої конверсії, в якому різниця енергій рівнів ядра передається безпосередньо атомному електрону.

Частота γ -випромінювання ν , яке випускається при ядерних переходах, не є строго монохроматичною, а представляє собою спектральний розподіл $I(\nu)$, який відповідно квантовій теорії випромінювання має вигляд

$$I(\nu)d\nu = \frac{Y}{2\pi} \cdot \frac{\hbar \nu d\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \frac{Y^2}{2}} \quad (1.17)$$

Ця формула є класичною і вона співпадає з виразом для спектрального розподілу електромагнітного випромінювання хвилі, випромінюваного класичним осцилятором з константою згасання Y .

Цей розподіл інтенсивності називають природною формою лінії випромінювання і він має вигляд кривої Лоренца (рис. 1.12).

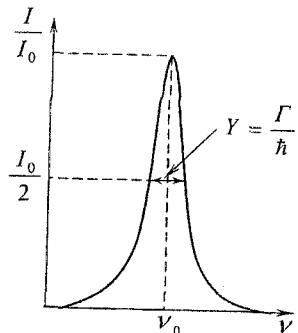


Рис. 1.12

При частоті ν_0 , яка відповідає різниці енергій рівнів ($W_k - W_l$), інтенсивність лінії максимальна, а ширина її на половині висоти дорівнює Y .

Ядро може знаходитися в збудженому стані тільки певний проміжок часу, який називається **часом життя збудженого стану** τ і визначається так:

$$\tau = \frac{1}{Y}. \quad (1.18)$$

Тому для визначення енергії стану є лише обмежений час Δt , за який енергія може бути визначена з точністю, не більшою за ΔW , яка задається співвідношення Гейзенберга для енергії і часу

$$\Delta W \cdot \Delta t \geq \hbar. \quad (1.19)$$

Невизначеність в енергії збудженого стану, яка відповідає часу $\Delta t = \tau$, називається **шириною рівня**:

$$\Delta W = \Gamma = \frac{\hbar}{\tau}. \quad (1.20)$$

Ширину ядерних рівнів, як правило, вимірюють в електрон-вольтах (еВ), користуючись співвідношенням

$$\Gamma = \frac{1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{\tau (1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{еВ}})} = \frac{6,58 \cdot 10^{-16}}{\tau} \text{ еВ}. \quad (1.21)$$

Тут використано, що $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$, $1 \text{ еВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$

Для основного стану, який живе нескінченно довго, ширина рівня $\Gamma_0 = 0$ і півширина лінії випромінювання Y при переході в основний стан визначається тільки шириною рівня збудженого стану $\hbar Y = \Gamma$. Якщо має місце перехід із збудженого стану k в стан i , який лежить

нижче, але він не є основний, то ширина випромінюваної лінії буде дорівнювати сумі ширин рівнів k і i :

$$\Gamma = \hbar Y = \Gamma_k + \Gamma_i. \quad (1.22)$$

Форма лінії залишається лоренцевою. Однак імовірність такого переходу буде визначатися не шириною лінії Y_{ki} , а шириною рівня k . Зауважимо, що форма спектральної лінії не залежить від структури випромінюючої системи. Структура і властивості системи впливають на ширину рівня, а значить і на ширину лінії. Тому вимірювання ширини ядерних рівнів є важливим засобом вивчення структури ядра.

Однак, як відомо (§ 1.2), ядро може розряджатися не тільки шляхом випускання γ -кванта, але і шляхом внутрішньої конверсії, тому імовірність переходу ядра із стану k в стан i буде дорівнювати сумі імовірностей радіаційного P_γ і конверсійного P_e переходів

$$P_{ki} = P_\gamma + P_e, \quad (1.23)$$

а повна ширина рівня Γ дорівнюватиме сумі парціальних ширин для радіаційного Γ_γ і конверсійного Γ_e переходів:

$$\Gamma = \Gamma_\gamma + \Gamma_e. \quad (1.24)$$

Конверсійний електрон випускається з кінетичною енергією

$$W_e = h\nu_\gamma - W_i, \quad (1.25)$$

де W_e – кінетична енергія конверсійного електрона, $W = h\nu_\gamma$ – енергія, яка дорівнює різниці енергій рівнів між якими здійснюється перехід, W_i – енергія зв'язку електрона в i -ій електронній оболонці.

Для характеристики цього процесу користуються коефіцієнтом внутрішньої конверсії α (див. § 1.2), який можна визначити як відношення імовірності випромінювання електронів до імовірності випромінювання γ -квантів:

$$\alpha = \frac{P_e}{P_\gamma} = \frac{\Gamma_e}{\Gamma_\gamma}, \quad (1.26)$$

оскільки $\Gamma_e \approx P_e$, $\Gamma_\gamma \approx P_\gamma$. Тоді для повної ширини рівня можна записа-

ти такий вираз

$$\Gamma = (1 + \alpha)\Gamma_\gamma, \quad (1.27)$$

де $\alpha = \alpha_K + \alpha_L + \alpha_M + \dots$, де $\alpha_K, \alpha_L, \alpha_M, \dots$ — коефіцієнт конверсії на оболонках K, L, M, \dots

З врахуванням коефіцієнта конверсії α співвідношення (1.20) перетвориться до вигляду

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} = \frac{\hbar}{\Gamma_\gamma + \Gamma_e} = \frac{\hbar}{\Gamma_\gamma \left(1 + \frac{\Gamma_e}{\Gamma_\gamma}\right)} = \frac{\tau_\gamma}{1 + \alpha} = \frac{T_{\gamma/2}}{(1 + \alpha) \ln 2}, \quad (1.28)$$

де τ_γ — середній час життя, $T_{1/2}$ — період піврозпаду збудженого стану ядра відносно γ -випромінювання. Ширина рівнів Γ визначається також і імовірностями зворотних переходів, в яких ядро із початкового основного стану переходить у збуджений стан. При цьому спостерігається поглинання γ -кванта. Збуджене ядро з часом життя $\tau = \hbar/\Gamma$, яке виникло після поглинання γ -кванта, розряджається, випромінюючи при цьому або γ -квант, або електрон конверсії. В першому випадку має місце резонансне розсіяння (резонансна флуоресценція), в другому — поглинання.

Для поглинання, яке розглядається тут як послаблення пучка, важлива тільки перша стадія процесу — перехід з основного стану в збуджений. Яким шляхом здійснюється зворотний перехід із збудженого стану в основний (за допомогою радіації чи конверсії), не має значення. І той, і інший перехід вносять свій вклад в ширину рівня. Тому, якщо випромінювання, яке падає на поглинач, має в області енергій W_0 сталу інтенсивність ($I(W) = I(W_0) = \text{const}$), то розподіл інтенсивності випромінювання, що пройшло через поглинач, тобто форма лінії поглинання, буде співпадати з формою лінії випромінювання.

В дослідах по γ -резонансу для збудження ядер використовують γ -випромінювання, яке отримується при висвічуванні збуджених станів тотожних ядер, тобто для спостереження γ -резонансу ядра джерела і поглинача беруться тотожними. Наприклад, якщо поглиначем є

ядра атомів заліза, то джерелом γ -випромінювання повинні бути також ядра атомів заліза.

§ 1.7. Втрата енергії на віддачу і доплерівське розширення

Оскільки ядро є квантово-механічною системою, то воно може знаходитися в дискретних збуджених станах. Якщо дискретний енергетичний рівень ядра буде в резонансі з енергією падаючого γ -фотона, то наступить його резонансне збудження. Інакше кажучи, ядерний γ -резонансний процес зв'язаний з наявністю дискретних енергетичних збуджених станів ядра. Дискретні ядерні рівні, як уже відзначалось, виникають при радіоактивному розпаді ядер, при радіаційному захопленні частинок ядром і при непружному розсіянні частинки ядром.

Гамма-промені, які випромінюються збудженими ядрами, можуть взаємодіяти з такими ж ядрами, які знаходяться в основному стані, тільки резонансно з їх дискретними енергетичними станами і тільки

при дотриманні певних умов. Суть цих умов у тому, що при випромінюванні і при поглинанні ядрами γ -фотонів вони втрачають частину своєї енергії на віддачу, внаслідок чого енергія γ -фотонів, випромінюваних, наприклад, збудженими ядрами Mg_{11}^{24} , не буде відповідати різниці енергій збудженого і основного станів. Іншими словами $W_\gamma(1,38 \text{ MeV}) \neq W_0$ (рис. 1.13).

Дійсно, як буде показано нижче, якщо навіть $W_\gamma = W_0$, резонансу однаково не відбудеться, оскільки частина енергії фотона втрачається ще і при поглинанні. При випромінюванні γ -фотона вільним ядром, яке знаходиться в стані спокою, ядро в результаті віддачі, згідно закону збереження імпульсу, набуде імпульсу $P_n = \frac{h\nu}{c}$. В цьому випадку імпульс віддачі нерелятивістський, і втрата енергії на віддачу при випромінюванні дорівнює енергії віддачі ядра, яку знайдемо так. Імпульс віддачі ядра дорівнює

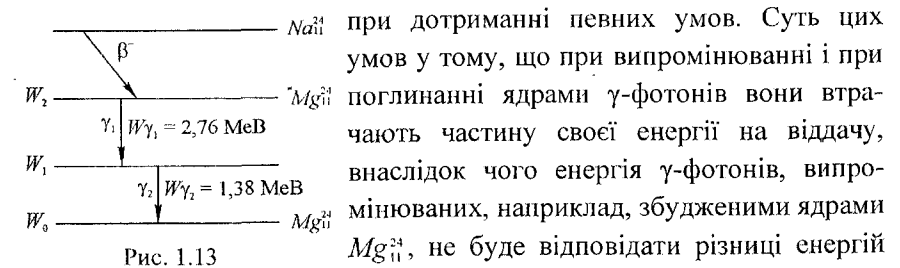


Рис. 1.13

$$P_{\text{я}} = m_{\text{я}} v,$$

де v – швидкість, якої набуває ядро внаслідок віддачі. Далі зробимо такі елементарні перетворення:

$$P_{\text{я}}^2 = m_{\text{я}}^2 v^2 \rightarrow \frac{P_{\text{я}}^2}{2} = \frac{m_{\text{я}} v^2}{2} m_{\text{я}} \rightarrow \frac{P_{\text{я}}^2}{2} = \Delta W m_{\text{я}},$$

де $\Delta W = m_{\text{я}} v^2 / 2$ – енергія віддачі ядра. Тоді

$$\Delta W = \frac{P_{\text{я}}^2}{2m_{\text{я}}}. \quad (1.29)$$

З другого боку імпульс ядра виразимо так:

$$P_{\text{я}} = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} \approx \frac{W_0}{c}, \quad (1.30)$$

де $W_0 = h\nu$ – енергія, яка рівна різниці енергій рівнів ядра ($W_{\text{зб}} - W_{\text{осн}}$).

Враховуючи формулу (1.30), формула (1.29) запишеться, так:

$$\Delta W = \frac{W_0^2}{2m_{\text{я}}c^2}. \quad (1.31)$$

Енергія ΔW , що виражається формулою (1.31), і є енергія, яку втрачає фотон на віддачу при випромінюванні. Тому енергія випромінюваного γ -фотона буде дорівнювати не W_0 , а

$$W_{\gamma}^{\text{в}} = W_0 - \frac{W_0^2}{2m_{\text{я}}c^2}. \quad (1.32)$$

Втрата енергії на віддачу випромінюючого ядра призводить до зміщення лінії випромінювання в бік менших енергій на величину ΔW , як показано на рис. 1.14. Таку ж енергію віддачі γ -квант повинен передати ядру, що знаходиться в спокої, при резонансному поглинанні, і тому фотони, які беруть участь у збудженні ядра, повинні мати енергію

$$W_{\gamma}^{\text{п}} = W_0 + \frac{W_0^2}{2m_{\text{я}}c^2}. \quad (1.33)$$

Це означає, що лінія поглинання зміститься в бік більших енергій на

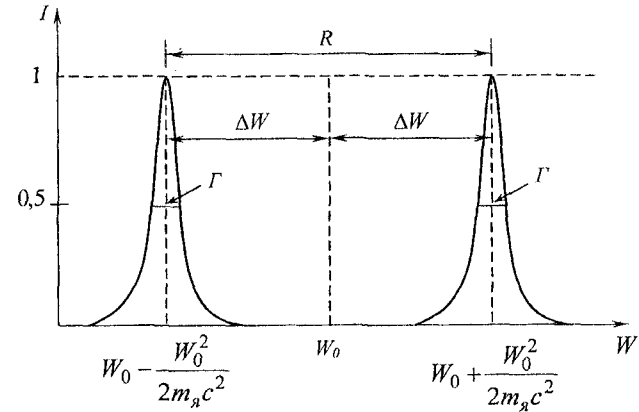


Рис. 1.14

величину ΔW (рис. 1.14). В результаті відстань між лінією поглинання і випромінювання буде рівна

$$W_{\gamma}^{\text{п}} - W_{\gamma}^{\text{в}} = \frac{W_0^2}{m_{\text{я}}c^2} = 2\Delta W = R. \quad (1.34)$$

Тут $2\Delta W = R$ – повна втрата енергії.

Теоретичні розрахунки показують, що ступінь впливу на резонанс цієї втрати енергії залежить від співвідношення R і Γ (де Γ – природна енергетична ширина ядерного рівня, яка визначається часом життя збудженого рівня (рис. 1.14).

Якщо скористатися формулами (1.19) і (1.32), то для 1-го збудженого стану ($W_1 = 1,37$ МеВ рівня) Mg_{12}^{24} знайдемо, що $R = 84$ еВ і $\Gamma_{\gamma} \approx 7 \cdot 10^{-4}$ еВ, тобто $R \gg \Gamma$. Це означає, що лінії випромінювання і лінії поглинання будуть знаходитися на відстані $R = 84$ еВ одна від одної. Графічно це показано на рис. 1.14. Практично між лініями випромінювання і поглинання ніякого перекривання немає, а тому резонансного поглинання бути не може. З цієї причини, не дивлячись на тривалі пошуки, ядерне резонансне поглинання не було виявлено. Існування даного явища було передбачене ще у 1929 р. американським фізиком Куном, а експериментально підтверджено лише в 1950 р.

іншим американським вченим Муном. Для того, щоб створити умову резонансу, хоча б для частини випромінювання γ -фотонів необхідно, щоб лінії випромінювання і поглинання хоча б частково перекривалися (рис. 1.15). Це може бути здійснено за рахунок відносного руху молекул або атомів (зображені на рис. 1.15 лінії відносяться до ідеалізованого випадку, коли ядра джерела і поглинач в початковому стані знаходяться в стані спокою) внаслідок доплерівського розширення. Таким чином можна допустити, що повинні існувати методи, за допомогою яких можна наблизити лінії випромінювання і поглинання так, щоб вони перекрилися і в такий спосіб здійснити хоча б частково умову резонансу.

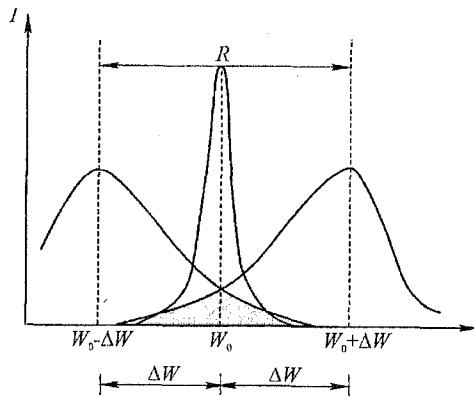


Рис. 1.15

ни перекрилися і в такий спосіб здійснити хоча б частково умову резонансу.

1. Термічний спосіб. Сутність цього способу в тому, що джерело або поглинач, або обидва одночасно, нагрівають. В цьому випадку ядра отримують термічні швидкості, що є причиною доплерівського розширення ліній випромінювання і поглинання, в результаті їх перекривання збільшується. Саме використовуючи метод нагрівання джерела Мелмфорсу у 1952 р. вдалося спостерігати резонансне розсіяння γ -фотонів з енергією 411 кеВ на ядрах ртуті (Hg_{84}^{198}). Однак в такий спосіб отримати великі швидкості неможливо, тому цей метод застосовується обмежено. З його допомогою можна вивчати γ -резонанс на рівнях ядер з енергією менше 0,5 МеВ.

2. Механічний спосіб. Збільшення перекриття ліній випромінювання і поглинання можна досягнути за рахунок доплерівського зсуву ліній при русі джерела відносного поглинач (або навпаки) з великою відносною швидкістю. Метод механічного руху джерела був історично першим, який дозволив експериментально спостерігати γ -резонанс. Обидва названі вище методи обмежені областю важких ядер з

$A > 150$ і $W_0 > 500$ кеВ. Ця область відзначається обмеженими можливостями отримання високих температур або великих швидкостей.

3. Спосіб використання віддач від передуючих радіоактивних розпадів. У випадку $\beta - \gamma_1$ -розпадів (рис 1.16) передуючою є

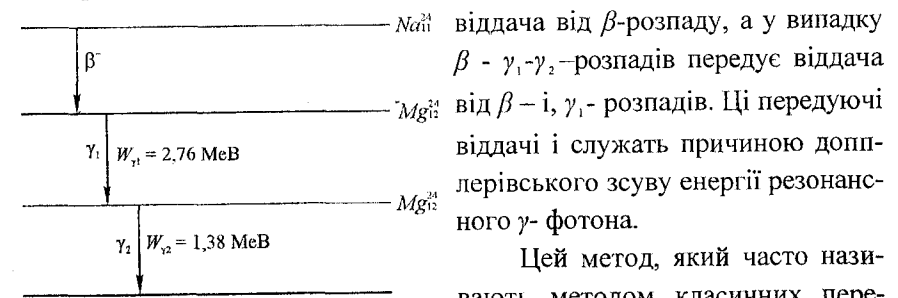


Рис. 1.16

віддача від β -розпаду, а у випадку $\beta - \gamma_1 - \gamma_2$ -розпадів передуючою є віддача від $\beta - \gamma_1$ -розпадів. Ці передуючі віддачі і служать причиною доплерівського зсуву енергії резонансного γ -фотона.

Цей метод, який часто називають методом класичних переходів, може бути застосований у

випадках, коли час життя τ резонансного рівня значно менший часу, на протязі якого ядро віддачі рухається до зіткнення з ядрами джерела. Це, як правило, реалізується лише в газоподібних джерелах.

4. Спосіб використання віддач, які виникають при ядерних реакціях. У випадку ядерних реакцій зменшення енергії γ -фотона, зв'язане з віддачею, може бути компенсоване доплерівським зміщенням, обумовленим швидкістю руху збудженого ядра. Оскільки енергія γ -фотона, випромінюваного збудженим ядром, одночасно визначається проекцією швидкості руху віддачі збудженого ядра на напрямок випроміненого γ -фотона, то можна підібрати такий кут, при якому γ -фотон буде мати величину енергії, рівну енергії резонансного поглинання.

§ 1.8. Сутність ефекту Мессбауера

Із викладеного вище зрозуміло, що між природною енергетичною шириною ядерного рівня Γ , доплерівською шириною

$$\Delta = \frac{W_0}{c} \sqrt{\frac{2k(T_1 + T_2)}{m_a}}, \quad (1.35)$$

де T_1 і T_2 температура джерела і поглинач відповідно, k – стала Боль-

цмана, m_{α} – маса ядра, W_0 – енергія, рівна різниці енергій рівнів ядра і втратою енергії γ - фотонем на віддачу

$$\Delta W = \frac{W_0^2}{2m_{\alpha}c^2}, \quad (1.36)$$

можуть існувати різні співвідношення:

1. $\Gamma \ll \Delta W, \Delta \gg \Gamma$, але $\Delta W \gg \Delta$. Це означає, що природна ширина рівня значно менша, ніж втрата енергії γ -фотонем на віддачу; доплерівська ширина, обумовлена тепловим рухом випромінюючого ядра, значно більша за природну енергетичну ширину рівня, однак вона значно менша за втрату енергії на віддачу (рис. 1.17). За цих умов γ -резонанс неможливий. Для того, щоб мав місце γ -резонанс, необхідно якимось чином компенсувати втрату енергії на віддачу, наприклад, доплерівським зсувом.

2. $\Gamma \gg \Delta W, \Delta \gg \Gamma$, а значить $\Delta \gg \Delta W$ (рис. 1.18). В цьому випадку

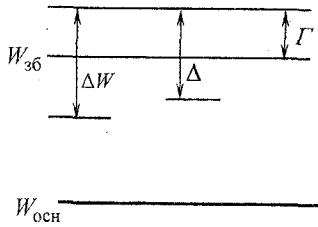


Рис. 1.17

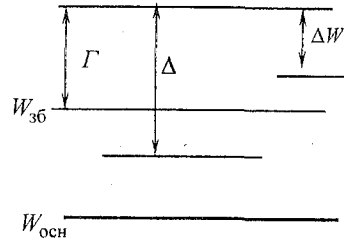


Рис. 1.18

ку умова резонансу між лінією випромінювання і лінією поглинання не порушується. Подібний резонанс має місце в атомній фізиці і відомий під назвою **атомної резонансної спектроскопії**.

3. $\Delta W = 0, \Delta = 0$. Це означає, що енергія віддачі може не сприйматися системою, тоді енергія випроміненого і енергія поглинутого γ -фотонів точно дорівнюють енергії різниці рівнів збудженого W_{36} і основного $W_{осн}$ станів $W_0 = W_{36} - W_{осн}$. Це свідчить про те, що лінія випромінювання і лінія поглинання повністю співпадають. Це можливо в тому випадку, коли енергія віддачі менша за енергію коливання кристалічної ґратки (енергію фононів). Умова рівності нулю втрати енергії на віддачу ($\Delta W = 0$) означає, що віддача не збуджує фононів. Таким чином, за цих умов повинен мати місце γ -резонанс.

Подібний резонанс вперше спостерігав у 1957 р. німецький фізик

Рудольф Мессбауер, у зв'язку з чим це явище отримало назву ефекту Мессбауера.

§ 1.9. Експеримент Мессбауера

У 1956 і 1957 рр. Р. Мессбауер вивчаючи резонансне поглинання γ - квантів, випромінюваних ядрами Ir_{77}^{191} ($W_{\gamma} = 129$ кеВ) в металічному іридії, виявив, що супроти очікуванням при зменшенні температури джерела і поглиначи від кімнатної температури (300 К) до температури рідкого повітря (88 К) резонансне поглинання зростає. Схема розпаду $Os_{76}^{191} \rightarrow Ir_{77}^{191}$ наведена на рис. 1.19.

Після β^- - розпаду Os_{76}^{191} утворюється $*Ir_{77}^{191}$ в збудженому стані. Далі ядро іридію після випромінювання каскадних γ -квантів повертається в основний стан. Джерело бралось у вигляді металічного осмію.

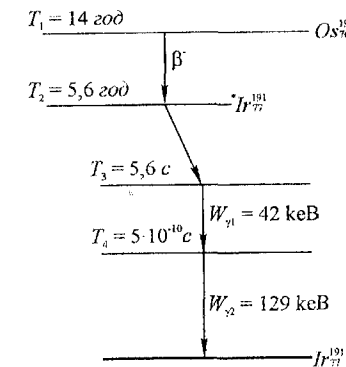


Рис. 1.19

Час між двома зіткненнями атомів віддачі в твердих речовинах складає $\tau \approx 10^{-13}$ с. Швидкості атомів віддачі ядер від β^- і γ^- розпадів неефективні для встановлення умови резонансу, тому можна вважати, що γ_2 -кванти випромінюються ядрами, що знаходяться в стані спокою.

Тому на ефект резонансу впливають тільки теплові рухи атомів. Ефективна температура джерела і поглиначи, за якої можливий резонанс, знаходиться із умов рівності повної втрати енергії γ -кванта на віддачу енергії доплерівського зсуву енергії γ -кванта, обумовленої тепловим рухом, тобто

$$\frac{W_0^2}{m_{\alpha}c^2} = \frac{W_0}{c} \sqrt{\frac{2k(T_1 + T_2)}{m_{\alpha}}}, \quad (1.37)$$

або

$$\frac{W_0^2}{m_\alpha c^2} = 2k(T_1 + T_2). \quad (1.38)$$

Тут $W_0 = W_{\gamma 2} = 129 \text{ кеВ}$ – енергія резонансного ядерного рівня, m_α – маса ядра, k – стала Больцмана, c – швидкість світла у вакуумі, T_1 і T_2 – температура джерела і поглинач відповідно. Підставляючи у формулу (1.38) числові значення відповідних величин, отримаємо:

$$\frac{(129 \cdot 10^3 \text{ еВ})^2}{(931,5 \cdot 10^6 \text{ еВ})191} = \frac{2(1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cdot \text{еВ}^{-1}} (T_1 + T_2)$$

$$0,093 = 1,68 \cdot 10^{-4} (T_1 + T_2).$$

Звідси ефективна температура, при якій наступають оптимальні умови резонансу, така:

$$T_1 + T_2 = \frac{0,093}{1,7 \cdot 10^{-4}} \text{ К} \approx 554 \text{ К}.$$

Якщо допустити, що температура джерела і температура поглинач рівні $T_1 = T_2 = T$, що дійсно реалізується на практиці, то $T \approx 277 \text{ К}$, а це означає, що навіть при кімнатній температурі $T_{\text{кім}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (293 К) повинен спостерігатися γ -резонанс на 129 кеВ рівні Ir_{77}^{191} ядра якщо на нього направити потік γ -квантів з енергією 129 кеВ від розпаду $\text{Os}_{76}^{131} \rightarrow \text{Ir}_{77}^{191}$.

Якщо б в даному випадку мав місце класичний ядерний резонанс, то із зменшенням температури від кімнатної (293 К) до температури рідкого повітря (88 К) ефект резонансного поглинання зменшився б, оскільки зі зменшенням температури зменшується перекривання ліній випромінювання і поглинання. Однак Мессбауер виявив зворотний ефект – із зменшенням температури випромінювача і поглинач резонансне поглинання посилюється. Більше того, він показав, що рухаючи джерело випромінювання відносно поглинача зі швидкістю $\geq 4 \text{ см/с}$, можна повністю порушити резонанс. Величини швидкості руху, при якій зникає резонансне поглинання, відповідає

енергетичний зсув: $\frac{v}{c} W_\gamma = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ еВ}$. Природна ширина лінії рів-

ня 129 кеВ Ir складає :

$$\Gamma \approx \frac{6,58 \cdot 10^{-16}}{\tau} \text{ еВ} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ еВ} = 0,46 \cdot 10^{-5} \text{ еВ}. \quad (*)$$

Тут $\tau \approx 10^{-10} \text{ с}$.

Схема досліду Мессбауера, який проводився для спостереження резонансного поглинання γ -квантів, наведена на рис. 1.20.

Рухоме джерело і нерухомий поглинач знаходилися в кріостаті при температурі рідкого повітря. На рис. 1.21 наведено результати вимірювання першого швидкісного спектра, отриманого Р. Мессбау-

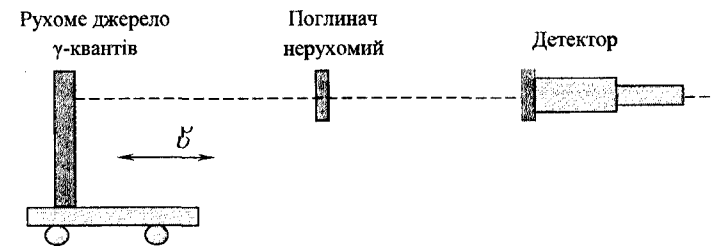


Рис. 1.20

ером. Джерелом, як відзначалось вище, служив металічний осмій, що містить збуджені ядра Os_{76}^{191} , які розпадаючись утворюють ядра Ir_{77}^{191} в збудженому стані, що випромінюють резонансні γ -кванти. Погли-

начем служив металічний іридій, який містив 30 % ізоотопу Ir_{77}^{191} . Максимальне поглинання γ -квантів відповідає випадку, коли джерело і поглинач знаходяться в стані спокою.

За формою отриманої резонансної лінії (рис. 1.21) була знайдена ширина рівня, яка дорівнює $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ еВ}$, що відповідає природній ширині рівня.

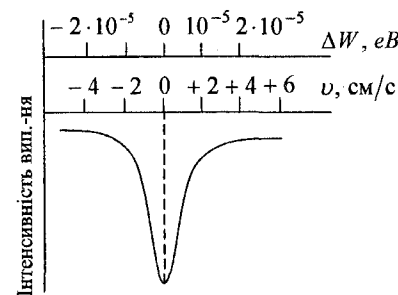


Рис. 1.21

Знайдена ширина резонансної лінії $\Gamma_{\text{експ.}} \approx 10^{-5}$ еВ означає, що зміну енергії поглинання γ -квантів \approx на 0,1 $\Gamma_{\text{експ.}} \approx 10^{-7}$ еВ, може бути виявлено за допомогою приладу, що базується на ефекті Мессбауера з відносною точністю

$$\frac{10^{-7}}{10^5} \approx 10^{-12}.$$

Це означає, що за допомогою ефекту Мессбауера можуть бути виявлені надтонкі взаємодії, тобто взаємодії ядра з їх електронним оточенням, які мають місце в твердих тілах. Тобто можна вивчати електричні і магнітні поля на ядрах великого кола об'єктів, оскільки ефект резонансного поглинання сьогодні спостерігається для багатьох хімічних елементів. Можна також вивчати вплив зовнішніх магнітних полів на резонансні ядра. Навіть спостерігались зміни в частоті γ -квантів при проходженні їх через поле тяжіння.

Зауважимо, що роботи Мессбауера були опубліковані в 1958 – 1959 р., однак дослідники не відразу звернули на них увагу. Можливо це було пов'язано з двома причинами:

1. Експеримент Мессбауера проводився при температурі рідкого повітря і для повторення експерименту потрібна була криогенна техніка, яка в той час була доступна далеко не всім експериментаторам.

2. Переріз ефекту був відносно малим для того, щоб надтонкі взаємодії фіксувати в твердих тілах.

Поряд з цим, експеримент невдовзі повторили дві незалежні групи фізиків, які спостерігали ефект Мессбауера при кімнатній температурі на рівнях ядер $14,4 \text{ кеВ Fe}$ і 24 кеВ Sn , використовуючи джерела Co і Sn .

Насамкінець відзначимо, що ефект атомно-резонансної флуоресценції обумовлений квантованістю електронних станів атома, ядерне γ -резонансне розсіяння – квантованістю ядерних станів; ефект Мессбауера пов'язаний з квантованістю атомних станів в твердих тілах. Існування ефекту Мессбауера свідчить про те, що енергія віддачі не завжди поглинається ґраткою і тому певна частина γ -квантів випромінюється (і поглинається) без втрати енергії. Таким є якісне пояснення спостережуваного ефекта.

Контрольні запитання

1. Що таке γ -випромінювання і які його основні характеристики?
2. З'ясуйте фізичну природу γ -випромінювання?
3. З'ясуйте суть явища внутрішньої конверсії. Які електрони називаються електронами внутрішньої конверсії? Який спектр мають електрони конверсії і чому? Яким фізичним явищем супроводжується виліт із речовини електронів конверсії?
4. З'ясуйте фізичну суть внутрішньої конверсії з утворенням електронно-позитронних пар.
5. Якими явищами обумовлено послаблення пучка γ -променів при взаємодії його з речовиною? Перерахуйте ці явища, та з'ясуйте їхню роль в послабленні γ -пучка.
6. З'ясуйте суть Оже-ефекту. Які електрони називають Оже-електронами?
7. Яке розсіяння γ -фотонів називають томсонівським (класичним)?
8. З'ясуйте механізми послаблення пучка γ -фотонів внаслідок фотоефекту, комптонівського розсіювання і утворення електронно-позитронних пар.
9. Що таке ядерна ізомерія? Як пояснюється існування ядер ізомерів?
10. Які ви знаєте джерела γ -променів? Охарактеризуйте їх.
11. Чому γ -випромінювання, яке випускається ядром при ядерних переходах, не є строго монохроматичне, а представляє собою певний розподіл $I(\nu)$. Який цей розподіл?
12. Що таке природна ширина рівня ядра і як вона зв'язана з шириною лінії випромінювання (поглинання)?
13. Виведіть формулу величини енергії, яку втрачає γ -фотон при його випромінюванні (поглинанні)?
14. Чому при атомному випромінюванні (поглинанні) втрата енергії фотонем не впливає на резонансне поглинання (випромінювання)?
15. Якою енергією повинен володіти γ -фотон, щоб він резонансно поглинувся?

16. За допомогою яких методів можна компенсувати втрачену енергію фотонам при випромінюванні (поглинанні), щоб фотон резонансно поглинувся?
17. За яких умов втрата енергії фотонам, випроміненим (поглинутим) ядром, рівна нулю? Чому?
18. З'ясуйте сутність експериментів Мессбауера. Що в експериментах Мессбауера було те, чого дослідники не бачили раніше?

2. Фізичні основи γ -резонансної спектроскопії (ГРС)

В основі гамма-резонансної (мессбауерівської) спектроскопії (ГРС) лежить відкритий у 1958 р. Р. Мессбауером ефект резонансного випромінювання і поглинання ядрами γ -квантів без втрати енергії на віддачу ядра. Природа цього ефекту розглянута в попередньому розділі. Зараз лише зазначимо зайвий раз, що для атома в кристалічній ґратці твердого тіла завжди існує імовірність того, що при випромінюванні або поглинанні γ -квантів енергетичний стан атомів твердого тіла не змінюється за рахунок енергії віддачі ядра і теплового руху, а спектри випромінювання (або поглинання) ядра мають незміщену лінію природної ширини. Імовірність такого процесу називають **імовірністю ефекту Мессбауера**.

Якщо використати вузькі довгоживучі ядерні рівні шириною $10^{-8} - 10^{-9}$ еВ, то будь-який енергетичний зсув такого порядку призведе до зміни енергії γ -кванта і зникнення резонансного поглинання. Ця обставина дозволила застосувати ефект Мессбауера до вивчення надтонких взаємодій у твердих тілах і послужила поштовхом до виникнення і розвитку нового виду спектроскопії – ГРС.

В ГРС використовують ядра з енергією енергетичних рівнів першого збудженого стану до 200 кеВ і відносно великими їх тривалостями життя, як правило, $10^{-6} - 10^{-10}$ с.

На сьогодні відомо ~ 50 мессбауерівських ядер і більше 80 нуклідів, на яких уже спостерігався ефект Мессбауера, однак не всі вони в однаковій мірі використовуються на практиці. Найширшого використання знайшли ядра Fe^{57} з енергією γ -кванта 14,4 кеВ і тривалістю життя $1,4 \cdot 10^{-7}$ с. Далі за поширеністю використання йдуть олово (Sn_{50}^{119}), європій (Eu_{63}^{151}), срібло (Ag_{47}^{107}), цинк (Zn_{30}^{67}), германій (Ge_{32}^{73}) і інші.

До числа переваг ГРС відносять рекордно високу точність настроювання в резонанс та високу чутливість до швидких динамічних процесів за час $10^{-7} - 10^{-10}$ с. Недоліком ГРС є необхідність застосовувати спеціальні мессбауерівські ядра, використовувати в багатьох випадках низькі температури і відносно велику кількість речовини (сотні міліграмів).

В результаті мессбауерівського експерименту отримують спектр поглинання γ -квантів в досліджуваному зразку – залежність інтенсивності випромінювання, яке пройшло через зразок (поглинач) від відносної швидкості руху джерела (або поглинача). ГРС, отримані від різних речовин, різні за кількістю і формою ліній, їх шириною, інтенсивністю, площею і положенням тощо.

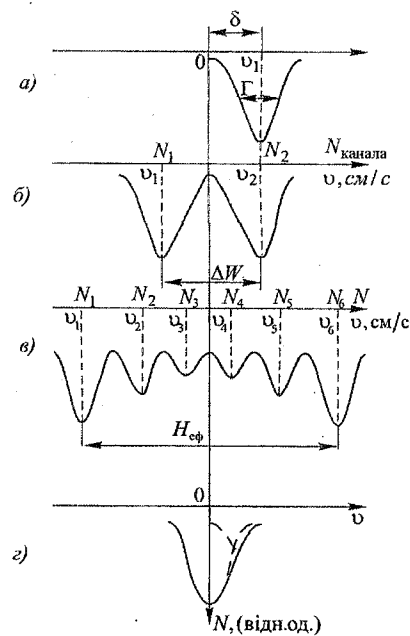


Рис. 2.1

На рис. 2.1 наведено ряд ліній поглинання, спостережуваних при проведенні експерименту. Як видно із рисунка, лінія може бути синглетною (а), мати форму дублета (б), або мати більш складну розщеплену форму, яка відповідає зееманівській надтонкій взаємодії в досліджуваній речовині (в). Випадок (г) ілюструє поглинання від двофазного зразка.

Для характеристики ГРС, як і в будь-якій іншій спектроскопії, користуються поняттям параметрів спектрів. В загальному розумінні під параметром розуміють якусь властивість, стан, розмір або форму пристрою, робочого тіла, явища тощо.

В нашому випадку під параметрами ми будемо розуміти величини, які характеризують певні властивості ГРС.

§ 2.1. Загальна характеристика параметрів ГРС

Параметри ГРС умовно можна розділити на три групи.

До **першої групи** відносять параметри, які залежать від руху (динаміки) випромінюючих і поглинаючих ядер в твердих тілах. Сюди, як правило, відносять **імовірність ефекту Мессбауера f** , **її температурну залежність і характер її анізотропії**, а також **темпера-**

турний зсув спектральних ліній δ . До цієї групи параметрів відносять також і розширення спостережуваних спектральних ліній, причиною якого є дифузний рух атомів у твердих тілах.

Друга група параметрів – це параметри, які залежать від взаємодії електричного заряду ядра Ze , електричного квадрупольного (Q) і магнітного (μ) моментів ядра з внутрішньокристалічними і внутрішньомолекулярними електричними (E) і магнітними (H) полями. Кулонівська взаємодія заряду ядра з оточуючими його електронами призводить до **ізомерного (хімічного) зсуву резонансних ліній (δ)**, причиною якого є відмінність зарядових радіусів ядра у збудженому і в основному станах та різниця густин електронів в області ядра в поглиначі і випромінювачі.

Взаємодія квадрупольного моменту Q ядра з неоднорідним електричним полем призводить до появи надтонкої структури (НТС) спектра за рахунок квадрупольного розщеплення спектральних ліній, а взаємодія магнітного моменту ядра з магнітним полем на ядрі – до появи НТС за рахунок зееманівського (магнітного) розщеплення.

Параметри, які відносяться до **третьої групи**, залежать як від динаміки руху ядер, так і від електромагнітних взаємодій. Вони включають відносну інтенсивність компонент НТС для полікристалічних зразків, а також спотворення форми спектральних ліній.

§ 2.2. Імовірність ефекту Мессбауера

Перш ніж з'ясувати суть імовірності ефекту Мессбауера, пригадаємо кілька моментів, викладених в попередньому розділі, дещо перефразувавши їх, що дозволить краще зрозуміти ідею Мессбауера.

Як правило, при випромінюванні чи поглинанні γ -кванта ядром, він (γ -квант) втрачає частину своєї енергії на віддачу. В залежності від величини цієї енергії можуть мати місце три випадки:

1. Енергія віддачі вільного атома велика в порівнянні з енергією зв'язку атома в твердому тілі. В цьому випадку атом буде вибитий із свого положення в кристалічній ґратці. Зауважимо, що мінімальна енергія, необхідна для зміщення атома, як правило, лежить в межах 15–30 еВ. В цих умовах резонансного поглинання не спостерігається.

2. Енергія віддачі вільного атома більша за характерну енергію коливань кристалічної ґратки (енергії фононів), але менша за енергію, необхідну для зміщення атома. В цьому випадку атом залишиться на своєму місці, а його енергія буде витрачатися на нагрівання ґратки. Резонанс також відсутній.

3. Енергія віддачі менша за енергію коливань кристалічної ґратки (енергію фононів). В цьому випадку виникає, як ми вже знаємо, новий ефект, який обумовлений тим, що кристалічна ґратка є квантовою системою, яка не може збуджуватися довільним чином. Цей ефект і є причиною раптового зростання поглинання (розсіяння) γ -фотонів при низьких температурах, що і спостерігав Р. Мессбауер.

Однак, можливість спостереження ядерного γ -резонансу без віддачі для будь-яких кристалів з регулярною структурою визначається відносною імовірністю того, що при випромінюванні і поглинанні γ -кванта ядрами внутрішня енергія кристалічної ґратки твердого тіла не змінюється, іншими словами, не відбувається збудження фононів. Цю відносну імовірність називають імовірністю ефекту Мессбауера і позначають її через f (для джерела) або f' (для поглиначки).

В загальній формі імовірність ефекту Мессбауера можна представити виразом

$$f = e^{-\frac{\langle x^2 \rangle}{k^2}}, \quad (2.1)$$

де $\langle x^2 \rangle$ – середньоквадратичне зміщення резонансного атома в напрямку випромінювання (поглинання) γ -кванта, $k = 2\pi/\lambda$ – хвильове число γ -кванта.

Значить, вимірювання імовірності ефекту Мессбауера дає можливість визначити середньоквадратичне зміщення резонансного атома і у певній мірі, дозволяє судити про міцність хімічного зв'язку, а в деяких випадках і про анізотропію кристалів.

Вираз (2.1) отриманий із класичних міркувань, але він повністю співпадає із виразом імовірності ефекту Мессбауера, отриманого у квантовомеханічній теорії.

Із (2.1) видно, що із зростанням температури величина f зменшується, оскільки зростають амплітуди коливань атомів.

В теорії фізики твердого тіла кристал уявляється як система $3N$ осциляторів з частотою ω (N – число атомів). Повна середня енергія кожного із них дорівнює:

$$W_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega = kT, \quad (2.2)$$

де $n = 0, 1, 2, \dots, k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ – стала Больцмана, $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ – стала Планка. Із (2.2) видно, що із зростанням температури зростає повна енергія осцилятора, а значить і n .

Враховуючи (2.2), вираз (2.1) для імовірності ефекту Мессбауера у явному вигляді записують так:

$$f = 1 - \frac{\Delta W}{\hbar\omega} (1 + 2n), \quad (2.3)$$

де ΔW – енергія γ -фотона, що втрачається на віддачу ядра, ω – частота коливання ядра (осцилятора), $n = 0, 1, 2, \dots$

Із (2.3) видно, що із збільшенням n (температура зростає) імовірність ефекту Мессбауера зменшується, оскільки величина $(\Delta W/\hbar\omega) (1 + 2n)$ збільшується. В граничному випадку низьких температур, коли $n = 0$ імовірність ефекту Мессбауера максимальна:

$$f = 1 - \frac{\Delta W}{\hbar\omega}. \quad (2.4)$$

Важливим є з'ясування, яку інформацію можна отримати, вимірюючи імовірність ефекту Мессбауера. Перш за все зауважимо, що оскільки f пов'язана з динамікою кристалічної ґратки через $\langle x^2 \rangle$ імовірність є дуже чутливою до різних змін стану твердого тіла під дією температури, тиску, фазових переходів тощо. В рідинах і газах, де молекулярний рух необмежений кристалічною ґраткою, $f \rightarrow 0$.

Вимірюючи значення імовірності ефекту Мессбауера, можна отримати відомості про динаміку атомів на поверхні кристала, про динаміку домішкових атомів тощо. Із (2.1) видно, що вимірювана в експерименті величина f дозволяє безпосередньо визначити середній квадрат теплових зміщень атомів $\langle x^2 \rangle$ в напрямку випромінювання

(поглинання) γ -кванта, причому, чим менше $\langle x^2 \rangle$ (тобто чим сильніше зв'язаний атом), тим більша f .

Яскравим підтвердженням залежності величини f від міжатомної взаємодії є існування двох модифікацій олова: "сіре олово" (α -модифікація) має кристалічну структуру алмазу з ковалентним зв'язком, відрізняється високим значенням $f \approx 0,3$ ($T = 300$ K). Для "білого олова" (β -модифікація), що має тетрагональну структуру кристалічної ґратки з металевим зв'язком між атомами, ця величина значно менша: $f = 0,039$.

Для анізотропних кристалів амплітуда коливань атомів (ядер) в різних напрямках різна. Менші значення середньоквадратичних зміщень $\langle x^2 \rangle$ відповідають напрямкам більш сильних міжатомних зв'язків, для яких величина f буде більшою. Вперше експериментально цей ефект (анізотропію імовірності ефекту Мессбауера) було виявлено на монокристалі металічного білого олова (β -Sn). Аналогічні вимірювання анізотропії f були проведені з ядрами Co^{57} , які були впроваджені в кристалічну ґратку графіту. Атоми кобальту в графіті розміщуються в положеннях між площинами, в яких розміщені атоми вуглецю, що утворюють пошарову структуру. Спостережувану анізотропію можна зрозуміти, якщо врахувати, що атоми заліза мають більшу амплітуду коливань в площині, паралельній шарам, і сильніше (міцніше) закріплені в перпендикулярному напрямку.

Зауважимо, що для отримання середньоквадратичних зміщень атомів ($\langle x^2 \rangle$) необхідні вимірювання абсолютних значень f . Однак, це зробити не так просто, оскільки такі вимірювання вимагають ретельного врахування різних факторів, які впливають на результати. Значно простіше є вимірювання відносних значень f , з якими мають справу в дослідженнях температурної залежності цієї величини. Вивчаючи зміни величини f , можна судити про різного роду дефекти в кристалах і особливо про дефекти на поверхні кристала (поверхневі дефекти). Результати вимірювання величини f можуть бути використані для отримання інформації про динаміку атомів в точках фазових переходів. Яскраві зміни f спостерігаються в сегнетоелектриках при

фазових переходах першого роду.

В якості прикладу на рис. 2.2 наведено криву залежності f від температури в $BaTiO_3$, легованого Co^{57} . Як видно із рис. 2.2, f при температурі ≈ 100 °C скачкоподібно змінюється. При температурі Кюрі (T_c) сполука $BaTiO_3$ переходить від кубічної до тетрагональної структури. Таким чином за допомогою зміни f можна спостерігати фазовий перехід першого роду у сегнетоелектриках.

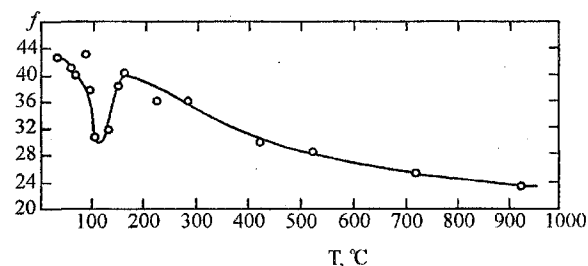


Рис. 2.2

Скачкоподібні зміни f були виявлені в заморожених розчинах солей заліза $Fe(ClO_4)_2$ і $FeCl_2$.

Експериментально було знайдено, що площа під кривою резонансного поглинання (випромінювання) у ГРС не залежить від форми лінії поглинання (випромінювання), а залежить від числа поглинаючих (випромінюючих) ядер. Це означає, що площа під кривою резонансного поглинання (випромінювання) пропорційна величині імовірності ефекту Мессбауера f .

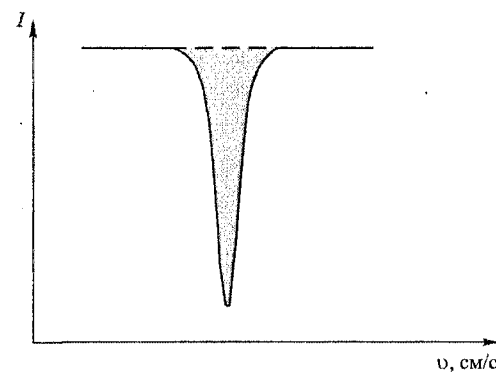


Рис. 2.3

Тому найбільш точним методом визначення величини f є вимірювання площі лінії (ліній) резонансного поглинання у ГРС (рис. 2.3).

Таким чином, для визначення величини f необхідно обрахувати площу спектра ($f \approx S$). Обрахування площі спектра можна проводити

різними способами, наприклад, по клітинкам міліметрового паперу, на якому побудований спектр.

Зауважимо, насамкінець, що площа кривої поглинання S обраховується за формулою:

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \eta(\nu) d\nu, \quad (2.5)$$

де $\eta(\nu) = \frac{I(\infty) - I(\nu)}{I(\infty)}$ – відносне послаблення випромінювання, що проходить через поглинач, $I(\infty)$ і $I(\nu)$ – відповідно інтенсивність випромінювання, яке пройшло через поглинач далеко від резонансу і яке резонансно поглинулося. Інтегрування проводиться за всіма можливими значеннями швидкостей ν . Величини $I(\infty)$ і $I(\nu)$ визначаються експериментально.

§ 2.3. Температурний зсув

В реальних фізичних тілах атоми і атомні ядра не можуть розглядатися як жорстко закріплені в певних точках простору. В газах і рідинах вони здійснюють хаотичний рух, а в твердих тілах – коливаються біля положень рівноваги: відомо, що такі коливання не зникають навіть при температурі 0 К. Тому виникає питання про те, як буде впливати рух випромінюючих і поглинаючих частинок на ефект резонансного поглинання.

Ми уже знаємо, що енергія випроміненого γ -фотона

$$W_{\gamma}^{\text{випр}} = W_0 - \frac{W_0^2}{2m_{\text{я}}c^2}. \quad (2.6)$$

У збудженні ядра повинен приймати участь γ -фотон з енергією

$$W_{\gamma}^{\text{погл}} = W_0 + \frac{W_0^2}{2m_{\text{я}}c^2}. \quad (2.7)$$

Якщо врахувати температурний рух ядер, то формули (2.6) і (2.7) набудуть такого вигляду:

$$W_{\gamma}^{\text{випр}} = W_0 - \frac{W_0^2}{2m_{\text{я}}c^2} + \frac{V}{c}W_0 - \frac{\nu^2}{c^2}W_0, \quad (2.8)$$

$$W_{\gamma}^{\text{погл}} = W_0 + \frac{W_0^2}{2m_{\text{я}}c^2} - \frac{V}{c}W_0 - \frac{\nu^2}{c^2}W_0, \quad (2.9)$$

де V і ν – відповідно швидкості ядра до і після випромінювання γ -кванта, E_0 – енергія, яка рівна різниці енергій резонансних рівнів ($W_0 = W_{\text{зб}} - W_{\text{очн}}$).

Другий член у правій частині виразів (2.8) і (2.9) виникає завдяки ефекту віддачі при випромінюванні (поглинанні) γ -кванта ядрами, третій член зобов'язаний лінійному ефекту Допплера і пов'язаний з рухом випромінюючих і поглинаючих ядер, четвертий член обумовлений так званим квадратичним ефектом Допплера.

Коли енергія γ -кванта набагато більша кінетичної енергії випромінюючих або поглинаючих ядер, у виразах (2.8) і (2.9) членами, обумовленими квадратичним ефектом Допплера можна знехтувати, оскільки вони значно менші енергії віддачі. Тоді

$$W_{\gamma}^{\text{випр}} = W_0 - \frac{W_0^2}{2m_{\text{я}}c^2} + V\left(\frac{W_0}{c}\right), \quad (2.10)$$

$$W_{\gamma}^{\text{погл}} = W_0 + \frac{W_0^2}{2m_{\text{я}}c^2} - V\left(\frac{W_0}{c}\right). \quad (2.11)$$

Однак слід мати на увазі, що на відміну від лінійних доплерівських поправок, які зникають при усередненні коливань з періодом \ll часу життя ядер випромінювачів, квадратичні члени $\nu^2/2c^2$ не перетворюються в нуль при такому усередненні. Тому в твердих тілах, коли енергія віддачі дорівнює нулю, поправка, обумовлена ефектом Допплера другого порядку, повинна в загальному випадку враховуватися. Ця поправка зменшує резонансну енергію γ -квантів на величину

$$\delta W_T = \frac{1}{2}\left(\frac{\nu^2}{c^2}\right)W_0, \quad (2.12)$$

яку називають температурним або квадратичним доплерівським зсувом.

Квадратичний доплерівський (температурний) ефект на відміну

від ефекту віддачі зміщує резонансні енергії випромінюваного і поглинутого γ -квантів в один і той же бік, в бік зменшення їх енергії.

На рис. 2.4 наведено криву, яка характеризує температурний зсув δW лінії 14,4 кеВ Fe_{26}^{57} в металічному залізі. Зсув при 0 K покладено

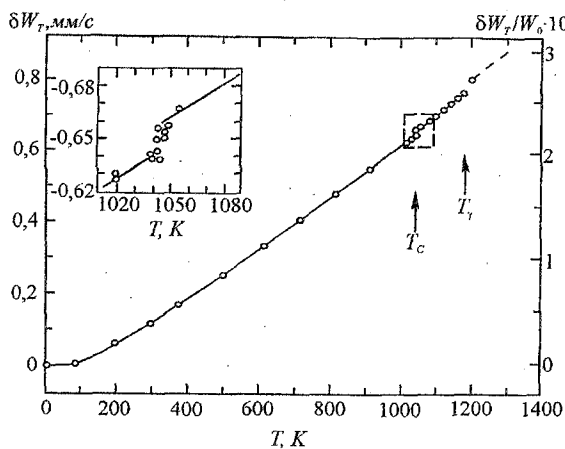


Рис. 2.4

рівним нулю, T_c – температура Кюрі, T_γ – температура переходу заліза із α -фази в γ -фазу. Ділянка поблизу T_c показана у збільшеному масштабі. Справа на шкалі відкладено відносний зсув лінії $\delta W_T/W_0$.

Величини температурних зсувів, як правило, невеликі і

здебільшого маскуються більш сильними зсувами, зокрема ізомерним зсувом, який часто на декілька порядків вище δW_T . Однак, оскільки ізомерний зсув не залежить від температури цю проблему можна подолати ретельними температурними вимірюваннями.

Вимірювання температурних зсувів дозволяють отримати інформацію про середньоквадратичні швидкості резонансного ядра.

§ 2.4. Дифузне розширення лінії

Теоретично було показано, що повинно існувати розширення спостережуваної лінії $\Delta\Gamma_{експ}$ обумовлене дифузним рухом атомів. Перші подібні експерименти були виконані на аморфних речовинах і навіть на рідинах, де дифузний рух виражений особливо яскраво. Зауважимо, що дифузний рух має місце не тільки в рідинах і аморфних речовинах, але і в твердих тілах, в яких атоми можуть здійснювати перескоки із одного вузла кристалічної ґратки в інший. Однак, в твердих тілах дифузне розширення резонансної лінії може спостерігатися лише при високих температурах, оскільки при звичайних темпера-

турах скачкоподібні переходи атомів відбуваються рідше. У випадку простого класичного дифузного руху лінія має лоренцівську форму, а величина дифузного розширення лінії $\Delta\Gamma_D$ дорівнює

$$\Delta\Gamma_D = 2\hbar x^2 D = \frac{2W_0^2}{\hbar c^2} D, \quad (2.13)$$

де D – коефіцієнт дифузії, $\hbar = h/2\pi$ – стала Планка, c – швидкість світла, $x = \frac{W_0}{\hbar c} = const$. Таким чином, в цьому наближенні дифузне розширення лінії пропорційне коефіцієнту дифузії.

Досліджуючи температурну залежність $\Delta\Gamma_{експ}$, можна характеризувати в'язкість середовища, а також вивчати характер дифузії атомів, зокрема можна за цим фактором розділяти дифузію на неперервну і скачкоподібну. При скачкоподібній дифузії, визначаючи τ_0 або D , розраховують енергію активації перескоків атомів:

$$\Delta\Gamma_D = \left(\frac{2\hbar}{\tau_0}\right) e^{-\frac{W_0}{kT}}.$$

де $\tau_0 = \frac{a^2}{6D}$ – середній час знаходження атома в локалізованому положенні, a – міжатомна відстань. Це дозволяє, в свою чергу, досліджувати механізм самодифузії.

У випадку скачкоподібної дифузії в твердому тілі форма лінії отриметься лоренцівською, а її розширення задається формулою

$$\Delta\Gamma_D = \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[1 - \int e^{i\vec{r}\vec{r}} h(\vec{r}) d\vec{r} \right] \quad (2.14)$$

де функція $h(\vec{r})$ визначає імовірність того, що частинка, яка знаходиться в початку координат, після одного скачка перейде в положення \vec{r} і зв'язана з коефіцієнтом дифузії співвідношенням

$$D = \frac{1}{6\tau_0} \int r^2 h(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.15)$$

де D – коефіцієнт дифузії за рахунок перескоків. Із виразу (2.15) випливає, що дифузне розширення ліній в твердих тілах залежить від

напрямку руху дифундуючого атома по відношенню до напрямку поширення γ -кванта. Максимальна величина цього розширення $(\Delta\Gamma_{експ})_{max} = 2h/\tau_0$. При звичайних температурах коефіцієнт дифузії атомів дуже малий, а значить і розширення лінії мале. Оцінки величини $\Delta\Gamma_{експ}$ для заліза при температурі 750 °С показали, що $\Delta\Gamma_{експ} \approx 2 \cdot 10^{-11} eV$ ($\Delta\Gamma_{експ} \ll \Gamma$), а при температурі 1000 °С – $\Delta\Gamma_{експ} \approx 10^{-9} eV$ ($\Delta\Gamma_{експ} \sim \Gamma$).

Дослідження дифузного розширення ліній резонансного поглинання дають цінну інформацію про характер руху атомів і молекул в твердих тілах, на їх поверхні і у в'язких рідинах. Особливо цікавими є дослідження рухливості атомів і молекул в точках фазових переходів при різних зовнішніх впливах на тверді тіла, руху атомів, введених в поверхню твердих тіл поблизу точок поверхневого плавлення, а також впливу зовнішніх чинників (зовнішніх електричних і магнітних полів) на дифузію іонів в рідинах (і не тільки).

Є роботи, в яких метод γ -резонансу був застосований для вивчення броунівського руху. Цей метод може бути застосований для дослідження коефіцієнтів в'язкості рідин, в колоїдній хімії для вивчення процесів коагуляції тощо.

Насамкінець зауважимо, що причиною розширення спектральної лінії може бути не тільки дифузний рух атомів і молекул, але і кінечна товщина зразка поглинача, нерозділення електричної і магнітної взаємодій, електронні флуктуації, флуктуації електронного спіна та апаратурне розширення.

§ 2.5. Енергія електричної взаємодії

В силу малості розмірів ядра ($\sim 10^{-13}$ см) при розрахунках більшості ефектів, які виникають при участі ядра, його можна розглядати як точкове. Однак при дослідженнях деяких тонких ефектів необхідно враховувати розподіл зарядів і струмів, які залежать від зарядових і масових розмірів ядер. Одним із таких ефектів є електростатична взаємодія ядра в різних станах із зовнішніми зарядами та їх полями.

Розглянемо електростатичну взаємодію заряду ядра з електричним полем, яке створюється оточуючими електронами і іонами. Ця

взаємодія в загальному випадку залежить від величини зарядів та їх розподілу.

Якщо густина розподілу заряду ядра $\rho(r) \equiv \rho(x, y, z)$, а електростатичний потенціал, обумовлений оточуючими зарядами, $U(\vec{r}) \equiv U(x, y, z)$, то енергія електростатичної взаємодії може бути виражена в такому вигляді:

$$W_E = \int_V \rho(\vec{r}) U(\vec{r}) dV, \quad (2.16)$$

де \vec{r} – радіус-вектор між центром ваги ядра і елементом об'єму ядра dV (початок координат вибрано в центрі симетрії ядерного заряду), а інтегрування в (2.16) ведеться по об'єму ядра, оскільки область поза ядром, де $\rho(\vec{r}) = 0$, не дає вкладу у вираз (2.16).

Оскільки розмір ядра набагато менший характерних відстаней між ядром і електронами та іонами кристалічної ґратки, то потенціал $U(\vec{r})$ в межах ядра змінюється мало і його можна розкласти за степенями x, y, z в околі точки $x = y = z = 0$. Обмежуючись першими трьома членами ряду

$$U(\vec{r}) = U(0) + \sum_{i=1}^3 x_i \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^3 x_i x_k \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0, \quad (2.17)$$

($x_i, x_k = x, y, z$), для енергії W_E , отримаємо:

$$W_E = U(0) \int \rho(\vec{r}) dV + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_i dV + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_i x_k dV. \quad (2.18)$$

Враховуючи, що $\int \rho(\vec{r}) dV = Ze$ – заряд ядра, останній вираз перепишемо так:

$$W_E = eZU(0) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_i dV + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_i x_k dV. \quad (2.19)$$

В ефекті Мессбауера ми, як правило, маємо справу з величина-

ми, які визначаються різницею енергій основного і збудженого станів. Тому перший член в (2.19), який представляє собою електростатичну взаємодію точкового ядра з потенціалом зовнішніх сил, не відіграє ролі, оскільки він однаковий для основного і збудженого станів ядра. Ця взаємодія зсуває обидва рівні ядра на однакову величину і енергії γ -кванта не змінює. Другий член в (2.19) описує взаємодію електричного дипольного моменту ядра $\int \rho(\vec{r})x_i dV$ із зовнішнім електричним полем. Однак, оскільки атомні ядра не володіють відмінним від нуля електричним дипольним моментом $\int \rho(\vec{r})x_i dV = 0$, то із розгляду випадає і другий член в (2.19). Таким чином, залишається розглянути останній (третій) член в (2.19), що містить добуток компонентів градієнта електричного поля $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k}\right)_0$ вздовж осі x_{ik} в точці $x_{ik} = 0$ на компоненти тензора квадрупольного моменту ядра $\int \rho(\vec{r})x_i x_k dV$. Таким чином, із всіх членів ряду, які входять в загальний вираз W_E (2.19), нас цікавитиме лише третій член, який ми позначимо через W'_E :

$$W'_E = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0 \int \rho(\vec{r})x_i x_k dV. \quad (2.20)$$

Введемо далі такі позначення $\left[\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_k} \right]_0 = U_{ik}$, $x^2 = y^2 = z^2 = r^2/3$, $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$.

Тоді вираз (2.20) перепишемо у вигляді

$$W'_E = \frac{1}{6} \sum_{i,k=1}^3 U_{ik} \int \rho(\vec{r})\vec{r}^2 dV + \frac{1}{6} \sum_{i,k=1}^3 U_{ik} \int \rho(\vec{r})(3x_i x_k - r^2) dV. \quad (2.21)$$

Перший член в (1.21) є не що інше, як скалярна кулонівська взаємодія ядерного заряду із зарядом оточуючих ядро електронів. Ця взаємодія призводить до зсуву ядерних рівнів, який отримав назву **ізомерного (хімічного) зсуву**. Другий член у виразі (2.21) описує взаємодію квадрупольного моменту ядра з неоднорідним електричним полем в точці $x = y = z = 0$ і відповідальний за квадрупольні зсуви

енергії ядерного рівня, що призводить до квадрупольного розщеплення рівня на два або декілька підрівнів, спостережуваного в ефекті Мессбауера.

§ 2.6. Ізомерний (хімічний) зсув ліній

В електростатичній задачі

$$\sum_{i,k=1}^3 U_{ik} = \sum_{i=1}^3 4\pi\sigma,$$

де σ – зовнішній по відношенню до ядра заряд, сконцентрований в точці $x_{i,k} = 0$. Тому можна записати, що

$$\sum_{i,k=1}^3 U_{ik} = 4\pi e |\psi(0)|, \quad (2.22)$$

де $|\psi(0)|^2 \frac{1}{\text{см}^3}$ – густина імовірності перебування електрона в точці $x = y = z = 0$.

Підставляючи формулу (2.22) в перший член (доданок) виразу (2.21), отримаємо вираз, відповідно до якого енергія ядерного рівня в результаті взаємодії електричного заряду ядра скінченних розмірів з електронними хмаринками зміщується на величину

$$\Delta W = \frac{2}{3} \pi e |\psi(0)|^2 \int \rho(\vec{r})r^2 dV, \quad (2.23)$$

в порівнянні з енергетичним рівнем точкового ядра в аналогічному оточенні. В формулі (2.23) $\int \rho(\vec{r})r^2 dV$ характеризує середній квадратичний зарядовий радіус ядра, який визначається відношенням

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int \rho(\vec{r})r^2 dV}{\int \rho(\vec{r}) dV} = \frac{\int \rho(\vec{r})r^2 dV}{Ze},$$

звідки $\int \rho(\vec{r})r^2 dV = \langle r^2 \rangle Ze$, де Ze – заряд ядра. Значить

$$\Delta W = \frac{2}{3} \pi e^2 Z |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle. \quad (2.24)$$

Із співвідношення (2.31) видно, що $\delta \neq 0$, коли $\frac{\Delta r}{r} \neq 0$ і $|\psi(0)_p|^2 - |\psi(0)_g|^2 \neq 0$. При цьому δ може мати як додатне, так і від'ємне значення: $\delta > 0$, коли $\Delta r > 0$ і $|\psi(0)_p|^2 - |\psi(0)_g|^2 > 0$, тобто при $r_e - r_g > 0$, $r_e > r_g$ і $|\psi(0)_p|^2 > |\psi(0)_g|^2$; $\delta < 0$, коли один із множників від'ємний (рис. 2.5).

Для спостереження резонансного поглинання необхідно компенсувати хімічний зсув відносним рухом джерела і поглинача гамма-квантів зі швидкістю $v = c \left(\frac{\delta}{W_0} \right)$. При $\delta > 0$ ($W_{\gamma p} > W_{\gamma g}$) потрібно збільшувати ефективну енергію γ -квантів, рухати джерело і поглинач назустріч один одному, в протилежному випадку ($\delta < 0$) відносна швидкість руху джерела і поглинача повинна бути від'ємною. Якщо скористатися виразом (2.31), то для відповідної доплерівської швидкості v , яка визначається за положенням лінії в спектрі поглинання, отримаємо вираз

$$v = \frac{4\pi e^2 Zc}{5W_0} r^2 \left(\frac{\Delta r}{r} \right) \left[|\psi(0)_p|^2 - |\psi(0)_g|^2 \right]. \quad (2.32)$$

Із вище сказаного випливає, що при використанні γ -джерел різних станів, ізомерний зсув δ буде мати різне значення і знаки для однакових поглиначів. Тому при дослідженні ізомерних зсувів в різних речовинах необхідно вказувати, за допомогою якого джерела виміряні ізомерні зсуви. Більше того, між дослідниками є домовленість про те, щоб виміряні ізомерні зсуви в кінцевому рахунку зводились до певного типу джерела або поглинача.

У виразі (2.31) обидва множники представляють великий інтерес. Перший множник важливий для розв'язку деяких проблем ядерної фізики, оскільки зміни зарядового радіуса при збудженні характеризують процеси, що відбуваються в ядрі при малих енергіях збудження. Слід зауважити, що зміну зарядового радіуса при збудженні можна отримати експериментально лише шляхом вимірювання ізомер-

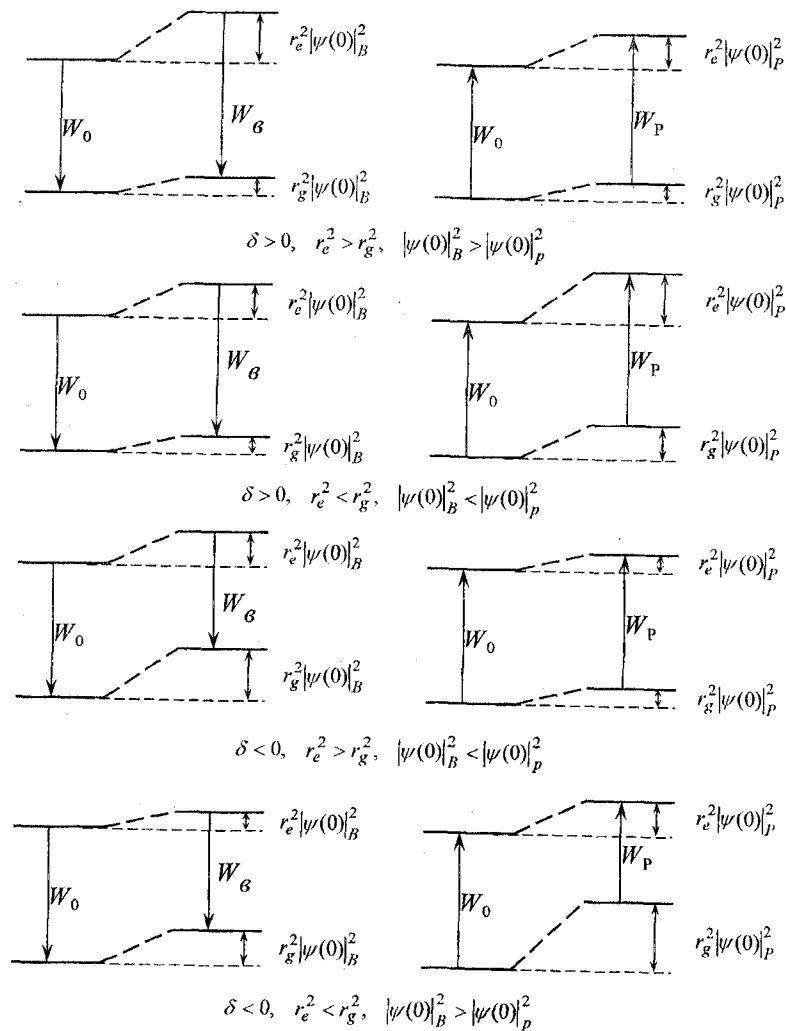


Рис. 2.5. Діаграма енергетичних рівнів і ядерних переходів для різних знаків хімічних (ізомерних) зсувів.

W_0 – енергія переходу в голому ядрі, W_p і W_g – енергія переходу відповідно в ядрах поглинача і випромінювача.

ного зсуву методом гамма-резонансної спектроскопії. Однак для отримання $\Delta r/r$ із ізомерного зсуву необхідно розрахувати різниці електронної густини на ядрі для двох сполук $e(|\psi(0)|_1^2 - |\psi(0)|_2^2)$.

Використовуючи експериментальні дані про ізомерний зсув $\delta = (Fe^{2+}) - (Fe^{3+}) = 0,90 \pm 0,03$ мм/с – і хвильові функції вільного іона, обраховані методом Хартрі - Фока, було знайдено $\Delta r/r = -1,8 \cdot 10^{-3}$. Таким чином, ядро Fe^{57} в збудженому стані з енергією 14,4 кеВ і спіном 3/2 має менший зарядовий радіус, ніж в основному стані. Виявляється, що при переході в збуджений стан ядро заліза Fe^{57} стискається. Величина зміни зарядового радіуса при збудженні достатньо значна.

Другий множник в (2.31) представляє великий інтерес для розв'язку ряду проблем фізики твердого тіла, хімії, в тому числі і для з'ясування природи хімічних зв'язків в сполуках, оскільки він характеризує зміну густини електронного заряду на ядрі. Однак, щоб за ізомерним зсувом ГРС визначити параметр, який характеризує зміну електронної структури, необхідно визначити Δr у виразі (2.31). Оскільки на практиці джерело як правило стандартне, вимірювані ізомерні зсуви для різних поглиначів зв'язані виключно із зарядовою густиною на ядрі ($e|\psi(0)|_p^2$) поглинача. Зміну цієї величини від сполуки до сполуки можна виміряти, і в результаті отримати значення $e|\psi(0)|_p^2$, які можна використати для отримання уявлень про електронну структуру речовин.

Зауважимо, що величини $|\psi(0)|_p^2$ і $|\psi(0)|_s^2$ у виразі (2.31) є сумарними густинами електронів в області відповідних ядер. Густина електронного заряду на ядрі $|\psi(0)|^2$ в основному визначається s -електронами різних оболонок n :

$$|\psi(0)|^2 = \sum |\psi(0)|_{ns}^2. \quad (2.33)$$

При цьому важливим є те, що на величину ізомерного зсуву впливає не сама електронна густина, а лише її зміна за рахунок зміни стану валентних s -електронів. Слід мати на увазі, що в загальному випадку при розрахунку хвильових функцій необхідно враховувати вплив на густину s -електронів, p - і d -електронів. Електрони p -, d - і більш високих станів не створюють помітної густини на ядрі, але зміна їх стану в різних хімічних зв'язках змінює ступінь екранування внутрішньої s -електронної хмаринки. При добавці $3d$ -електрона до іона кулонівський потенціал притягання $3s$ -електронів до ядра зменшується, що призводить до зменшення густини заряду на ядрі. Перехід іона

заліза $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ викликає помітний ізомерний зсув внаслідок збільшення заряду на ядрі.

В ковалентних сполуках зв'язок визначається s -, p - і d -електронами. Збільшення числа d -електронів зменшує густину s -електронів на ядрі і опосередковано обумовлює додатний ізомерний зсув. І навпаки, добавка s -електронів збільшує густину електронного заряду на ядрі, що призводить до ефекту, протилежного впливу додавання d -електронів. Можна вважати, що вклад p -електронів в ізомерний зсув незначний. Характер спостережуваних хімічних зсувів наведено на рис. 2.6.

Оскільки різні хімічні сполуки даного атома відрізняються перш за все структурою зовнішніх валентних електронних оболонок, то основний внесок у величину δ вносить різниця

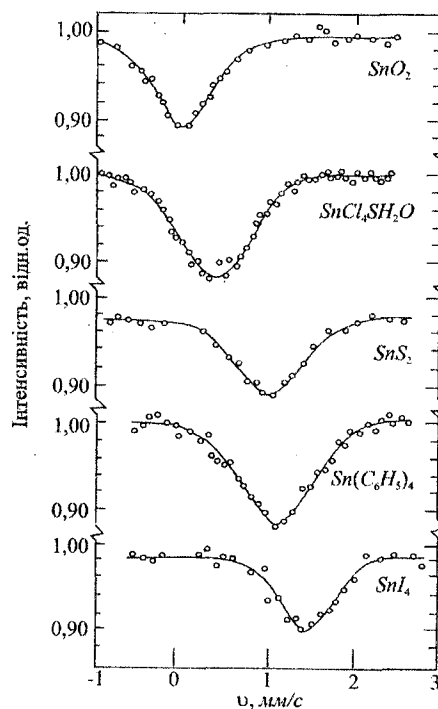


Рис. 2.6. Спектри резонансного поглинання для сполук чотиривалентного олова.

них оболонок, то основний внесок у величину δ вносить різниця

спостерігається резонанс.

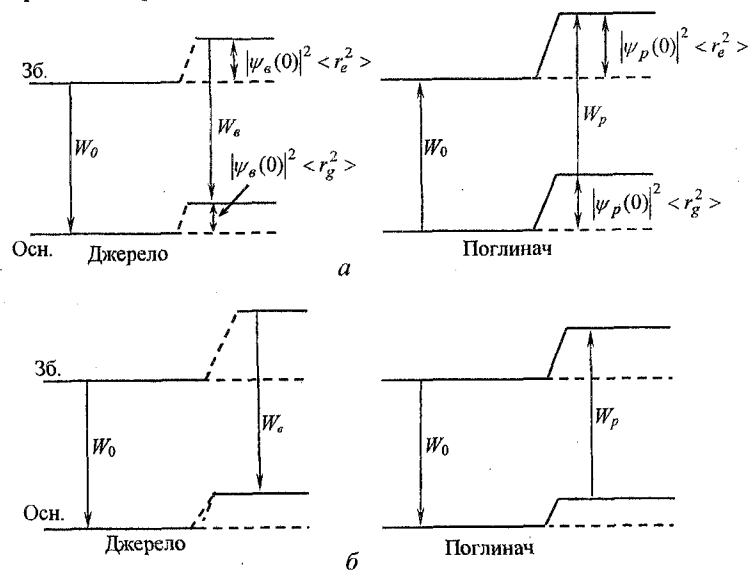


Рис. 2.8. Ізмерні зсуви в джерелі і поглиначі

б) Якщо $\delta = W_p - W_g < 0$, то $W_p < W_g$ (рис. 2.8, б). Для відновлення резонансних умов необхідно джерело і поглинач рухати одне відносно одного з від'ємною швидкістю такої величини, щоб $W_p = W_g - W_g \left(\frac{v}{c} \right)$. Тоді $\delta = 0$ і спостерігається резонанс.

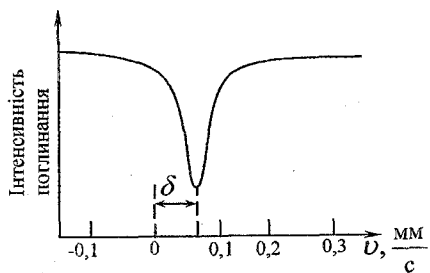


Рис. 2.9

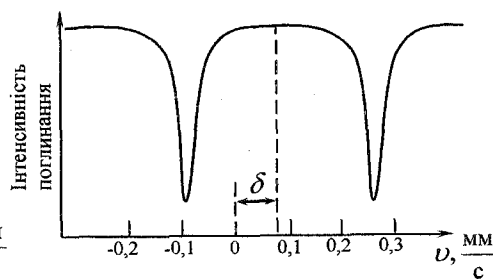


Рис. 2.10

Величина $W_g \left(\frac{v}{c} \right)$ і є ізмерним зсувом, тобто $\delta = W_g \left(\frac{v}{c} \right)$.

Якщо спектр складається із одиночної лінії, то δ – це відстань від центра спектра (піка) до точки в якій $v = 0$ (рис. 2.9). Якщо спектр складний, то ізмерний зсув (δ) – це відстань від центра ваги спектра до точки в якій $v = 0$ (рис. 2.10).

§ 2.7. Квадрупольне розщеплення спектральних ліній

Далі розглянемо частину електростатичної енергії (2.21), обумовлену квадрупольною взаємодією

$$W_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,k=1}^3 U_{ik} \int \rho(\vec{r})(3x_i x_k - r^2) dV. \quad (2.34)$$

Із (1.34) видно, що квадрупольна взаємодія є також добутком двох параметрів: атомно-молекулярного $\sum U_{ik} = 4\pi e |\psi(0)|^2$ (див. (2.22)), який визначається характером (градієнтом) електричного поля оточуючих ядро зарядів, і ядерного, що характеризує розподіл ядерного заряду $\int \rho(\vec{r})(3x_i x_k - r^2) dV$ в межах ядра.

Множник $\sum_{i,k=1}^3 U_{ik}$ є компонентою, яка характеризує градієнт елек-

тричного поля на ядрі, а множник $\int \rho(\vec{r})(3x_i x_k - r^2) dV$ – компонентою електричного квадрупольного моменту ядра.

Квадрупольний момент ядра характеризує ступінь відхилення розподілу усередненої густини електричного заряду ядра в стані з $m = I$ ядра від сферичної симетрії. Визначається квадрупольний момент ядра добутком eQ , де e – елементарний заряд, $Q = \langle r^2(3\cos^2\theta - 1) \rangle$ – константа квадрупольної взаємодії, яка має розмірність площі, r – відстань до елемента заряду від початку координат, θ – полярний кут радіус-вектора. У випадку сферично симетричного розподілу заряду $Q = 0$. У таких ядер спин рівний 0 або 1/2. Сплющене ядро має від'ємний квадрупольний момент, а ядро, яке має форму витягнутого еліпсоїда обертання має додатний квадрупольний момент.

Джерелами градієнта q електричного поля можуть бути заряди оточуючих іонів при відхиленні симетрії кристала від кубічної, не

повністю заповнені електронні оболонки власного атома, а також будь-яке порушення ідеальності кристалічної ґратки.

В загальному вигляді власні значення, які описують взаємодію між електричним квадрупольним моментом ядра і градієнтом електричного поля, описуються виразом

$$W_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] + \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (2.35)$$

де I – спин ядра, $m = I, I-1, \dots, -I$ – магнітне квантове число, яке набуває $2I+1$ значень, η – параметр асиметрії ($0 < \eta < 1$), q – градієнт електричного поля.

Для аксіально-симетричного поля ($\eta = 0$) матимемо

$$W_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)]. \quad (2.36)$$

Вираз (2.36) визначає величину зміщень рівнів на які розщеплюється вироджений у відсутності магнітного поля рівень ядра. Ці рівні залишаються двократно виродженими, оскільки обидва стани $\psi_{\pm m}$ мають однакову енергію.

Якщо вісь симетрії поля співпадає з напрямком спіна ядра, то $m = I$. Тоді

$$W_Q = e^2 q Q \left(\frac{3I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \right) = \frac{e^2 q Q}{4}, \quad (2.37)$$

де $\frac{e^2 q Q}{4}$ – стала квадрупольної взаємодії.

В результаті квадрупольної взаємодії в месбауерівському спектрі появляється надтонка структура, яка є результатом розщеплення рівня на дві складові і зміщення їх на величину, яка визначається виразом (2.36). Наприклад, для ядра Fe^{57} спин збудженого стану $I = 3/2$, а основного $I = 1/2$. Магнітне квантове число m для стану з $I = 3/2$ набуває значень: $m = \pm 3/2$ і $m = \pm 1/2$. Підставляючи ці значення в (2.36) знаходимо, що кожний із підрівнів зміщується на величину

$$W_Q \left(\pm \frac{3}{2} \right) = + \frac{e^2 q Q}{4} \quad \text{і} \quad W_Q \left(\pm \frac{1}{2} \right) = - \frac{e^2 q Q}{4}. \quad (2.38)$$

Знак зсуву залежить від знаку константи квадрупольної взаємодії. Схема розщеплення ядерних рівнів та вигляд дублетного спектра показано на рис. 2.11.

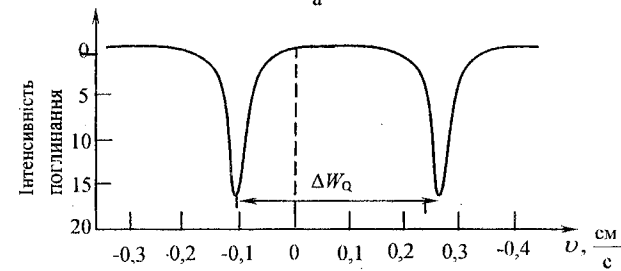
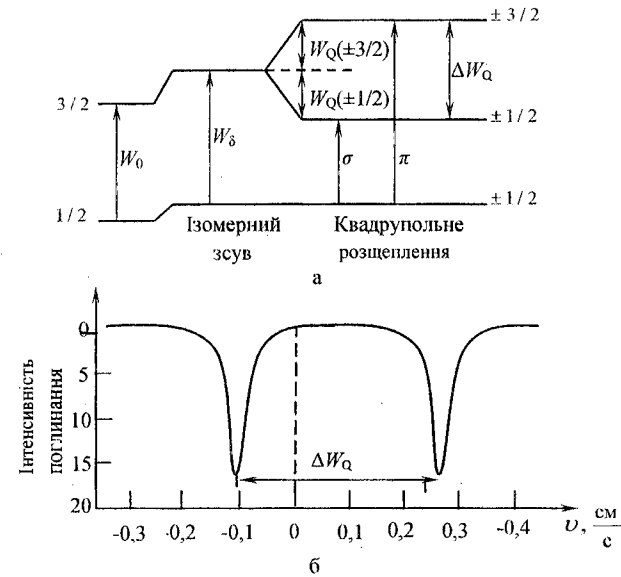


Рис. 2.11. а) – схема квадрупольного розщеплення; б) – дублетний спектр γ -променів.

Із (2.38) видно, що розщеплюється тільки збуджений рівень зі спіновим числом $3/2$. Основний рівень зі спіновим числом $1/2$ не розщеплюється, оскільки магнітне квантове число набуває значень $\pm 1/2$.

Відстань між компонентами дублета рівна

$$\Delta W_Q = W_Q \left(\pm \frac{3}{2} \right) - W_Q \left(\pm \frac{1}{2} \right) = \frac{e^2 q Q}{2}. \quad (2.39)$$

Знаючи відстань між компонентами дублета (2.39) можна визначити константу квадрупольної взаємодії. Якщо енергія квадрупольної взаємодії не перевищує природної ширини ядерного рівня Γ замість

окремих компонент буде спостерігатися просто розширена резонансна лінія.

Якщо параметр асиметрії не дорівнює нулю ($\eta \neq 0$), то магнітне квантове число m для розщеплених рівнів не має певних значень навіть для малих значень η . Тоді енергія зміщення рівнів зі спіном $3/2$ виразиться так:

$$\left. \begin{aligned} W_Q\left(\pm \frac{3}{2}\right) &= \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{1/2}, \\ W_Q\left(\pm \frac{1}{2}\right) &= -\frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (2.40)$$

Зсув підрівнів, обумовлений параметром η для випадку $I = 3/2$ показаний на рис. 2.12. В цьому випадку знання відстані між компонентами не дозволяє визначити константу квадрупольної взаємодії і параметра асиметрії η окремо один від одного.

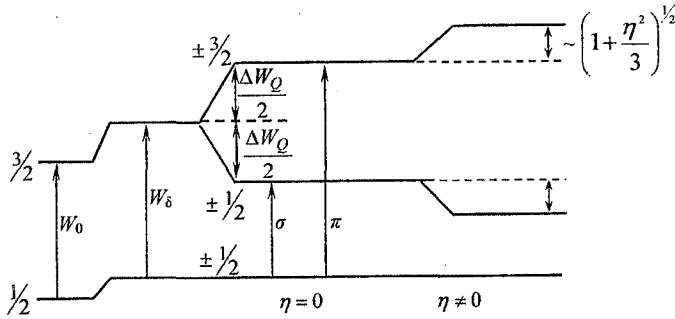


Рис. 2.12. Схема квадрупольного розщеплення при $\eta \neq 0$.

Приклади квадрупольного розщеплення ΔW , обумовленого взаємодією електричного квадрупольного момента ядра і градієнта електричного поля в ядрах заліза в різних сполуках наведені в таблиці 2.1. Як видно із таблиці 2.1 величина квадрупольних розщеплень невелика. Енергетичне розщеплення для двовалентного заліза (Fe^{2+}) таке:

$$\frac{v}{c} W_0 = \frac{0,3}{3 \cdot 10^{10}} 14,4 \cdot 10^3 eV = 1,44 \cdot 10^{-7} eV$$

а для тривалентного заліза на порядок менше.

Поглинач	Температура	ΔW , см/с
Fe_2O	Кімнатна	$0,024 \pm 0,003$
$Fe(SO_4)_3$	Кімнатна	0,000
$FeCl_3$	Кімнатна	0,000
Fe_3C	Кімнатна	0,000
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Кімнатна	$0,300 \pm 0,005$
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Рідкий азот	$0,310 \pm 0,005$
$FeO_4 \cdot 7H_2O$	Кімнатна	$0,320 \pm 0,005$
Fe_3O_4	Кімнатна	$0,000 \pm 0,001$

§ 2.8. Інтенсивності компонент надтонкої структури

До цих пір наші роздуми стосувалися лише положення ліній квадрупольного дублета. Додаткова інформація про надтонку взаємодію міститься в інтенсивностях компонент надтонкої структури. У випадку монокристалічного поглинача відношення інтенсивностей спектральних ліній квадрупольного дублета визначається співвідношенням:

$$\frac{I_\pi}{I_\sigma} = \frac{3(1 + \cos^2 \theta)}{5 - 3 \cos^2 \theta}, \quad (2.41)$$

де I_π і I_σ – інтенсивності π (перехід $\pm 3/2 \rightarrow 1/2$) і σ (перехід $\pm 1/2 \rightarrow 1/2$) компонент відповідно, θ – кут між напрямком вильоту γ -кванта і віссю градієнта електричного поля в монокристалі. Якщо $\theta = 0^\circ$, то $I_\pi : I_\sigma = 3:1$, і якщо $\theta = \pi/2$, то $I_\pi : I_\sigma = 3:5$. Такі відносні інтенсивності повинні спостерігатися з неполяризованим джерелом і тонким поглиначем.

Якщо поглинач є полікристалічним, то інтенсивність обидвох компонент однакова.

У випадку асиметричного поля ($\eta \neq 0$) відносні інтенсивності компонент квадрупольного розщеплення для розглядуваних переходів при спостереженні в заданих напрямках визначаються відношеннями:

$$\left. \begin{aligned} \frac{I_\pi}{I_\sigma} &= \frac{3+a^2}{1+3a^2}, \text{ для } \theta = 0^\circ, \\ \frac{I_\pi}{I_\sigma} &= \frac{3+5a^2}{5+3a^2}, \text{ для } \theta = \frac{\pi}{2} \end{aligned} \right\} \quad (2.42)$$

де $a = \frac{\eta}{\sqrt{3 \left(1 + \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \right)}}$. При $\eta = 1$ відношення компонент дублета

рівне:

$$\left. \begin{aligned} \frac{I_\pi}{I_\sigma} &= \frac{2,5}{1}, \text{ для } \theta = 0^\circ, \\ \frac{I_\pi}{I_\sigma} &= \frac{3,25}{5}, \text{ для } \theta = \frac{\pi}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (1.43)$$

Відношення інтенсивностей компонент, виміряних в різних напрямках дозволяє визначити параметр асиметрії, а знаючи η , можна визначити константу квадрупольної взаємодії Q . Вимірювання з монокристалами дозволяє отримати параметри квадрупольної взаємодії.

§ 2.9. Градієнт електричного поля і квадрупольний момент

Величина квадрупольного розщеплення ΔW_Q , яка визначається експериментально, залежить від добутку константи квадрупольної взаємодії Q і градієнта електричного поля (ГЕП) q і тому вимірювання ΔW_Q не дозволяє отримати значення Q і q одночасно. Це впливає із того, що квадрупольний момент є ядерною характеристикою, а ГЕП є характеристикою оточуючого ядра середовища. Тому ці величини (Q і q), як правило, визначаються незалежно одне від одного. Відносні значення ГЕП можуть бути визначені безпосередньо із порівняння резонансних спектрів для одного і того ж ядра в різних твердих тілах. Знання ГЕП дозволяє зрозуміти природу хімічних зв'язків і структуру твердих тіл. Окрім того, за відомим ГЕП можна знайти абсолютне значення Q , що є важливою характеристикою ядра.

У вільному атомі ГЕП на ядрі створюється електронами атома. Якщо атом зв'язаний в молекулу або в твердому тілі, то додатковий вплив на градієнт поля здійснюють сусідні іони.

Не важко показати, що замкнута електронна оболонка зі сферично симетричним розподілом заряду не дає вкладу в градієнт поля. Якщо над заповненою оболонкою є один або декілька валентних електронів, то появиться градієнт поля, який дорівнює сумі градієнтів, що створюються кожним із валентних електронів. Крім того валентний електрон в результаті електростатичної взаємодії (електростатичного відштовхування) деформує електронну хмаринку замкнутої оболонки і на ядрі виникає додатковий градієнт поля. Перебудова електронів замкнутої оболонки може мати два різні характери. Розглянемо, наприклад, один валентний p -електрон в стані ψ_{n11} , який взаємодіє із такою сферично симетричною оболонкою. Цю оболонку можна замінити для спрощення міркувань одним s -електроном в стані ψ_{n00} . В результаті кулонівського відштовхування s -електронна густина буде "виштовхуватися" із зони, де p -електронна густина велика, тобто із площини, перпендикулярної до осі Z , в області деяких відстаней від ядра r_0 порядку атомного розміру. В результаті частина s -електронної густини перейде в d -стан і її зменшення скомпенсується p -електронною густиною. Тому градієнт q , обумовлений p -електронною густиною в області r_0 , буде зменшений. Цей ефект називається **екрануванням**. До такого ж екранування призводить і квадрупольне поле ядра, яке індукує квадрупольний момент в заповненій електронній оболонці. Цей квадрупольний момент послаблює квадрупольну взаємодію ядра з валентним електроном. Іноді градієнт поля q може бути підсиленим. Цей ефект підсилення називається **антиекрануванням**. Градієнт поля, індукований валентним електроном, враховується за допомогою фактора R і результуючий градієнт поля буде $(1 - R)q$.

В розглянутому випадку, коли ГЕП створюється електронами, зв'язаними з самим атомом, квадрупольне розщеплення сильно залежить від температури. Це пояснюється зміною з температурою залежностей електричних рівнів (зокрема d -оболонки), обумовлених кристалічним полем.

Ефекти екранування і антиекранування виникають також в результаті градієнтів електричних полів, створюваних іонами в молекулі або в кристалі. В кристалі градієнт поля на ядрі залежить від валентних електронів атома і від внутрішнього кристалічного поля, котре створюється іонами, які розглядаються як точкові заряди, що розміщені у вузлах ґратки. В цьому випадку деформація замкнутого електронного остова атома викликається обидвома джерелами поля. Крім того, кристалічне поле деформує також і розподіл заряду валентних електронів. Тому результуючий градієнт поля на ядрі в твердому тілі q_s можна виразити у вигляді

$$q_s = (1 - R_s)q_v + (1 - \gamma_\infty)q_i, \quad (2.44)$$

де $R_s q_v$ – поправка до градієнта поля q_v , створюваного валентним електроном в твердому тілі, R_s – поправочний фактор на екранування остовом для твердого тіла, $q_i = \gamma_\infty q_i$ – додаткове поле на ядрі, яке індукується градієнтом поля у вузлі ґратки q_i , що створюється всіма оточуючими іонами, γ_∞ – фактор антиекранування для твердого тіла.

Дослідження показують, що за порядком величини градієнт поля q_v , створеного валентним електроном, значно більший від градієнта поля q_i , створеного іоном, оскільки іон знаходиться значно дальше від ядра ніж, наприклад, валентний p -електрон. Тому градієнт поля q_i в багатьох випадках можна не враховувати. Однак в тих випадках, коли градієнти поля, обумовлені валентними електронами, майже компенсуються і стають малими, градієнти, створювані іонами кристалічної ґратки, слід враховувати.

При розрахунку градієнта поля необхідно врахувати вклад від всіх валентних електронів, як тих, що беруть участь в хімічних зв'язках, так і вільних від них.

Для розрахунку результуючого градієнта поля на ядрі, яке створюється валентними електронами в sp -оболонці, користуються числами N_x, N_y, N_z , які дають заселеність p_x -, p_y - і p_z -станів, відповідно. Для компонент градієнта електричного поля по осям X, Y, Z можна записати:

$$\left. \begin{aligned} q_{zzA} &= \left(-N_z - \frac{N_x + N_y}{2} \right) (-q_{0A}), \\ q_{xxA} &= \left(-N_x - \frac{N_y + N_z}{2} \right) q_{0A}, \\ q_{yyA} &= \left(-N_y - \frac{N_x + N_z}{2} \right) q_{0A}. \end{aligned} \right\} \quad (2.45)$$

Множник $U_v = \frac{N_x - N_y}{2} - N_z$ у виразі (2.45) для zz -компоненти, що стоїть перед величиною градієнта для атома ($-q_{0A}$), називається **числом незбалансованих електронів**. Він додатний, коли має нестачу p_z -електронів. Таким чином, якщо, наприклад, на p_z -орбіталі є в середньому менше двох електронів, а кожна p_x - і p_y -орбіталь заповнена незв'язуючими парами електронів, то знак градієнта поля q_{zz} отримується додатним. У випадку надлишку p_z -електронів знак градієнта поля від'ємний. В молекулах з осьовою симетрією $N_x = N_y$ і $q_{xx} = q_{yy}$. Для неаксіальних молекул $N_x \neq N_y$ і параметр симетрії

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} = \frac{(N_x - N_y)^2}{N_z - \frac{N_x - N_y}{2}}. \quad (2.46)$$

Насамкінець, ще раз зауважимо, що градієнт електричного поля на ядрі складається із ГЕП, яке створюється власними валентними електронами атома, ГЕП кристалічного поля на ядрі у відсутності атомних електронів а також ГЕП індукованого кристалічним полем, обумовленого поляризацією атомного остова. Перша складова, як зазначалось вище, сильно залежить від температури, останні дві від температури не залежать або залежать дуже слабо. Тому вклад в результуючий ГЕП внесеними власними електронами атома можна відділити від вкладу, що вносить в результуючий ГЕП поле кристалічної ґратки.

Квадрупольне розщеплення, як було показано вище, залежить від градієнта електричного поля на ядрі, яке створюється в тому числі і іонами кристалічної ґратки. Тому воно тісно пов'язано з точковою

симетрією ґратки, яка оточує досліджуваний атом і містить інформацію про структуру кристала. У зв'язку з цим значення квадрупольного розщеплення може бути корисним при визначенні хімічної структури речовини. Відсутність квадрупольного розщеплення свідчить про кубічну або майже кубічну симетрію. Наявність квадрупольного розщеплення вказує на наявність значних спотворень в кристалі.

Вивчення квадрупольного розщеплення на сполуках з добре вивченою структурою дало впевненість в тому, що його можна успішно використовувати для дослідження невідомих структур. В якості прикладу наведемо додекарбоніл заліза $Fe_3(CO)_{12}$, спектр поглинання якого наведено на рис. 2.13.

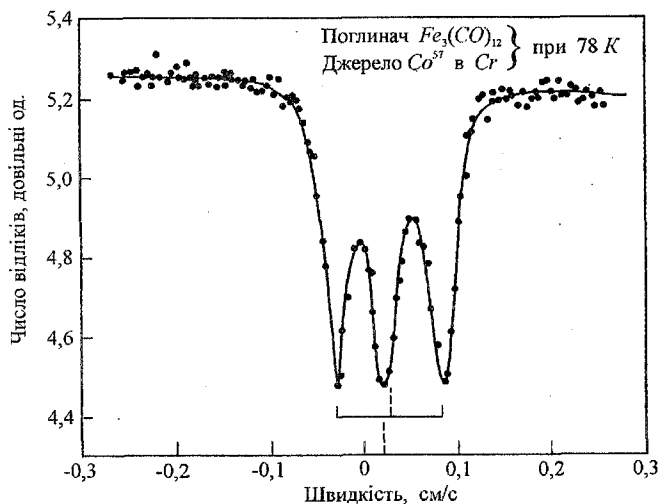


Рис. 2.13. Месбауерівський спектр поглинання додекарбоніла заліза.

Із аналізу спектра випливає, що всі три атоми заліза в молекулі не є еквівалентними, оскільки в протилежному випадку спектр складався б із однієї, або з двох ліній, і ні в якому разі не з трьох ліній. Три лінії можна отримати, якщо всі три атоми будуть знаходитися в нееквівалентних положеннях і кожний із цих атомів дає свою одиночну лінію з певним хімічним зсувом. Однак було знайдено, що така структура є неможливою. Залишається єдиний вибір, за якого два атоми є

еквівалентні (їх у два рази більше), а третій відмінний від них. Спостережувану сукупність ліній можна отримати лише в тому випадку, якщо два еквівалентні атоми мають добре розділене квадрупольне розщеплення і створюють квадрупольний дублет (1-а і 3-я лінії на рис. 2.13), а третій атом створює одиночну лінію (2-а лінія на рис. 2.13). Всі три лінії однакової інтенсивності. Те, що 1-а і 3-я лінії створюються двома еквівалентними атомами підтверджується і тим, що ці лінії де-що відрізняються за шириною від 2-ої лінії, створеної третім атомом, який повинен мати майже кубічне оточення. Ізомерні зсуви цих ліній незначні.

Насамкінець, зауважимо, що взагалі то складно отримати інформацію про структуру тільки із величини квадрупольного розщеплення, оскільки воно тісно пов'язане з електронною будовою самого атома. Є зміст порівнювати квадрупольні розщеплення різних сполук лише у випадку, коли відомо, що електронні структури їх однакові. Для цього потрібні додаткові дані.

§ 2.10. Магнітна надтонка взаємодія

Якщо атомне ядро в енергетичному стані W володіє відмінним від нуля значенням магнітного моменту μ і знаходиться в постійному в часі магнітному полі з напруженістю \vec{H} , то енергія ядерного стану W зміниться на величину W_μ , яка дорівнює

$$W_\mu = -(\vec{\mu}\vec{H}) = -\frac{\mu}{I} mH = -g H m \mu_n, \quad (2.47)$$

де $g = \mu/I$ – ядерне гіромагнітне співвідношення, μ_n – магнітний момент ядра, різний для різних станів (μ_e і μ_g), I – спин ядра в стані з енергією W , m – магнітне квантове число, яке набуває $2I + 1$ всіх значень: $I, I - 1, \dots, 0, \dots - I$.

Внаслідок цієї магнітної взаємодії кожний стан ядра з повним моментом кількості руху I розщеплюється на $2I + 1$ магнітних підрівнів, розміщених на однакових відстанях один від одного з енергією

$$W_m = -\frac{\mu}{I} mH = -g H m \mu_n. \quad (2.48)$$

Якщо ядро і в основному, і в збудженому станах має відмінний від нуля магнітний момент, то такого роду розщепленню піддаються обидва рівні.

При розрядці збудженого стану змінюються три параметри, які описують рівні ядер: $W_e \rightarrow W_g$, $I_e \rightarrow I_g$, $m_e \rightarrow m_g$. Тут індекси, як і раніше, означають основний (g) і збуджений (e) стани.

Картина розщеплення збудженого ($I = 3/2$) і основного ($I = 1/2$) рівнів, що має місце в ядрах, які найбільш широко використовуються в γ -резонансних експериментах (ядрах Fe^{57}), наведена на рис. 2.14.

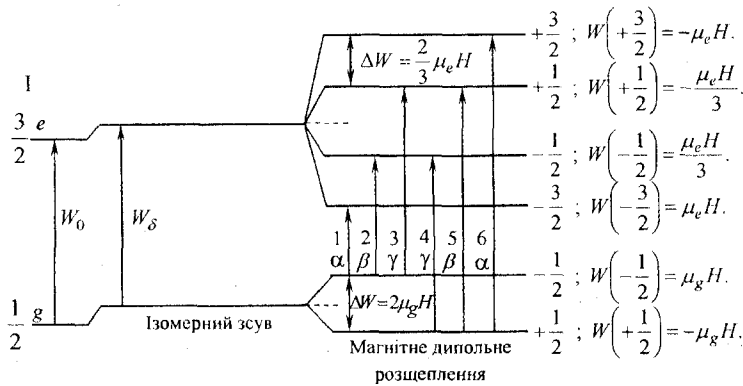


Рис. 2.14. Магнітне надтонке розщеплення основного і першого збудженого станів Fe^{57} .

Верхній (збуджений) рівень з енергією 14,4 кеВ і з $I_e = 3/2$, $\mu_e < 0$ розщеплюється на чотири підрівні ($2I + 1 = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$) з $m_e = \pm 3/2$ і $\pm 1/2$, а нижній (основний) з $I_g = 1/2$ і $\mu_g = 0$ на два ($2I + 1 = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$) з $m_g = \pm 1/2$.

Згідно формули (2.47), якщо знаки μ і m однакові, то зсув енергії буде від'ємний, якщо знаки протилежні – додатний (рис. 2.14). Енергії підрівнів мають вигляд

$$W_m = W_e - \frac{\mu H}{I} m, \quad (2.49)$$

а відстань між двома сусідніми підрівнями

$$\Delta W = W_e - \frac{\mu H}{I} m_{k+1} - W_e + \frac{\mu H}{I} m_k = \frac{\mu H}{I} (m_k - m_{k+1}) = \frac{\mu H}{I} \Delta m, \quad (2.50)$$

де k – номер підрівня, $\Delta m = 1$ (у сусідніх рівнів магнітні числа відрізняються на одиницю). Відстані між будь-якими двома сусідніми підрівнями рівні за величиною і складають $\mu_g \cdot H / I_g$ і $\mu_e \cdot H / I_e$ для основного і збудженого станів відповідно. Однак розділення розщеплених рівнів можливе лише за умови, що $\Delta W = \left| \frac{\mu H}{I} \right| > 2\Gamma$. Для 14,4 кеВ рівня Fe^{57} при $\Gamma = 4,6 \cdot 10^{-9}$ еВ розділення відбувається, якщо $H > 10^4$ ерстед.

Переходи між зееманівськими рівнями визначаються правилами відбору $\Delta m = 0, \pm 1$, тому із восьми можливих переходів дозволеними є лише шість (рис. 2.14, табл. 2.2). Які дають шестилінійчатий спектр (рис. 2.15).

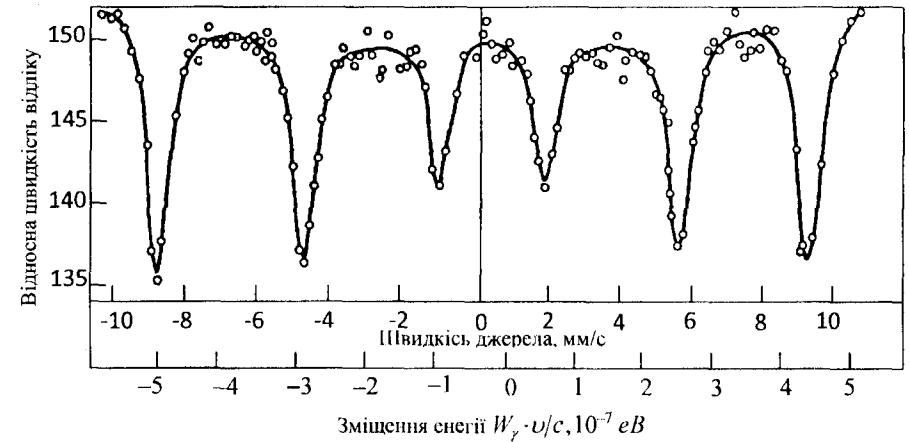


Рис. 2.15. Спектр поглинання, отриманий для Fe_2O_3 при кімнатній температурі.

Лінії магнітної структури симетрично розміщені відносно центра симетрії. Ще раз зауважимо, що для того, щоб лінії магнітної структури були добре розділені, величина магнітної взаємодії повинна бути більша за природну ширину рівня (лінії).

Таблиця 2.2.

Перехід ($m_g \rightarrow m_e$)	Δm	Номер лінії	Відносна імовірність переходу	Кутова залежність
-1/2 \rightarrow -3/2	-1	1(α)	3	9/4(1+cos ² θ)
-1/2 \rightarrow -1/2	0	2(β)	2	3cos ² θ
-1/2 \rightarrow +1/2	-1	3(γ)	1	9/4(1+cos ² θ)
+1/2 \rightarrow -1/2	+1	4(γ)	1	9/4(1+cos ² θ)
+1/2 \rightarrow +1/2	0	5(β)	2	3cos ² θ
+1/2 \rightarrow +3/2	+1	6(α)	3	9/4(1+cos ² θ)

* θ – кут між напрямком магнітного поля (осі квантування) і напрямком випромінювання γ -кванта.

В ранніх експериментах з лінією 23,8 кеВ Sn^{119} застосовувалися зовнішні поля до 20 ке і вони виявилися недостатніми для повного розщеплення компонент надтонкої магнітної структури. Магнітні підрівні збуджених станів достатньо добре розділяються при полях $H > 30$ ке. Добре розділяються компоненти надтонкої структури під впливом внутрішньокристалічних магнітних полів, які в феромагнітних і антиферомагнітних речовинах досягають сотень кілоерстед. Ці поля обумовлені специфічною будовою електронних оболонок атома і можуть існувати лише в тому випадку, коли повний механічний момент кількості руху атома в речовині відмінний від нуля.

Шестилінійчатий спектр поглинання утворюється лише тоді, коли $|\mu_e| \neq |\mu_g|$. Якщо $|\mu_e| = |\mu_g|$, то число ліній в спектрі буде залежати від знаків μ_e і μ_g . Так при протилежних знаках μ_e і μ_g спектр складається із п'яти ліній (енергії 3-ої і 4-ої ліній однакові і вони накладаються одна на одну). При $\mu_e = \mu_g$ в спектрі поглинання будуть тільки три лінії, оскільки 1-а і 4-а, 3-я і 6-а, 2-а і 5-а володіють однаковими енергіями і попарно накладаються одна на одну.

Як правило $|\mu_e| \neq |\mu_g|$ і, якщо величина μ_g відома з інших експериментів, то μ_e може бути визначено за допомогою аналізу взаємного розщеплення γ -резонансних ліній спектра. Для цього перш за все необхідно встановити належність спостережуваних ліній відповідним

переходам. Останнє можна досягнути за допомогою аналізу інтенсивності компонент спектра.

Якщо використовуються полікристалічні зразки і напрямок поля не виділений, то випромінювання ядра Fe^{57} неполяризоване, а інтенсивності компонент спектра рівні (табл. 2.2):

$$I_{\alpha}^1 : I_{\beta}^2 : I_{\gamma}^3 : I_{\gamma}^4 : I_{\beta}^5 : I_{\alpha}^6 = 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3. \quad (2.51)$$

Коли напрямок поля \vec{H} заданий і спостереження ведеться в напрямку $\theta = \pi/2$, відносні інтенсивності компонент спектра будуть

$$I_{\alpha}^1 : I_{\beta}^2 : I_{\gamma}^3 : I_{\gamma}^4 : I_{\beta}^5 : I_{\alpha}^6 = 3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3. \quad (2.52)$$

з відповідною лінійною поляризацією компонент $\parallel, \perp, \parallel, \parallel, \perp, \parallel$. При $\theta = 0$ переходи з $\Delta m = 0$ відсутні, і в спектрі залишаються чотири циркулярно поляризовані лінії з відносними інтенсивностями

$$I_{\alpha}^1 : I_{\gamma}^3 : I_{\gamma}^4 : I_{\alpha}^6 = 3 : 1 : 1 : 3. \quad (2.53)$$

із поляризаціями права, ліва, права і ліва відповідно. Така поведінка добре відома із атомного ефекту Зеемана.

Слід мати на увазі, що у випадку магнітного розщеплення і у джерела і у поглиначя, спектр γ -резонансного поглинання отримується дуже складним, що серйозно ускладнює його інтерпретацію. Тому в подібних експериментах стараються працювати з одиночною лінією випромінювання. Для цього джерело виготовляється таким чином, щоб ядерні рівні реального ядра в ньому не розщеплювалися. Це досягається шляхом підбору матриць, в які вводяться радіоактивні ядра.

На рис. 2.16 наведено спектр поглинання γ -променів Fe^{57} в Fe_3C . В якості джерела випромінювання використовувався Co^{57m} впроваджений шляхом дифузії в матрицю хрому. Таке джерело володіє одиночною (синглетною) лінією випромінювання.

Гамма-резонансний спектр Fe^{57} від Fe_3C є яскравим прикладом повністю розділеної надтонкої структури з шістьма компонентами, викликаної неорієнтованим внутрішнім магнітним полем, що діє на ядро Fe^{57} в Fe_3C .

В тих випадках, коли джерело і поглинач є різними речовинами,

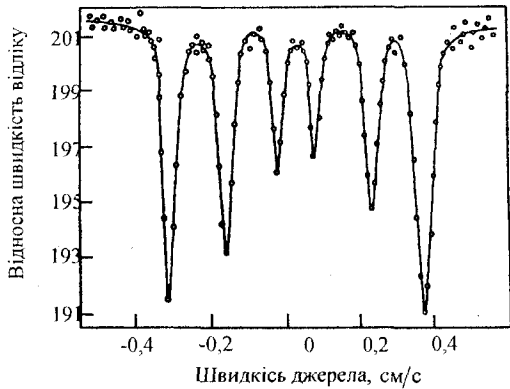


Рис. 2.16. Гамма-резонансний спектр поглинання Fe^{57} в Fe_3C у відсутності зовнішнього магнітного поля.

і величину ефективного магнітного поля H_{ef} , що діє на ядро в твердому тілі. Оскільки магнітний момент основного стану ядра, як правило, буває відомим із експериментів по ядерному магнітному резонансу, то виявляється, що із експериментів по ЯГР можна знайти відразу два параметри: магнітний момент збудженого стану μ_e і ефективне магнітне поле H_{ef} , що діє на ядро. Спробуємо це зробити.

Враховуючи доплерівську добавку до енергії випроміненого γ -фотона, його енергія виразиться так:

$$W_\gamma = W_0 + \frac{W_0}{c} v, \quad (2.54)$$

де v – швидкість, з якою рухається джерело (або поглинач). Тоді різницю енергій між рівнями знайдемо за формулою:

$$\Delta W = W_0 + \frac{W_0}{c} v_k - W_0 - \frac{W_0}{c} v_i = \frac{W_0}{c} (v_k - v_i) = \frac{W_0}{c} \Delta v, \quad (2.55)$$

де k і i – номер спектральної лінії, v_k і v_i – швидкості, що відповідають цим лініям.

центр ваги спектра, як правило, знаходиться не при швидкості, що дорівнює нулю, а зміщений на величину ізомерного (хімічного) зсуву. Це зміщення безпосередньо видно із рис. 2.16 (воно тут дорівнює 0,29 мм/с).

За положенням компонент надтонкої структури можна визначити відношення магнітних моментів збудженого і основного станів (μ_e/μ_g).

З другого боку різниця енергій між сусідніми рівнями виражається формулою (2.50):

$$\Delta W = \frac{\mu H_{ef}}{I} |\Delta m|, \quad (2.56)$$

де $|\Delta m| = I$. Враховуючи (2.55) і (2.56) для 3-ої і 5-ої ліній, маємо (для основного стану):

$$\frac{\mu_g H_{ef}}{I_g} = \frac{W_0}{c} (v_5 - v_3), \quad (2.57)$$

для 2-ої і 1-ої ліній (збудженого стану):

$$\frac{\mu_e H_{ef}}{I_e} = \frac{W_0}{c} (v_2 - v_1). \quad (2.58)$$

Тут c – швидкість світла у вакуумі. Поділивши почленно (2.57) на (2.58) з врахуванням, що $I_e = 3/2$, а $I_g = 1/2$, отримаємо:

$$\frac{\mu_g}{\mu_e} = \frac{v_5 - v_3}{3(v_2 - v_1)},$$

звідки

$$\mu_e = \frac{3\mu_g(v_2 - v_1)}{v_5 - v_3}. \quad (2.59)$$

Тут мається на увазі, що μ_g відоме, тобто отримане із інших експериментів.

Якщо μ_g і μ_e відомі, то із (2.57) і (2.58), попередньо додавши їх почленно, отримаємо:

$$H_{ef} = \frac{W_0}{c} \frac{(v_5 - v_3) + (v_2 - v_1)}{2\left(\mu_g + \frac{\mu_e}{3}\right)}. \quad (2.60)$$

Потрібну формулу для H_{ef} можна отримати, скориставшись комбінацією інших швидкостей, наприклад, v_2 і v_4 , v_2 і v_3 . Тоді

$$\frac{\mu_g}{\mu_e} = \frac{\nu_4 - \nu_2}{3(\nu_3 - \nu_2)},$$

звідки

$$\mu_e = \frac{3\mu_g(\nu_3 - \nu_2)}{\nu_4 - \nu_2}, \quad (2.61)$$

і

$$H_{\text{еф}} = \frac{W_0}{c} \frac{[(\nu_4 - \nu_2) + (\nu_3 - \nu_2)]}{2\left(\mu_g + \frac{\mu_e}{3}\right)}. \quad (2.62)$$

Щоб точніше визначити значення внутрішнього поля “діючого” на ядро, як правило користуються даними про крайні лінії спектра:

$$\frac{W_0}{c} (\nu_6 - \nu_1) = \frac{3\mu_e H_{\text{еф}}}{3/2} + \frac{\mu_g H_{\text{еф}}}{1/2},$$

звідки

$$H_{\text{еф}} = \frac{W_0}{c} \frac{(\nu_6 - \nu_1)}{2(\mu_e + \mu_g)}. \quad (2.63)$$

Зауважимо, що відстань між 6-ою і 1-ою лініями вимірюється точніше, ніж відстані між внутрішніми лініями.

Виміряна таким чином величина ефективного магнітного поля на ядрі Fe^{57} в металічному залізі при кімнатній температурі $H_{\text{еф}} = 331$ ке з точністю $< 1\%$.

Гамма-резонансний метод вимірювання ефективного магнітного поля $H_{\text{еф}}$, що діє на ядро виявився достатньо плідним, і він широко застосовується в експериментах з феромагнітними, феримагнітними і антиферомагнітними речовинами. Великі значення $H_{\text{еф}}$ виникають і на ядрах немагнітних атомів в різних магнітних сполуках і сплавах з феромагнітними речовинами. Ефект Мессбауера дозволяє визначати не тільки величину внутрішнього поля на ядрі, але і його знак по відношенню до зовнішнього поля. Питання про знак поля важливий для розуміння походження цих полів.

Для ефективного магнітного поля, що діє на ядро, при накладанні зовнішнього поля H_0 можна записати:

$$\vec{H}_{\text{еф}} = H\vec{i} + \vec{H}_0, \quad (2.64)$$

де H – величина ефективного поля на ядрі при відсутності зовнішнього поля H_0 , \vec{i} – одиничний вектор в напрямку намагніченості. В умовах насиченості $\vec{\mu} \parallel \vec{H}$ знак величини $H_{\text{еф}}$ можна встановити за напрямком зсуву спектра при накладанні зовнішнього поля. Якщо напрямки зовнішнього H_0 і внутрішнього H полів співпадають, то $|H_{\text{еф}}| > |H|$, якщо вони протилежні, то $|H_{\text{еф}}| < |H|$. У 1960 р. було виміряно магнітне поле на ядрах ^{57}Fe в металічному залізі. Величина зовнішнього поля складала $H_0 = 17$ ке. Виявилось, що $|H_{\text{еф}}| < |H|$, а це свідчить про те, що в металічному залізі знак магнітного поля на ядрах Fe^{57} від’ємний (H і H_0 мають протилежні напрямки).

В таблиці 2.3 наведені величини внутрішніх магнітних полів в кілоерстедах і їх знаки на ядрах в різних матеріалах (гратках).

Таблиця 2.3

Резонансне ядро	Гратка		
	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
Fe^{57}	-331	+312	+280
Co^{59}	330	-	-
Sn^{119}	-81	-205	+185
Ni^{61}	-	-	-170
Au^{198}	+1460	-	-

Із вище сказаного випливає, що внутрішні ефективні магнітні поля на ядрах по відношенню до зовнішнього поля можуть мати як додатні, так і від’ємні значення.

Застосування ефекту Мессбауера в області магнетизму виявилось дуже плідним. Було отримано чимало цікавих даних для розуміння природи магнетизму.

§ 2.11. Магнітне поле на ядрі

Вимірювання магнітних полів на ядрах і вивчення механізму їх утворення важливі для розуміння природи виникнення феромагнітного, антиферомагнітного і феримагнітного станів.

Магнітне поле на ядрі обумовлене спіном ядра, радіальним і кутовим розподілом електронної густини в атомі, а значить, взаємним екрануванням і поляризацією електронів. У випадку одного електрона в кулонівському полі ядра енергія магнітної взаємодії складається із трьох складових: **контактної магнітної взаємодії електрона з ядром (контактна фермі-взаємодія), яка відмінна від нуля лише для s-електронів, взаємодії орбітального моменту електрона з магнітним моментом ядра та взаємодії спіна електрона з магнітним моментом ядра.** Останні дві взаємодії відсутні для s-електрона. Якщо магнітне поле створюється не одним, а багатьма електронами, то потрібно магнітні поля, що утворюються кожним із електронів, просумувати.

Виникнення ефективного магнітного поля на ядрах різних атомів пов'язано з рядом факторів, які залежать як від магнітної природи самого атома, так і від речовини, в якій він знаходиться. Серед різних джерел, які впливають на величину ефективного магнітного поля, основну роль відіграє **контактне поле Фермі, яке для одного неспареного s-електрона можна записати у такій формі**

$$H_k = \frac{8\pi}{3} \mu_B |\psi_{\uparrow}(0)|^2, \quad (2.65)$$

де $\mu_B = \frac{eh}{2m_e c}$ – магнетон Бора. Спарені s-електрони з протилежно направленими спінами взаємно компенсують один одного і дають нульовий вклад в H_k . Однак було показано, що спарені s-електрони можуть поляризуватися під дією результуючого спіна 3d-електронів, в результаті чого вклад спарених s-електронів в H_k не дорівнює нулю. Внаслідок такого механізму створюється результуюча густина неспарених спінів внутрішніх s-електронів іонного остова.

Виникнення результуючої густини неспарених спінів викликано

тим, що в системах з відмінним від нуля спіном радіальні хвильові функції електронів одного і того ж електронного шару, але з різними

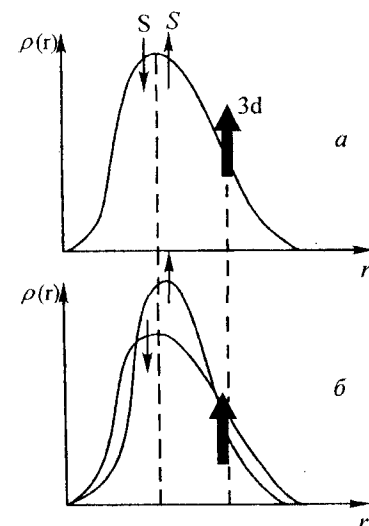


Рис. 2.17. Ілюстрація механізму обмінної поляризації, яка призводить до розспарювання спіна s-електронів замкнутих оболонок.

значеннями квантового числа m_s , дещо відрізняються одна від одної, оскільки вони піддаються різним обмінним взаємодіям. На рис. 2.17 наведено криві розподілу електронної густини s-електронів остова: $\rho(r) \sim r^2 |\psi_{\uparrow}(0)|^2$. У випадку спрощеного методу Хартрі-Фока радіальні функції для s-електронів з напрямком спіна, паралельним \uparrow і антипаралельним \downarrow відносно результуючого спіна 3d-електронів, співпадають один з одним (рис. 2.17, a).

Якщо врахувати обмінну взаємодію між s- і 3d-електронами, то при паралельних спінах електронів виникає притягання, а при антипаралельних – відштовхування. В цьому випадку розподіл спінової густини для них отримується різним (рис. 2.17, б) і створюється відмінна від нуля густина неспарених спінів, $|\psi_{\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{\downarrow}(0)|^2 \neq 0$, для замкнутих оболонок s-електронів. Різниця спінових густин, що виникає для різних s-оболонок має різну величину і контактне поле є сумою за всіма цими оболонками

$$H_k = \frac{8\pi}{3} \mu_B \sum \left(|\psi_{\uparrow}^s(0)|^2 - |\psi_{\downarrow}^s(0)|^2 \right) \quad (2.66)$$

Розрахунки з врахуванням спінової поляризації для ізольованих двовалентних іонів Mn^{2+} , Fe^{2+} і Ni^{2+} показують, що розподіл електронної густини 1s- і 2s-оболонок, які лежать всередині 3d-обо-

лонки, зміщуються назовні, а електрони цих же оболонки, але з антипаралельним спіном ↓, зміщуються до ядра, внаслідок чого створюється від'ємне поле на ядрі, тобто антипаралельне спіну іона. Електрони 3s-оболонки дають, навпаки, додатний вклад в поле H_k , однак результуюче поле виявляється від'ємним. Ці розрахунки добре узгоджуються з експериментально виміряними полями на ядрах двовалентних іонів елементів групи заліза в гідратированих солях.

Результуюче поле H_k , як показують розрахунки, отримується як різниця великих величин і воно дуже чутливе до іонного оточення. Похибка в таких розрахунках може бути достатньо великою. У випадку ізольованих нейтральних атомів групи заліза з конфігурацією електронів $3d^n 4s^2$ спостережувані значення H_k в різних атомах можуть коливатися від нуля до від'ємних значень в декілька сот кілоерстед. Доведено, що ці флуктуації обумовлені 4s-елекtrонами, для яких істотний вплив має взаємодія конфігурацій.

§ 2.12. Ефективне поле в металічному залізі

Теоретичний аналіз ефективних полів на ядрах в феромагнітних металах і, зокрема, в залізі більш складний. Тут є ряд додаткових факторів, які не вдається надійно і повно врахувати і перевірити їх роль експериментально. Поряд з джерелом поля, пов'язаного з поляризацією s-електронів, існують і інші джерела. Як правило, вклад в ефективне магнітне поле на ядрі орбітального моменту \vec{L} електронів рівний нулю оскільки середнє значення компоненти \vec{L}_z (проекція вектора \vec{L}_z на вісь Z) в кожному орбітальному стані дорівнює нулю ($\langle \psi_i | \vec{L}_z | \psi_i \rangle = 0$). В цьому випадку говорять, що орбітальний момент заморожений. Однак в результаті спин-орбітальної взаємодії орбітальний момент дає деяку добавку до спінового і “заморожування” частково знімається. Вклад, який створюється незамороженими орбітальними моментами 3d-електронів в металічному залізі

$$\vec{H}_L = g_e \langle \frac{1}{r^3} \rangle \vec{L}, \quad (2.67)$$

де $g_e = \mu_e / I$ – гіромагнітне співвідношення. Це поле складає порядку +50 ке. Результуючий спин 3d-електронів створює поле

$$\vec{H}_s = g_e \langle 3\vec{r}(\vec{S}\vec{r}) \frac{1}{r^5} - \vec{S} \frac{1}{r^3} \rangle, \quad (2.68)^*$$

яке, як правило, складає за порядком величини 1 – 10 ке. Однак для кубічного кристала у випадку відсутності спин-орбітальної взаємодії це поле дорівнює нулю.

Вклад в поле на ядрі можуть давати і джерела, які розміщені поза атомом або іоном. Зокрема:

1. “Макроскопічне” внутрішнє поле (або локальне поле), яке виникає в результаті накладання зовнішнього поля \vec{H}_0 , індукованого ним розмагнічуючого поля \vec{H}_{DM} (воно залежить від орієнтації магнітних доменів в зразку) і лоренцового поля $\frac{4\pi\vec{M}}{3}$ (де \vec{M} – магнітний момент одиниці об'єму):

$$\vec{H}_{лок} = \vec{H}_0 + \frac{4}{3}\pi\vec{M} - \vec{H}_{DM}. \quad (2.69)$$

Лоренцове поле має коефіцієнт $4\pi/3$ тільки для кубічного кристала і воно обумовлене атомами із повністю орієнтованими доменами.

2. Дипольне поле \vec{H}_D , яке створюється результуючим моментом 3d-електронів сусідніх атомів. В кубічному кристалі заліза $\vec{H}_D = 0$, оскільки поля від моментів сусідніх атомів компенсують один одного. Невелике поле, яке залежить від форми зразка, може виникнути від неповної компенсації. Наприклад, в тонких плівках заліза, в яких виникає спонтанна намагніченість в площині зразка, це поле при кімнатній температурі складає ≈ 7 ке.

3. Поле від контактної взаємодії з 4s-елекtrонами провідності, які також поляризуються результуючим спіном 3d-електронів. Оцінка цього вкладу найбільш невизначена. Це поле оцінюється величиною порядку 100 ке.

* S – сумарний спин, – просторова координата.

Таким чином, як видно, розрахунок поля на ядрах феромагнетиків є достатньо складною задачею, оскільки його величина залежить як від заселеності електронних станів, так і від просторових параметрів електронних орбіталей. Ця задача ускладнюється ще і тим, що різні механізми дають вклади різних знаків в сумарне поле, а самі поля, створювані окремими електронами, на декілька порядків більші за їх різницю.

Насамкінець зауважимо, що ефективне поле на ядрах різних речовин різне. Тому розв'язок задачі походження цих полів вимагає дослідження різних систем, в тому числі і з домішковими ядрами в металічних матрицях, а також в сплавах і хімічних сполуках.

§ 2.13. Комбінована магнітна і електрична надтонка взаємодія

Іноді розщеплення рівнів ядра обумовлено одночасною дією магнітної дипольної і квадрупольної взаємодій. Якщо вісь симетрії градієнта електричного поля паралельна \vec{H} , то повна енергія взаємодії для цього випадку виразиться так:

$$W_{\mu,Q} = W_{\mu} + W_Q, \quad (2.70)$$

або

$$W_{\mu,Q} = -\frac{\mu}{I} mH + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I-1)]. \quad (2.71)$$

Внаслідок електричної квадрупольної взаємодії (2-ий доданок рівняння (2.71)), яка для рівня $I = 3/2$ дорівнює $\pm eqQ/4$ всі чотири магнітні підрівні зміщуються на однакову величину (рис. 2.18), але γ -резонансний спектр утворюється не симетричний (рис. 2.19).

Якщо вісь симетрії градієнта електричного поля направлена під кутом θ до магнітної осі, то повна енергія взаємодії виразиться так:

$$W_{\mu,Q} = -\frac{\mu m H}{I} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2}. \quad (2.72)$$

Зауважимо, що випадки, які відповідають формулам (2.71) і (2.72), розрізнити на досліді не просто.

Для випадку, коли вісь симетрії градієнта електричного поля направлена вздовж однієї із головних осей магнітного поля, формула повної енергії взаємодії для стану з $I = 3/2$ має такий вигляд

$$W_{\mu,Q} = \frac{1}{2} g \mu_B H \pm \frac{1}{4} eqQ \left[\left(1 + \frac{4g\mu_B H}{eqQ} \right)^2 + \frac{1}{3} \eta^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.73)$$

$$W_{\mu,Q} = -\frac{1}{2} g \mu_B H \pm \frac{1}{4} eqQ \left[\left(1 - \frac{4g\mu_B H}{eqQ} \right)^2 + \frac{1}{3} \eta^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.74)$$

Основне значення цієї більш складної комбінованої надтонкої

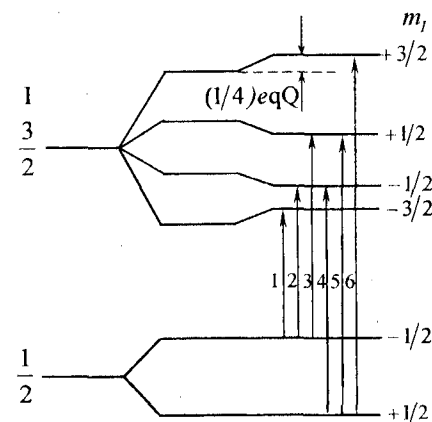


Рис. 2.18. Надтонке розщеплення рівня з $I = 3/2$ для випадку, коли градієнт електричного поля $\parallel H$.

структури в тому, що із неї можна визначити знак квадрупольної взаємодії, а це при певних умовах дозволяє знайти знак квадрупольного момента ядра. Останній випадок застосовний до FeF_2 , антиферомагнетика зі структурою рутилу (рис. 2.20).

Як видно із вищенаведеного, наявність слабкої квадрупольної взаємодії порушує симетричне розміщення зееманівських компонент вільносно центра ваги спектра (рис. 2.19 і рис. 2.20). Це відбувається

завдяки тому, що квадрупольна взаємодія залежить від квадратів маг-

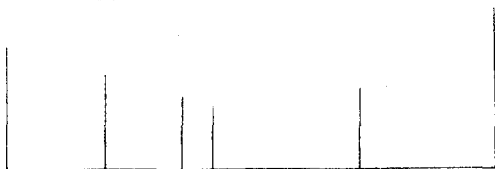


Рис. 2.19. Спектр надтонкої структури.

нітних квантових чисел m_g^2 і m_e^2 (формула 2.71) і рівні, які відрізняються за знаком m , зміщуються в один і той же бік (рис. 2.18).

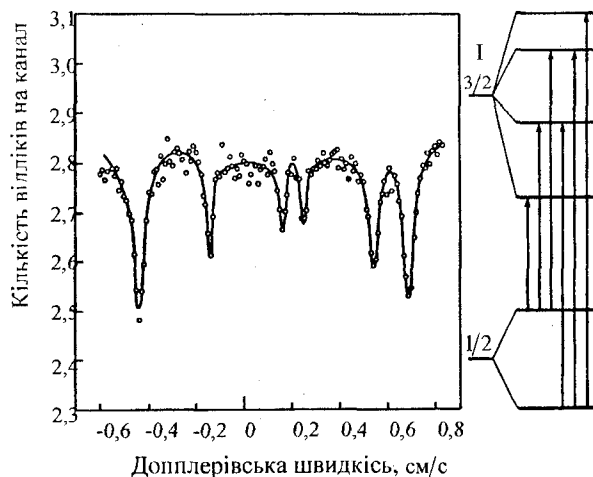


Рис. 2.20. Надтонка структура в FeF_2 .

Експериментальне дослідження комбінованої дії градієнта електричного поля і зовнішнього магнітного поля накладеного на полікристалічний зразок, проводилось на ядрах Sn^{119} в сполучі $(C_6H_5)_2SnCl_2$. При накладанні повздовжнього магнітного поля, $H = 24,2$ ке вихідний дублетний спектр цієї сполуки трансформується в криву з трьома мінімумами (рис. 2.21). Експериментальна крива добре узгоджується з теоретичною.

Наведений результат служить додатковим підтвердженням квадрупольного характеру взаємодії, яка обумовлює дублетну структуру

спектра $(C_6H_5)_2SnCl_2$, що володіє незначною симетрією компонент.

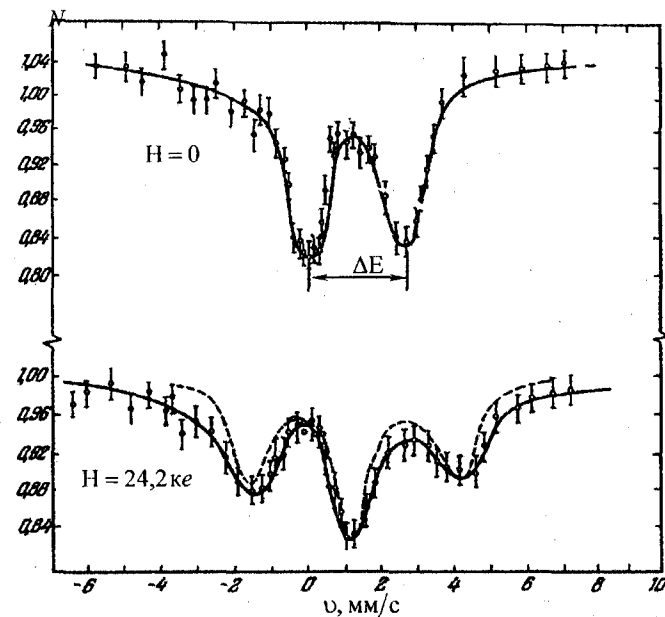


Рис. 2.21. Спектр резонансного поглинання у сполуч $(C_6H_5)_2SnCl_2$ при $H = 0$ і $H = 24,2$ ке.

§ 2.14. Розширення ліній, обумовлені електричними і магнітними взаємодіями

Вище було показано, що ширина лінії γ -випромінювання визначається часом життя ядерних станів (енергетичних рівнів), які приймають участь у її утворенні. Мінімальною шириною безфонної лінії є ширина випромінюючого (збудженого) стану (шириною основного стану можна знехтувати, оскільки він є стабільним або довгоживучим). Однак γ -лінії поглинання резонансних ядер, які знаходяться в твердих речовинах, хімічних сполуках тощо, часто є розширеними. Причини (джерела) такого розширення γ -резонансних ліній можуть бути різні. Всі джерела розширення можна звести до двох основних джерел: надтонке розщеплення ядерних рівнів (включаючи ізомерний зсув, електричне квадрупольне і магнітне дипольне розщеплення) та

релаксаційні ефекти. Перше частіше проявляється в твердих тілах, де найближче оточення резонансних атомів плавно змінюється за рахунок концентраційних неоднорідностей, обумовлених статистичним розподілом атомів, або лише частковим впорядкованим розподілом. У випадку стехіометричних фаз резонансні атоми можуть знаходитися в декількох різних структурних станах, які, однак, мало відрізняються за параметрами γ -резонансних спектрів. В обох випадках лінії γ -резонансного спектра будуть розширені. Наприклад:

1. Експериментально було виявлено розширення ліній надтонкої магнітної взаємодії γ -резонансних спектрів в ряду неупорядкованих твердих розчинів на основі заліза ($Fe - Al$, $Fe - Mn$, $Fe - V$). Таке розширення було пояснено розкидом за величиною магнітних полів на ядрах атомів заліза. Подібне розширення особливо яскраво проявляється на зовнішніх лініях спектра, тоді як внутрішні лінії розширені слабо. Останнє свідчить про те, що ізомерний зсув неоднорідний (ізомерні зсуви для спектрів різних атомів різні, але мало відрізняються між собою). Неоднорідність ізомерного зсуву може призвести до розширення не тільки ліній надтонкої магнітної структури γ -резонансного спектра, але і до розширення одиночної лінії та ліній дублета квадрупольної взаємодії.

Аналіз форми розширених ліній дозволяє встановити характер зміни величини H_{ef} в залежності від числа атомів домішки в 1-й і 2-й координаційних сферах. Виявилось, що зменшення H_{ef} прямопропорційне числу атомів домішки в цих сферах, а коефіцієнт пропорційності залежить від номера сфери.

2. Інший важливий випадок розширення крайніх ліній надтонкої структури може бути обумовлений різними значеннями кута θ між напрямком H_{ef} і віссю симетрії градієнта електричного поля для даної позиції в кристалічній ґратці для мессауерівських атомів в речовині при сталому H_{ef} . Подібна ситуація проявляється при аналізі деяких феритових систем.

3. При дослідженні квадрупольного розщеплення спектрів Fe^{57} в сплавах $V - Fe$ було виявлено розширення ліній квадрупольного дуб-

лета за рахунок розкиду у величинах градієнтів електричних полів на ядрах. Існування такого розкиду призводить не тільки до розширення ліній дублета, але і до зміщення положення ліній спектра відносно положення, яке відповідає середньому значенню градієнта електричного поля.

В багатих ванадієм сплавах $V - Fe$ вдалося виявити впорядковане розміщення атомів V і Fe , а також визначити тип впорядкування, порівнявши отримані експериментально спектри квадрупольного дублета з розширеними лініями, виходячи із різних атомних структур твердого розчину.

4. Розширення одиночної лінії може бути викликано декількома причинами (крім тих, зрозуміло, які були розглянуті вище):

а) Розширення пов'язане з існуванням магнітного поля на ядрах, коли це поле недостатнє для проявлення надтонкої магнітної структури спектра. Аналіз розширення ліній спектра в сплавах $Fe - Mn$ дозволив оцінити значення H_{ef} з точністю до 80 %.

б) Розширення за рахунок нерозділеного квадрупольного дублета. Було показано, що по розширенню ліній дублета можна знайти константу квадрупольної взаємодії. Застосування джерела γ -променів з більш вузькою лінією в тонких поглиначах дозволило розділити лінії квадрупольного дублета і тим самим підтвердити запропонований механізм розширення лінії. Експериментально було встановлено, що при використанні в якості поглиначів $^{119}SnO_2$ завжди спостерігається додаткове розширення ліній $\sim 0,5$ мм/с за рахунок квадрупольної взаємодії двоокису олова.

в) Розширення за рахунок розкиду у величинах ізомерних зсувів. Таке розширення може бути істотним, якщо, наприклад, в бінарній системі концентраційна залежність ізомерного зсуву достатньо сильна. Таке розширення ліній отримане при поглинанні домішкових атомів Sn^{119} в твердих розчинах $Ag - Pd$. Найбільше розширення (0,2 мм/с) спостерігалось для сплаву з 50 % Pd , тобто для такого складу, при якому рівномірно найбільше число різних конфігурацій найближчих сусідів домішкового атома.

Іншим джерелом розширення ліній, як було зазначено вище, є

електронна релаксація. Цей ефект виникає внаслідок переходів між рівнями в кристалічному полі, що призводить до того, що поля на ядрах залежать від часу. Існування такого механізму було продемонстровано при вивченні ефекту Мессбауера на іонах Fe^{3+} в Al_2O_3 .

Однозначна розшифровка природи розширення ліній в загальному випадку є достатньо складною задачею, і вона повинна проводитися із залученням даних інших фізико-хімічних методів дослідження.

Насамкінець зауважимо, що розширення ліній може бути обумовлено кінцевою товщиною поглинача, апаратними ефектами і ефектами розділення, пов'язаними з обмеженістю числа каналів, які використовуються для зняття ліній. Однак ці джерела розширення не мають принципового значення, оскільки їх можна врахувати ("нейтралізувати") при знятті спектрів.

Контрольні запитання

1. Що таке резонансний спектр поглинання γ -квантів?
2. Розкрийте суть параметра спектра.
3. За якими ознаками можна об'єднати в окремі групи параметри γ -резонансних спектрів? Охарактеризуйте ці групи.
4. Що таке імовірність ефекту Мессбауера? З'ясуйте його фізичний зміст.
5. Яку інформацію про атоми речовини можна отримати вимірюючи значення імовірності ефекту Мессбауера?
6. Які Ви знаєте методи визначення імовірності ефекту Мессбауера?
7. З'ясуйте фізичну суть температурного зсуву та дифузного розширення ліній γ -резонансного спектра. Яку інформацію можна отримати про резонансні ядра речовини вимірюючи названі параметри?
8. З'ясуйте фізичну суть виникнення ізомерного (хімічного) зсуву ліній γ -резонансного спектра.
9. Яку інформацію можна отримати про мессбауерівський атом і речовину в цілому вимірюючи величини ізомерних (хімічних) зсувів?
10. З'ясуйте фізичну суть квадрупольного розщеплення спектральних ліній.

11. Що таке градієнт електричного поля на ядрі та від чого він залежить? Які причини його створюють?
12. Які ефекти називаються екрануванням та антиекрануванням?
13. Які відомості можна отримати про досліджувану речовину вивчаючи квадрупольне розщеплення ліній резонансного спектра?
14. Що є причиною появи магнітної надтонкої структури γ -резонансного спектра?
15. Які характеристики резонансного ядра і атома та речовини можна отримати із аналізу надтонкої магнітної структури спектра?
16. Як за положенням ліній магнітної структури спектра можна розрахувати величину ефективного магнітного поля на резонансному ядрі?
17. З'ясуйте причини виникнення ефективного магнітного поля на резонансному ядрі.
18. З'ясуйте причини, що обумовлюють розширення ліній резонансних спектрів.

3. Методика експерименту

§ 3.1. Мессбауерські спектрометри

Як показав Р. Мессбауер, мессбауерівська лінія випромінювання (або поглинання) має настільки малу ширину, що незначний відносний рух джерела γ -квантів відносно поглинач (або навпаки) може порушити резонансне поглинання, або, навпаки зробити його можливим у випадку відмінностей станів ядер в кристалах джерела і поглинач.

В більшості мессбауерівських експериментів визначається залежність інтенсивності γ -випромінювання, випромінюваного джерелом, яке пройшло через поглинач, від миттєвого значення відносної (доплерівської) швидкості в системі джерело – поглинач.

Подібні дослідження спектрів резонансного поглинання проводяться на установках, які називають **швидкісними спектрометрами**. Спектрометри можуть мати різну конструкцію, вибір якої проводиться з врахуванням характеру поставлених дослідних задач. Вимоги, яким вона повинна задовольняти, визначаються в основному такими факторами: величинами очікуваних ефектів, точністю досліджуваної задачі і діапазоном доплерівських швидкостей, надається швидкість джерелу або поглиначу, рівнем допустимих вібрацій, температурою і зовнішніми електричними і магнітними полями, при яких проводяться дослідження. Бажаною властивістю такого спектрометра є лінійна шкала енергій і наявність рівномірного (неперервного) спектра випромінювання у відсутності поглинання.

Принципова схема мессбауерівського спектрометра наведена на рис. 3.1.



Рис. 3.1.

Він складається з джерела γ -квантів, поглинач, який є дослідним зразком, детектора, що реєструє випромінювання, яке пройшло через поглинач, і запам'ятовуючого пристрою. Істотною частиною такого спектрометра є пристрій для створення доплерівських швидкостей (для руху джерела або поглинач), який модулює енергію γ -квантів. Змінюючи величину швидкості поглинач (або джерела), отримуємо залежність інтенсивності випромінювання, що пройшло через поглинач, від швидкості поглинач (або джерела), тобто спектр поглинання.

Якщо ядра в джерелі і поглиначі знаходяться в однаковому стані (в однаковому хімічному оточенні), то резонансне поглинання γ -квантів відбувається при відносній швидкості $v = 0$.

ЯГР спектрометри за характером відносного руху джерела і поглинач поділяються на спектрометри зі сталою швидкістю і спектрометри зі сталим прискоренням.

У спектрометрах зі сталою швидкістю швидкість джерела (або поглинач) змінюється ступінчасто, і весь спектр знімається по точках. Кожна точка відповідає певному значенню швидкості відносно руху. Спектрометр зі сталою швидкістю зручний для вимірювання малих зсувів положення резонансної лінії і дозволяє більш точно вимірювати абсолютне значення швидкості. Цей метод корисний також і тоді, коли потрібно більш детально дослідити окремі ділянки спектра.

До недоліків спектрометрів зі сталою швидкістю відносять велику затрату часу на експеримент, а також те, що конструктивні особливості спектрометра, як правило, обмежують діапазон можливих швидкостей відносного руху джерело – поглинач.

В спектрометрах зі сталим прискоренням відносна швидкість джерело – поглинач періодично змінюється за лінійним або гармонічним законом, що дозволяє реєструвати досліджуваний спектр в заданому інтервалі швидкостей. Такий спектрометр не чутливий до невеликих нестабільностей реєструючої апаратури і дозволяє відносно легко автоматизувати вимірювання, що особливо важливо у випадку малоінтенсивних і складних спектрів з великим числом точок вимірювання. Як правило, в таких спектрометрах інформація запису-

ється в пам'яті багатоканального аналізатора, який працює в часовому режимі, коли канали пам'яті відкриваються синхронно з циклом швидкостей. Із аналізатора може бути зроблений вихід на самописець або на цифродрукувальний пристрій, осцилоскоп або на комп'ютер. Однак слід зауважити, що багатоканальний аналізатор зі всіма перерахованими пристроями сильно удорожчує установку ЯГР.

Правильно працюючий ЯГР спектрометр повинен давати однаковий рахунок в кожному каналі аналізатора для нерезонансного випромінювання, тобто в цьому випадку спектр має вигляд горизонтальної прямої лінії. Строго кажучи, такий спектр повинен отриматися, якщо здійснюється рух поглинача.

Детальний опис експериментальних ЯГР спектрометрів подано в роботах [5-7, 12].

§ 3.2. Джерела, поглиначі, детектори

Джерела випромінювання. Величина спостережуваного резонансного ефекту і якість отримуваних спектрів істотно залежать від якості джерела γ -квантів. Сьогодні відомо близько шестидесяти ізотопів, які на перший погляд, годяться для мессбауерівської спектроскопії. Однак в чистому вигляді більшість із них з тих чи інших причин не можуть бути використані в експериментальних дослідженнях. Наприклад, внаслідок великого коефіцієнта внутрішньої конверсії у багатьох ізотопів доля резонансних γ -квантів в їх випромінюванні мала, у ряду ізотопів лінія випромінювання не є синглетною, а розщеплена на дві і більше компонент. Тому у ролі джерела мессбауерівського випромінювання на практиці використовують хімічні сполуки або сплави відповідних елементів. Наприклад, спектр випромінювання ізотопу Fe^{57} складається із шести компонент (секстиплет). Однак дифузія Co^{57m} , який розпадається з переходом в Fe^{57} , в матриці із Cu, Cr, Pt, Pd або нержавіючої сталі дозволяє отримати джерело мессбауерівського випромінювання, яке володіє синглетною лінією з великим значенням величини імовірності випромінювання γ -квантів.

Джерела, що використовуються в ЯГРС, повинні володіти рядом

властивостей: бажано, щоб материнське ядро було довгоживучим, розпадатися через мессбауерівський рівень з великою імовірністю, доля квантів, що випромінюються без віддачі, повинна бути великою, а ширина випромінюваної γ -лінії – близька до природної ширини рівня. Необхідно, щоб матеріал джерела був хімічно стійким і зручним у використанні. Матрицю потрібно вибирати так, щоб звести до мінімуму вплив небажаних ефектів, таких, як наявність близького за енергією рентгенівського випромінювання, або значного поглинання і розсіювання γ -квантів за рахунок фотоэффекту і ефекту Комптона. Активність джерела, як правило, повинна бути $3 \cdot 10^6$ імп/с, а для покращення відношення сигнал – шум активність джерела повинна бути не менша $3 \cdot 10^7$ імп/с.

Найбільшого поширення в ЯГР спектроскопії отримали ізотопи $Co^{57m}, Sn^{119m}, Sb^{121m}, Te^{125m}, Au^{197m}$.

Методику приготування джерела розглянемо на прикладі ізотопу Co^{57} . Цей ізотоп отримують за реакцією $Fe^{56}(d,n)Co^{57}$.

Опромінену в циклотроні мішень розчиняють в концентрованій соляній кислоті (HCl), в яку добавлено кілька крапель азотної кислоти (HNO_3) в якості окислювача. Потім Co^{57} очищається від різного роду домішок, і в першу чергу радіоактивних, з наступним виділенням кобальту. Далі активний Co^{57} наноситься на поверхню металу – підкладку (матрицю) за допомогою напилення або гальванічного осадження, а потім Co^{57} вводиться в ґратку шляхом відпалу в атмосфері водню. В матрицях Cu, Cr, Pt, Pd цей метод дозволяє отримати синглетну (одиничну) мессбауерівську лінію з шириною, близькою до природної ширини рівня. Доброї якості джерела отримуються впровадженням Co^{57} в підкладку металічного паладію.

Поглиначі. Поглиначами резонансних γ -квантів є досліджувані речовини. Об'єкт дослідження повинен містити достатню кількість резонансних ядер, щоб забезпечити максимально можливу імовірність ефекту і в той же час повинен бути достатньо "прозорим", тобто мати оптимальну товщину (густину). Густина поглинача, як правило, підбирається експериментально і вона в більшості випадків скла-

дає від 5 до 30 мг/см³.

Експерименти по дослідженню ЯГРС, так як і багато інших експериментів, проводяться як при звичайних, так і в особливих умовах: при низьких (декілька сотих градуса) і високих (декілька сот градусів) температурах, при високих тисках, у зовнішніх потужних електричних і магнітних полях, ультразвуковому полі тощо. В літературі є описи конструкції багатьох спеціальних пристроїв для створення особливих умов зразкам для ЯГР спектроскопії. Зауважимо лише, що при проведенні мессбауерівських експериментів в особливих умовах відносного руху потрібно надавати не поглиначу, а джерелу.

Детектори. Виходячи із того, що діапазон енергій γ -квантів, які використовуються в ЯГР спектроскопії, достатньо великий, він коливається в межах від 1 до 500 кеВ, в кожному конкретному випадку детектор підбирається окремо. Будь-який детектор повинен володіти високою амплітудною роздільністю, високою ефективністю реєстрації випромінювання, високою чутливістю, бути стабільним в часі і достатньо швидкодіючим.

Сьогодні найбільш широко в ЯГР спектроскопії застосовують сцинтиляційні і пропорційні лічильники. Сцинтиляційні лічильники застосовуються для реєстрації випромінювання з енергією γ -квантів від 10 кеВ і вище, а пропорційні для реєстрації більш м'якого випромінювання.

Сцинтиляційні детектори складаються із кристала-сцинтилятора, у ролі якого в більшості випадків використовують кристал $NaI(Tl)$ і фотоелектронний помножувач. Ефективність таких лічильників майже 100 %, а їх енергетичне розділення покращується із збільшенням енергії випромінювання. Товщина кристала-сцинтилятора вибирається такою, щоб кристал поглинав більшу частину мессбауерівського випромінювання, але разом з тим залишався б мало-ефективним для більш жорстких променів. Пропорційні лічильники володіють також високою ефективністю, високою енергетичною роздільною здатністю, більш низьким рівнем шумів, практично не чутливі до жорстких γ -променів і прості у виготовленні.

§ 3.3. Стандартизація γ -резонансних спектрів і калібровка ЯГР спектрометрів за швидкостями

Перед проведенням експериментів по ядерному гамма-резонансу необхідно провести калібровку ЯГР спектрометра за швидкостями і визначити положення ліній поглинання речовин, вибраних в якості стандарту. В цій ролі використовують речовини, які легко можуть бути виготовлені і відтворені в ідентичних умовах. Вони повинні бути стабільними, мати достатньо велику величину імовірності поглинання γ -квантів без втрати енергії на віддачу, лінії їх мессбауерівського спектра повинні бути вузькими, а температурний зсув малим.

Для мессбауерівської спектроскопії заліза і його сполук в якості стандартної речовини використовують **нітропрусид натрію** $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$. Згідно сучасних даних нітропрусид натрію має величину квадрупольного розщеплення $\Delta = 1,712 \pm 0,004$ мм/с при $t = +25$ °С. Цікавим є те, що Δ не залежить від орієнтації кристала. Із всіх відомих сьогодні сполук заліза нітропрусид натрію має найменшу ширину лінії. Прийнято, що центр ваги дублетного спектра нітропрусиду натрію є нулем шкали ізомерного зсуву, тобто співпадає з швидкістю $v = 0$. Джерела Co^{57m} , впроваджених в різні матриці, мають інші певні величини ізомерних зсувів відносно нітропрусиду натрію (таб. 3.1).

Таблиця 3.1

Матриця джерела	Ізмерний зсув Fe^{57} (δ) відносно нітропрусиду натрію, мм/с
Нітропрусид натрію	0,000
Нержавіюча сталь 302	+0,161
$K_4Fe(CN)_6$	+ 0,213
<i>Cr</i>	+ 0,075
<i>Fe</i>	+ 0,258
<i>Ta</i>	+ 0,280
<i>Pd</i>	+ 0,441
<i>Cu</i>	+ 0,479
<i>Pt</i>	+ 0,607
<i>Au</i>	+ 0,877

Калібровка ЯГР спектрометра за швидкостями включає в себе в якості необхідного етапу знаходження ціни поділки каналу швидкості. Для цього можна скористатися як нітропрусидом натрію, так і іншими еталонами ($\alpha - Fe$, $\alpha - Fe_2O_3$), параметри мессбауерівських спектрів яких достатньо добре відомі (див [8]).

Для прикладу визначимо ціну поділки каналу за спектром нітропрусида натрію. Нехай конструкція ЯГР спектрометра забезпечує лінійну залежність шкали швидкостей від номера каналу. Якщо положенню лівої спектральної лінії дублетного спектра нітропрусида натрію відповідає канал з номером N_1 , а положенню правої лінії дублетного спектра – канал з номером N_2 (рис. 3.2), то знаючи величину квадрупольного розщеплення Δ нітропрусида натрію, знаходимо ціну поділки каналу швидкості

$$k = \frac{\Delta}{N_2 - N_1} \frac{\text{мм}}{\text{с}} \quad (3.1)$$

Знаючи ціну поділки каналу швидкості можна знайти швидкості, які відповідають лініям дублетного спектра. Для цього ціну поділки каналу потрібно помножити на кількість каналів, відрахованих від центра ваги дублета ($v = 0$) до каналів з N_1 і N_2 . Тоді

$$v_1 = k \cdot \Delta N_1 \quad i \quad v_2 = k \cdot \Delta N_2. \quad (3.2)$$

Для спектра нітропрусида натрію $\Delta N_2 = \Delta N_1$, оскільки дублет симетричний відносно швидкості $v = 0$.

Аналогічно можна знайти ціну поділки каналу швидкості, користуючись відомим спектром з надтонкою структурою, наприклад ГР спектром еталона $\alpha - Fe_2O_3$ (рис. 3.3).

Знаючи номери каналів, які відповідають положенням крайніх ліній спектра (можна використовувати і будь-які інші лінії), можна знайти ціну поділки каналу за формулою

$$k = \frac{v_{N_6} - v_{N_1}}{N_6 - N_1} \frac{\text{мм}}{\text{с}} \quad (3.3)$$

За ціною поділки каналу можна знайти швидкості, які відповідають компонентам (лініям) спектра досліджуваної речовини.

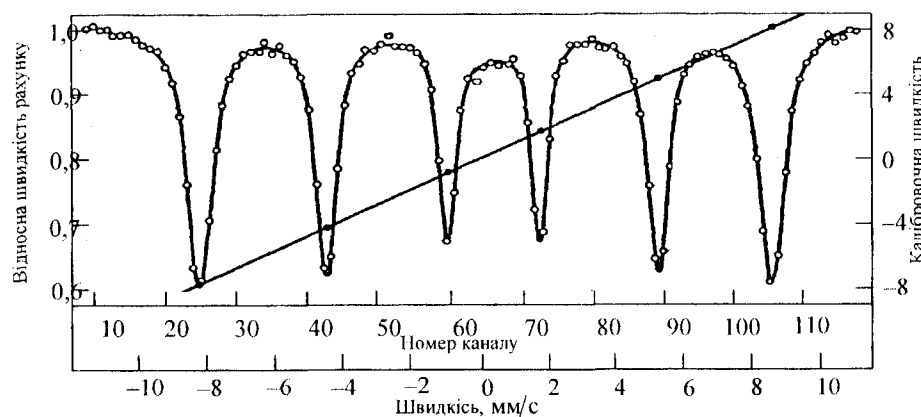


Рис. 3.3.

Для перевірки лінійної залежності шкали швидкостей від номера каналу, як правило, користуються відомим спектром з надтонкою структурою $\alpha - Fe_2O_3$ (рис. 3.3). Знаючи швидкості, які відповідають відповідним компонентам спектра (табл. 3.2) будемо графік залежності величини швидкості від номера каналу. При сталому приско-

Таблиця 3.2

Швидкості, які відповідають максимумам поглинання, для джерела із нержавіючої сталі і поглиначка Fe_2O_3

Лінія поглинання	Відносна швидкість джерела і поглиначка, мм/с
1	$v_1 = -7,89$
2	$v_2 = -4,17$
3	$v_3 = -0,76$
4	$v_4 = +1,92$
5	$v_5 = +5,36$
6	$v_6 = +8,59$

ренні руху вібратора на всій ділянці всі калібровочні точки в межах похибок вимірювань повинні лежати на прямій, наведеній на рис. 3.3. При правильно працюючому спектрометрі нахил кривих калібрування не повинен змінюватися більше ніж на 1 %.

§ 3.4. Розрахунок параметрів експериментального γ -резонансного спектра поглинання γ -квантів

Для розрахунку параметрів експериментального спектра поглинання γ -квантів необхідно визначити швидкості, які відповідають компонентам (лініям поглинання) спектра.

Ізомерний (хімічний) зсув δ і квадрупольне розщеплення ΔW розраховують за формулами:

$$\delta = \frac{\nu_1 + \nu_6 + \sum_{i=1}^6 \nu_i}{8}, \quad (3.4)$$

$$\Delta = \frac{2(\nu_1 + \nu_6) + \sum_{i=2}^5 \nu_i}{8} \quad \text{або} \quad \Delta = \frac{|\nu_1 - \nu_2| + |\nu_6 - \nu_5|}{4}. \quad (3.5)$$

Величину ефективного магнітного поля на ядрі знаходять за формулою:

$$H_{\text{еф}} = g_{1-6} (|\nu_1| + |\nu_6|), \quad (3.6)$$

де g_{1-6} – коефіцієнт знайдений за відомим значенням ефективного магнітного поля на ядрі Fe_2O_3 ($H_{\text{еф}}^{Fe_2O_3} = 520 \text{ ке}$) і значеннями відносних швидкостей, які відповідають 1 – їй ($\nu_1 = -7,89$) і 6 – їй ($\nu_6 = +8,59$) лініям поглинання в спектрі Fe_2O_3 :

$$g_{1-6} = \frac{520 \text{ ке}}{(|\nu_1| + |\nu_6|) \frac{\text{см}}{\text{с}}} = 31,55 \frac{\text{ке}}{\text{мм/с}}. \quad (3.7)$$

Тоді

$$H_{\text{еф}} = 31,55 \frac{\text{ке}}{\text{см'с}} (|\nu_1| + |\nu_6|). \quad (3.8)$$

Контрольні запитання

1. Чому ядерні γ -резонансні спектрометри (ЯГРС) називаються швидкісними?
2. Перерахуйте вимоги, які ставляться до швидкісних спектрометрів.
3. Зарисуйте принципову схему швидкісного γ -резонансного спектрометра.
4. Чим відрізняється спектрометр зі сталою швидкістю від спектрометра зі сталим прискоренням? З'ясуйте їх недоліки і переваги.
5. Перерахуйте властивості, якими повинні володіти джерела γ -випромінювання, що використовуються в ЯГРС.
6. Чому спектр випромінювання джерела для ГРС повинен бути синглетним, з шириною лінії близькою до природної ширини рівня ядра?
7. З'ясуйте методику приготування джерела випромінювання для ЯГРС.
8. Яким вимогам повинні відповідати поглиначі γ -випромінювання, які використовуються в експериментах ЯГРС?
9. Яким вимогам повинні відповідати детектори, які використовуються в ЯГРС?
10. Чому (і для чого) в якості стандартної речовини поглиначя використовують нітропруссид натрію? α -Fe? α - Fe_2O_3 ?
11. Що таке калібровка ЯГР спектрометра і для чого (та як) її потрібно проводити?
12. Запишіть формули, які використовуються для розрахунків ізомерного (хімічного) зсуву, квадрупольного розщеплення та величини ефективного магнітного поля на ядрі.

Основна література

1. Вальтер А.К., Залюбовський І.І. Ядерная физика. – Харьков.: Вища школа, 1978.
2. Колпаков П.Е. Основы ядерной физики. – М.: Просвещение, 1969.
3. Маляров В.В. Основы теории атомного ядра. – М.: Наука, 1967.
4. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная и ядерная физика. ч. II. – М.: Наука, 1986.
5. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. – М.: Наука, 1969.
6. Химическое применение Мессбауэровской спектроскопии. Под ред. Гольданского В. И. – М.: Мир, 1970.
7. Иркаев С. М., Кузьмин Р. Н., Опаленко А. А. Ядерный гамма-резонанс. – М.: Изд-во МГУ, 1970.
8. Эффект Мессбауэра. Сб. ст. под ред. Ю. Кагана. – М.: Изд-во, ин. л-ры, 1962.
9. Каипов Д. К. Ядерный гамма-резонанс и сопутствующие ему процессы. – Алма-Ата.: Наука, 1976.
10. Вертгейм Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применения. – М.: Мир, 1966.
11. Суздальев И. П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. – М.: Мир, 1979.
12. Экспериментальная техника эффекта Мессбауэра. Под ред. И. Грувермана. – М.: Мир, 1967.
13. Тамилев С.Б. Подготовка источника Co^{57} на хромовой подложке для исследования эффекта Мессбауэра // Радиохимия. – Т.6. – 1964. – С.377.

Додаткова література

14. Фраунфельдер Г. Эффект Мессбауэра. Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1964.
15. Быков Г.М., Фам Зун Хиен. Расчет параметров экспериментального спектра резонансного поглощения γ -квантов в кристалле // Журн. Эксперим. и теор. физ. – 1962. – Т.2. – №2. – С. 909-920.
16. Афанасьев А.М., Каган Ю. К теории сверхтонкой структуры линии Мессбауэра // Журн. Эксперим. и теор. физ. – 1963. – Т.45. – С. 660-667.
17. Суздальев И.П. Исследование физико-химических свойств поверхности твердых тел с помощью гамма-резонанса (эффекта Мессбауэра). В кн. Элементарные частицы и космические лучи. – М.: Атомиздат, 1967. – С. 131-151.
18. Головин В.А., Иркаев С.М., Кузьмин Р.Н. Исследование кинетики превращения $Sn-d-Sn$ методом эффекта Мессбауэра // Журн. Эксперим. и теор. физ. – 1970. – Т.59. – №3. – С. 682-687.
19. Боков В.А., Романов В.П., Чекин В.В. Эффект Мессбауэра на ядрах при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в твердом растворе // Физика твердого тела. – 1965. – Т.7. – №8. – С. 1886-1888.
20. Шапиро Л. Эффект Мессбауэра // Успехи физических наук. – 1965. – Т.72. – С. 685-696.
21. Буров В.А., Красильников О.Ю., Сухаревская О.Ю. Ультразвуковое расщепление мессбауэровской линии поглощения в окиси олова // Журн. Эксперим. и теор. физ. – 1962. – Т.43. – №5. – С. 1184-1186.
22. Айвазян Г.М., Айвазян Ю.М., Гольданский В.И. и др. Влияние ультразвуковых возбуждений в кристаллах на вероятность эффекта Мессбауэра // Письма в ЖЭТФ. – 1971. – Т.13. – №10. – С. 543-545.
23. Гольданский В.И., Суздальев И.П. Применение мессбауэровской спектроскопии к исследованию поверхностных явлений // Успехи химии. – 1970. – Т.39. – №7. – С. 1307-1332.

24. Крупянский Ю.Ф., Суздаев И.П. Размерные эффекты в малых частицах Fe_3O_4 // Журн. Эксперим. и теор. физ. – 1974. – Т.67. – №2. – С. 736-738.
25. Белозерский Г.Н., Павлюхин Ю.Т., Титцович В.Н. Влияние магнитной кристаллографической анизотропии на мессбауэровские спектры при явлении суперпарамагнетизма // Журн. Эксперим. и теор. физ. – 1976. – Т.70. – №3. – С. 717-724.
26. Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразаева Т.К. Исследование эффекта Мессбауэра в гидротите // Кристаллография. – 1976. – Т.21. – №8. – С. 774-780.
27. Афанасьев А.М., Суздаев И.П. и др. Исследование суперпарамагнетизма ферромагнитных частиц с помощью Мессбауэровской спектроскопии // Журн. Эксперим. и теор. физ. – 1970. – Т.58 – С. 115.
28. Амулевичус А.П., Суздаев И.П. Исследование суперпарамагнитных свойств ультрамалых частиц железа с помощью мессбауэровской спектроскопии // Журн. Эксперим. и теор. физ. – Т.64. – №5. – С. 1702-1711.
29. Суздаев И.П., Амулевичус А.П. Исследование магнитных свойств тонких окисных пленок с помощью мессбауэровской спектроскопии // Журн. Эксперим. и теор. физ. – 1972. – Т.63. – №11. – С. 1758-1765.
30. Суздаев И.П. О суперпарамагнетизме ультрамалых частиц антиферромагнетиков // Физика твердого тела. – Т.12. – №4. – С.992-998.
31. Крупянский Ю.Ф., Суздаев И.П. Магнитные свойства ультрамалых частиц // Журн. Эксперим. и теор. физ. – 1973. – Т.65. – №6. – С. 1715-1726.
32. Башкиров Ш.Ш. Применение ядерного γ -резонанса к исследованию парамагнитных кристаллов. Дис. на соиск. учен. степени д-ра физ.-мат. наук. – К.: , 1970.
33. Алешин К.П. и др. Установка для исследования эффекта Мессбауэра // ПТЭ. – 1964. – №4. — С. 43.
34. Валов П.М. и др. Установка для измерения мессбауэровский спектров // ПТЭ. – 1965. – №5. – С. 161.
35. Корытов Л.А., Суздаев И.П., Трухтанов В.А. // Заводская лаборатория. – 1965. – Т.12. – С. 1519.
36. Алешин К.П. и др. Мессбауэровский спектрометр с большими скоростями движения // ПТЭ. – 1967. – №2. – С. 53.

Зміст

Передмова	3
1. Гамма-випромінювання і його взаємодія з речовиною	7
1.1. Гамма-випромінювання і його характеристики	7
1.2. Внутрішня конверсія	8
1.3. Взаємодія γ -променів з речовиною.....	10
1.4. Гамма-переходи і ядерна ізометрія.....	17
1.5. Джерела гамма-променів.....	20
1.6. Форма лінії випромінювання і поглинання.....	23
1.7. Втрата енергії на віддачу і доплерівське розширення.....	27
1.8. Сутність ефекту Мессбауера.....	31
1.9. Експеримент Мессбауера.....	33
2. Фізичні основи γ-резонансної спектроскопії	39
2.1. Загальна характеристика параметрів ГРС.....	40
2.2. Імовірність ефекту Мессбауера.....	41
2.3. Температурний зсув.....	46
2.4. Дифузне розширення лінії.....	48
2.5. Енергія електричної взаємодії.....	50
2.6. Ізомерний (хімічний) зсув ліній.....	53
2.7. Квадрупольне розщеплення спектральних ліній.....	63
2.8. Інтенсивності компонент надтонкої структури.....	67
2.9. Градієнт електричного поля і квадрупольний момент.....	68
2.10. Магнітна надтонка взаємодія	73
2.11. Магнітне поле на ядрі.....	82
2.12. Ефективне поле в металічному залізі.....	84
2.13. Комбінована магнітна і електрична надтонка взаємодія....	86
2.14. Розширення ліній, обумовлені електричними і магнітними взаємодіями.....	88
3. Методика експерименту	94
3.1. Мессбауерські спектрометри.....	94
3.2. Джерела, поглиначі, детектори.....	96
3.3. Стандартизація γ -резонансних спектрів і калібровка ЯГР спектрометрів за швидкостями.....	99
3.4. Розрахунок параметрів експериментального γ -резонансно- го спектра поглинання γ -квантів.....	102
Література	104

Навчальне видання

ЯЦУРА Михайло Михайлович
ГАСЮК Іван Михайлович
ГАМАРНИК Анна Михайлівна

Фізика

Фізичні основи γ -резонансної спектроскопії

Навчальний посібник

Головний редактор *В.М. Головчак*
Літературний редактор *Л.С. Кайкан*
Набір і комп'ютерна верстка *Н.В. Гладій*

НБ ПНУС



775990

Підп. до друку 28.05.2012. Формат 60x84/16. Папір офсет.
Гарнітура "Times New Roman". Ум. друк. арк. 6,4.
Тираж 100 пр. Зам. № 63.

ISBN 978-966-640-331-8

Видавець і виготовлювач
Видавництво Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
76018, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери, 1
Тел. 71-56-22
E-mail: vdvcit@pu.if.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2718 від 12.12.2006.