САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Институт химии
Отдел аналитической химии

В.Г. Семенов, В.В. Панчук, А.А. Селютин

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО ГАММА РЕЗОНАНСА В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
К КУРСАМ

«Современные спектральные методы анализа»
для магистров 1 курса, «Физические методы анализа»
для студентов-специалистов 4 курса и студентов бакалавров
по специальности «Физика, химия и механика материалов»

Санкт-Петербург — 2014

УДК 543
С30

Утверждено на заседании кафедры аналитической химии химического факультета в качестве учебно-методического пособия.

Печатается по постановлению Ученого Совета Химического факультета С. Петербургского государственного университета от 10.12.2013 (протокол № 4)

Рецензенты:
д.ф.- м.н., проф. РГПУ им. А.И. Герцена Серегин П.П., СПб.
д.х.н., проф. СПбГУ Смирнов В.М., СПб.

Семенов В.Г. Панчук В.В., Селютин А.А.

С30 Спектроскопия ядерного гамма резонанса в химическом анализе: Учебно-методическое пособие / В.Г. Семенов, В.В. Панчук, А.А. Селютин СПб, Изд-во СПбГУ, 2014 — 72 с..

ISBN 978-5-9651-0854-1

Учебно-методическое пособие написано преподавателями кафедры аналитической химии в соответствии с программой лекционных курсов студентов IV курса, студентов бакалавров и магистров химического факультета СПбГУ.

Содержание руководства обеспечивает знакомство с теоретические основы спектроскопии ядерного гамма резонанса её применениями в химическом анализе. В пособии приведено описание лабораторных работ, рекомендуемых студентам бакалаврам и специалистам для приобретения практических навыков по анализу объектов с помощью спектроскопии ядерного гамма резонанса. В конце пособия приведены контрольные вопросы, предназначенные для проверки усвоенного материала.

Пособие предназначается для студентов химического факультета.

ISBN 978-5-9651-0854-1 © Семенов В.Г., Панчук В.В., Селютин А.А., 2014

Введение

Ядерно-физические методы широко применяются как при проведении химических и физических экспериментов, так и в чисто аналитических целях. Объектом нашего внимания будет спектроскопия ядерного гамма резонанса.

Пятьдесят лет назад, в 1958 году, немецкий физик Рудольф Людвиг Мёссбауэр, работая над диссертацией доктора философии в Институте им. М. Планка в Гейдельберге, представил в немецкий физический журнал статью с названием «Ядерная резонансная флуоресценция гамма излучения в Ir^{191}», которая была опубликована в середине того же года. А уже осенью 1958 года, выполнил первые эксперименты, в которых для сканирования резонансных линий использовал эффект Доплера. В конце 1958 года, он опубликовал полученные экспериментальные данные, заложившие основу нового экспериментального метода — ядерной гамма-резонансной спектроскопии, которая часто называется Мёссбауэровской спектроскопией (МС). В 1961 году за открытие и теоретическое обоснование этого явления Р.Л. Мёссбауэру была присуждена Нобелевская премия по физике. Метод сразу же превратился в мощный исследовательский инструмент, нашедший широкое применение в различных областях науки и техники, таких как: материаловедение, химия, биология, геология, минералогия и др. При этом, МС постепенно переходит из разряда экзотических физических методов исследования в разряд обычных аналитических методов со своей методологией и наиболее адекватными объектами анализа. Эффект Мёссбауэра имеет существенно квантовую природу и наблюдается при изучении кристаллических, аморфных и порошковых образцов, содержащих один из 87 изотопов 46 элементов. В таблице 1 приведены данные о наиболее широко используемых изотопах.

Применение метода в химии базируется на зависимости энергии ядерных переходов от химического окружения ядра, т.е. взаимодействии ядра с этим окружением.

Таблица 1. Наиболее широко используемые в мессбауэровской спектроскопии изотопы и их основные параметры

Изотоп	I_g	I_e	α,%	$t_{1/2}$, нс	E_γ, кэВ	Γ_γ, мм·с$^{-1}$	σ_0, 10^{-18} см^2	Знак ΔR/R
^{57}Fe	1/2	3/2	2.17	99.3	14.412	0.192	2.57	-
^{119}Sn	1/2	3/2	8.58	18.3	23.875	0.626	1.40	+
^{121}Sb	5/2	7/2	57.25	3.5	37.150	2.100	0.21	+
^{125}Te	1/2	3/2	6.99	1.535	35.480	5.020	0.28	+
^{129}I	7/2	5/2	-	16.8	27.720	0.590	0.38	+
^{129}Xe	1/2	3/2	26.44	1.01	9.580	6.850	0.24	+
^{197}Au	3/2	1/2	100	1.892	77.340	1.870	0.041	+

Примечание: $\mathbf{I_g}$ и $\mathbf{I_e}$ **—** ядерные спины основного и возбужденного состояний; **α** — природное содержание данного изотопа; $\mathbf{t_{1/2}}$ — период полураспада возбужденного состояния; $\mathbf{E_\gamma}$ — энергия гамма излучения; $\mathbf{\Gamma_\gamma}$ –естественная ширина линии; $\mathbf{\sigma_0}$ — сечение поглощения; **R** — радиус ядра в основном состоянии; **ΔR** — изменение радиуса ядра при переходе в возбужденное состояние.

Самым первым химическим применением МС было исследование оксидов железа, как продуктов его коррозии. Развитие методик на рассеяние с регистрацией вторичных излучений позволило изучать кинетику роста и образования новых фаз на поверхности массивных образцов, подвергнутых коррозии, как в реальных условиях, так и при проведении модельных исследований. Благодаря перечисленным достоинствам, МС во всех её методических разновидностях нашла применение в коррозионных исследованиях таких процессов как: коррозия в газах, в воде и водных растворах, в агрессивных средах, ингибирование и пассивирование, внутреннее окисление и электродные реакции.

Мёссбауэровская спектроскопия позволила решить многие вопросы строения химических соединений, она нашла свое применение в химической кинетике и радиационной химии. Помимо возможностей прямого получения кинетических кривых полностью в одном опыте (по частоте отсчетов при какой-то фиксированной характерной скорости движения) здесь особенно интересны наблюдения нестабильных промежуточных продуктов. При осуществлении реакций в жидкой фазе возникает необходимость останавливать процесс, замораживая смесь для каждого наблюдения мёссбауэровского спектра. Несомненно, следует упомянуть также другие достаточно перспективные применения метода мёссбауэровской спектроскопии.

Прежде всего данный эффект стал полезным инструментом для решения целого ряда задач физической химии полимеров, в частности проблемы стабилизации полимеров. Его также используют в качестве анализатора в методе меченых атомов. В частности, были проведены эксперименты по изучению метаболизма железа, включающегося в эритроциты млекопитающих и в митохондрии бактерий. Важным направлением биологических исследований является сравнение мессбауэровских параметров биологического материала нормального организма и организма, подверженного различным патологиям или влиянию внешних

Данное руководство предназначено для студентов химиков изучающих курсы по применению спектральных методов в химии. В нем рассмотрены физические основы и возможности мессбауэровской спектроскопии с уделением особо внимания практическим аспектам освоения метода и применения её в химическом анализе.

1. Физические основы Мессбауэровской спектроскопии

Попытки наблюдать эффект гамма резонансного поглощения на ядрах стали предприниматься сразу, как стало ясно, что структура атомных ядер в известном приближении подобна структуре электронов в атоме. Однако долгое время данный эффект не удавалось наблюдать из-за большой величины энергии отдачи. В нашей повседневной жизни мы учитываем существование отдачи при движении твердых тел, в физике этот факт отражают в уравнениях движения.

Рассмотрим само явление ядерного гамма резонанса. Для простоты возьмем систему из свободных атомов в газовой фазе. Ядра этих атомов могут быть в основном и возбужденном состояниях, т.е. на соответствующих уровнях энергии E_e и E_g. Разность этих энергий равна энергии перехода ядра $\Delta E = E_e - E_g = E_T$, который может происходить с поглощением или испусканием гамма кванта. При поглощении гамма кванта ядро переходит из основного состояния в возбужденное, а при испускании наоборот. Энергия гамма кванта E_γ при таких переходах настолько велика, что в отличие от более длинноволнового излучения, например УФ, видимого или ИК, существенное значение приобретает явление отдачи. В этом случае уже нельзя пренебрегать энергией отдачи E_R. Без потери общности рассмотрим одномерную задачу в классическом приближении, когда излучение гамма кванта радиоактивным ядром источника и отдача этого ядра происходят в противоположных направлениях, а направление движение гамма кванта и отдачи ядра, способного его поглотить совпадают (рис.1). В момент испускания гамма кванта энергия ядра определенного радиоактивного изотопа, являющегося источником излучения, составляет $E_T + \frac{1}{2} M \cdot V_x^2$, где M — масса ядра, V_x — скорость его теплового движения.

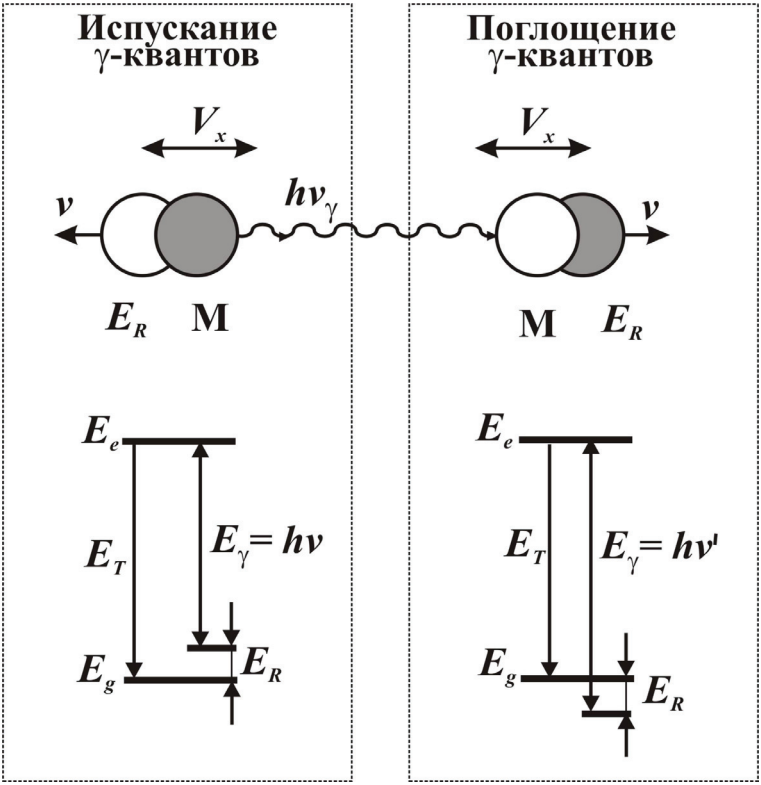


Рис. 1.1. Схема взаимодействия ядер в возбужденном и основном состояниях с гамма квантом (свободные атомы). Штриховкой отмечены ядра в возбужденном состоянии.

После испускания имеем систему из γ-кванта и ядра в основном состоянии с добавкой к его скорости движения скорости отдачи *v*, так что энергия этой системы будет равна $E_\gamma + \frac{1}{2} M \cdot (V_x + v)^2$. Закон сохранения энергии такой системы:

$$E_T + \frac{1}{2} M \cdot V_x^2 = E_\gamma + \frac{1}{2} M (V_x + v)^2 = E_\gamma + \frac{1}{2} M \cdot V_x + M \cdot v \cdot V_x + \frac{1}{2} M \cdot v^2 , \tag{1.1}$$

отсюда следует, что энергия перехода и энергия гамма кванта отличаются на величину

$$E_T - E_\gamma = \frac{1}{2} M \cdot v^2 + M \cdot v \cdot V_x = E_R + E_D . \qquad (1.2)$$

Первое слагаемое и есть **энергия отдачи** E_R, а второе связанное со скоростью поступательного движения V_x,— **энергия эффекта Допплера**.

За счет последнего эффекта происходит уширение полосы гамма излучения. Кривая распределения по энергии испускаемых γ-квантов показана в левой части рис.1.2.

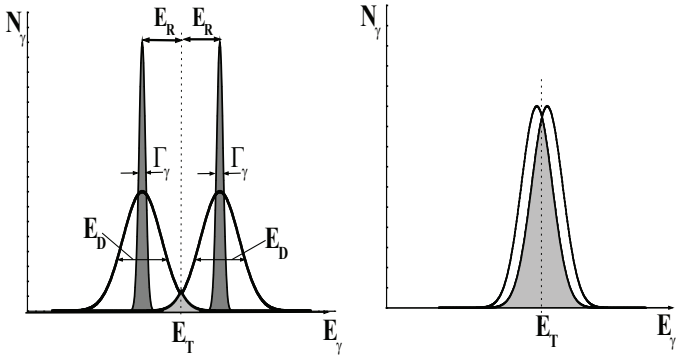


Рис.2. Распределение испускаемых и поглощаемых γ-квантов по энергиям: слева — для свободных атомов, справа — для ядер в кристаллической решетке.

Если предположить, что ядро массой M первоначально находилось в покое, то оно в процессе излучения гамма-кванта в результате отдачи получит скорость V_R , и для энергии отдачи имеем:

$$E_R = \frac{M}{2} V_R^2 = \frac{(MV_R)^2}{2M} = \frac{p_n^2}{2M} . \qquad (1.3)$$

Гамма-квант при излучении получит импульс $p_\gamma = E_\gamma / c$, здесь c — скорость света. Из закона сохранения импульса следует, что импульс гамма-кванта p_γ и импульс, полученный ядром p_n , равны по величине и противоположны по знаку. Поэтому, выражение (3) будет иметь вид:

$$E_R = \frac{p_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2} . \qquad (1.4)$$

К примеру, для энергии перехода $E_T = 14,4 \times 10^3$ эВ (изотоп ^{57}Fe) ширина спектральной линии равна $\Gamma_0 = 4,67 \times 10^{-9}$ эВ, а энергия отдачи $E_R = 1,96 \times 10^{-3}$ эВ.

В последнем уравнении, из за малости величины энергии отдачи мы можем заменить E_γ на E_0. Учитывая приближенное равенство для энергии теплового движения: $(1/2)MV_x^2 \cong \kappa T$ (k — постоянная Больцмана), можно записать $V_x = (2\kappa T / M)^{1/2}$. Подставляя эту величину в выражение для энергии Доплера получим: $E_D = MvV_x = (2Mv^2 kT)^{1/2} = 2(E_R kT)^{1/2}$. Учитывая уравнение (2), имеем:

$$E_D = E_\gamma (2kT / Mc^2)^{1/2} \qquad (1.5)$$

Например, для энергии перехода в изотопе ^{119}Sn, равной $23,8 \times 10^3$ эВ, естественная ширина составляет величину $\Gamma_0 = 2,57 \times 10^{-8}$ эВ, в то время как с учетом доплеровского уширения $\Gamma_D = 1,6 \times 10^{-2}$ эВ.

В γ-резонансной спектроскопии ядра источника и образца одинаковы и различаются только энергетическим состоянием. Чтобы ядро, совершающее тепловое движение и находящееся в основном состоянии, могло поглотить γ-квант, испущенный источником, и перейти в возбужденное состояние, претерпев отдачу, энергия кванта должна быть равна $E_\gamma = E_T + E_R + E_D$. Кривые распределения поглощенных и спущенных квантов, показаны на рис. 2 (слева). Они симметричны, так как энергия отдачи эффект Доплера одинаковы по абсолютной величине. Видно, область перекрывания этих площадей (заштрихованная) очень мала. Это значит, что мала вероятность γ-резонанса для свободно двигающихся в газовой или жидкой фазах атомов или молекул.

Открытие Мессбауэра заключалось именно в решении проблемы, связанной с энергией отдачи. Как следует из уравнения (4) E_R можно уменьшить, сильно увеличив массу M. Если, например, ядро-излучатель и ядро-поглотитель фиксированы в жесткой кристаллической

решетке, то энергия отдачи может передаваться решетке только в определенных количествах, так как колебания решетки квантованы. Если E_R меньше колебательных квантов, то эффективной массой M в выражении (4) становится вся масса кристалла, т.е. энергия отдачи становится пренебрежимо малой. Из уравнения (5) следует, что Доплеровское уширение уменьшается в результате увеличения эффективной массы, понижения температуры и уменьшения кинетической энергии как излучателя, так и поглотителя. Происходит сближение и сужение кривых распределения γ-квантов по энергиям, как показано на рис. 2 (справа) и их перекрывание увеличивается, а, следовательно, растет вероятность резонансного процесса.

Теперь следует перечислить условия, необходимые для наблюдения эффекта Мессбауэра:

1. должен происходить процесс релаксации возбужденных ядер с испусканием γ-излучения и в нем должна участвовать достаточная часть ядер, так как возможны и другие релаксационные процессы, например, с эмиссией электронов
2. значения энергии γ-квантов должны лежать в пределах $10 < E_\gamma < 150$ кэВ, т.е. энергия ядерных переходов должна быть достаточно велика, но энергия отдачи не должна превышать колебательных квантов решетки.
3. период полураспада мессбауэровского возбужденного ядра должен лежать в пределах $1 < t_{1/2} < 100$ нс., т.е. время жизни мессбауэровского уровня должно быть достаточно большим, чтобы принцип неопределенности не мог сильно сказываться на измерении E_T, но и достаточно малым, чтобы получились достаточно интенсивные и широкие линии, так как очень узкие линии трудно или даже невозможно наблюдать.
4. у излучателя (источника) должен быть долгоживущий предшественник — материнский радиоактивный изотоп, достаточно удобный в обращении. Распад этого изотопа должен происходить через стадию образования мессбауэровского уровня.
5. последнее, основное состояние изотопа должно быть устойчиво, а сечение поглощения должно быть достаточно велико. Необходимо или достаточное природное содержание этого изотопа, или возможность легко проводить обогащение.

Для химии эффект Мессбауэра, как уже отмечалось, важен тем, что энергия ядерного перехода E_T, а значит и энергия испускаемого или поглощаемого γ-кванта E_γ зависит не только от самого ядра, но и от других факторов. Это, прежде всего электронное окружение ядра, а также его внутренние и внешние электрические и магнитные поля. Подробно это будет рассмотрено в следующем разделе.

Для того, чтобы определять энергии ядерных переходов, необходимо, как и в большинстве спектральных методов, осуществлять сканирование излучением источника по отношению к исследуемому образцу. Для этого мессбауэровский источник γ-квантов помещается на подвижную платформу. При движении платформы энергия излучения источника будет зависеть скорости движения платформы за счет эффекта Доплера. Выражение для энергии излучения будет иметь вид: $E_\gamma = E_T(1 + v/c)$, где v- скорость движения платформы. Таким образом меняя скорость движения плаформы с источником, можно менять энергию γ-излучения и осуществлять сканирование энергетических уровней резонансных ядер в исследуемом образце. Поэтому мессбауэровские спектры имеют вид зависимости интенсивности излучения от величины доплеровской добавки по скорости движения источника или поглотителя.

2. Основные параметры Мессбауэровских спектров

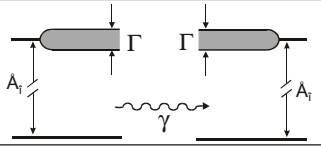
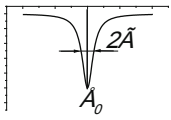
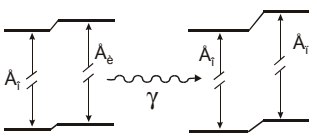
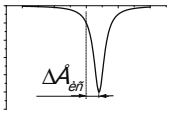
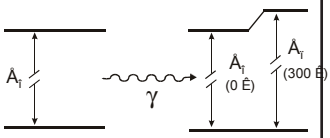
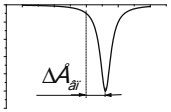
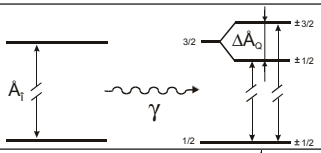
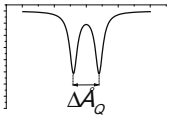
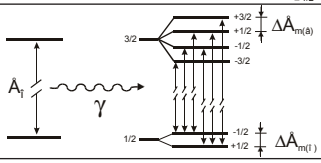
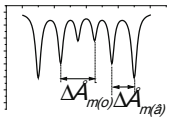
Мессбауэровские спектры несут информацию о большом числе взаимодействий, многие из которых опосредовано связаны с химической природой мессбауэровского атома и его ближайшего окружения. Связь эта является косвенной потому, что химические свойства атома обуславливаются его внешними электронами, которые экранированы от мессбауэровского ядра внутренними электронами. В Таблице 2.1 приведен перечень важных для аналитических целей основных параметров мессбауэровских спектров, схемы ядерных уровней, демонстрирующие влияние рассматриваемых параметров, и соответствующие этим схемам формы мессбауэровских спектров. В качестве резонансных ядер рассматриваются ядра наиболее широко используемых мессбауэровских изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn. У этих изотопов основное состояние ядра имеет спин $I_{>} = 1/2$, а возбужденное $I_2 = 3/2$.

Каждый из перечисленных в Таблице параметров мессбауэровских спектров имеет свою физическую природу и обладает определенной аналитической информативностью.

Ширина линии — согласно принципу неопределенности Гейзенберга естественная ширина линии, определяемая как $= \hbar / \tau$, где $'\hbar = h / 2\pi$, а τ — время жизни возбужденного состояния мессбауэровского ядра. Типичные значения времен жизни возбужденных состояний ядер лежат в интервале от 10^{-10} до 10^{-5}с, что отвечает ширинам линий $\Gamma = 10^{-10} \div 10^{-6}$ эВ, а так как энергия ядерных переходов составляет $10^4 \div 10^5$ эВ, то относительная ширина линий для этих переходов находится в интервале $10^{-10} \div 10^{-15}$. Линия экспериментального мессбауэровского спектра при небольшой толщине поглотителя имеет лоренцевскую форму и её минимальная ширина определяется удвоенной естественной шириной линии поглощения Г. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что существует уширение линий, обусловленное диффузным движением атомов.

На ширину линии влияют дефекты кристаллической решетки, которые приводят к вариациям в локальном окружении резонансных атомов. Наиболее сильно уширение линий проявляется в спектрах аморфных и стеклообразных материалов.

Таблица 2.1. Основные параметры мессбауэровских спектров.

Мессбауэровский параметр	Схемы энергетических уровней и переходов для изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn Источник (И), Поглотитель (П)	Определяемый из мессбауэровского спектра на поглощение параметр
Ширина резонансной линии:		
Изомерный (химический) сдвиг:		
Допплеровский сдвиг второго порядка:		
Квадрупольное расщепление:		
Магнитное расщепление:		

Аналитическая информативность ширины линии является важным параметром при определении площадей линий в спектре, а следовательно и доли резонансных атомов в определенном химическом окружении.

Изомерный (химический) сдвиг δ_A — смещение линии резонансного поглощения относительно нулевой скорости, которое возникает,

если химическое окружение мессбауэровских ядер в источнике и поглотителе не идентично. Величина δ_c определяется следующим выражением:

$$\delta_c = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ \left|\Psi(0)\right|^2_{?} - \left|\Psi(0)\right|^2_{8} \right\}, \qquad (2.1)$$

где e — заряд электрона, Z — заряд ядра, ΔR — изменение радиуса ядра при переходе из возбужденного состояния в основное, R — средний радиус ядра, $\left|\Psi(0)\right|^2_{?}$ и $\left|\Psi(0)\right|^2_{8}$ — электронная плотность на ядре резонансного атома в поглотителе и источнике, соответственно. Для конкретного ядра отношение *ΔR/R* постоянно и химический сдвиг определяется только различием в значениях электронной плотности на резонансных ядрах в источнике и поглотителе. Плотность электронного заряда на ядре $\left|\Psi(0)\right|^2$ в основном определяется s — электронами различных оболочек. Таким образом, химический сдвиг зависит от заселенности валентных s-состояний атомов участвующих в ядерном гамма резонансе. Электроны других оболочек (p, d, f) могут в разной степени оказывать косвенное влияние на величину δ_c посредством частичного экранирования s-электронов или образования с s-орбиталями гибридных состояний, что в общем случае требует их учета при интерпретации величин химических сдвигов. Исследования с помощью мессбауэровской спектроскопии величины δ позволяют делать выводы о характере химической связи, её ковалентности, координационном числе, степени делокализации электронов и т. д.

Допплеровский сдвиг второго порядка (температурный сдвиг) $\boldsymbol{\delta_{вп}}$ — проявляется в виде смещения линии резонансного поглощения, если источник и поглотитель находятся при разных температурах. Величина смещения определяется выражением:

$$\delta_{2?} = \frac{\left\langle v^2 \right\rangle}{2c^2} E_\gamma, \qquad (2.3)$$

где $< v^2 >$ — зависящая от температуры среднеквадратичная скорость, характеризующая движение атомов в твердом теле. Следовательно, наблюдаемый в мессбауэровских спектрах изомерный сдвиг δ является суммой двух вкладов $\delta = \delta_A + \delta$.

Квадрупольное расщепление ΔE_Q — является результатом взаимодействия резонансного ядра, имеющего несферическую форму, с градиентом электрического поля, создаваемого на ядре электронной оболочкой и лигандами. Такое взаимодействие приводит к энергетическому сдвигу и расщеплению уровней ядра. Например, для ядер ^{57}Fe или ^{119}Sn квадрупольное расщепление описывается выражением:

$$\Delta E_Q = \frac{eQ}{2} V_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \qquad (2.4)$$

где e — элементарный заряд, eQ — квадрупольный момент ядра, V_{zz} — значение главной компоненты градиента электрического поля на ядре, $\eta = (V_{zz} - V_{yy}) / V_{xx}$ — параметр асимметрии. V_{xx} и V_{yy} — значения градиента электрического поля вдоль осей x и y. Выбор осей осуществляется так, чтобы $0 \le \eta \le 1$. Градиент электрического поля на ядре определяется следующими факторами:

- геометрией расположения и эффективными зарядами ионов, окружающих резонансное ядро в анализируемом веществе;
- присутствием частично заполненных несферических электронных оболочек (p, d, f) в самом резонансном атоме.

Таким образом, в общем случае квадрупольное взаимодействие мессбауэровского ядра содержит в себе информацию о структуре его атомного окружения в кристаллической решетке и о состоянии собственных валентных оболочек. Одновременное присутствие в мессбауэровском спектре химического сдвига и квадрупольного расщепления, на которые по разному влияют s- и p- электроны, позволяет получить более разностороннюю информацию о состоянии электронной оболочки резонансного атома и о локальной структуре кристаллической решетки.

Магнитное (Зеемановское) расщепление ΔE_m — возникает благодаря взаимодействию магнитного момента ядра в основном и возбужденном состояниях с эффективным магнитным полем на ядре, создаваемым электронной оболочкой. Величина Зеемановского расщепления определяется зависимостью:

$$\Delta E_m = -g_I \mu_N B \Delta m_I, \qquad (2.5)$$

где g_I — ядерное гиромагнитное отношение для данного уровня ядра, μ_N — ядерный магнетон, B — магнитное поле на ядре, m_I — магнитное квантовое число, $\varnothing m_I$ — изменение магнитного квантового числа при переходе ядра из возбужденного состояния в основное.

Например, при переходе $I_2 = 3/2 \rightarrow I_> = 1/2$ (^{57}Fe, ^{119}Sn, ^{125}Te) испускание каждого γ-кванта происходит следующим образом: с одного из четырех подуровней возбужденного состояния ядро переходит на один из двух подуровней основного состояния. Переход осуществляется в соответствии с правилом отбора для дипольных переходов (Δm=0, ±1), что приводит к появлению в мессбауэровском спектре магнитной сверхтонкой структуры, состоящей из шести линий. Расчет энергетических уровней усложняется при одновременном участии ядра в магнитном и квадрупольном взаимодействиях. Величина внутреннего магнитного поля зависит от структурных и электронных параметров: числа неспаренных d-электронов, характера химической связи резонансного атома, состава и геометрии катионного окружения и т. д. Таким образом, появление сверхтонкого магнитного расщепления значительно увеличивает информативность мессбауэровских спектров, позволяя сделать выводы об особенностях электронной, кристаллохимической и магнитной структур анализируемых соединений.

Еще один важный параметр, который играет важную роль при применении мессбауэровской спектроскопии для целей количественного анализа является фактор резонансного поглощения f (вероятность эффекта Мессбауэра). Как правило, количественный анализ в МС основан на предположении пропорциональности площади линий в спектре от количества атомов, содержащих резонансные ядра, на которых наблюдается эффект безотдачного поглощения:

$$S = k \cdot \mathrm{f}_M \cdot n$$

где S — площадь линий в спектре; k — фактор, учитывающий сечение резонансного поглощения, интенсивность излучения, время набора спектра, энергию гамма-квантов, влияние фонового излучения, угол, образуемый направлением потока гамма-квантов с нормалью к поверхности поглотителя; n — количество ядер мессбауэровского изотопа; f_M — вероятность эффекта Мессбауэра, которая связана

с атомным или молекулярным движениями резонансных атомов в анализируемом объекте. Величина f_M является вероятностью упругих процессов, протекающих без отдачи, и зависит от среднеквадратичного смещения атомов из положения равновесия при температуре Т. Чем сильнее атомы связаны друг с другом в кристаллической решетке, тем выше характеристическая (дебаевская) температура вещества Θ_4, тем меньше при данной температуре величина среднеквадратичного смещения и, следовательно, больше вероятность эффекта Мессбауэра.

Также важна и другая количественная характеристика, получаемая из мессбауэровских спектров — *площадь под спектром, A*, которую принято нормировать на общее число импульсов. Нормировка позволяет перейти от единиц импульсов (зависящих от времени измерения спектров) к относительным единицам. На рис.2.1, представлены зависимости величины эффекта в резонансе ε *(0)* и площади под резонансной линией *A* от содержания резонансных атомов, пропорциональных так называемой эффективной толщине поглотителя — t_a.

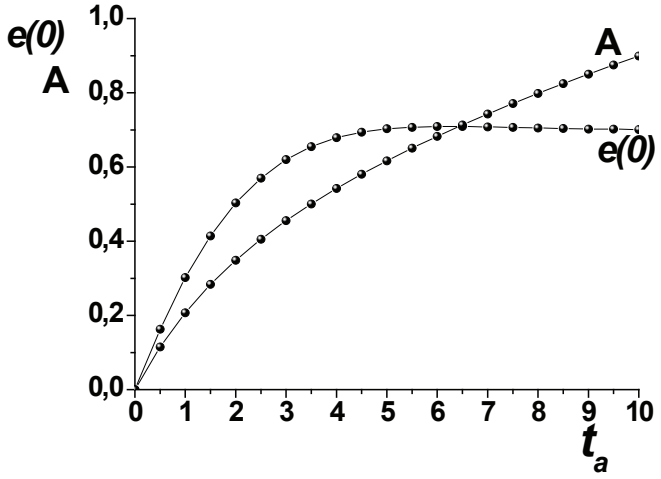


Рис.2.1 Зависимость величины эффекта в резонансе ε *(0)* и площади под спектром *A* от эффективной толщины изучаемого образца t_a

Эффективная толщина t_a пропорциональна содержанию резонансных атомов и выражается, как

$$t_a = f_a \cdot \sigma_0 \cdot N_{\text{Ф}4} \cdot d\ , \qquad (2.6)$$

Где f_a — фактор Лэмба — Мессбауэра для резонансных ядер, находящихся в поглотителе, d — толщина поглотителя, $N_{яд.}$ — число мессбауэровских ядер в единичном объеме поглотителя, σ_0 — максимальное сечение резонансного поглощения для мессбауэровских ядер, выражающееся, как:

$$\sigma_0 = 2\pi\lambda^2 \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{1}{1+\alpha}\ , \qquad (2.7)$$

где λ — длина волны, I_e, I_g — спины ядра в возбужденном и основном состояниях, соответственно. Для резонансных атомов σ_0 является табличной величиной. Величина t_a является важным параметром для количественного анализа в МС, так как позволяет определять оптимальную толщину поглотителя, что важно при анализе объектов с малым содержанием резонансных атомов. Как видно из приведенных зависимостей (рис.2.1), для извлечения количественной информации из спектров более предпочтительнее пользоваться величиной площадью под спектром А, т.к. она изменяется более полого и в большем концентрационном интервале. Линейная зависимость площади спектра от количества атомов, содержащих резонансные ядра, справедлива только в приближении тонкого поглотителя ($t_a <$ 1*),* когда искажения формы резонансной линии за счет эффекта насыщения минимальны.

Приведенный выше обзор основных параметров мессбауэровских спектров показывает, что этот, сравнительно простой в экспериментальном отношении, метод не только предоставляет широкие возможности в исследовании и анализе структуры и электронных свойств твердых тел, но и является эффективным методом вещественного анализа твердофазных образцов, даже с учетом ограниченного числа мессбауэровских изотопов. Доказательством обоснованности подобного утверждения являются многочисленные примеры решения сложных аналитических задач методом МС. Уникальность получаемой информации о локальном химическом состоянии резонансного атома и об электрических и магнитных полях действующих на ядро этого атома привели к тому, что появились работы, в которых резо-

нансные атомы специально вводились в состав образца, в качестве своеобразного зонда. Этот подход нашел применение, в частности при исследовании высокотемпературных сверхпроводников, когда вводимое в малых количествах железо должно было замещать медь. При этом определялись неэквивалентные положения меди и доли атомов в этих положениях. Главной проблемой при таком подходе является подтверждение того факта, что резонансные атомы займут в структуре вещества положения, аналогичные замещаемым атомам.

3. Методические основы Мессбауэровской спектроскопии

3.1. Методика постановки эксперимента

Для измерения мессбауэровских спектров наиболее часто используется схема анализа (иногда называют геометрия) на поглощение, когда регистрируется гамма- излучение источника прошедшее через поглотитель (Рис. 3.1а).

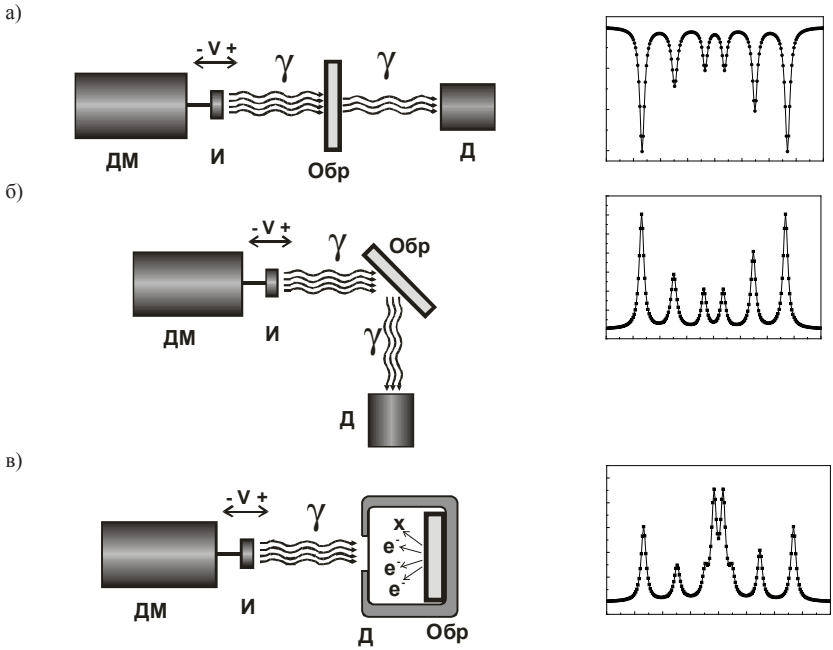


Рис. 3.1. Схемы мессбауэровских методов измерения и вид спектров, регистрируемых в этих методах.

Другим вариантом является регистрация рассеянного поглотителем излучения (Рис 3.1б), связанного с резонансными процессами.

Так как мессбауэровские переходы в той или иной степени конвертированы, то в опытах на рассеяние помимо резонансного гамма-излучения можно регистрировать рентгеновское излучение или электроны конверсии, сопутствующие процессу резонансного рассеяния гамма-излучения (Рис.3.1в). В методике рассеяния под различными углами регистрируется излучение, возникающее при распаде возбужденного состояния ядра в исследуемом веществе, образованного поглощением гамма-кванта. Процесс распада возбужденного состояния ядра ^{57}Fe показан схематически на рис.3.2.

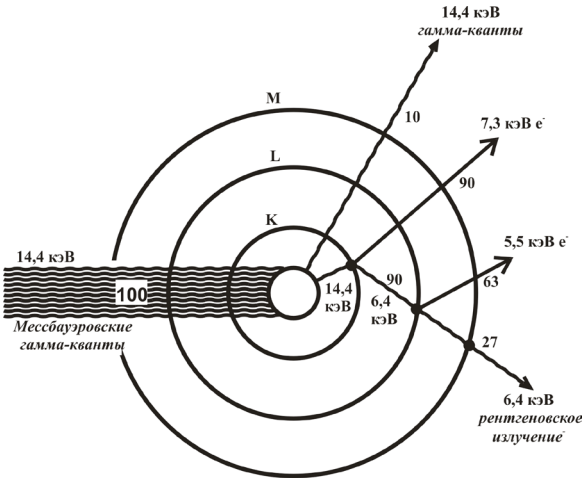


Рис. 3.2. Процесс распада возбужденного состояния ^{57}Co

Для каждых 100 ядер железа, находящихся в возбужденном состоянии, десять ядер переходят в основное состояние, излучив гамма-квант. В остальных 90 ядрах распад происходит через внутреннюю конверсию: ядро переходя в основное состояние передает энергию электрону атомной оболочки (в случае железа К-электрону), который покидает атом. Энергия этого электрона 7.3 кэВ. На освободившееся в К-оболочке место переходит электрон с более высоколежащей L-оболочки, и этот процесс сопровождается характеристическим рентгеновским излучением с энергией 6.4 кэВ. Дальнейшее снятие возбуждения атома может проходить как излучением рентгеновских лучей других серий (L, M), или, благодаря эффекту Оже,— вылетом электронов с энергией 5.5 кэВ и 0.53 кэВ (Оже-электронов).

В методике на рассеяние рентгеновское и гамма-излучение несут информацию о состоянии поверхностного слоя образца толщиной в несколько десятков микрон (см. Таблицу 3.1).

Таблица 3.1. Энергии, интенсивности и глубины выхода излучений различных типов, сопровождающих процесс разрядки ядра ^{57}Fe после резонансного возбуждения.

Тип испускаемого излучения	E кэВ	Интенсивность (отн. един.)	Глубина выхода
Мессбауэровское излучение	14,4	0,10	20 мкм
Рентгеновское излучение K-оболочки	6,4	0,28	20 мкм
K-конверсионные электроны	7,3	0,79	10 нм — 400 нм
L-конверсионные электроны	13,6	0,08	20 нм — 1,3 мкм
M-конверсионные электроны	14,3	0,01	20 нм — 1,5 мкм
K — LL — Оже электроны	5,5	0,63	7 нм — 400 нм
L — MM — Оже электроны	0,53	0,60	1 нм — 2 нм

При регистрации электронов конверсии информация получается из более тонкого поверхностного слоя (порядка 200–300 нм), что определяется малой глубиной их выхода из материала образца, а соответствующий вид мессбауэровской спектроскопии получил название МС на электронах конверсии (КЭМС). В последнее время для проведения селективных по глубине исследований ультратонких слоев поверхности (2–200 нм) появилась новая модификация КЭМС — малоугловая мессбауэровская спектроскопия с регистрацией электронов конверсии.

В этом варианте изменение угла падения излучения из источника гамма-квантов позволяет изменять глубину проникновения этого излучения в поверхностные слои исследуемого образца. Во всех рассмотренных методах функция радиоактивного мессбауэровского источника сводится к созданию потока монохроматичного и интенсивного резонансного гамма-излучения, которое затем используется для исследования состояния мессбауэровских ядер в поглотителе или рассеивателе. Однако возможна и другая схема эксперимента, когда в качестве источника выступает сам анализируемый образец, а в качестве поглотителя или рассеивателя выступает вещество с одиночной монохроматической линией для соответствующего мессбауэровского излучения. Такой вариант принято называть эмиссионной мес-

сбауэровской спектроскопией (ЭМС). Для того чтобы образец стал источником резонансного излучения необходимо внедрить в него материнские ядра мессбауэровских изотопов. Эти ядра распадаясь будут излучать соответствующее гамма-излучение, мессбауэровский спектр которого будет отражать особенности химического окружения резонансного атома и структуры, в которую этот атом входит. Чувствительность ЭМС достигает 10^{12} атомов на квадратный сантиметр площади образца, что по количеству вещества эквивалентно сотой доле от числа атомов, составляющих один монослой на площади один квадратный сантиметр. Это намного выше чем в спектроскопии на рассеяние и поглощение. Важной особенностью и ограничением ЭМС является то, что необходимо работать с радиоактивными веществами в открытом виде, поэтому метод не получил широкого распространения в практике мессбауэровских исследований.

3.2. Аппаратура

Устройство и работа мессбауэровского спектрометра. Устройство и работа мессбауэровского спектрометра иллюстрируются на примере серийного спектрометра СМ 2201, разработанного в Институте аналитического приборостроения РАН (рис. 3.3). Спектрометр состоит из аналитической стойки (выделена на рисунке штриховым прямоугольником) и электронной части.

Аналитическая стойка спектрометра состоит из виброгасящей платформы, на которой размещаются доплеровский **модулятор**, **коллимирующие устройства**, устройство для установки исследуемого **образца** и **детектора**. Радиоактивный **источник** помещается на подвижную часть доплеровского модулятора, которая может перемещаться как в режиме постоянной скорости, так и в режиме постоянного ускорения.

Радиоактивный источник представляет собой радиоактивные ядра с большим периодом полураспада Т 1/2, введенные в твердотельную матрицу. В результате ядерных превращений (К-захвата,.— или.— распада) и последующего каскада гамма-переходов происходит образование ядра в возбужденном состоянии, которое является начальным состоянием мессбауэровского гамма-перехода (рис.3.4) Гамма-кванты, испускаемые при переходе из возбужденного состояния в основное, резонансно поглощаются в поглотителе.

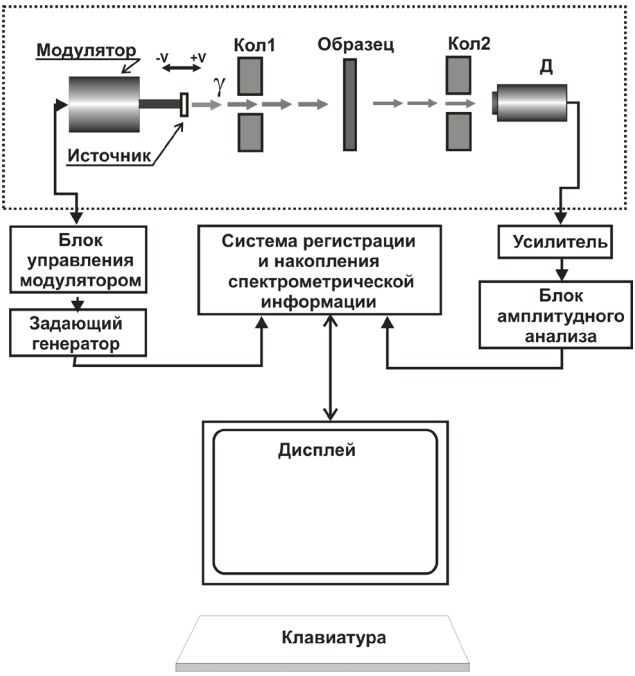


Рис. 3.3. Блок-схема мессбауэровского спектрометра СМ 2201

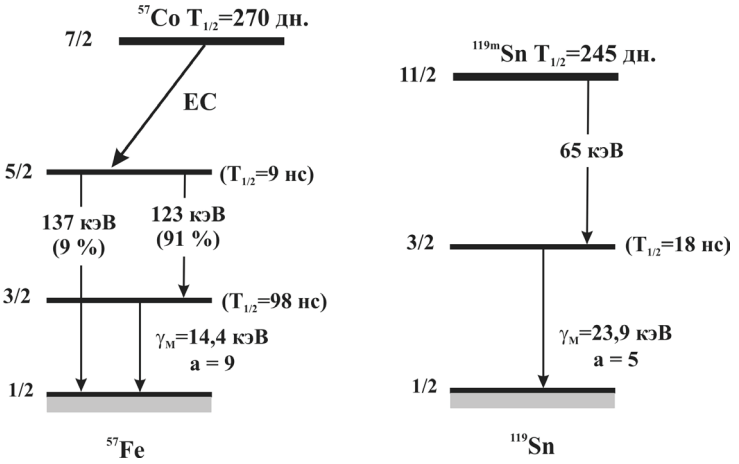


Рис. 3.4. Схемы распада радиоактивных источников для мессбауэровских ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn

Поглотитель (образец) Когда мы имеем дело с источником у нас есть шанс выбрать оптимальный источник для решения той или иной задачи. Если мы хотим иметь наименьшую ширину линии, то необходимо использовать источник ^{57}Co (Cr). Однако из-за магнитных свойств хрома этот источник нельзя использовать при низких температурах. В этом случае применяют источники в матрицах Pd, Pt и Rh. С другой стороны, когда необходимо иметь источники высокой активности (больше 100 мКюри) единственной приемлемой матрицей остается металлический Rh.

Что же касается поглотителя, который во многих случаях является исследуемым веществом, его свойства определяет сама природа. Конечно, у нас имеется некоторая возможность оптимизировать его. Например, при использовании мессбауэровской спектроскопии в геологии, металлургии, медицине мы можем обогатить поглотитель исследуемым веществом при помощи магнитного сепарирования, флотации или центрифугирования. Можно также ввести в поглотитель стабильные мессбауэровские изотопы или культивировать биологические объекты в среде обогащенной мессбауэровским изотопом. Однако, после этого для оптимизации эксперимента у нас еще остается вопрос приготовления образца, дающего максимальный резонансный эффект при неискаженной спектральной линии. Подробнее выбор оптимальной толщины поглотителя будет обсуждаться в следуюшем параграфе.

Детекторы для мессбауэровской спектроскопии**.** Система регистрации излучения состоит из детектора и спектрометрического тракта. Основными требованиями, предъявляемыми к этой системе, являются высокая эффективность регистрации излучения, высокое энергетическое разрешение, быстродействие (малое мертвое время), долговременная стабильность и работоспособность.

К сожалению, до сих пор не создан детектор имеющий оптимальные параметры. Многообразие используемых в мессбауэровской спектроскопии изотопов еще больше усугубляет эту задачу. Поэтому при использовании различных изотопов и даже различных геометрических схем возникает дилемма выбора оптимального для данного случая детектора.

В настоящее время для регистрации гамма-излучения широко используются три типа детекторов: газовые пропорциональные, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы.

Газовые пропорциональные детекторы обычно применяют для регистрации гамма-квантов в диапазоне энергий до 20 кэВ. Они представляют из себя цилиндр с натянутой по его оси центральной нитью, находящейся под высоким потенциалом. Цилиндрический объем заполняется газовой смесью. Гамма-кванты, попадающие в рабочий объем детектора, ионизируют газ, в результате чего образуются ионные пары. Электроны под действием высокого потенциала ускоряются при движении к аноду и при столкновении с атомами газа создают другие ионные пары. Возникающий на аноде ток пропорционален энергии гамма-кванта. Такие детекторы имеют эффективность регистрации порядка 60 % и разрешение около 12 %.

Для регистрации гамма-излучения в более высокой энергетической области используются сцинтилляционные детекторы. Эти детекторы состоят из тонкого сцинтилляционного кристалла помещенного на входное окно фотоэлектронного умножителя. В этом типе детекторов энергия гамма-излучения превращается кристаллом в видимый свет и эти световые вспышки формируют ток фотоумножителя. При регистрации излучения 14,4 кэВ здесь можно достичь эффективности регистрации порядка 95 %, однако разрешающая способность таких детекторов значительно меньше (~ 18 %).

Наибольшим энергетическим разрешением и эффективностью обладают полупроводниковые детекторы (порядка 250 эВ на энергии 14,4 кэВ), однако из-за своей дороговизны они не нашли широкого применения.

Для сравнения на рис. 3.5. приведены амплитудные спектры для источника ^{57}Co, измеренные с использованием различных типов детекторов. Из рисунка ясно видно различие в разрешающей способности.

Электронная часть спектрометра выполнена в виде программно-управляемых блоков и содержит систему управления и накопления спектрометрической информации и систему обработки данных.

Система управления и накопления спектрометрической информации включает в себя: **задающий генератор** функций, блок управления модулятором, блок амплитудного анализа, со встроенным усилителем, систему регистрации и накопления спектрометрической информации и адаптер для связи с компьютером. В качестве персонального компьютера используется компьютер типа IBM PC AT или другой, совместимый с ним.

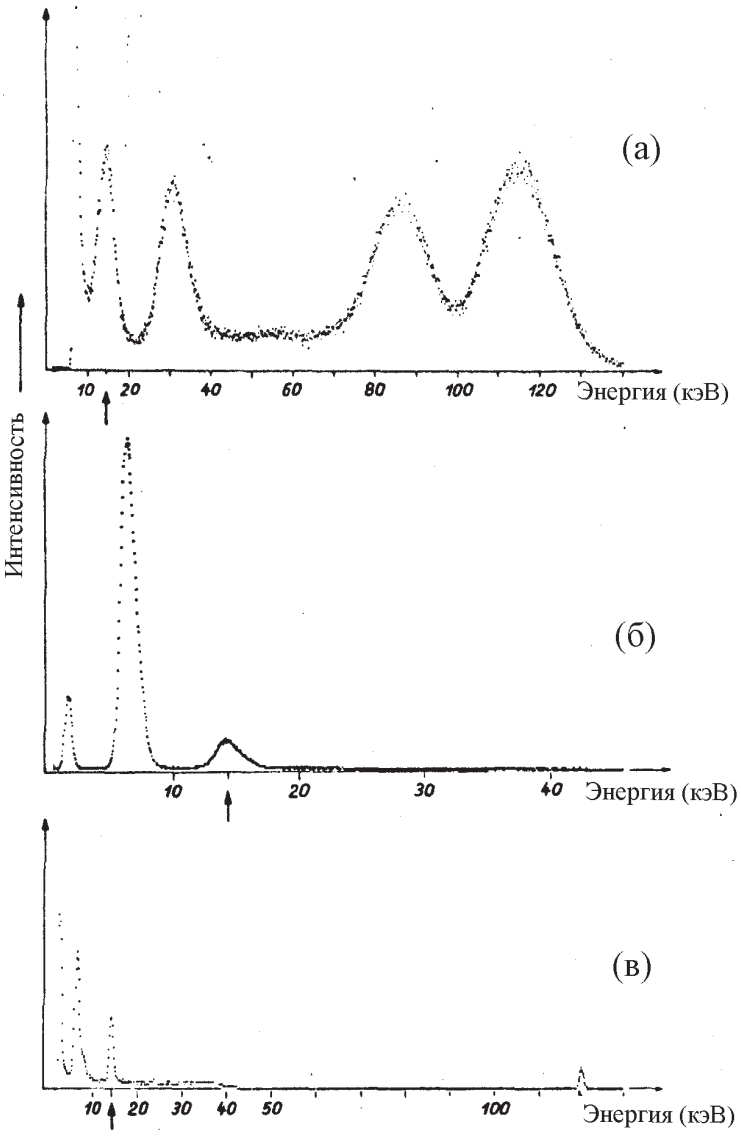


Рис. 3.5. Амплитудные спектры источника ^{57}Co, измеренные с различными детекторами: а — сцинтилляционный, б — газовый пропорциональный, в-полупроводниковый.

Генератор функций служит для формирования опорных сигналов для доплеровского модулятора и служебных импульсов необходимых для синхронизации работы системы регистрации специализированного многоканального накопителя. Блок управления модулятором генерирует соответствующие сигналы для модулятора, заставляя его колебаться в соответствии с заданным законом движения. Импульсы от гамма-квантов, зарегистрированные детектором, попадают в предусилитель, вмонтированный в корпус детектора. После усиления и формирования импульсы поступают на вход усилителя. Затем отсепарированные по амплитуде и нормализованные импульсы с выхода блока амплитудного анализа подаются на информационный вход многоканального накопителя системы регистрации. Специальная программа управления и обработки данных позволяет обеспечить автоматическую работу спектрометра в трех режимах: режиме измерения амплитудного распределения спектра излучения источника и в режиме измерения мессбауэровского спектра. В этих случаях она позволяет устанавливать: параметры дискриминатора; закон перемещения, диапазон изменения и направление скорости для доплеровского модулятора; номер ячейки памяти многоканального накопителя и ее содержимое, а также обеспечивает визуализацию на экране монитора компьютера амплитудного или мессбауэровского спектра. Пакет математической обработки данных, входящий в программное обеспечение спектрометра, предназначен для проведения теоретической подгонки экспериментально измеренных результатов методом наименьших квадратов. Подробное описание программ управления и инструкция по эксплуатации спектрометра приведены в приложении данного пособия.

3.3. Методы математической обработки

Важным этапом в мессбауэровской спектроскопии является обработка экспериментальных спектров. Целью обработки мессбауэровских спектров является определение рассмотренных в предыдуем разделе физических параметров: изомерного сдвига, квадрупольного расщепления, напряженности магнитного поля для качественного анализа, амплитуды и ширины линий поглощения (рассеяния) и площадей под различными линиями спектра для количественного анализа. Для обработки мессбауэровских спектров, как правило, использу-

ются компьютерные алгоритмы, основанные на использовании метода наименьших квадратов, в котором минимизируется функционал

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{N_i} \left[N_i - S_i(p_0, p_1, \ldots . p_k \right]^2$$

по параметрам $p_0, p_1, \supset p_k$. N_i — число отсчетов в *i*-ом канале экспериментального спектра, $S_i(p_0, p_1, \supset p_k)$ — значение модельного спектра для *i*-ого канала, n — общее число каналов. Под модельным спектром подразумевается спектр состоящий из набора резонансных линий лоренцевой формы, соответствующий определенному типу сверхтонкой структуры для резонансных ядер. Если атомы с такими ядрами находятся в неэквивалентных положениях, то форма модельного спектра будет соответствовать суперпозиции сверхтонких структур Для не очень толстого поглотителя можно пренебречь эффектом насыщения, приводящим к искажению формы линий, в этом случае отдельный спектр можно представить в виде суперпозиции лоренцевых линий, с отрицательными (спектры на поглощение) или положительными (спектры на рассеяние) амплитудами относительно базовой линии

$$N(v) = A_0 - \sum_{k=1}^{m} \frac{A_k \cdot (\Gamma_k / 2)^2}{(E_k - v)^2 + (\Gamma_k / 2)^2}, \qquad (3.1.)$$

где $N(v)$ — интенсивность излучения достигшего детектора при значении доплеровской добавки по скорости v, *m* — полное число задаваемых линий спектра а A_0 — интенсивность прошедшего через образец или рассеяного образцом излучения в отсутствии резонансного поглощения. Параметры подлежащие оценке, это $\square_k$ — амплитуда *k*-ой линии, Γ_k — наблюдаемая ширина *k*-ой линии, E_k — их положения. Из сказанного следует, что при обработке спектра необходимо задаться гипотезой о форме модельного спектра, а процедура обработки будет заключаться в определении параметров этой модели и с указанием точности их определения, т. е. указанием среднеквадратичных ошибок. От корректного выбора гипотезы будет зависеть процедура обработки спектра. Выбор гипотезы должен основываться на априорной информации об анализируемом объекте. В дальней-

шем будем рассматривать только мессбауэровскую спектроскопию в геометрии на поглощение, так вывод аналитических выражений формы спектра окончательно завершен только для этого случая.

В случае толстого поглотителя, используется более сложные алгоритмы математической обработки мессбауэровских спектров, известный как интеграл пропускания, описывающий прохождение резонансного гамма-кванта через поглотитель, содержащий резонансные ядра. Однако в этом случае необходимо учитывать все резонансные и нерезонансные вклады в наблюдаемый спектр. На рис.3.6. для упрощения дальнейшего рассмотрения, представлен спектр поглотителя с одиночной резонансной линией. Шкалу интенсивности можно условно разбить на три области. Первая область соответствует резонансному поглощению гамма квантов испущенных источником без отдачи и несет информацию, как о составе анализируемого образца, так и о числе резонансных атомов в нем (количественная информация). Вторая область дает вклад в спектр от гамма-квантов, испущенных источником излучения с отдачей и прошедших через образец. Третья область соответствует излучению, образованному

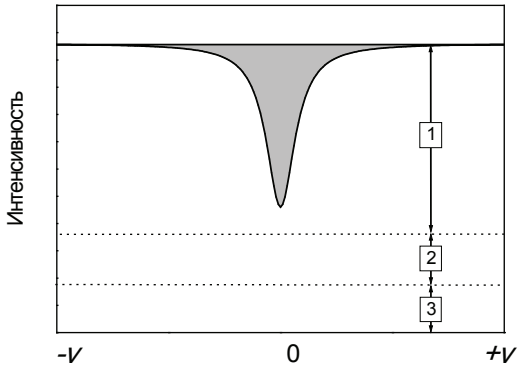


Рис.3.6.– Мессбауэровский спектр в геометрии на поглощение, в котором резонансные атомы находятся в одном локальном окружении. 1 — доля интенсивности безотдачного гамма-излучения от источника, прошедшего через поглотитель. 2 — доля интенсивности гамма-квантов, вылетевших из источника с потерей энергии на отдачу и прошедших через поглотитель. 3 — доля фонового излучения.

в результате различных нерезонансных процессов рассеяния и энергия которого близка к энергии резонансного перехода. Последние две области определяют фоновую составляющую спектра и затрудняют извлечение количественной информации.

В число импульсов $N(\infty)$, зарегистрированных вдали от резонанса, входят мессбауэровские импульсы (резонансные γ-кванты) — $\eta_<$, и фоновое излучение (не γ-кванты с резонансной энергией) — η_D. Импульсы с энергией резонансного перехода $\eta_м$ делятся на безотдачные — f_s и с отдачей — $(1-f_s)$.

Аналитическое выражение зависимости интенсивности наблюдаемого спектра $N(v)$ от доплеровской скорости v описывается интегралом пропускания имеет следующий вид:

$$N(v) = A \cdot \int_{-\infty}^{\infty} L_S(E,v) \cdot \exp(-\mu_{Oи}(E) \cdot d_A) dE + B_B + C_B . \qquad (3.2.)$$

Первое слагаемое в данном уравнении отражает зависимость интенсивности гамма квантов испущенных мессбауэровским источником без отдачи и прошедших через поглотитель, толщина которого d_A (область 1 на рис.3.6.). Математически это слагаемое представлено в виде свертки двух функций: спектральной линии источника $L_s(E,v)$ и ядерного резонансного поглощения анализируемым веществом $\exp(-\mu_{Oи}(E) \cdot d_A)$). Для однофазного образца, имеющего одиночную мессбауэровскую линию сечение резонансного поглощения $\propto_{Oи}(E)$ имеет вид:

$$\mu_{Oи}(E) = \sigma_0 \cdot f_A \cdot N_A \cdot L_A(E), \qquad (3.3.)$$

где f_A — фактор Лэмба-Мессбауэра, N — число резонансных атомов в анализируемом образце, выраженная в числе мессбауэровских атомов на см^2, $L_A(E)$ функция Лоренца, а σ_0 — табличное значение максимального сечения резонансного поглощения определенного мессбауэровского изотопа. В общем случае, когда резонансные атомы находятся в образце в различных неэквивалентных окружениях или фазах, общее сечение резонансного поглощения является суперпозицией отдельных сечений, соответствующих различным сверх-

тонким структурам со своими факторами Лэмба-Мессбауэра и содержанием резонансных атомов. Множитель $A = N_0 \cdot f_S \exp(-\mu_M d_{\square})$ отражает долю мессбауэровских квантов испущенных источником без потери на отдачу $(N_0 \cdot f_s)$ и вероятность их фотоэлектронного поглощения. Здесь N_0 — общее число мессбауэровских квантов испущенных источником, f_s- фактор Лэмба-Мессбауэра источника, $\mu_{эл}$ — линейный коэффициент фотопоглощения для энергии возбуждающего излучения, d — толщина анализируемого образца, Г-ширина линии источника.

Второе слагаемое интеграла пропускания

$$B_B = N_0(1 - f_S) \cdot \exp(-\mu_a d)$$

вносит основной вклад в фоновую составляющую за счет потока гамма квантов испущенным источником с потерей на отдачу, и прошедших через анализируемый образец (область 2 на рис 3.6.).

Дополнительный вклад в фон будет давать и третье слагаемое C_B, отвечающее области 3 на рис 3.6., которое зависит от доли высокоэнергетичного и низкоэнергетичного излучения, попадающего в окно амплитудного дискриминатора. Традиционно, при измерении мессбауэровских спектров, этой части фоновой составляющей уделяют мало внимания, однако, несмотря на то, что она не влияет на форму резонансной линии, ошибка в ее определении приводит к ошибке в определении величины резонансного поглощения и, следовательно, в определении концентрации резонансных ядер.

Существует большой класс веществ, таких как вещества в аморфном состоянии, сплавы, ультрадисперсные среды и т.д., в которых существует непрерывное распределение по ближайшему окружению атомов, содержащих резонансные ядра. Спектры таких веществ, представляют суперпозицию непрерывного ряда подспектров и не поддаются обработке с помощью алгоритмов, рассмотренных выше, так как задача становится некорректной. В этом случае реализуется подход, основанный на представлении модельного спектра в виде свертки элементарных k подспектров $L_i^k(p_0, p_1, \ldots p_k)$ с непрерывно меняющимися одним или двумя параметрами сверхтонких взаимодействий и весовой функцией $P^k(p_0, p_1, \ldots p_k)$ этих подспектров, часто называемой функцией распределения сверхтонких полей.

Эта функция и является той итоговой информацией о распределении химических связей и электрических или магнитных полей на ядрах резонансных атомов в исследуемом веществе. Существует также альтернативный подход к решению некорректно поставленной задачи, основанный на принципе ограничения плотности числа линий по спектру в зависимости от его статистического качества. Эффективность такого подхода продемонстрирована на примере анализа сложных для интерпретации мессбауэровских спектров образцов высокотемпературных сверхпроводников.

Информативность мессбауэровских спектров для качественного и количественного анализа можно проиллюс трировать на примере обработки спектра образца железной руды, в которой атомы железа находятся в различных неэквивалентных окружениях (рис.3.7). На рисунке представлены: экспериментальный мессбауэровский спектр (обозначен точками) и результат его разложения на отдельные подспектры, соответствующие атомам железа в различных фазах.

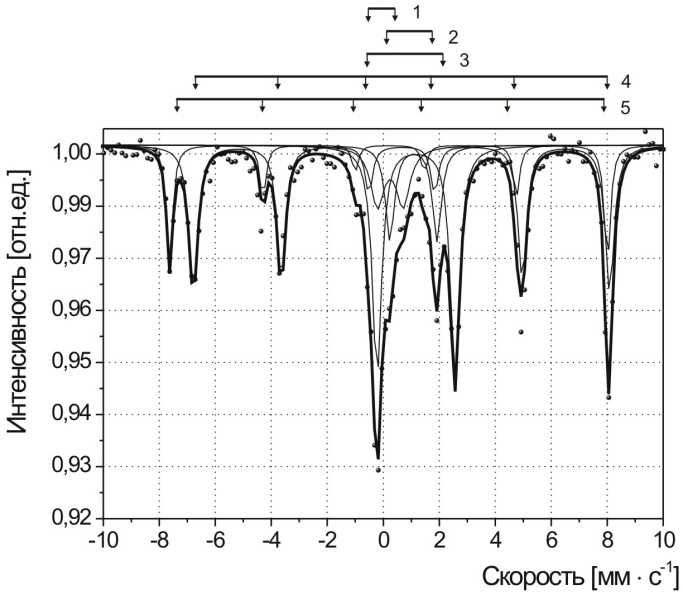


Рис.3.7. Мессбауэровский спектр железной руды измеренный при T=300 K и результат его разложения на отдельные подспектры, соответствующие атомам железа в различных окружениях (фазах): 1 — Fe (III); 2 — Fe (II); 3 — Fe (II); 4,5 — Fe_3O_4.

Мессбауэровские параметры подспектров позволяют идентифицировать эти железосодержащие фазы (качественный анализ), а их площади позволяют сделать количественную оценку относительного содержания этих фаз. Следует отметить, что при определении относительных площадей необходимо учитывать поправку на вероятность резонансного поглощения для каждой фазы, зависящую от её Дебаевской температуры. По параметрам сверхтонких структур (СТС) соответствующих подспектров была идентифицирована фаза магнетита Fe_3O_4, соответствующая двум секстетам. Состояние Fe''(II) относится к фазе оливина, а Fe (III) к фазе лепидокрокита γ-FeOOH.

Результаты обработки экспериментальных спектров, как правило, представляются в виде таблиц параметров. Дл выше рассмотренного примера таблица будет иметь следующий вид.

Таблица 3.2. Параметры СТС подспектров (обозначенные отдельными номерами) полученные из спектра железной руды, их идентификация по состояниям и количественная характеристика; θ_D — характеристическая температура Дебая, f_a — фактор Лэмба-Мессбауэра, C_A — относительное содержание железа в руде.

№	IS (мм/с) ±0,01	QS (мм/с) ±0,01	MS (T) ±0,1	Состояние Fe	θ_D, K ±1	f_a ±0,05	C_A,% ±0,1
1	0,27	0,93	-	Fe (III)	417	0,78	3,3
2	1,10	1,67	-	Fe'(II)	480	0,83	3,0
3	1,17	2,78	-	Fe''(II)	261	0,55	12,0
4	0,65	0,01	46,1	$[Fe_3O_4]$	291	0,61	18,8
5	0,24	0,08	48,6				

Рекомендуемая литература

1. 1.В.И.Гольданский, Л.И. Крижановский, В.В. Храпов. *Химические применения мессбауэровской спектроскопии.* М.: Мир, 1970.— 504 с.
2. 2.Ю.А.Вилков, Л.В. Пентин. *Физические методы исследования в химии*. М.: Мир, 2003.
3. *3.Аналитическая химия. Т. 1. и Т. 3.* под.ред. Л.Н. Москвина. М.: Издательский центр «Академия», 2008–2010 гг., 576 с.
4. *4.Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа.* / Под ред. Ю.А. Золотова. 2-е изд. М.: Высшая школа, 2004.
5. 5.Р. Драго. Физические методы в химии М.: Мир. 1981, Т. 1,2, 671 с.
6. 6.Ю.М.Ципенюк. *Принципы и методы ядерной физики*. М.: Энергоатомиздат, 1993.
7. 7.В.С.Шпинель. *Резонанс гамма-лучей в кристаллах*. М.: Наука, 1969
8. 8.А.Н.Мурин. *Физические основы радиохимии*. М.: Высшая школа, 1971

4. Лабораторные работы

«Ознакомление с принципами обработки ЯГР-спектров»

***Цель работы**:* В ходе работы требуется научиться проводить моделирование мессбауэровского спектра многофазного вещества, состоящего из резонансных атомов, находящихся в различных локальных окружениях, параметры СТВ которых задаются преподавателем. Полученный при моделировании спектр необходимо разложить на отдельные подспектры, отвечающие каждому локальному окружению, определить их параметры и идентифицировать соответствующие им соединения.

Необходимые принадлежности: программа для моделирования мессбауэровских спектров — **MossModel**, программа для обработки мессбауэровских спектров **-MossFit**.

Выполнение работы:

1. Моделирование спектра. После запуска программы **MossModel.exe** откроется диалоговое окно для ввода числа неэквивалентных окружений атома железа (подспектров) и параметров СТВ для этих атомов.

В поле «Кол-во подспектров» ведите заданное количество неэквивалентных положений резонансных атомов и нажмите кнопку «Ввод». В появившемся окне введите параметры подспектра для первого локального окружения (A, Г, IS, QS, Heff). Нажмите кнопку «Далее» и введите параметры следующего подспектра В окне просмотра спектров каждый вводимый подспектр будет отображаться синим цветом, в то время как общий спектр, являющийся суммой введенных раннее подспектров, будет отображаться красным.. После ввода параметров для всех заданных окружений резонансного атома сохраните модельный спектр с помощью кнопки «Сохранить».

2. Математическая обработка ЯГР спектров осуществляется с помощью программы **MossFit.exe**. В основе программы лежит

разложение мессбауэровских спектров на отдельные подспектры путем его аппроксимации суммой аналитических функций, описывающих отдельные компоненты обрабатываемого спектра. Точность аппроксимации оценивается по приближению суммарной функции (теоретического спектра, т.е. модели спектра) к совокупности экспериментальных точек при условии нахождения минимума суммы квадратов отклонений измеренных значений от расчетных (критерий Xi — квадрат).

Алгоритм работы программы соответствует приближению тонкого поглотителя, что предполагает справедливость принципа суперпозиции отдельных компонент спектра. В программе реализована возможность представления экспериментального спектра как суперпозиции компонент спектра (секстеты, дублеты и синглеты). На рис.4.1. приведен вид главного окна программы **MossFit**.

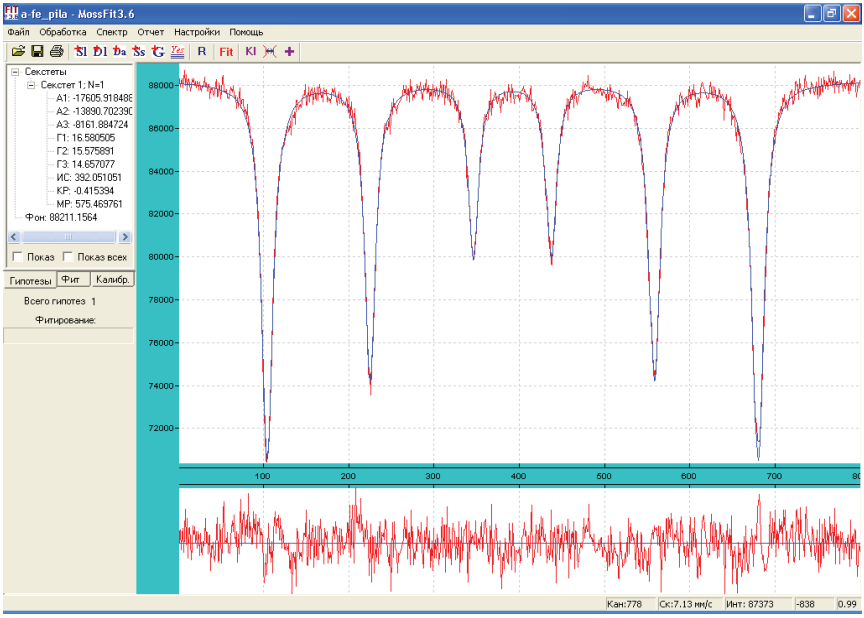


Рис.4.1. Общий вид окна программы MossFit

Порядок работы с программой MossFit.

2.1.Открытие спектра. Ввод обрабатываемого спектра осуществляется нажатием кнопки , или с помощью выбора соответствую-

щего пункта меню (Файл → Открыть). После запуска команды появится диалоговое окно для выбора файла, содержащего обрабатываемый спектр.

2.2 Ввод гипотез. Теоретический спектр представляет из себя суперпозицию отдельных гипотез. В программе предусмотрен визуальный и численный ввод следующих гипотез:

- синглет (иконка на рабочей панели или пункт меню Обработка –> Добавить гипотезу -> Синглет)
- дублет (иконка на рабочей панели или пункт меню Обработка –> Добавить гипотезу -> Дублет)
- ассиметричный дублет (иконка на рабочей панели или пункт меню Обработка –> Добавить гипотезу -> Асс. дублет)
- секстет (иконка на рабочей панели или пункт меню Обработка –> Добавить гипотезу -> Секстет)
- компенсация нелинейности базовой линии спектра (иконка на рабочей панели)
- сброс всех гипотез (иконка на рабочей панели). Выполнение этой команды приведет к стиранию всех ранее введеных гипотех и возвращению спектра в исходное состояние.

Ввод требуемой гипотезы осуществляется следующим образом:

Шаг 1. Нажмите на кнопку, соответствующую той гипотезе, которую вы хотите ввести, что переведет программу в режим ввода гипотез. Данный режим характеризуется тем, что в правом верхнем углу окна просмотра спектра появляется надпись с теми действиями, которые необходимо выполнить на текущем шаге (рис.4.2а).

Шаг 2. С помощью указателя мыши укажите положение и амплитуду линии (для синглета) или положение первой линии (для дублета и секстета). Это можно сделать, наведя указатель на максимум выбранной линии, после чего необходимо один раз нажать левую кнопку мыши.

Шаг 3. Если вводимая гипотеза является дублетом или секстетом, то необходимо обозначить вторую (для дублета) или шестую (для секстета) линию аналогично тому, как это было сделано на предыдущем шаге (рис. 4.2б). Если гипотеза синглет, то пропустите этот шаг.

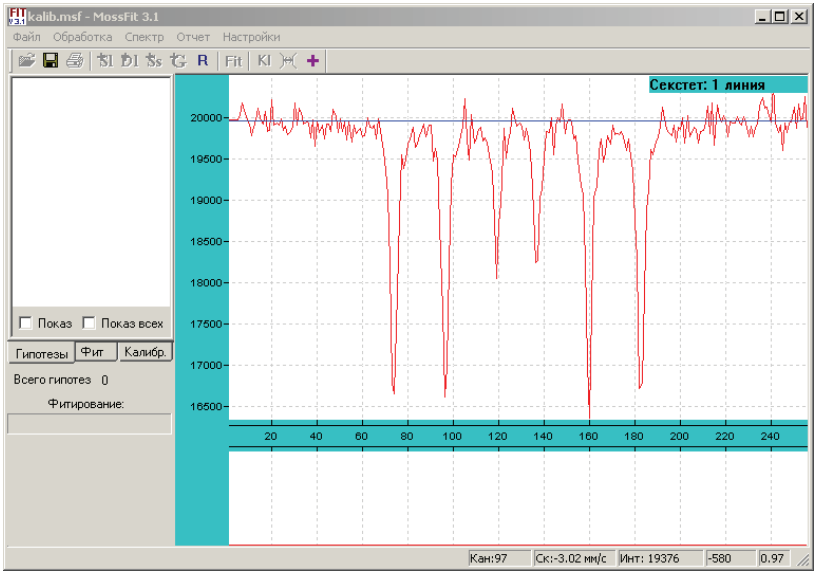


Рис.4.2а. Вид окна программы, для режима ввода гипотез

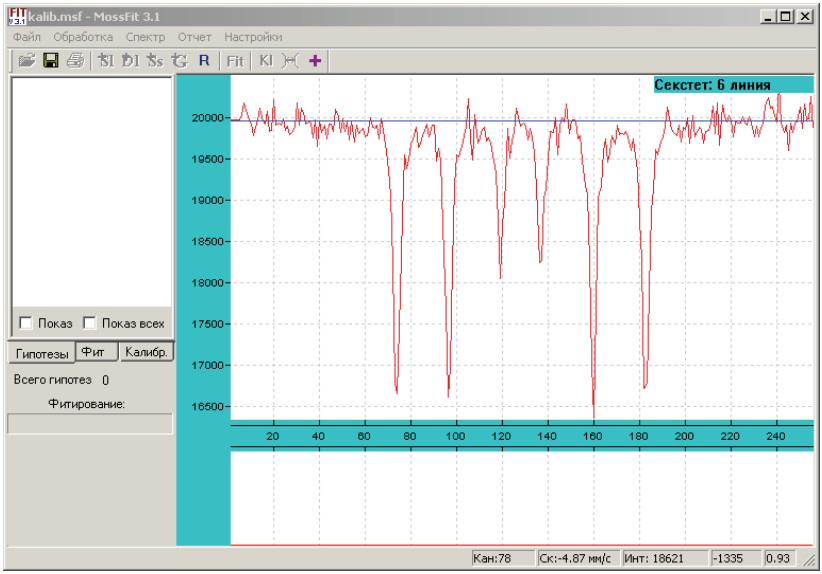


Рис.4.2б.

Шаг 4. После того, как указаны спектральные линии, программа переходит в режим настройки гипотезы, а на спектре появляется заданная гипотеза, которая отображается малиновым цветом (в случае если число гипотез больше одной) и общая гипотеза, отображаемая синей линией (рис. 4.2в).

Двойное нажатие левой кнопки мыши на окне просмотра спектра приведет к появлению диалогого окна для численного ввода параметров гипотезы. В данном диалоговом окне, окна обозначенные буквой А соответствуют амплитудам линий гипотезы (А1 — амплитуда 1-й и 6-й линии, А2 — амплитуда 2-й и 5-й линии, А3 — амплитуда 3-й и 4-й линии).

Окно, обозначенное буквой Г, представляет информацию о: ширины линий; и.с.— изомерные сдвиги; к.р.— квадрупольном расщеплении; м.р.— магнитном расщеплении. Следует обратить внимание на то, что ширины линий, изомерный сдвиг, квадрупольное и магнитное расщепление вводятся в единицах каналов. После изменения параметров в данном окне нажмите на кнопку «Ввести», если вы хотите изменить параметры гипотезы в соответствии со значениями, введеными в окна параметров или кнопку «Применить» если вы хотите остаться в данном окне. При нажатии копки «Отмена» окно будет закрыто без изменения параметров гипотезы. С помощью кнопки «Удалить» можно удалить вводимую гипотезу.

По завершению задания параметров модели необходимо ввод гипотезы в программу может быть осуществлен и без открытия окна ввода параметров путем нажатия клавиш «вверх» или «пробел» на клавиатуре. После ввода гипотезы программа выйдет из режима ввода гипотез, а в окне настроек на вкладке «Гипотезы» будет добавлена введеная гипотеза (рис.4.2г). По описанному алгоритму необходимо ввести все предполагаемые гипотезы.

2.3. Обработка. Математическая обработка спектра основана на минимизации суммы квадратичных отклонений точек расчетного спектра от точек экспериментального:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} (Y_i^- - Y_i^T)^2 , \qquad (4.1)$$

где сумма берется по всем каналам i интервала обработки; Y_i^- — число импульсов в канале i экспериментального спектра, Y_i^T — расчетное значение в i-м канале.

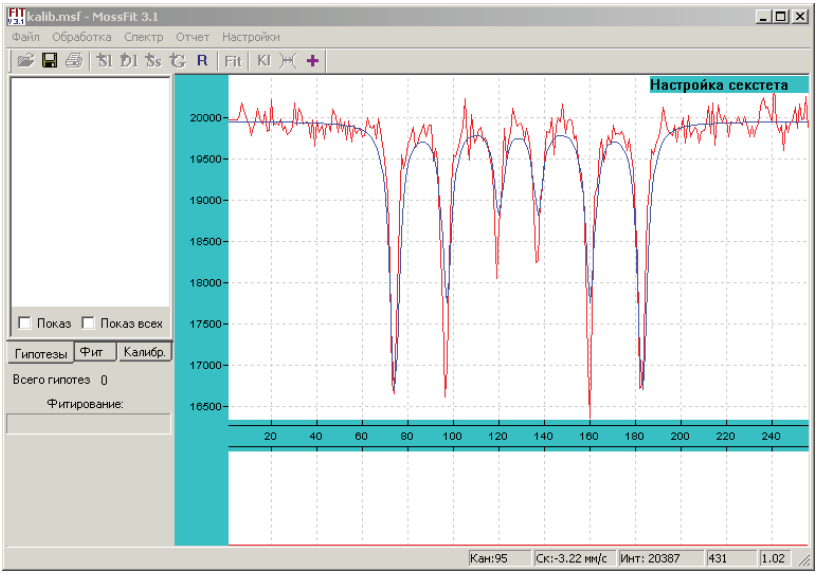


Рис.4.2в.

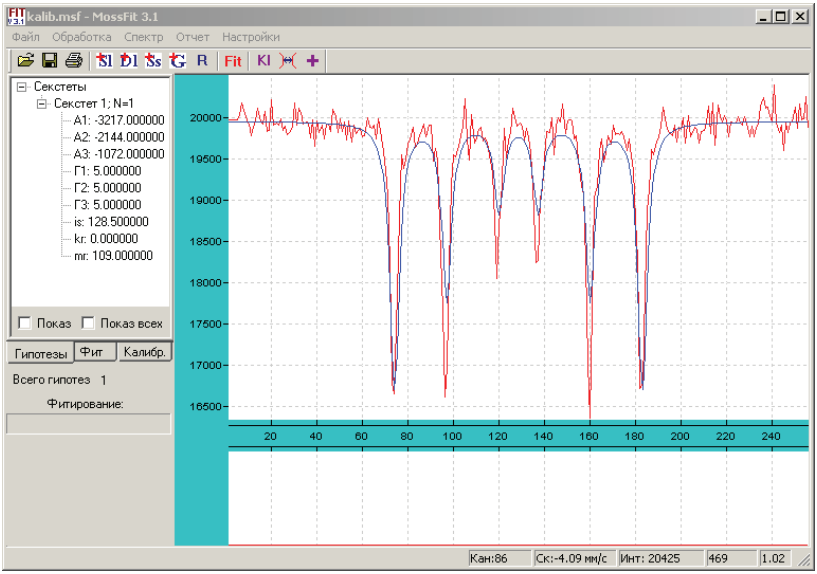


Рис.4.2г.

Предварительно должен быть уточнен режим обработки (это не всегда обязательно, т.к. режим может быть сформирован и «по умолчанию”): — выбор максимального числа итераций и выбор требуемой точности поиска оптимальных значений варьируемых параметров (максимальное отношение по всем параметрам текущих шагов варьирования к оценкам статистических ошибок их определения). Это можно сделать путем ввода числовых значений в соответствующие окна на закладке «Фит» окна настроек (окно «Число ит.» — максимальное число итераций; «Точность» — максимальный шаг приращения параметров).

После ввода экспериментального спектра и модели обработки подгонка теоретического спектра к экспериментальному запускается путем нажатия иконки Fit или выбором пункта меню «Фитирование» (“Обработка”->“Фитирование”).

2.4. Калибровка спектра. Процесс калибровки спектра необходим для представления результатов обработки (параметров отдельных гипотез) в физических единицах. Для этой цели в программе используются три параметра, которые отображаются на закладке «Калибр.» окна настроек: «Центр» — центр спектра в каналах (относительно этого значения будет расчитываться изомерный сдвиг); «Скорость» — величина скорости в мм/с на один канал; «Поле» — величина магнитного поля в единицах «Тесла» на один канал. Для определения этих параметров в программе предусмотрена калибровка по металлическому железу.

Калибровка шкалы осуществляется по следующему алгоритму. На первом этапе необходимо загрузить спектр металлического железа, измеренного на той же скорости и на том же сигнале движения, что и экспериментальный спектр. На втором этапе необходимо ввести гипотезы для последующей обработки (см.п. 2.2). При этом выбор гипотез осуществляется следующим образом: если в спектре присутствуют все шесть линий железо, то вводить необходимо секстет. В противном случае калибровочный спектр можно описать набором дублетов (первый дублет соответствует 2 и 5 линиям, второй дублет 3–4 линиям секстета).

После ввода гипотез спектр необходимо обработать (см.п. 2.3.) и открыть диалоговое окно каллибровки спектра (рис.4.3) путем нажатия иконки KI, меню «Калибровка» (“Обработка”->“Калибровка”-

>“Калибровка”) или кнопки «Калиб.», находящейся на закладке «Калибр.» окна настроек.

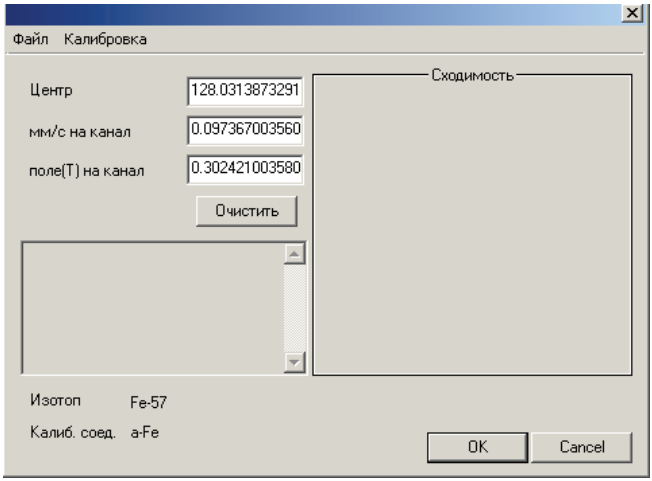


Рис.4.3. Диалоговое окно для режима калибровки спектра

После появления диалогового окна калибровки спектра необходимо войти в меню «Калибровка» этого окна и выбрать команду «Калибровать шкалу».

В результате выполнения этой команды в окнах параметров калибровки появятся значения, соответствующие калибровочному спектру. В этом же окне можно сохранить параметры калибровки в файл для последующей загрузки их в программу без процедуры калибровки. Для сохранения калибровки предусмотрена команда «Сохранить калибровку», находящаяся в меню «Файл» данного окна, а для загрузки параметров — команда «Загрузить калибровку», расположенная в том же меню. После определения параметров калибровки или загрузки их из файла диалоговое окно калибровки можно закрыть нажатием кнопки «OK», после чего процедура калибровки считается законченной.

2.5. Просмотр данных и вывод их на печать. Просмотр результатов обработки осуществляется с помощью браузера (Internet Explorer) в результате выполнения команды «В формате HTML», расположенной в пункте главного меню «Отчет». Выводимые параметры обозначаются следующим образом: «A» — амплитуда линии

в импульсах; Г — ширина линии на полувысоте в мм/с, если шкала откалибрована, или в каналах, если шкала неоткалибрована; IS — изомерный сдвиг; QS — квадрупольное расщепление; H_{eff} — эффективное магнитное поле;% — относительная площадь под гипотезой.

Печать результатов работы программы производится на любом принтере, поддерживаемом операционной системой Windows (для этого должен быть установлен и инициализирован драйвер принтера). Печать осуществляется нажатием иконки или командой «Печать…», расположенной в меню «Файл». После запуска команды появится диалоговое окно, в котором можно выбрать один из установленных принтеров. После нажатия кнопки «ОК» в данном окне отчет будет отправлен на печать.

2.6. Полученные параметры подспектров сравниваются с введенными при моделировании и на их основе с помощью табличных данных идентифицируются заданные окружения.

Лабораторная работа 2

«Калибровка мессбауэровского спектрометра»

Цель работы: ознакомление с методикой проведения измерений в геометрии на поглощение и работой мессбауэровского спектрометра.

Необходимые принадлежности: Мессбауэровский спектрометр, источник ^{57}Co (Rh), фильтр низкоэнергетического излучения, калибровочное соединение (фольга металлического железа или нитропруссид натрия)

Выполнение работы:

1. Ознакомиться с узлами спектрометра и его работой руководствуясь инструкцией по эксплуатации, находящейся в приложении.
2. Задать закон изменения скорости и диапазон ее изменения.
3. Установить высокое напряжение на детектор
4. Измерить амплитудный спектр источника излучения. С помощью фильтра, поглощающего низкоэнергетическое излучение найти в спектре линию мессбауэровского излучения изотопа ^{57}Fe (14.4 кэВ). Для этой цели фильтр, имеющий максимум поглощение в диапазоне 2–10 кэВ помещают между источником и детектором. Повторно измеряют амплитудный спектр

при тех же условиях. В полученном спектре остаются линии мессбауэровского излучения и линии, соответствующие более высокоэнергетическому излучению. Сравнивая амплитудные спектры, измеренные с фильтром и без него, определяют линию мессбауэровского излучения.

5. Зафиксировать калибровочное соединение в держатель образца и поместить его между источником излучения и детектором.
6. Измерить амплитудный спектр, определить точное положение мессбауэровской линии и установить нижний и верхний пороги дискриминатора. Пороги выбираются таким образом, что бы в окно, образованное ими, попадало максимальное число импульсов соответствующих резонансному переходу при минимальном числе импульсов соответствующих фоновому излучению.
7. Перейти в режим многоканального накопления и запустить набор мессбауэровского спектра. После окончания измерения спектра сохранить его на диск.
8. Обработать полученный спектр калибровочного соединения в соответствии с пп 2.1–2.4 лабораторной работы № 1и получить параметры калибровочного спектра. По найденным параметрам и известным величинам СТВ калибровочного соединения определить следующие параметры калибровки: центр спектра — значение, относительно которого будут вычисляться изомерные сдвиги анализируемых образцов; цена деления канала многоканального анализатора в мм/с — величина скорости, приходящейся на 1 канал экспериментального спектра; цена деления канала многоканального анализатора в Т — величина эффективного магнитного поля, приходящегося на 1 канал экспериментального спектра.

Лабораторная работа № 3

«Фазовый анализ железосодержащих соединений»

Цель работы: определение фазового состава железосодержащих порошкообразных образцов методом мессбауэровской спектроскопии. В ходе работы необходимо подготовить анализируемый образец, измерить его мессбауэровский спектр, провести математическую обработку спектра с целью извлечения параметров СТВ всех входящих

в образец неэквивалентных состояний атома железа. В заключении необходимо сопоставить найденные параметры СТВ с табличными данными и идентифицировать входящие в образец железосодержащие фазы или валентные состояния резонансных атомов.

Необходимые принадлежности: Мессбауэровский спектрометр, источник ^{57}Co (Rh), фильтр низкоэнергетического излучения, калибровочное соединение (фольга металлического железа или нитропруссид натрия), железосодержащий порошкообразный образец.

Выполнение работы:

1. Подготовить мессбауэровский спектрометр к работе и провести его калибровку в соответствии с пп. 2–8 работы № 2.
2. Выбрать оптимальную толщину анализируемого образца. Для этой цели измеряют амплитудный спектр источника излучения, проходящего через пустую кювету, в течение времени t_0 (от 1 до 10 мин. в зависимости от мощности источника). Из полученного спектра определяют интенсивность мессбауэровской линии I_0. Небольшое количество анализируемого образца равномерно засыпают в кювету таким образом, что бы оно полностью покрывало дно кюветы. Закрывают крышку кюветы, закрепляют кювету в держатель образца и помещают держатель между источником и детектором. Измеряют амплитудный спектр излучения источника, прошедшего через образец в течение времени t_0. Из полученного спектра определяю интенсивность мессбауэровской линии I_A. Находят отношение I_0/ I_A. Полученное значение должно попадать в интервал от 2 до 4. Если это значение меньше интервала, то в кювету необходимо добавлять анализируемый образец до тех пор, пока I_0/I_A не попадет в интервал. Если это отношение превосходит интервал, то анализируемый образец необходимо тщательно перемешать с инертной матрицей и равномерно засыпать полученную смесь в кювету в таком количестве, чтобы отношение I_0/I_A попадало в заданный интервал.
3. Установить пороги дискриминатора и измерить мессбауэровский спектр в соответствии с пп. 6–7 работы № 2.
4. Аппроксимировать экспериментальный спектр суперпозицией отдельных подспектров, соответствующих каждому отдельному неэквивалентному состоянию резонансного атома и определить их параметры СТВ.

5. По полученным данным и табличным значениям провести идентификацию входящих в образец железосодержащих фаз или валентных состояний резонансных атомов и найти их относительное содержание с точностью до фактора Лемба-Мессбауэра.

Лабораторная работа № 4

«Фазовый анализ высокодисперсных гидроксидов железа»

Входящие в состав различных гидрооксидов железа резонансные атомы имеют близкие значения СТВ. Поэтому их идентификация затруднена. Однако некоторые гидрооксиды претерпевают фазовые переходы в диапазоне температур 298К (комнатная) — 77К (температура жидкого азота) вследствие чего сильно изменяются параметры СТВ резонансных атомов, входящих в них. Таким образом, измерив, спектры при этих температурах появляется возможность более точной идентификации гидрооксидов. В ходе работы необходимо подготовить образец, измерить его мессбауэровские спектры при Т=298К и Т=78К. Обработать полученные спектры и извлечь параметры СТВ входящих в образец неэквивалентных состояний атома железа. Сопоставить найденные параметры СТВ с табличными данными и идентифицировать входящие в образец железосодержащие фазы или валентные состояния резонансных атомов.

Необходимые принадлежности: Мессбауэровский спектрометр, источник ^{57}Co (Rh), фильтр низкоэнергетического излучения, калибровочное соединение (фольга металлического железа или нитропруссид натрия), железосодержащий порошкообразный образец.

Выполнение работы:

1. Подготовить мессбауэровский спектрометр к работе и провести его калибровку в соответствии с пп. 2–8 работы № 2.
2. Выбрать оптимальную толщину анализируемого образца в соответствии с п. 2 работы № 3.
3. Поместить кювету с образцом в криостат, руководствуясь инструкцией к криостату.
4. Установить пороги дискриминатора и измерить мессбауэровский спектр в соответствии с пп. 6–7 работы № 2 при комнатной температуре.

5. Залить в объем криостата жидкий азот и дождаться установление температуры 77K на образце.
6. Измерить мессбауэровский спектр при температуре жидкого азота.
7. Обработать мессбауэровские спектры и определить параметры СТВ для всех неэквивалентных состояний атома железа при комнатной температуре и температуре жидкого азота.
8. По полученным данным и табличным значениям провести идентификацию входящих в образец гидрооксидов железа и найти их относительное содержание с точностью до фактора Лемба-Мессбауэра.

Лабораторная работа № 5

«Определение фактора Лемба-Мессбауэра с помощью колебательной модели Дебая»

Цель работы: Нахождение фактора Лемба-Мессбауэра в приближении колебательной модели Дебая. Данный способ основан на определении изменения колебательных свойств резонансных атомов, а следовательно и фактора Лемба Мессбауэра — f при изменении температуры образца. Основным параметром модели Дебая является характеристическая температура Дебая (θ_D), при которой возбуждаются все моды колебаний в данном твёрдом теле. Зависимость фактора Лемба-Мессбауэра от θ_D и температуры образца выражается в следующем виде:

$$f(T) = \exp\left\{ -\frac{3E_R}{2k_B\theta_D}\left(1 + 4\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1}dx\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2\right)\right\} \qquad (4.2)$$

где E_R — энергия отдачи резонансных ядер, зависящая от массы ядер в образце m_N и энергии γ-квантов E_γ:

$$E_R = \frac{E\gamma}{2m_N c^2}, \qquad (4.3)$$

k_B — константа Больцмана, c — скорость света в вакууме. На рис.4.4. продемонстрировано температурное изменение фактора f_a для различных θ_D.

Для нахождения фактора Лемба-Мессбауэра проводятся измерения мессбауэровских спектров анализируемого образца с одинаковым содержанием резонансных атомов при двух различных температурах. С повышением температуры образца амплитуда колебаний резонансных атомов увеличиваются, поэтому аналитический сигнал в мессбауэровском спектре уменьшается (для одного и того же содержания резонансных атомов). Отношение величин t_a в мессбауэровском спектре, полученных при разных температурах, пропорциональны факторам Лэмба-Мессбауэра при соответствующих температурах:

$$k = \frac{f_{T1}}{f_{T2}} = \frac{t_a^{T1}}{t_a^{T2}} \approx \frac{A_a^{T_1}}{A_a^{T_2}}, \qquad (4.4)$$

где $t_a^{T_1}$ и $t_a^{T_2}$ — значения эффективных мессбауэровских толщин при температурах T_1 и T_2, $A_1^{T_1}$ и $A_1^{T_2}$ — площади под мессбауэровскими линиями при T_1 и T_2, k — коэффициент, показывающий, во сколько раз уменьшился фактор Лэмба-мессбауэра образца f_a при увеличении температуры от T_1 до T_2.

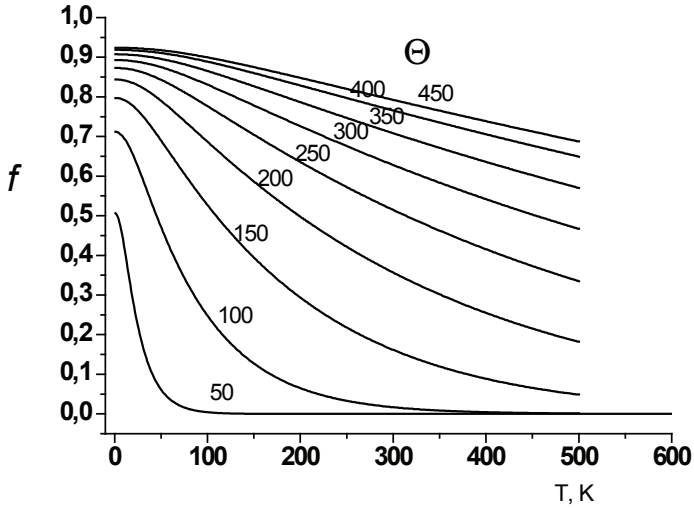


Рис.4.4. Температурная зависимость фактора Лэмба-Мессбауэра f_a от температуры Т для различных значений характеристической температуры Дебая θ_D

С помощью коэффициента k из зависимости, представленной на рис.4.5. определяется характеристическая температура Дебая θ_D для данного состояния резонансных атомов. Фактор Лемба-Мессбауэра для комнатной температуры определяется из соотношения 4.2.

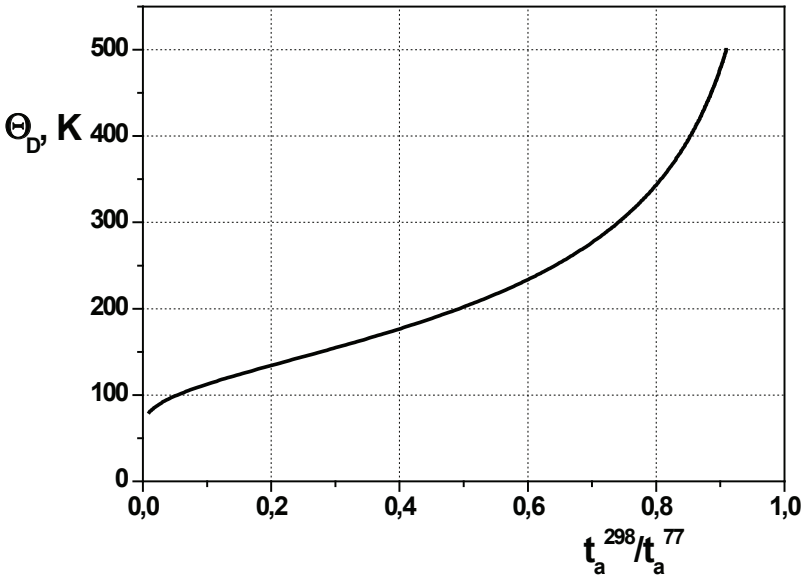


Рис. 4.5. Зависимость характеристической температуры Дебая θ_D вещества от отношения t_a мессбауэровских спектров, измеренных при 298К и 77К

Необходимым условием определения f этим способом является отсутствие фазового перехода в интервале температур, выбранных для измерения.

Необходимые принадлежности: Мессбауэровский спектрометр, источник ^{57}Co (Rh), фильтр низкоэнергетического излучения, калибровочное соединение (фольга металлического железа или нитропруссид натрия), железосодержащий порошкообразный образец.

Выполнение работы:

1. Подготовить мессбауэровский спектрометр к работе и провести его калибровку в соответствии с пп. 2–8 работы № 2.
2. Выбрать оптимальную толщину анализируемого образца в соответствии с п. 2 работы № 3.

3. Выбрать диапазон температур. При отсутствии в образце фазовых переходов с участием резонансных атомов в диапазоне температур 298–77К рекомендуется в качестве T_1 выбирать комнатную температуру, а в качестве T_2 — температуру жидкого азота.
4. Поместить кювету с образцом в криостат, руководствуясь инструкцией к криостату.
5. Установить пороги дискриминатора и измерить мессбауэровский спектр в соответствии с пп. 6–7 работы № 2 при температуре T_1.
6. Установить температуру T_2 на образце и измерить мессбауэровский спектр.
7. Обработать мессбауэровские спектры и определить площади под соответствующими подспектрами для всех неэквивалентных состояний атома железа при T_1 и T_2. Для упрощения расчетов в приближении тонкого поглотителя площадь можно заменить на произведение амплитуды линии нормированной на число импульсов вдали от резонанса и ширины линии ($A \sim \varepsilon \cdot \Gamma$)
8. Из графической зависимости рис.4.5 определить температуру Дебая для всех неэвивалентных состояний резонансного атома и с помощью выражения 4.2. рассчитать факторы Лемба-Мессбауэра.

Лабораторная работа № 6

«Количественный анализ железосодержащих фаз в абсорбционной мессбауэровской спектроскопией методом градуировочного графика»

В основе количественного анализа в абсорбционной мессбауэровской спектроскопии лежит зависимость аналитического сигнала от содержания резонансных атомов. При этом в приближении тонкого поглотителя ($t_a < 1$) эта зависимость линейна. При увеличении эффективной толщины (содержания резонансных атомов в образце) зависимость отклоняется от линейной за счет эффектов насыщения. В качестве аналитических сигналов может выступать амплитуда мессбауэровской линии $\varepsilon(0)$ или площадь под ней A. Из приведенных

на рис.4.6 зависимостей А и $\varepsilon(0)$ от эффективной толщины поглотителя ta для извлечения количественной информации из спектров более предпочтительнее пользоваться площадью под спектром А, т.к. она имеет линейную область в большем концентрационном интервале по сравнению с амплитудой линии.

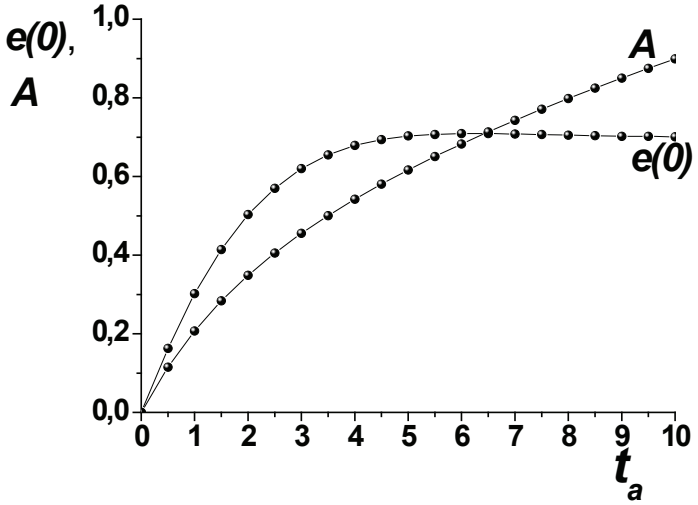


Рис.4.6 Зависимость величины эффекта в резонансе $\varepsilon(0)$ и площади под спектром *A* от эффективной толщины изучаемого образца t_a

Следует отметить, что на величину аналитического сигнала влияет не только содержание резонансных атомов, но и доля фонового излучения, попадающего в пороги дискриминатора. Величина фона может меняться в зависимости от присутствия в образце примесных элементов (матричные эффекты). Таким образом, для минимизации ошибок необходимо учитывать долю фонового излучения при определении амплитуды или площади линии. Исправленное значение эффекта ε'(0) при числе фоновых импульсов $N_{D>=}$ будет иметь вид:

$$\varepsilon'(0) = \frac{N(\infty) - N(0)}{N(\infty) - N_{фон}} = \frac{N(\infty) - N(0)}{N(\infty) \cdot (1 - b)} = \frac{\varepsilon(0)}{1 - b} \qquad (4.5)$$

Исправленное значение площади в приближении лоренцевской формы линии имеет аналогичный вид:

$$A' = \frac{A}{1-b} \tag{4.6}$$

В последних двух уравнениях коэффициент $b = \frac{N_{фон}}{N(\infty)}$ показывает долю фонового излучения относительно общего числа зарегистрированных квантов.

Наиболее простым способом определить этот коэффициент можно из амплитудного спектра излучения, вышедшего из источника и прошедшего через поглотитель. Для этой цели измеряют амплитудный спектр, устанавливают пороги дискриминатора и математически раскладывают его на отдельные компоненты (линии фонового излучения и линию мессбауэровского перехода). После этого вычисляют общую площадь под спектром, находящимся между порогами дискриминатора ($N(\infty)$) и площадь под всеми компонентами не относящихся к мессбауэровскому излучению ($N_{фон}$) попадающими в тот же диапазон. Далее вычисляют коэффициент b.

Необходимые принадлежности: Мессбауэровский спектрометр, источник ^{57}Co (Rh), фильтр низкоэнергетического излучения, калибровочное соединение (фольга металлического железа или нитропруссид натрия с природным содержанием резонансных атомов), железосодержащий порошкообразный образец.

Выполнение работы:

1. Подготовить мессбауэровский спектрометр к работе и провести его калибровку в соответствии с пп. 2–8 работы № 2.
2. Провести измерение амплитудных и мессбауэровских спектров градуировочных образцов в диапазоне значений содержания резонансных атомов *C* от 1 до 10 мг/см^2.
3. Определить долю фонового излучения (коэффициент b) для каждого градуировочного образца путем разложения амплитудных спектров на отдельные компоненты.
4. Обработать мессбауэровские спектры градуировочных образцов, вычислить площадь под мессбауэровскими линиями ($A = \varepsilon \cdot \Gamma$) и исправленные значения площадей *A»*. По получен-

ным данным построить градировочную зависимость в координатах А» от C (мг/см^2).

5. Взвесить анализируемый образец, засыпать его в кювету площадью S *(см^2)* и провести измерение амплитудного и мессбауэровского спектра образца.
6. Определить долю фонового излучения (коэффициент b) для анализируемого образца.
7. Обработать мессбауэровский спектр анализируемого образца, определить параметры СТВ для всех неэквивалентных состояний атома железа при комнатной температуре и рассчитать исправленные значения площадей *А»* для каждого состояния атома железа.
8. Определить факторы Лемба-Мессбауэра для каждого неэквивалентного состояния атома железа (см лабораторную работу № 6) или воспользоваться табличными значениями факторов.
9. С помощью градуировочного графика определить содержание $C_A^{/}$ каждого неэквивалентного атома железа, находящегося в образце с точностью до фактора Лемба-Мессбауэра.
10. Определить реальное содержание резонансных атомов C_A по выражению:

$$C_A = C_A^{'} \cdot \frac{f_Г}{f_A},$$

где $f_Г$ и f_A — факторы Лемба-Мессбауэра для атомов железа, находящихся в градуировочном и анализируемом образце соответственно.

11. Рассчитать процентное содержание атомов железа (w), находящихся в анализируемом образце:

$$w(\%) = \frac{C_A \cdot S}{m_A} \cdot 100\%,$$

где m_A *(мг)* — масса навески.

Результаты работы представить в виде следующей таблицы:

Состояние атома железа	Исправленная площадь *А»*	f_A	Содержание в кювете C_A *(мг/см^2)*	Процентное содержание в образце w *(%)*

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1.

Руководство по эксплуатации мессбауэровского спектрометра СМ 1101.

Настоящее руководство содержит правила эксплуатации и программное обеспечение Спектрометра Мессбауэра СМ 1101, предназначенного для задания параметров системе доплеровской модуляции и детектору гамма-излучения, измерения амплитудного спектра в режиме многоканального анализатора, выделения необходимой спектральной линии установкой параметров дискриминатора и накопления мессбауэровского спектра в режиме последовательного многоканального пересчета.

1.НАЗНАЧЕНИЕ ПРОГРАММЫ

Программное обеспечение резонансного канала Спектрометра Мессбауэра СМ 1101 (далее Спектрометр), предназначено для выполнения следующих функций:

1. Задание параметров (частота, диапазон и форма скорости) для систем доп-леровской модуляции (СДМ).
2. Задание параметров высоковольтного напряжения для детекторов гамма-излучения.
3. Измерение амплитудных спектров источника излучения.
4. Установление порогов амплитудных дискриминаторов.
5. Измерение мессбауэровских спектров.
6. Запись спектров на внешний носитель.
7. Синтез сигнала постоянной скорости

2.ЗАПУСК ПРОГРАММЫ

Для инициализации программы управления Спектрометром необходимо запустить файл **sm1101.exe**, расположенный в папке C:\ moss32. При запуске автоматически загружается драйвер устройства

(slavedma.vxd) и файл ядра платы управления спектрометром. Если программа запускается в первый раз после включения компьютера или после остановки спектрометра, то обеспечивается восстановление системы в то состояние, в котором она находилась перед остановкой.

После запуска файла на мониторе персонального компьютера высвечивается экран программы **sm1101.exe** (Рис.П1).

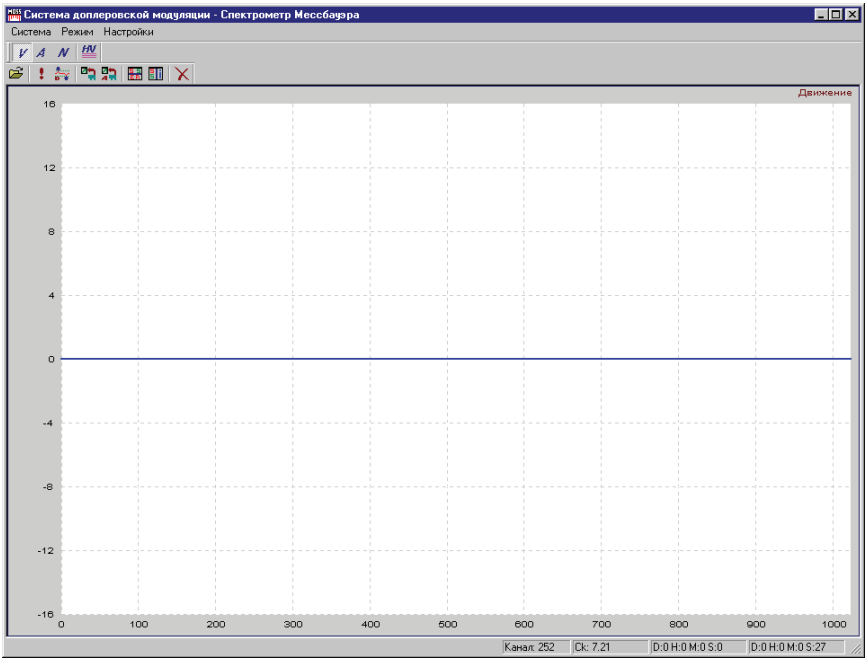


Рис.П1. Экран программы

Экран программы состоит из главного меню в верхней строке, которое имеет разделы «Система», «Режим» и «Настройка». Раздел «Система» включает в себя команды, предназначенные для остановки и запуска спектрометра, а также для его настройки. Раздел «Режим» обеспечивает переключение режимов работы спектрометра. Раздел «Настройка» содержит команды вызова диалоговых окон настройки записи мессбауэровского спектра и файла ошибок. Команды разделов приведены в Таблице П.1.

Таблица П.1. Список команд переключения режимов спектрометра и их действие

Команда	*Иконка*	*Действие*
Запуск системы доплеровской модуляции		Запуск режима системы доплеровской модуляции (СДМ), установка закона и диапазона изменения скорости.
Установка высоковольтного напряжения на детектор гамма-излучения		Открытие окна управления высоким напряжением и установка величины напряжения
Проведение амплитудного анализа		Работа многоканального анализатора в режиме амплитудного анализатора и управление порогами дискриминатора
Запуск накопителя в режиме многоканального пересчета		Работа многоканального анализатора в режиме многоканального пересчета

Ниже главного меню располагаются линейки инструментов с иконками, содержащими символическое изображение команд переключения режимов ( ).

Еще ниже располагаются линейки инструментов, содержащие команды выбранного режима.

Основную область экрана занимают два окна. Они предназначены для графического отображения результатов работы выбранных режимов соответствующих каналов (для СДМ — *задающий сигнал для силовой катушки доплеровского модулятора ДМ, корректирующий сигнал для ДМ и ошибка отработки сигнала движения*; для режима амплитудного анализатора — *амплитудный спектр и пороги дискриминатора*; для режима мессбауэровского накопителя — *мессбауэровский спектр*). Строка состояния внизу экрана программы (

) показывает: положение указателя мыши по оси X и Y в единицах специфических для выбранного режима (для СДМ — *номер канала и скорость в единицах мм/с*; для режимов амплитудного анализатора и многоканального накопителя — *номер канала и количество набранных импульсов в заданном канале,* для режима генератора постоянных сигналов движения — *номер канала, скорость в единицах мм/с и количество набранных импульсов в заданном канале*), время, прошедшее после последнего запуска выбранного режима, и общее время, прошедшее после запуска программы.

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

Убедитесь в надежности соединений кабелей и жгутов согласно электрической схеме Спектрометра.

Подготовка к проведению измерений проходит в следующей последовательности:

1. включение сетевого питания на блоке «Спектрометр Мессбауэра СМ 1101» и включение персонального компьютера;
2. запуск системы доплеровской модуляции;
3. установка высоковольтного напряжения на детектор гамма-излучения;
4. измерение амплитудных спектров источника или рассеянного образцом излучения в режиме амплитудного анализатора и установление нижних и верхних порогов дискриминаторов, для выделения необходимой спектральной линии источника;
5. перевод многоканального анализатора в режим многоканального пересчета с целью накопления мессбауэровского спектра;
6. набор мессбауэровского спектра;
7. запись мессбауэровского спектра на внешний носитель;
8. выключение спектрометра.

3.1. Запуск системы доплеровской модуляции (СДМ)

Данный режим предназначен для управления доплеровским модулятором (ДМ) и позволяет:

- Устанавливать частоту движения подвижной части ДМ.
- Задавать закон движения подвижной части ДМ.
- Устанавливать необходимый диапазон скоростей ДМ.
- Визуализировать разностный сигнал между задаваемым сигналом на силовую катушку и сигналом с катушки обратной связи ДМ (далее сигнал ошибки).
- Определять корректирующий сигнал для СДМ
- Анализировать качество движения подвижной части ДМ.

Вход в данный режим осуществляется из главного меню или из линейки инструментов переключения режимов нажатием иконки . При запуске режима под линейкой переключения режимов появится линейка команд режима СДМ — .

Результаты выполнения команд отображены в Таблице П.2.

Порядок работы:

3.1.1. Выберите частоту движения подвижной части ДМ. Для этого зайдите в пункт меню «Система» и выберите пункт «Настройки системы». Появится диалоговое окно для выбора установок системы. В разделе «Частота» определите частоту движения в герцах. Нажмите на кнопку «Да».

3.1.2. Загрузите сигнал движения с помощью иконки . После запуска команды появится диалоговое окно для выбора файла (рис. П.2), содержащего необходимый закон движения подвижной части ДМ.

Файлы расположены в папке C:\moss32\signals, и имеют расширение sgl. 1.sgl — сигнал треугольной со сглаженными вершинами; 2.sgl — пилообразный сигнал со специальной функцией возврата.

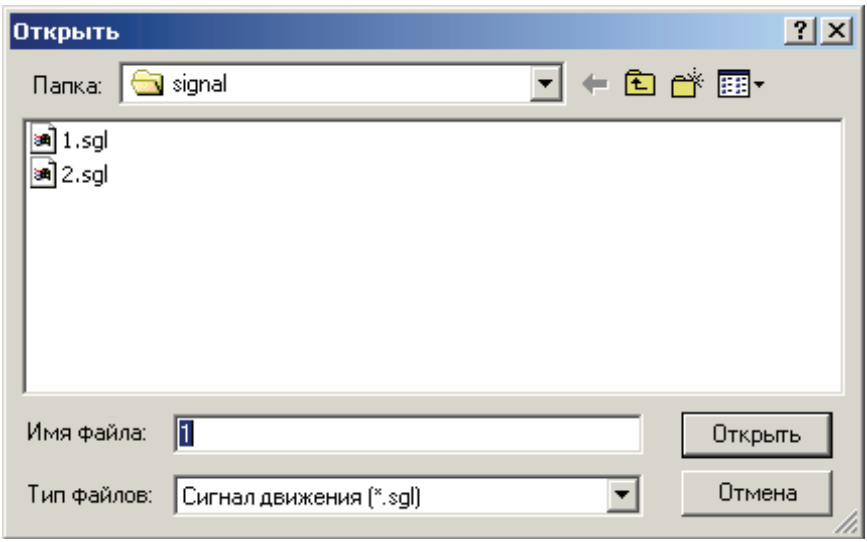


Рис.П.2.Диалоговая панель загрузки сигнала движения ДМ

3.1.3. После выбора закона движения подвижной части ДМ откройте информационную панель для задания диапазона скоростей ДМ с помощью иконки и окно сигнала ошибки движения с помощью иконки .

3.1.4. Выберите необходимый диапазон скоростей ДМ в окне «Vel», расположенном на информационной панели. Изменение диапазона скорости осуществляется с помощью мыши нажатием кнопки

, расположенной справа от значения диапазона скорости.

3.1.5. Снимите сигнал ошибки с помощью иконки . В окне ошибки отработки движения появится коричневая линия, отображающая сигнал ошибки движения (см. Рис.П3).

3.1.6. Для минимизации сигнала ошибки войдите в режим цифровой коррекции сигнала движения с помощью иконки . На экране появится диалоговая панель (Рис.П 4) для выбора коэффициентов цифровой коррекции. Сигналами в цепи цифровой коррекции служат интеграл (Инт.), дифференциал (Диф.) и опорный (Ск.) сигналы заданного закона скорости.

«Старт» в разделе «Автонастройка». С помощью точной регулировки составляющих сигналов добейтесь минимального значения сигнала ошибки. Для этого рекомендуется начинать процедуру с изменения веса опорного сигнала (Ск), установив шаг 0,01, затем дифференциала (Диф.) с шагом 0,1 и интеграла (Инт.) с шагом 0,01.

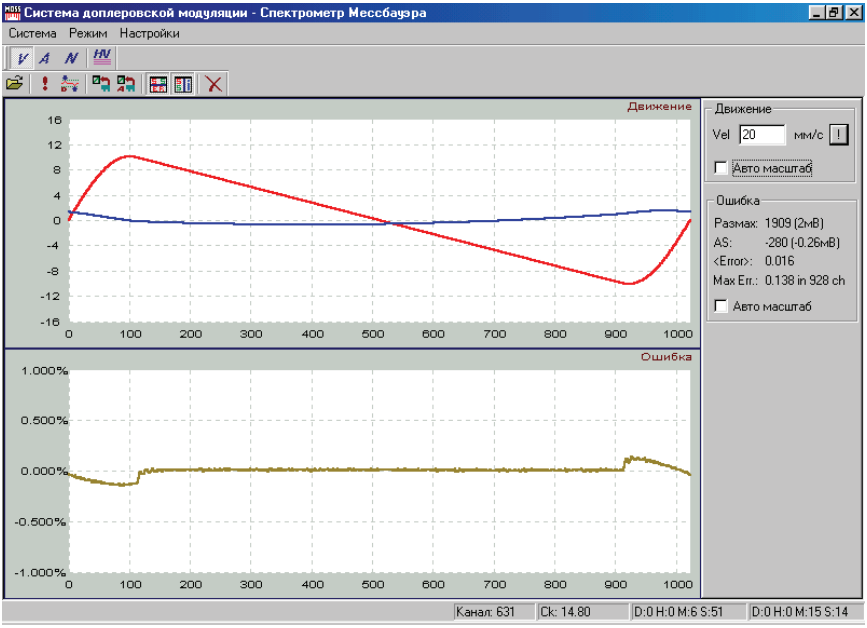


Рис.П3. Диалоговая панель системы доплеровской модуляции в верхнем окне — опорный сигнал и сигнал ошибки отработки скорости для первого канала, в нижнем окне — для второго.

Изменение коэффициентов проводится нажатием кнопок << и >>, расположенных справа от соответствующих составляющих сигналов цифровой коррекции. Грубо минимизируйте ошибку с помощью кнопки Сохранение данных минимизации сигнала ошибки происходит нажатием кнопки «Сохранить». В этом случае появится диалоговое окно для выбора файла, в котором сохраняются параметры.

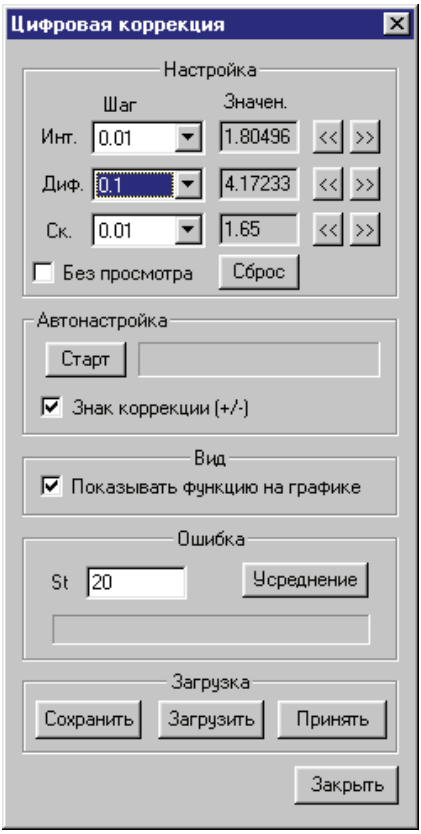


Рис.П.4. Диалоговое окно цифровой коррекции сигнала движения

После выбора имени файла нажмите кнопку «Сохранить». Это приведет к тому, что при следующей загрузке сигнала движения отпадает необходимость проведения операции минимизации. Для восстановления параметров необходимо нажать кнопку «Загрузить» и если возникает необходимость изменить диапазон скорости на тот,

для которого была достигнута минимизация, убедитесь, что установлен флаг «Загр. скорость». После открытия необходимого файла на экране появятся сохраненные значения параметров минимизации. Также будет указан диапазон скорости и тип сигнала, для которого была выполнена минимизация сигнала ошибки. Для ого, чтобы изменения вступили в силу необходимо нажать кнопку «Принять».

3.1.7. Закройте окно коррекции сигнала движения с помощью кнопки «Закрыть»

Система доплеровской модуляции приведена в рабочее состояние.

3.2. Установка высоковольтного напряжения на детекторе

Данное окно предназначено для изменения напряжения высоковольтного источника питания (диапазон изменения напряжений: 0–2000 В). Открытие окна осуществляется из главного меню или из линейки инструментов переключения режимов нажатием иконки .

Порядок работы:

3.2.1. В диалоговом окне (см. Рис.П.5) установите требуемое напряжение с помощью ползунка или с клавиатуры, набрав его значение в окне «У.з.».

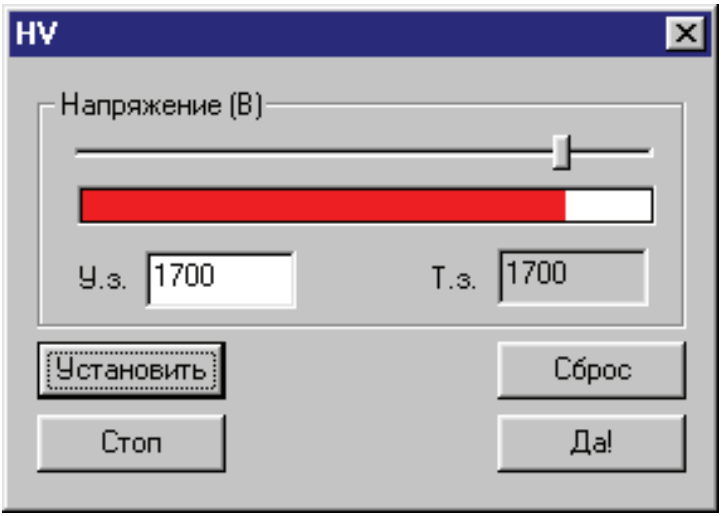


Рис П.5.Диалоговое окно для задания высоковольтного напряжения

3.2.2. Нажмите кнопку «Установить» или «Enter».

3.2.3. Дождитесь момента установления высокого напряжения на детекторе (текущего значения напряжения (Т.з.) отображается красной полосой под ползунком и в окне «Т.з»).

3.2.4. Закройте диалоговое окно с помощью кнопки «Да».

Высоковольтное напряжение установлено.

3.3. Измерение амплитудного спектра источника и установка параметров дискриминатора

Данный режим предназначен для отображения амплитудного спектра, измеренного детектором гамма-излучения, а также для управления порогами дискриминатора. Вход в данный режим осуществляется из главного меню или из линейки инструментов переключения режимов нажатием иконки . При запуске режима под линейкой переключения режимов появится линейка команд режима амплитудного анализа — .

Результаты выполнения команд отображены в Таблице П.2.

Порядок работы:

3.3.1. Откройте информационную панель амплитудного анализатора нажатием кнопки .

3.3.2. Сбросьте пороги дискриминатора нажатием кнопки «Сброс».

3.3.3. Очистите память амплитудного анализатора и запустите накопление нового спектра. Это осуществляется однократным нажатием иконки .

3.3.4. Запустите режим непрерывного отображения спектра с помощью иконки . На экране будет отображаться гистограмма накапливаемого во времени амплитудного спектра (см. Рис.П.6).

3.3.5. Не прерывая накопления, войдите в режим установки порогов дискриминатора с помощью иконки . На экране появится вертикальная линия красного цвета, и активируются иконки установки порогов дискриминатора. При нажатии левой кнопки мыши линия сместится на значение канала, на котором находится мышь. Перемещая линию, установите нижний порог дискриминатора (нажатием иконки) и верхний порог дискриминатора (нажатием иконки) дискриминатора. Значения нижнего и верхнего порогов высвечиваются над вырезанной областью спектра и на информационной панели.

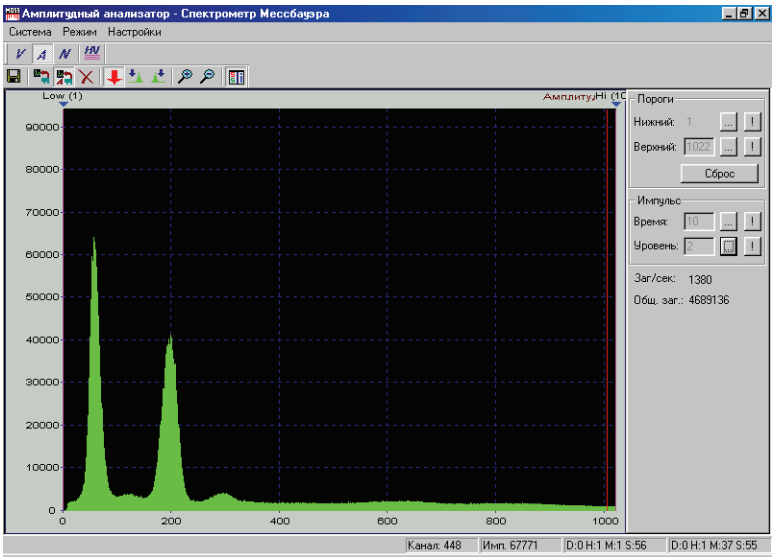


Рис.П.6.Окно режима амплитудного анализа (источник ^{57}Co (Rh))

Спектрометр готов к измерению мессбауэровского спектра.

3.4. Накопление мессбауэровского спектра (временной режим)

Данный режим предназначен для накопления мессбауэровского спектра и сохранения его в файл. Вход в данный режим осуществляется из главного меню или из линейки инструментов переключения режимов нажатием иконки . При запуске режима под линейкой переключения режимов появится линейка команд режима накопителя — .

Результаты выполнения команд отображены в Таблице П.4.

Порядок работы:

3.4.1. Очистите память многоканального накопителя и запустите накопление мессбауэровского спектра. Это осуществляется однократным нажатием иконки .

3.4.2. Запустите режим непрерывного отображения спектра с помощью иконки . При активации данного режима на экране будет отображаться накопленный мессбауэровский спектр (рис.П.7.) через период времени, указанный в окне «Вр. обн.:» на ИП.

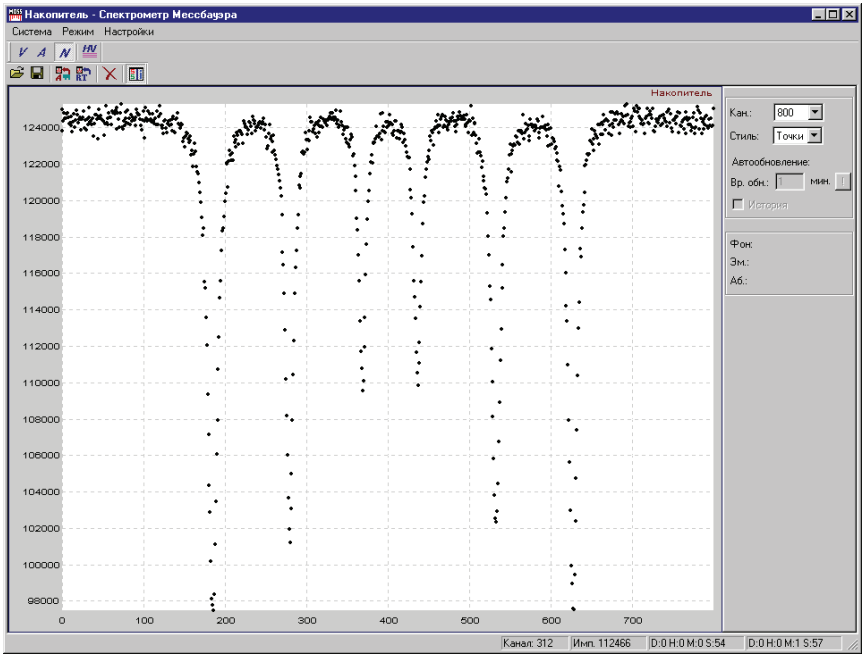


Рис.П.7.Окно режима накопителя мессбауэровского спектра

3.4.3. Откройте информационную панель (ИП) с помощью иконки .

3.4.4. Выберите число каналов в накапливаемом спектре. Для этого на ИП нажмите на значение параметра «Кан.:». Появится лист выбора числа каналов отведенных на накопление спектра (100, 200, 400, 800). Выберите необходимое значение. По умолчанию это значение составляет 800.

3.4.5. Выберите стиль отображения спектра на экране монитора (линия, точки или гистограмма). Для этого на ИП нажмите на значение параметра «Стиль:». Появится лист выбора стиля спектра — точки, линия, гистограмма. Выберите необходимый стиль. По умолчанию стиль отображения спектра — линия.

3.4.6. Выберите время обновления спектра в режиме постоянного отображения спектра. Для этого на ИП в окне «Вр. обн.:» задайте период обновления в минутах и нажмите кнопу !, расположенную справа от окна. По умолчанию время обновления — 1 мин.

3.4.7. С помощью пункта «История» определите тип резервного сохранения мессбауэровского спектра в режиме постоянного отображения. Если галочка установлена, то каждое резервное сохранение будет производиться в отдельный файл, находящийся в директории «C:\moss32\ASaveN». Название файла будет соответствовать времени, прошедшему от начала запуска временного накопителя. Если галочка не установлена, то спектр будет сохраняться в одном файле «Nak.dat», расположенном в директории «C:\moss32\», причем предыдущий сохраненный спектр будет стираться.

3.4.8. Для быстрого отображения спектра нажмите клавишу пробел.

3.4.9. После окончания набора спектра отключите режим постоянного отображения спектра с помощью повторного нажатия иконки и убедитесь, что отключен режим отображения спектра в реальном времени (если иконка RT утоплена, то режим включен, если отпущена, то режим отключен). Для примера на Рис.П 6 показан мессбауэровский спектр металлического железа, измеренный в режиме треугольного сигнала скорости.

3.4.10. Сохраните набранный спектр в файл с помощью иконки . Появится диалоговое окно для выбора имени сохраняемого спектра на диске (см. Рис.П8).

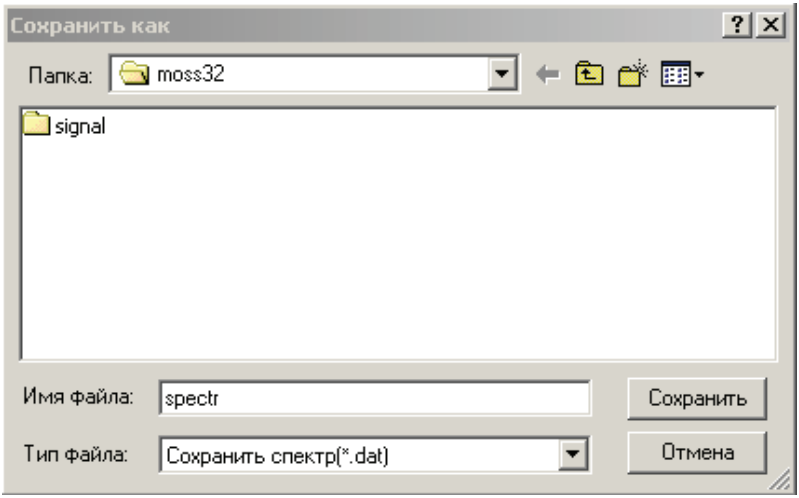


Рис.П.8. Диалоговая панель режима сохранения спектра

4. ВЫКЛЮЧЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРА

4.1. Завершите работу программы sm1101. Для этого войдите в меню «Система» и нажмите кнопку «Выход». На экране появится диалоговое окно закрытия программы (см. Рис.П.9). В листе выбора типа закрытия выберите «Завершить работу системы». Нажмите кнопку «Да».

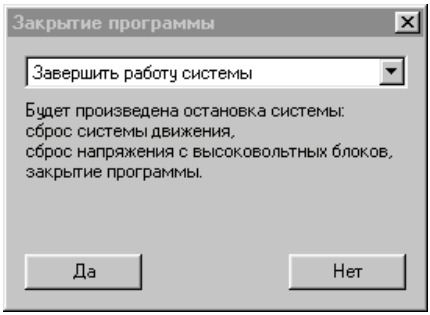


Рис.П.9.Диалоговое окно выхода из программы

4.2. Выключите питание сети на блоке «Спектрометр Мессбауэра СМ 1101»

4.3. Выключите компьютер.

Таблица П.2. Сводка команд режима системы доплеровской модуляции

№	*Команда*	*Иконка*	*Действие*
1.	Выбрать сигнал движения ДМ (закон перемещения подвиж-ной части ДМ).		Команда открывает файл с сигналом движения ДМ. Файлы с сигналами находятся на жестком диски в папке C:\moss32\signals и представляют из себя двоичные файлы с расширением sgl.
2.	Запустить ДМ.		Команда передает сигнал движения на силовую катушку ДМ.
3.	Отобразить на экране монитора сигнал ошибки.		Команда отображает сигнал ошибки движения подвижной части ДМ.
4.	Отображать на экране монитора сигнал ошибки в режиме реального времени.		Команда автоматически отображает сигнал ошибки один раз в секунду. Повторное нажатие иконки отключает режим.
5.	Разбить экран.		Команда добавляет окно, отображающее разность сигналов с силовой катушки и катушки обратной связи ДМ. Закрытие окна осуществляется повторным нажатием иконки .

6.	Добавить информационную панель		Команда добавляет информационную панель, которая отображает параметры движения ДМ, а также обладает дополнительными элементами управления ДМ. В информационной панели СДМ отображаются: Vel — диапазон скорости ДМ в мм/с. Автомасштаб — Масштабирует шкалу по амплитуде сигнала. <Error> — Значение усредненной ошибки работы ДМ Max Err.— Значение максимальной ошибки работы ДМ Закрытие информационной панели осуществляется повторным нажатием иконки .
7.	Цифровая коррекция		Команда открытия диалогового окна цифровой минимизации сигнала ошибки
8.	Сброс системы движения		Команда сбрасывает сигнал движения с системы доплеровской модуляции

Таблица П.3. Сводка команд режима амплитудного анализа

№	*Команда*	*Иконка*	*Действие*
1.	Отобразить на экране монитора амплитудный спектр		Команда выводит набранный спектр на экран.
2.	Автоматически обновлять амплитудный спектр		Команда включает режим непрерывного отображения накапливаемого спектра. Спектр будет обновляться каждую секунду. Отключение режима осуществляется повторным нажатием этой иконки.
3.	Сброс набранного спектра		Команда сбрасывает накопленный спектр и запускает накопление нового спектра.
4.	Войти в режим установки порогов дискриминатора.		Команда осуществляет вход в режим установки порогов дискриминатора.
5.	Установить нижний порог дискриминатора		Команда устанавливает нижний порог дискриминатора. Иконка активна только в режиме установки порогов дискриминатора.
6.	Установить верхний порог дискриминатора		Команда устанавливает верхний порог дискриминатора. Иконка активна только в режиме установки порогов дискриминатора.
7.	Увеличить.		Команда масштабирует амплитудный спектр по положению порогов дискриминатора.
8.	Уменьшить.		Команда масштабирует спектр по всему диапазону энергий.

9.	Добавить информационную панель		Команда добавляет на окно отображения спектра информационную панель, которая служит для более гибкого управления системой. В информационной панели амплитудного анализатора отображаются: • Нижний порог дискриминатора (Изменение значения осуществляется нажатием кнопки . В открывшемся окне введите требуемое значение и нажмите кнопку). • Верхний порог дискриминатора. • Уровень дискриминатора (Уровень) • Порог времени жизни импульса (Время)
10.	Сохранение накоплен-ного амплитудного спектра в файл.		Команда сохраняет набранный спектр в файл.

Таблица П.4. Команды режима накопления мессбауэровского спектра

№	*Команда*	*Иконка*	*Действие*
1.	Автоматически обновлять мессбауэровский спектр		Команда включает режим непрерывного отображения спектра. Время обновления спектра зависит от значения параметра «Обновление», в информационной панели. Отключение режима осуществляется повторным нажатием этой команды. Рекомендуется отключать данный режим при сохранении спектра в файл. Отключение режима осуществляется повторным нажатием иконки .
2.	Режим обновления мессбауэровского спектра «в реальном времени».		Команда включает режим обновления спектра «в реальном времени». Выход из режима осуществляется повторным нажатием иконки.
3.	Сброс набранного спектра		Команда сбрасывает накопленный спектр и запускает накопление нового спектра.
4	Добавить информационную панель		Команда добавляет в окно отображения спектра информационную панель, которая служит для более гибкого управления системой. В информационной панели накопителя в режиме многоканального пересчета отображаются: Число каналов (Кан.) — параметр указывает на сколько каналов разбит спектр. При нажатии на значение параметра появляется лист выбора с возможными значениями параметра (100, 200, 400, 800).

.			Время обновления спектра (Обновление) — параметр указывает через какое время (в минутах) спектр будет обновляться в режиме непрерывного отображения. Во время каждого обновления происходит резервное сохранение спектра в файл nak.dat, который находится в папке C:\moss32. Если активирован режим «История», то сохранения каждого спектра производится в отдельный файл, который будет помещен в папку C:\moss32\ASaveN. В названии файлов указывается время набора соответствующего спектра.
5.	Сохранение накопленного временного спектра в файл.		Команда сохраняет набранный спектр в файл.

Приложение 2.

Таблица П.5. Параметры мессбауэровских спектров некоторых соединений Fe. Изомерные сдвиги приведены относительно сдвига металлического железа.

T = 298K (ИС±0,05), мм/с (КР±0,05), мм/с ($H_{эф}$±5), Т
FeO (вюстит)
1,01
-
-
α-Fe_2O_3 (гематит)
0,36–0,44
0,21–0,40
51,5–51,8
γ-Fe_2O_3 (маггемит)
0,33–0,39
0,09–0,10
50,1–50,5
α-FeOOH (гетит)
0,35–0,55
0,16–0,36
35,5–38,4
β-FeOOH (акаганеит)
0,33–0,39
0,36–0,70
-
γ-FeOOH (лепидокрокит)
0,37–0,47
0,45–0,64
-
δ-FeOOH
0,36–0,40
0–0,54
-
Fe_3O_4 (магнетит)
0,24–0,39
0,65–0,71
–0,12–0,10
0–0,26
49,2–50,5 (А)
46,7–47,5 (Б)
α-Fe (стандарт)
0
0
330
Натрия нитропруссид
–0,24
1,70
-
Ферроцианид калия
–0,04
-
-

T = 77K (ИС±0,05), мм/с (КР±0,05), мм/с ($H_{эф}$±5), Т
α-FeOOH (гетит)
0,37–0,69
0,21
49,3–51,5
β-FeOOH (акаганеит)
0,38–0,47
0,11–0,20
45,5–47,6
γ-FeOOH (лепидокрокит)
0,30–0,47
0,55–0,69
-
δ-FeOOH
0,36
0
48,3–53,3

Оглавление

Введение 3
1. Физические основы мессбауэровской спектроскопии 6
2. Параметры сверхтонких взаимодействий. 12
3. Методические основы мессбауэровской спектроскопии.. . . . 20
3.1. Методика постановки эксперимента 20
3.2. Аппаратура.. 24
3.3. Методика математической обработки. 30
Рекомендуемая литература. 36
4. Лабораторные работы 37
Лабораторная работа 1. Ознакомление с принципами обработки ЯГР-спектров 37
Лабораторная работа 2. Калибровка мессбауэровского спектрометра 46
Лабораторная работа 3. Фазовый анализ железосодержащих соединений. 48
Лабораторная работа 4. Фазовый анализ высокодисперсных гидроксидов железа 50
Лабораторная работа 5. Определение фактора Лемба-Мессбауэра с помощью колебательной модели Дебая . . 52
Лабораторная работа 6. Количественный анализ железосодержащих фаз в абсорбционной мессбауэровской спектроскопией методом градуировочного графика 56
Приложения 60

Учебное издание

Семенов Валентин Георгиевич
Панчук Виталий Владимирович
Селютин Артем Александрович

Спектроскопия ядерного гамма резонанса в химическом анализе

Учебно-методическое пособие

Компьютерная верстка: *В.В. Мещерин*

Подписано в печать 25.08.2014. Формат 60 × 84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. Печ. Л. 4,18. Тираж 100 экз. Заказ № 6071.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии
Института химии Санкт-Петербургского государственного университета
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 26