

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8.

**Тема. Ознайомлення з принципом роботи мессбауерівського спектрометра MS1104\_Em та визначення основних параметрів мессбауерівського спектра за допомогою програми для розшифровки UnivemMS\_701.**

Мета роботи:

- 1) ознайомитись із будовою та принципом дії мессбауерівського спектрометра MS1104\_Em, а також управляючою програмою мессбауерівського спектрометра MS1104\_Em – MS1104\_Em\_721U(z3-2). Оволодіти навичками приготування експериментальних зразків.
- 2) ознайомитись із методиками калібрування та розшифровки мессбауерівських спектрів, а також навчитись користуватись універсальною мессбауерівською програмою UnivemMS\_701.

## ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

**Основи мессбауерівської спектроскопії.** Спектроскопія ядерного  $\gamma$ -резонансу (мессбауерівська спектроскопія, МС) базується на ефекті Мессбауера, який полягає у резонансному поглинанні  $\gamma$ -квантів ядрами заліза в структурі матеріалу. Необхідною умовою резонансу є випускання і поглинання  $\gamma$ -квантів без віддачі.

Мессбауерівська спектроскопія дозволяє проводити діагностику кристалічної та магнітної структури матеріалів та визначати їх фазовий склад.

До основних параметрів мессбауерівського спектру відносяться перш за все: площа спектру  $S$  (і фактор  $f$ ), зсув мессбауерівської лінії  $\delta$ , ефективне магнітне поле в області розміщення ядра  $H_{\text{еф}}$ , квадрупольне зміщення компонент надтонкої структури  $\Delta$ , ширина компонент спектру  $\Gamma$ . Всі вони можуть бути використані для одержання інформації про особливості кристалічної і магнітної структури речовини.

Спостережувана картина буде залежати від взаємодії ядер, які знаходяться в основному та збудженому станах, з електричними та магнітними полями у речовині, що приводить до зміщення енергетичних рівнів цих станів. Розглянемо основні параметри мессбауерівського спектру. Такими параметрами є: ширина експериментальної смуги поглинання, ізомерний хімічний зсув, квадрупольне розщеплення, магнітне (зеєманівське) надтонке розщеплення та ймовірність ефекту.

**Ширина лінії мессбауерівського спектру.** Кінцева ширина лінії  $\Gamma$  виникає внаслідок скінченного часу переходу ядра із збудженого стану в основний в результаті співвідношення невизначеності для енергії та часу:

$$\Gamma\tau = \hbar \quad (1)$$

$\tau$  – середній час життя збудженого стану ядра, що відповідає невизначеності по часу. Як правило, час життя збудженого стану ядра характеризується періодом піврозпаду  $\tau_{1/2}$ , а сам процес переходу ядра із збудженого стану в основний описується рівнянням:

$$N_t = N_0 e^{-t/\tau} \quad (2)$$

де  $N_t$ , – кількість активних ядер в момент часу  $t$ ., Тоді  $\tau_{1/2} = 0.693\pi$ , і, отже, ширина лінії випромінювання буде рівна:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{0.693\pi}{\tau_{1/2}} \quad (3)$$

Так як для  $\text{Fe}^{57}$   $\tau_{1/2} = 1.4 * 10^{-9} \text{с}$ , то ширина лінії в цьому випадку  $\approx 10^{-7} \text{eB}$ .

Експериментальне вимірювання ширини  $\Gamma_{\text{експ}}$  для лінії лоренцівської форми проводять на половині глибини максимуму поглинання.

**Ізомерний зсув.** Якщо джерело і поглинач знаходяться в однакових фізичних умовах і хімічно тотожні, то максимум лінії поглинання знаходиться на шкалі швидкостей в положенні  $V = 0$ , якщо ж хоча б одна з умов порушується, то максимальне перекриття ліній випромінювання і поглинання відбуваються вже при деякому значенні відносної швидкості  $V = V_0$ . Значення  $V_1 - V_0$  називається ізомірним (хімічним) зсувом лінії поглинання відносно лінії випромінювання. Експериментальне значення  $\delta$  визначається як різниця між положенням центра ваги лінії поглинання і нульовим значенням швидкості  $V_0$  на шкалі швидкостей. Теоретично  $\delta$  визначається формулою:

$$\delta = \frac{4}{3} \pi c^2 z \frac{\Delta R}{R} R^2 \left[ |\psi_{\text{ногл}}(0)|^2 - |\psi_{\text{випр}}|^2 \right] \quad (4)$$

де  $\Delta R/R$  – зміна зарядового радіуса ядра при переході його із збудженого стану в основний, величина постійна для даного ізотопу.

Таким чином ізомерний зсув лінії спектра визначається різницею електронної густини на ядрах джерела і поглинача.

**Квадрупольне розщеплення.** Квадрупольне розщеплення  $\Delta E$  є наступним важливим параметром месбауерівського спектру. Воно визначається як різниця між координатами центрів ваги ліній дублета і характеризує взаємодію електричних квадрупольних моментів ядер з електричними полями всередині кристалу, що видно із формули:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4J(2J-1)} \left[ 3m_j^2 - J(J+1) \right] \cdot \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (5)$$

де  $m_j = J, J-1, \dots, -J$  – магнітне квантове число,  $q$  – градієнт електричного поля,  $\eta$  – параметр асиметрії.

**Магнітне зеєманівське надтонке розщеплення** месбауерівських ліній дозволяє експериментально виміряти величину внутрішнього ефективного магнітного поля  $H_{\text{еф}}$  на резонансних ядрах.

В результаті магнітних взаємодій виникає надтонка магнітна структура месбауерівського спектра, що складається із декількох спектральних ліній поглинання.

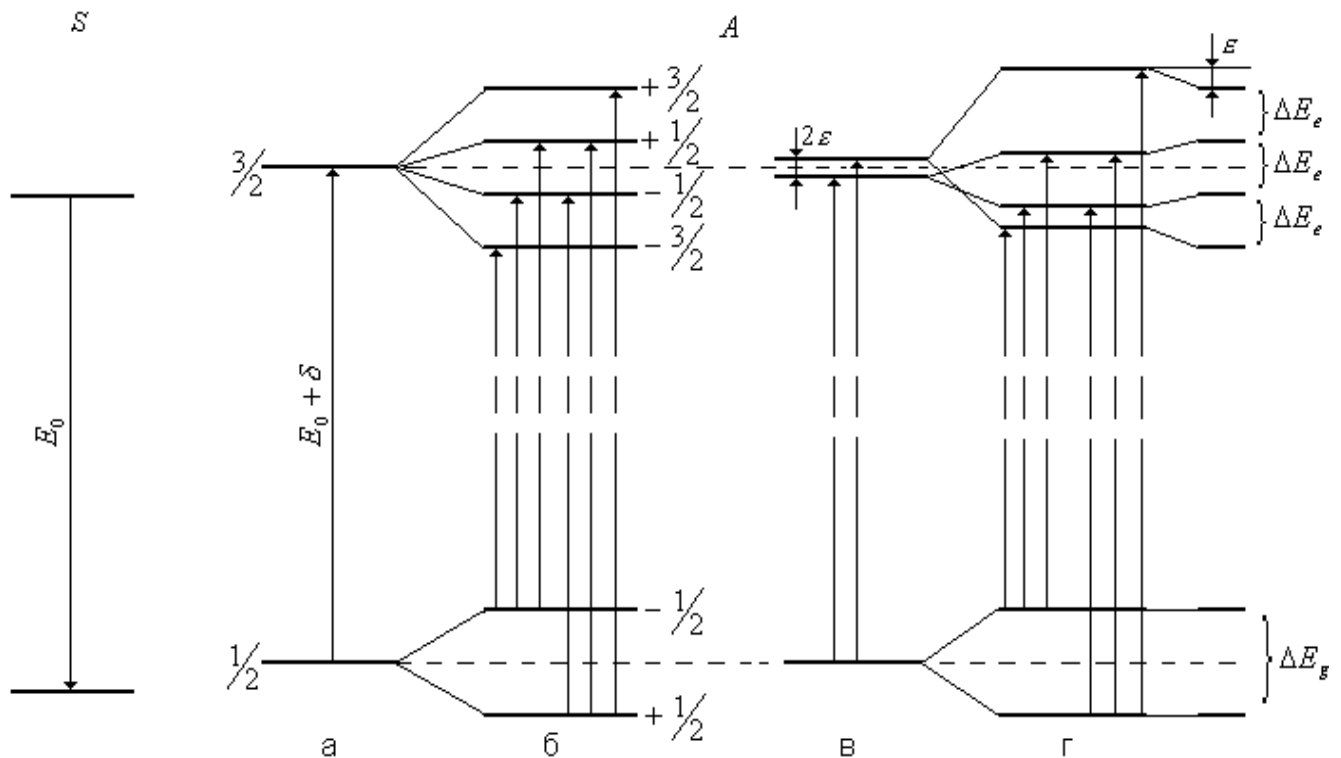


Рис.1. Характерні випадки взаємного розміщення енергетичних рівнів ядер  $Fe^{57}$  для джерела  $S$  та поглиначя  $A$ :

*a* – випадок нерозщепленої лінії поглиначя; *б* – ядерний ефект Зеемана; *в* – квадрупольне розщеплення; *г* – магнітне розщеплення при наявності квадрупольної взаємодії.

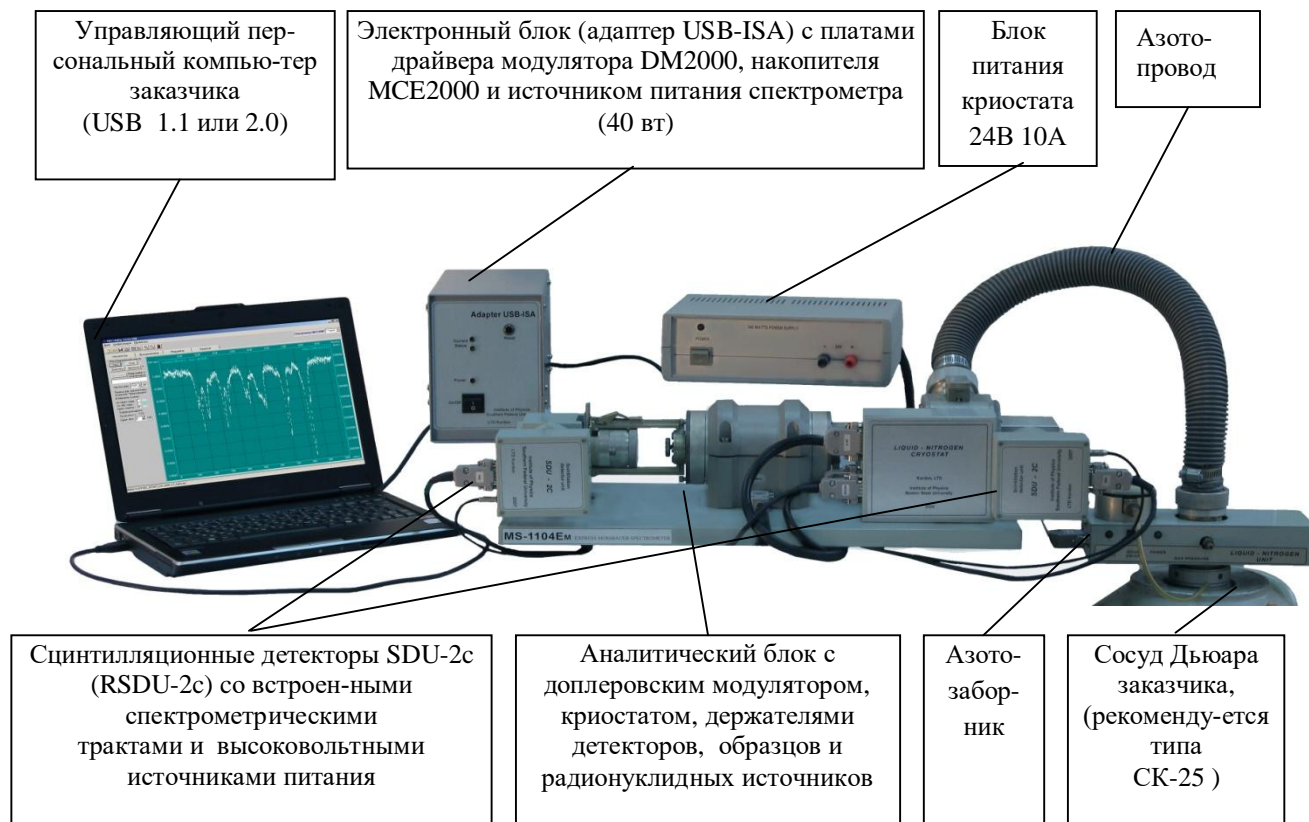
Величина внутрішнього ефективного поля визначається із різниці в положенні центрів ваги крайніх піків розщеплення.

$$\Delta E_{6,1} = 2H_{ef}(\mu^* + \mu_0) \quad (6)$$

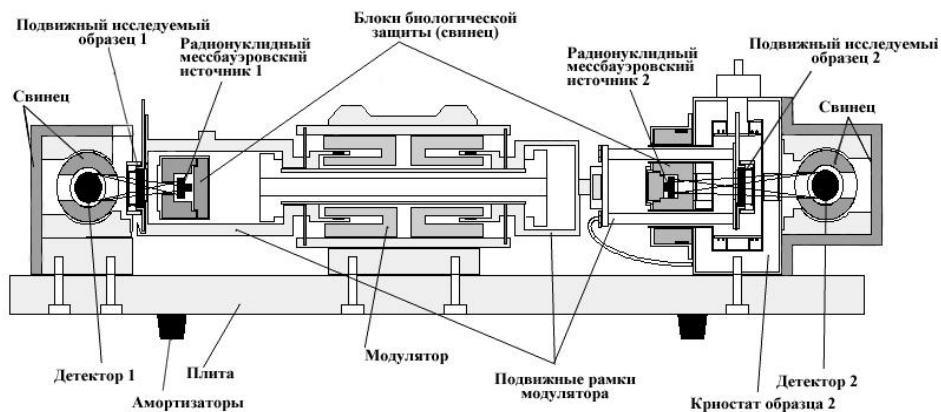
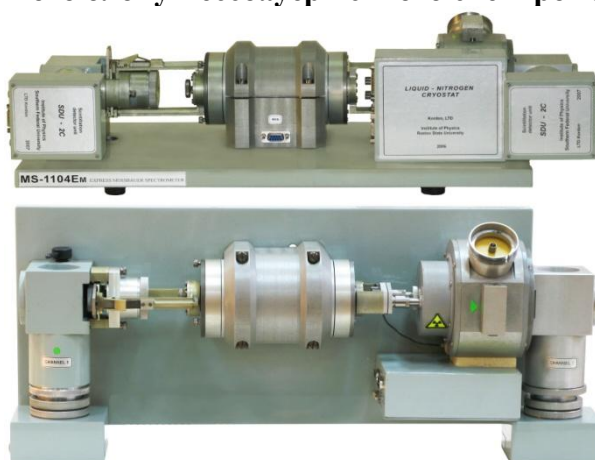
де  $\Delta E_{6,1} = E_6 - E_1$ , для  $Fe^{57}$   $\mu^* = 0.153 \cdot \mu_B$  – величина магнітних моментів ядра в збудженому стані;  $\mu_0 = 0.09 \cdot \mu_B$  – величина магнітних моментів ядра в основному;  $\mu_B = e\hbar/2m$  – ядерний магнетон Бора,  $H_{ef}$  – величина внутрішнього магнітного поля на ядрах.

**Ймовірність ефекту  $f$**  експериментально визначається як площа спектру поглинання, тобто як інтегральна інтенсивність спектральних ліній. Величина залежить від динаміки руху випромінюючих і поглинаючих резонансних ядер у кристалі, тобто залежить від температури джерела і поглиначя. По характеру температурної залежності величини  $f$  можна дослідити динамічні властивості речовини, одержувати інформацію про силові константи міжатомних взаємодій в кристалах.

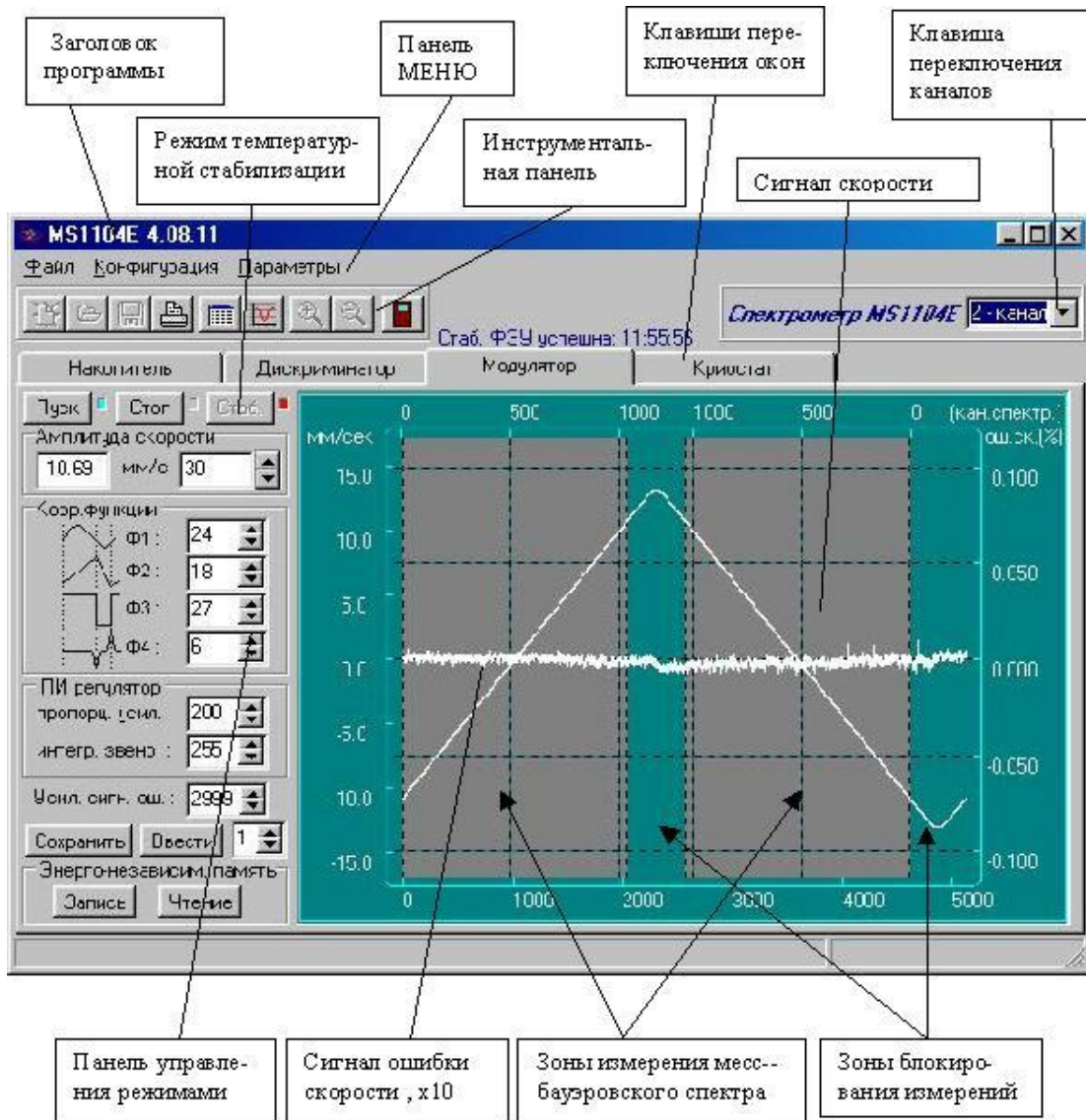
## Функциональна схема мессбауерівського спектрометра MS-1104Em



## Будова аналітичного блоку мессбауерівського спектрометра MS-1104Em



**Управляюча програма мессбауерівського спектрометра MS1104\_Em –  
MS1104\_Em\_721U(z3-2)  
Вікно модулятора**



**Управляюча програма мессбауерівського спектрометра MS1104\_Em – MS1104\_Em\_721U(z3-2)  
Вікно дискримінатора**

The screenshot shows the 'Дискриминатор' (Discriminator) window of the MS1104 software. The interface includes a menu bar (Файл, Конфигурация, Параметры), a toolbar with icons for file operations and printing, and a main control panel on the left. The central area features a graph of the discriminator output with a white signal trace on a green background. The graph has two y-axes: 'отн. ед.' (relative units) on the left and 'имп.' (impulses) on the right. The x-axis is labeled 'конт.' (count) and ranges from 0 to 200. The graph shows a peak at approximately 60 counts. Several vertical lines are drawn across the graph, representing discriminator channels. A status bar at the bottom indicates 'Стабилизация: 17:20 10'.

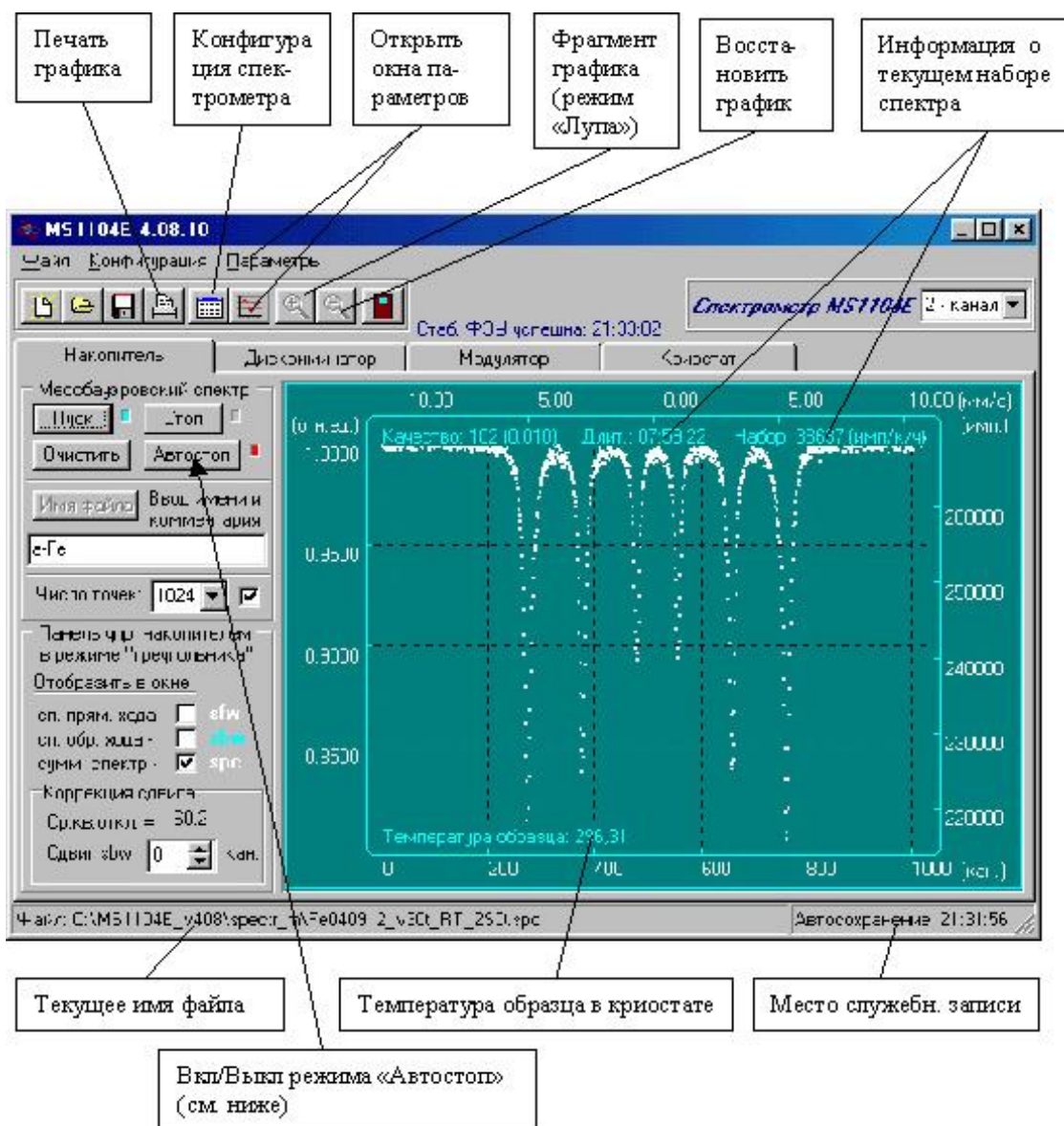
**Callouts (top):**

- Создать, открыть или сохранить файл спектра (Create, open or save spectrum file)
- Вкл/Выкл режима автостаб. параметров ФЭУ (см. рис. 5.6) (On/Off auto-stabilization mode of FET parameters (see fig. 5.6))
- Информация о работе прогр (Information about program operation)
- Закреть MS1104E (Close MS1104E)
- Напечатать график (Print graph)
- Параметры ФЭУ (тракта, детектора) (FET parameters (channel, detector))

**Callouts (bottom):**

- Отн. единицы (Relative units)
- Границы окна дискр. (Discriminator window limits)
- Положение маркера (Marker position)
- Каналы дискриминатора (Discriminator channels)
- Шкала импульсов (Impulse scale)
- Служеб. записи (Service records)

**Управляюча програма месбауерівського спектрометра MS1104\_Em – MS1104\_Em\_721U(z3-2)  
Вікно накопичувача**



**Визначення основних параметрів месбауерівських спектрів.** Обробка експериментальних даних ядерного гамма-резонансу можлива лише в тому випадку, якщо проведена калібровка месбауерівського спектрометра за швидкостями, здійснена за лініями резонансного поглинання речовин, вибраних як еталони. Зразок калібровки представлено в табл.1. Калібровка передбачає знаходження «ціни поділки» каналу швидкості, значення «нуля» швидкості і перерахунок спектру з залежності (канал; інтенсивність) в залежність (відносна швидкість; інтенсивність). Для цього отримують месбауерівський спектр від еталонного зразка (в нашому випадку металічне  $\alpha$ -Fe або нітропруссид натрію).

## ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

### I етап. Ознайомлення з роботою спектрометра.

1. Ознайомитись із функціональними блок-схемами мессбауерівського спектрометра.
2. Ознайомитись із принципами реєстрації мессбауерівських спектрів.
3. Ознайомитись із програмою управління мессбауерівського спектрометра MS1104\_Em – MS1104\_Em\_721U(z3-2).
4. Під наглядом викладача оволодіти навичками приготування експериментальних зразків.
5. Провести пробний запуск програми управління, отримати амплітудний спектр, провести вибір вікна дискримінатора.
6. Вивести спектрометр на режим із кодом швидкості «35» і за допомогою коефіцієнтів Ф1-Ф4 досягти лінійного сигналу похибки швидкості.

### II етап. Калібрування спектрів.

1. Отримати спектри каліброчних сполук (нітропрурид,  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) для різних еталонів та кодів швидкостей.  
З експериментального спектру отримують пари значень (канал швидкості, що відповідає максимуму поглинання; номер максимуму поглинання) Використовуючи відомі значення параметрів мессбауерівського спектру (значення швидкостей, що відповідають усім максимумам поглинання) заповнюють таблицю 1 (стовпчик К). Ви повинні поставити у відповідність відомим значенням швидкості для конкретного еталона розраховані вами номери каналів, в яких знаходились вершини піків спектру еталону.

Таблиця 1.

Калібрівка мессбауерівського спектру за спектром металічного заліза  $\alpha$ -Fe, оксиду заліза  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нітропруриду натрію.

Fe <sup>57</sup> , V,мм/с	К	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V,мм/с	К	Нітропрурид натрію, V,мм/с	К
-5.051	72	-7.785	43	–	–
-2.816	93	-4.068	82	-0,85	208
-0.582	113	-0.563	116	–	–
1.100	132	2.051	143	–	–
3.336	154	5.557	173	+0,85	293
5.572	176	8.836	206	–	–

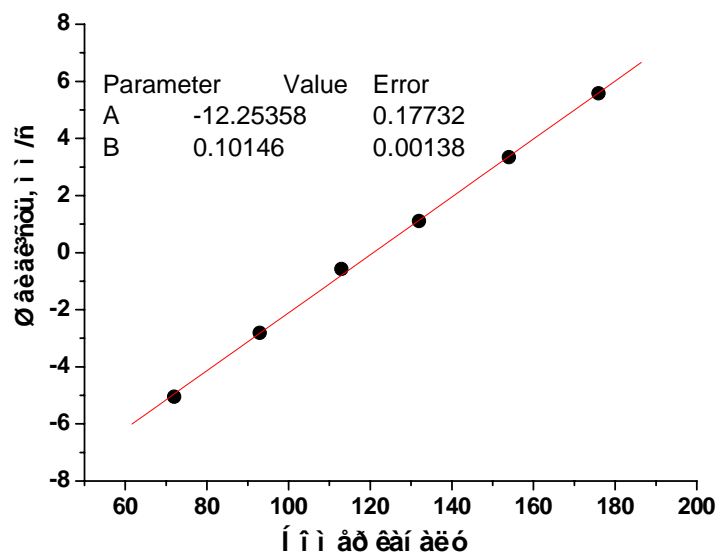


Рис. Калібрівка мессбауерівського спектру використовуючи як еталон металічне залізо ( $\alpha$ -Fe).



Будуємо графік залежності величини швидкості від номера каналу, всі точки якого при незмінності прискорення руху вібратора на всій ділянці, повинні лежати на прямій. Використовуючи пакет аналізу Origin 6.1 апроксимуємо отриману залежність лінійною функцією типу  $y=A+B*x$ . Нуль швидкості (нульовий канал) знаходимо як відношення  $-A$  до  $B$ , ціна каналу дорівнює  $B$ .

### III етап. Аналіз месбауерівського спектру

1. Отримати експериментальний месбауерівський спектр.
2. Ознайомитись із програмою UnivemMS\_701 для розшифровки месбауерівських спектрів.
3. Провести калібровку отриманого МС.
4. Виконуючи вказівки викладача здійснити аналіз спектру за допомогою програми UnivemMS\_701 (знайти квадрупольне розщеплення, ізомерний зсув, величину магнітного поля на ядрах для кожної з компонент спектру).

### Література

1. Химические применения месбауэровской спектроскопии. Пер. с англ. Под ред. Гольданского В.И. – М.: Мир, 1970. – 502 С.
2. Программа MS1104\_Em – MS1104\_Em\_721U(z3-2). Инструкция пользователя. Научно-исследовательский институт физики Ростовского-на-Дону государственного университета, 2003.
3. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. – М.: Мир, 1966. – 172с.
4. Белозерский Г.Н. Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности. – М.: Энергоиздат, – 1990. – 352 С.
5. Химические применения месбауэровской спектроскопии. Пер. с англ. Под ред. Гольданского В.И. – М.: Мир, 1970. – 502 С.
6. Николаев В.И., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования ферритов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 224 С.
7. Программа Univem MS версия 2.07. Инструкция пользователя. Научно-исследовательский институт физики Ростовского-на-Дону государственного университета, 2003.