

УДК 543.429.3

© А. В. Гребенюк, С. М. Иркаев, В. В. Панчук, В. Г. Семенов

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ АБСОРБЦИОННОГО МЁССБАУЭРОВСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе проведен анализ модельных мёссбауэровских спектров с различной коллимацией падающего на образец и детектор излучения. Установлено, как реальная геометрия эксперимента влияет на искажение формы спектральных линий, приводящее к ошибкам в проведении качественного и количественного анализов. Результатом работы являются методические рекомендации по выбору оптимальных геометрических условий проведения мёссбауэровского эксперимента в зависимости от параметров сверхтонкой структуры исследуемых объектов.

Кл. сл.: мёссбауэровская спектроскопия, доплеровский сдвиг, расходимость гамма-излучения, коллимация гамма-излучения, косинусный эффект, сверхтонкая структура

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших факторов, влияющих на параметры мёссбауэровского спектра, является степень коллимированности пучка гамма-квантов, которая определяется геометрическими условиями проведения эксперимента.

Несмотря на то что в имеющихся работах [1–3] приведено математическое решение задачи о влиянии геометрических факторов на форму мёссбауэровского спектра, а в [4] описан алгоритм программы, моделирующей спектр с учетом заданных геометрических условий, в них отсутствуют критерии, на основе которых можно давать рекомендации по выбору оптимальных геометрических условий.

Настоящая работа направлена на разработку методики выбора оптимальных геометрических условий проведения абсорбционного мёссбауэровского эксперимента с целью уменьшения искажения

формы и положения экспериментальных спектральных линий, что непосредственно должно влиять на возможности мёссбауэровской спектроскопии при проведении как качественного, так и количественного анализов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В рассматриваемом нами случае эксперимента на пропускание (рис. 1) основными геометрическими параметрами, влияющими на форму спектральных линий, являются размеры детектора (R_d) и источника (R_s), а также расстояние между ними (l). Очевидно, что при увеличении радиусов R_d и R_s и уменьшении расстояния l будет расти как светосила эксперимента, так и степень неколлимированности пучка мёссбауэровских квантов (угол

$$\theta = 2 \arctg \frac{R_d}{l}.$$

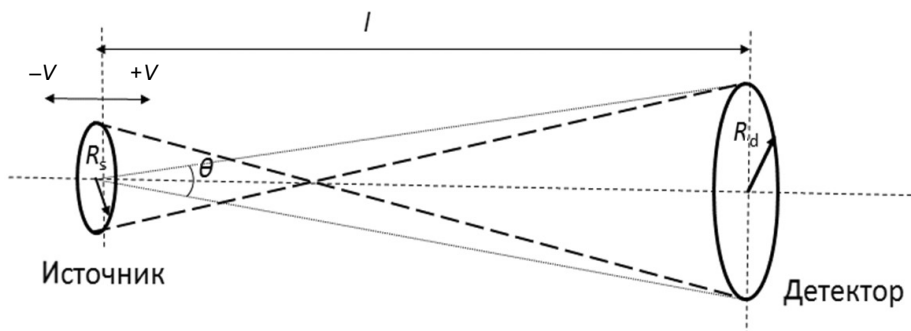


Рис. 1. Взаимное расположение источника и детектора

В качестве примера работ, посвященных изучению влияния геометрических условий проведения мёссбауэровского эксперимента на параметры спектра, следует привести [1–5]. Результаты этих исследований показывают, что увеличение расходимости пучка гамма-квантов приводит к искажению спектральных линий (косинусный эффект). Во-первых, наблюдается смещение положений спектральных линий в сторону больших скоростей, причем смещение $\Delta\nu$ пропорционально модулю резонансной скорости (доплеровской добавки) v_0 для данной линии и хорошо приближается

[1, 3] зависимостью $\Delta\nu(v_0) = \frac{1 - \cos\theta_0}{1 + \cos\theta_0} v_0$, где

$\theta_0 = \arctg \frac{R_s + R_d}{l}$. Во-вторых, спектральные линии существенно уширяются и приобретают асимметрию с более пологим краем, обращенным в сторону больших скоростей. Данный эффект также пропорционален v_0 .

Так как экспериментатор заинтересован одновременно и в максимальной светосиле эксперимента, и в минимальном искажении формы и положений спектральных линий, закономерен вопрос о выборе оптимальных геометрических условий. Из вышесказанного следует, что такие условия будут зависеть от положения линий в мёссбауэровском спектре (v_0): чем больше максимальная скорость наблюдения резонанса, тем сильнее будет проявление косинусного эффекта и тем строже требования к коллимации пучка.

Форма линий испускания источника и поглощения резонансными атомами, описывается распределением Лоренца:

$$L(\nu) = \frac{A \cdot \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (\nu - \nu_0)^2},$$

где ν_0 — химический сдвиг относительно некоторого репера, мм/с; Γ — ширина линии на полувысоте, мм/с; A — амплитуда линии.

Рассмотрим случай движущегося источника и неподвижного поглотителя. В условиях идеальной коллимации интеграл пропускания, определяющий количество зарегистрированных квантов для данной скорости $I(\nu)$, будет иметь следующий вид [6]:

$$I(\nu, d) = I_s e^{-\mu d_{\text{tot}}} \times \left[(1 - f_s) + \frac{2f_s}{\pi \Gamma} \int_{-\infty}^{\infty} L_s(\nu' - \nu) e^{-L_a(\nu') d_{\text{eff}}(d)} d\nu' \right]. \quad (1)$$

Здесь I_s — интенсивность квантов, испущенных мёссбауэровским источником (имп/с); μ — массовый коэффициент нерезонансного поглощения излучения (см²/г); d_{tot} — общая толщина поглотителя, включающая содержание резонансного изотопа и матричных элементов; d — толщина поглотителя по резонансному изотопу (г/см²); f_s, f_a — факторы Лэмба—Мёссбауэра источника и поглотителя; ν — скорость источника (мм/с); t — время накопления спектра (с); L_s, L_a — профили линий испускания и поглощения для источника и поглотителя соответственно; d_{eff} — безразмерная эффективная толщина поглотителя по резонансному изотопу.

Эффективная толщина определяется как

$d_{\text{eff}}(d) = w f_a \sigma_0 d \frac{N_A}{M}$, где w — степень обогащения поглотителя резонансным изотопом; σ_0 — максимальное сечение резонансного поглощения (см²); N_A — постоянная Авогадро (моль⁻¹) и M — молярная масса поглотителя (г/моль).

Интеграл пропускания (1) с учетом геометрических параметров проведения эксперимента определяется выражением:

$$I^{\text{real}}(\nu, d, r_s, r_d) = \frac{\int_0^{\theta_{\text{max}}} I(\nu \cdot \cos\theta, \frac{d}{\cos\theta}) f(\theta, r_s, r_d) d\theta}{\int_0^{\theta_{\text{max}}} f(\theta, r_s, r_d) d\theta}, \quad (2)$$

где $r_s = \frac{R_s}{l}$, $r_d = \frac{R_d}{l}$, $\theta_{\text{max}} = \arctg(r_s + r_d)$,

а $f(\theta, r_s, r_d)$ — функция углового распределения плотности излучения, описанная в работе [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ

На основе выражения (2) были проведены модельные расчеты мёссбауэровских спектров α -Fe с разной степенью коллимации пучка гамма-квантов. Спектр α -Fe представляет собой магнитный секстет с нулевыми изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением. Данный секстет удобен для изучения влияния положения линии в спектре на поведение основных спектральных параметров при ухудшении коллимации. Его можно рассматривать как совокупность независимых линий с различным модулем скорости резонанса: $\nu_{01} = 5.312$ мм/с — для внешних линий, $\nu_{02} = 3.076$ мм/с — для центральных и $\nu_{03} = 0.840$ мм/с — для внутренних.

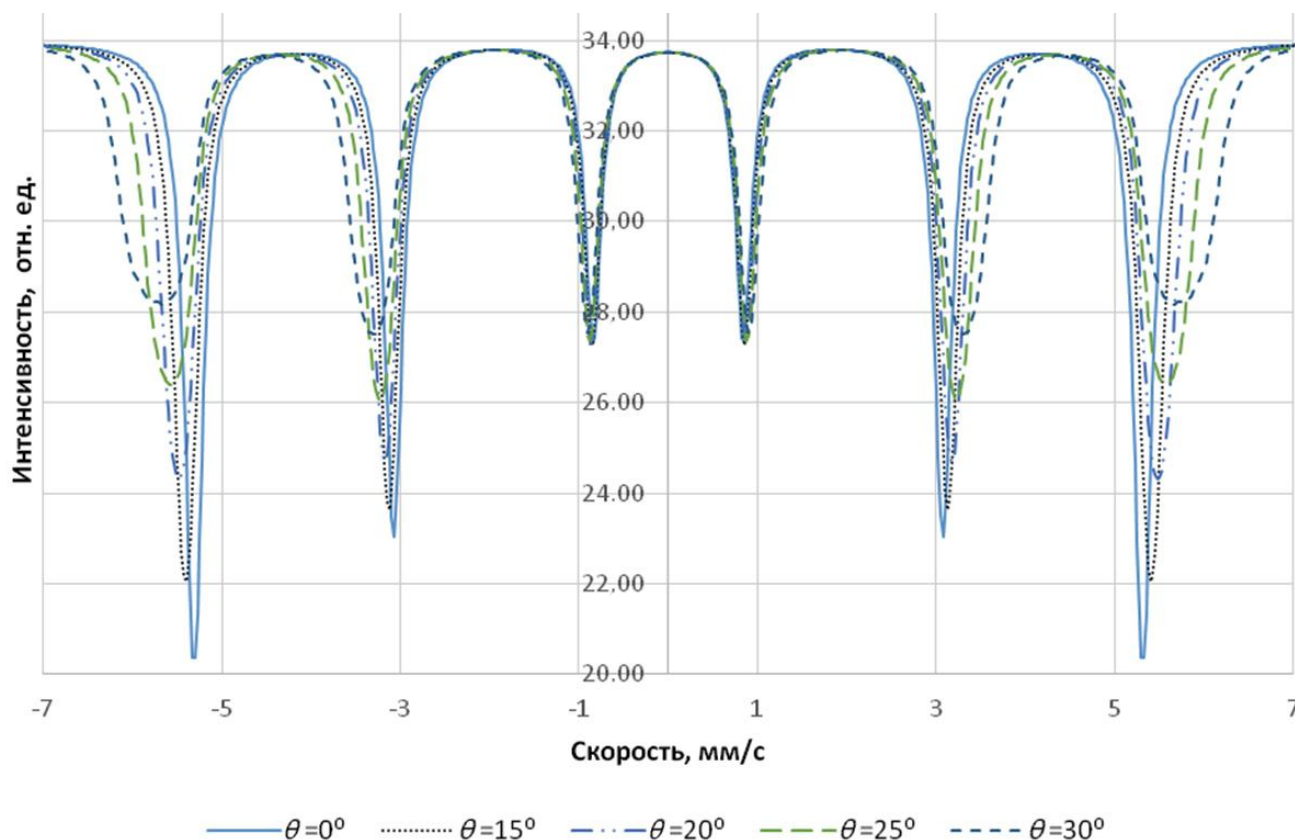


Рис. 2. Модельные мёссбауэровские спектры α -Fe с различной степенью коллимации пучка γ -квантов

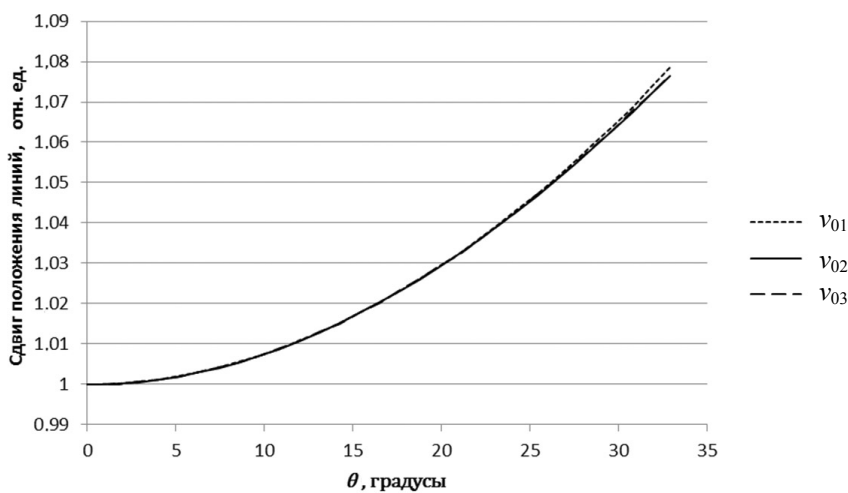


Рис. 3. Зависимость величины нормированного сдвига положения спектральных линий от угла расходимости θ для внешних (v_{01}), центральных (v_{02}) и внутренних (v_{03}) линий мёссбауэровского спектра α -Fe

На рис. 2 представлен набор модельных спектров, отвечающих точечному источнику ($R_s = 0$) и различным углам расходимости θ (см. рис. 1) в диапазоне от 0 до 30°. Толщина железа составляет 0.017 г/см² и соответствует оптимуму отноше-

ния сигнал/шум в соответствии с [7].

Из рисунка видно, что с ухудшением коллимации излучения спектральные линии уширяются и сдвигаются в сторону больших скоростей. При этом искажение линии тем сильнее, чем больше

модуль ее скорости, отвечающей резонансу. На рис. 3–5 показаны зависимости основных спектральных параметров от угла θ . Все параметры нормированы на их значения, соответствующие случаю идеальной коллимации ($\theta = 0^\circ$).

На рис. 3 показана зависимость нормированного сдвига положения спектральных линий $\frac{\Delta\nu_i}{\nu_{0i}}$

($i = 1, 2, 3$) от угла расходимости θ . Из рисунка видно, что ход зависимости одинаков для всех линий. Нормированный сдвиг, таким образом, не зависит от положения линии в мёссбауэровском спектре и определяется только углом θ .

На рис. 4 и 5 показаны зависимости нормированных амплитуд линий $\frac{A_i}{A_{0i}}$ и ширин линий на половине высоты $\frac{\Gamma_i}{\Gamma_{0i}}$ от угла расходимости θ .

Видно, что ход зависимостей сильно различается для внешних, центральных и внутренних линий спектра α -Fe. Наибольшему искажению (уширению и уменьшению амплитуды) подвержены внешние и в меньшей степени центральные линии. Амплитуда внутренних линий спектра, находящихся вблизи нуля скорости, практически не изменяется, а их ширина возрастает не более чем на 25 % при $\theta \leq 30^\circ$.

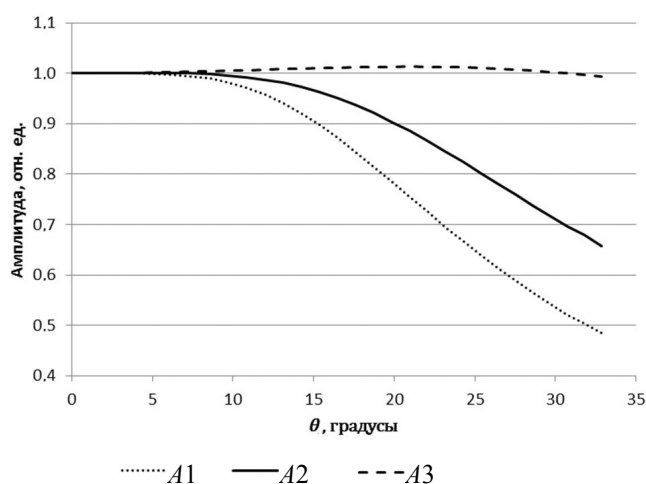


Рис. 4. Зависимость величины нормированной амплитуды от угла расходимости θ для внешних (A1), центральных (A2) и внутренних (A3) линий мёссбауэровского спектра α -Fe

Из рис. 3–5 хорошо видно, что изменения основных спектральных параметров линий α -Fe пренебрежимо малы в диапазоне $\theta = 0$ – 10° . Однако в общем случае линий с произвольной скоростью резонанса ν_0 нельзя однозначно указать допустимый интервал θ и следует рассмотреть зависимость $\theta_{\text{crit}}(\nu_0)$, где θ_{crit} — максимально допустимый угол расходимости, не приводящий к сильному искажению спектральных линий. Для этого в качестве требований к геометрическим условиям проведения эксперимента рассматривались следующие:

- 1) отклонение положения линии должно составлять не более 10 % от собственной ширины (условие 1);
- 2) уширение линии не должно превышать 10 % (условие 2).

Выполнение данных требований в большинстве встречающихся на практике случаев не приведет к искажениям спектральных линий, затрудняющим интерпретацию спектра.

На рис. 6 показан ход зависимости максимально допустимого угла расходимости θ (критический угол) от положения линии в спектре для обоих требований. Из рисунка видно, что первое требование накладывает более строгие условия на геометрические условия проведения мёссбауэровского эксперимента, поэтому второе требование можно не рассматривать.

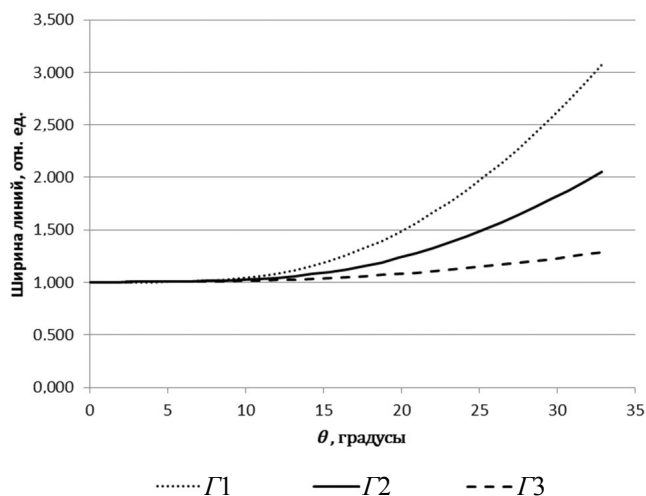


Рис. 5. Зависимость величины нормированной ширины линии на половине высоты от угла расходимости θ для внешних (Γ1), центральных (Γ2) и внутренних (Γ3) линий мёссбауэровского спектра α -Fe

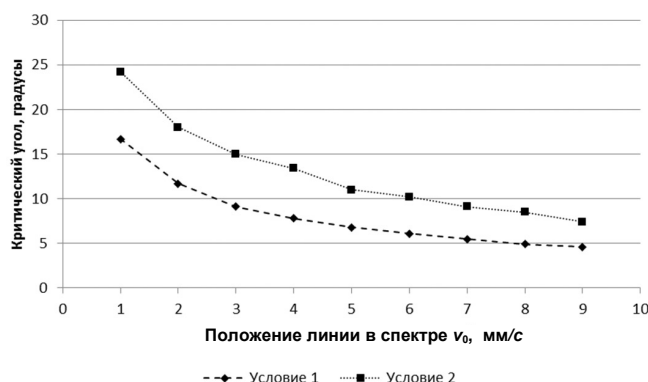


Рис. 6. Зависимость максимально допустимого угла расходимости от положения линии в мёссбауэровском спектре

Реальный источник всегда имеет конечные, отличные от нуля, размеры, что также ухудшает коллимированность излучения. На рис. 7 показаны аналогичные зависимости $\theta_{\text{crit}}(\nu_0)$ для случая неточечного источника ($r_s = 0.3$ и $r_s = 0.6$). Видно, что при переходе к неточечному источнику вид требования к степени коллимированности пучка не сильно возрастают. Данные зависимости хорошо аппроксимируются степенными функциями, и при $r_s \leq 0.6$ для оценки критического угла расходимости в зависимости от положения линии в спектре (ν_0) можно пользоваться выражением $\theta_{\text{crit}}(\nu_0) = 17\nu_0^{-0.6}$. Расчеты показали, что данная формула остается справедлива для различных поглотителей в области приближения тонкого поглотителя ($d_{\text{eff}} \leq 1$).

ВЫВОДЫ

На основе математической модели, разработанной в [1], были смоделированы серии мёссбауэровских спектров α -Fe с различной степенью коллимации пучка гамма-квантов. Проведен анализ искажения формы спектральных линий в зависимости от величины доплеровской добавки (отклонение от нулевой скорости), который позволил сформулировать основные требования к геометрическим условиям проведения эксперимента и показать зависимость допустимого угла расходимости от положения линии в мёссбауэровском спектре. Данная зависимость позволяет экспериментатору на практике выбирать необходимые геометриче-

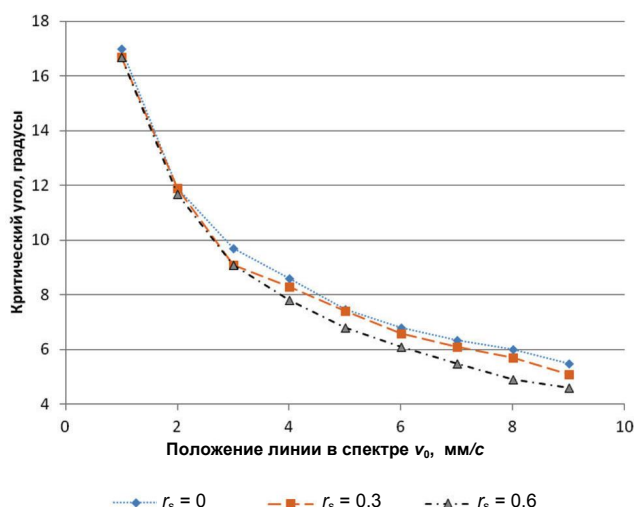


Рис. 7. Зависимость максимально допустимого угла расходимости от положения линии в мёссбауэровском спектре для источников различных размеров

ские условия, чтобы добиваться минимальных искажений спектральных линий. Такая процедура является необходимой для использования в мёссбауэровской спектроскопии как в качественном, так и в количественном анализе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горьков В.П., Митрофанов К.П. Зависимость параметров мёссбауэровского спектра от геометрических условий эксперимента // Некоторые вопросы автоматизированной обработки и интерпретации физического эксперимента. М.: Изд-во МГУ, 1973. Т. 1. С. 71–87.
2. Nistor C., Tinu T. Influence of the source/absorbent geometry on experimentally determined Mössbauer spectrum parameters // Rev. Roum. Phys. 1966. Vol. 11. P. 551–558.
3. Hershkowitz N. Velocity shifts in Mössbauer spectroscopy // Nucl. Inst. Meth. 1967. Vol. 53. P. 172. Doi: 10.1016/0029-554X(67)91349-3.
4. Горьков В.П. Учет влияния аппаратных факторов в мёссбауэровской спектроскопии // Обработка и интерпретация физического эксперимента. М.: Изд-во МГУ. 1980. С. 99–103.
5. Spijkerman J.J., Ruegg F.C., DeVoe J.R. Standardization of the differential chemical shift for ^{57}Fe // Mössbauer effect methodology. 1965. Vol. 1. P. 115–120. Doi: 10.1007/978-1-4757-1541-5_10.
6. Belyaev A.A., Volodin V.S., Irkaev S.M., Panchuk V.V., Semenov V.G. Methodological problems of quantitative analysis in Mössbauer spectroscopy // Bulletin of the Russian academy of sciences: Physics. 2010. Vol. 74, no. 3. P. 326–329. Doi: 10.3103/S1062873810030081.

7. Гребенюк А.В., Иркаев С.М., Панчук В.В., Семенов В.Г. Расчет из первых принципов оптимальной толщины поглотителя в мессбауэровской спектроскопии // Научное приборостроение. 2016. Т. 26, № 1. С. 47–53. URL: <http://213.170.69.26/mag/2016/full1/Art6.pdf>.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Гребенюк А.В., Иркаев С.М., Панчук В.В., Семенов В.Г.)

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Петродворец (Панчук В.В., Семенов В.Г.)

Контакты: Гребенюк Андрей Владимирович, yax-light@yandex.ru

Материал поступил в редакцию: 16.11.2016

OPTIMIZATION OF THE GEOMETRIC CONDITIONS IN THE ABSORPTION MÖSSBAUER EXPERIMENT

A. V. Grebenyuk¹, S. M. Irkaev¹, V. V. Panchuk^{1,2}, V. G. Semenov^{1,2}

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia*

²*Saint-Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint-Petersburg, Russia*

The article is devoted to the development of methodical recommendations for selection of the optimum geometric conditions in the Mössbauer experiment. These conditions allow user to get the spectrum with the largest aperture ratio and with minimal distortion of spectral lines.

Mössbauer spectra of α -Fe with different collimation of gamma-ray beam were simulated. For this purpose we calculated the transmission integral taking into account geometrical parameters. Analysis the dependence of distortion spectral lines on the resonant velocity was done. The basic requirements for the geometrical conditions of the experiment were presented. We calculated the dependence of the critical angle divergence from the line position in the Mössbauer spectrum. This angle provides that the shift of lines and their widths don't exceed 10% of natural width. The obtained dependence allows the experimenter to select geometrical conditions that don't lead to a significant distortion of the spectral lines. These conditions are required for use in Mossbauer spectroscopy for qualitative and quantitative analysis.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, Doppler shift, divergence of a gamma radiation, gamma radiation collimation, cosine effect, hyperfine

REFERENCES

1. Gor'kov V.P., Mitrofanov K.P. [Dependence of parameters of a Mössbauer range on geometrical experimental conditions]. *Nekotorye voprosy avtomatizirovannoj obrabotki i interpretacii fizicheskogo ehksperimenta* [Some questions of the automated processing and interpretation of a physical experiment], Moscow, Moscow University press, 1973, vol. 1, pp. 71–87. (In Russ.).
2. Nistor C., Tinu T. Influence of the sourceabsorbent geometry on experimentally determined Mössbauer spectrum parameters. *Rev. Roum. Phys.*, 1966, vol. 11, pp. 551–558.
3. Hershkowitz N. Velocity shifts in Mössbauer spectroscopy. *Nucl. Inst. Meth.*, 1967, vol. 53, pp. 172. Doi: 10.1016/0029-554X(67)91349-3.
4. Gor'kov V.P. [Taking note of hardware factors in Mössbauer spectroscopy]. *Obrabotka i interpretaciya fizicheskogo ehksperimenta* [Processing and interpretation of a physical experiment], Moscow, Moscow University press, 1980, pp. 99–103. (In Russ.).
5. Spijkerman J.J., Ruegg F.C., DeVoe J.R. Standardization of the differential chemical shift for ^{57}Fe . *Mössbauer effect methodology*, 1965, vol. 1, pp. 115–120. Doi: 10.1007/978-1-4757-1541-5_10.
6. Belyaev A.A., Volodin V.S., Irkaev S.M., Panchuk V.V., Semenov V.G. Methodological problems of quantitative

analysis in Mössbauer spectroscopy. *Bulletin of the Russian academy of sciences: Physics*, 2010, vol. 74, no. 3, pp. 326–329. Doi: 10.3103/S1062873810030081.

7. Grebenyuk A.V., Irkaev S.M., Panchuk V.V., Semenov V.G. [Ab initio calculation of optimum absorber thickness in Mössbauer spectroscopy]. *Nauchnoe Pribo-*

rostroenie [Scientific Instrumentation], 2016, vol. 26, no. 1, pp. 47–53. Doi: 10.18358/np-26-1-i4753.

Contacts: Grebenyuk Andrey Vladimirovich,
yax-light@yandex.ru

Article received in edition: 16.11.2016