

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ, МОЛОДОСТИ И СПОРТА УКРАИНЫ  
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

**В. Г. Кириченко, О. В. Коваленко**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СВЕРХТОНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

**Харьков – 2012**

УДК 539.143.49:620.193

ББК 22.383

К-21

## **Экспериментальные методы регистрации сверхтонких взаимодействий**

Кириченко В. Г., Коваленко О.В. – Х.: Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 2012.-73с.

Изложены основы регистрации и изучения сверхтонких взаимодействий (СТВ) в твердых телах с помощью ядерно-физических методов: ядерного гамма-резонанса, ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, метода возмущенных угловых корреляций.

Для студентов старших курсов.

Ил.17. Библиогр.; 5 назв.

**Рецензенты: П. И. Стоев**, доктор физико-математических наук,  
профессор/ННЦ «ХФТИ»

**А. А. Пархоменко**, доктор физико-математических наук,  
профессор/ННЦ «ХФТИ»

© Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2012

© В. Г. Кириченко, О.В. Коваленко

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	4
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ</b>	5
1.1. Мессбауэровская спектроскопия (ядерный гамма-резонанс) твердых тел	5
1.2. Параметры мессбауэровской спектроскопии	6
1.3. Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов	17
1.3.1. Методы регистрации электронов конверсии	19
1.3.2. Анализаторы энергии электронов конверсии	27
1.3.3. МСКЭ в условиях полного внешнего отражения	31
1.4. Электронный парамагнитный резонанс	33
1.4.1. Методы наблюдения ЭПР	34
1.4.2. Применение электронного парамагнитного резонанса	39
1.5. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)	41
1.5.1. Ядерный магнитный резонанс	43
1.5.2. Теория ядерного магнитного резонанса	44
1.5.3 Ядерная восприимчивость	50
1.5.4. Спектрометры ядерного магнитного резонанса	54
1.5.5. Методы и применение ЯМР	57
1.6. Сверхтонкие взаимодействия, угловое распределение и угловая корреляция ядерного гамма-излучения	58
1.7. Сопоставление методик регистрации сверхтонких взаимодействий	67
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	72
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	73

## **ВВЕДЕНИЕ**

Значительный научный и прикладной интерес вызывает изучение сверхтонких взаимодействий (СТВ) в конструкционных материалах ядерной энергетики в связи с проблемой повышения радиационной и коррозионной стойкости материалов, таких как сплавы циркония, ванадия, железа и никеля, аустенитные и ферритные коррозионно-стойкие стали, керамические и неорганические материалы.

Регистрация СТВ в облученных материалах за счет высокой чувствительности к локальному ближайшему окружению ядер - зондов позволяет идентифицировать дефекты и комплексы дефектов более надежно и однозначно по сравнению с другими методами, изучить радиационно-стимулированные процессы изменения структурно-фазового состояния материалов, определить термодинамические и электронные параметры радиационных дефектов и мелких комплексов.

Настоящее пособие посвящено описанию методов регистрации СТВ.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

## 1.1. Мессбауэровская спектроскопия твердых тел

Одним из важнейших направлений прикладной ядерной физики и радиационной физики является изучение изменений физических свойств различных материалов, которые возникли в результате ионного, нейтронного, протонного, электронного облучения. Развитие атомной энергетики, работы по термоядерному синтезу, широкое развитие реакторов на быстрых нейтронах вызвали особый интерес к изучению поведения твердых тел в условиях облучения. Новым перспективным методом, пригодным для исследования процессов, протекающих в веществе на атомно–молекулярном уровне является мессбауэровская спектроскопия – ядерный гамма-резонанс (ЯГР) ядерно-физическая методика, которая широко применяется в радиационном материаловедении.

Мессбауэровская спектроскопия основана на явлении упругого испускания, поглощения (или рассеяния)  $\gamma$ -квантов атомными ядрами, входящими в кристаллические структуры. Такой процесс не сопровождается изменением внутренней энергии твердого тела, т. е. излучением или поглощением фононов. Это явление было открыто в 1958 г. Р. Мессбауэром.

Упругим переходам соответствуют очень узкие линии испускания и поглощения  $\gamma$ -квантов, имеющие естественную ширину  $\Gamma = \hbar / \tau$ , где  $\tau$  –среднее время жизни возбужденного состояния ядра.

Неупругим переходам, при которых внутренняя энергия твердого тела изменяется, соответствуют линии испускания и поглощения, сдвинутые по разные стороны относительно  $E_\gamma$  энергии ядерного перехода.

Спектры испускания и поглощения  $\gamma$ -квантов для ядер, находящихся в кристаллической решетке, содержат по две компоненты: широкая компонента обусловлена тепловым движением атомов в кристаллической решетке и

фононными переходами между колебательными состояниями решетки, возникающими при излучении или поглощении  $\gamma$ -квантов вследствие отдачи ядра; узкая компонента имеет естественную ширину  $\Gamma = \hbar/\tau$  в результате того, что импульс отдачи воспринимается всей решеткой как целым и энергия ядерного перехода не тратится на кинетическую энергию отдачи ядра; узкая компонента спектра характеризует вклад резонансной флюоресценции без отдачи.

## 1.2. Параметры мессбауэровской спектроскопии

**Вероятность эффекта Мессбауэра.** В классическом рассмотрении несмещенная  $\gamma$ -линия ядерного перехода (линия Мессбауэра) – это линия несущей частоты  $\nu = E_r/\hbar$ .

За счет тепловых колебаний излучающих или поглощающих ядер имеет место фазовая модуляция  $\gamma$ -излучения. Глубина модуляции определяется отношением смещения излучателя к длине волны  $\gamma$ -излучения  $\lambda$ . Чем меньше амплитуда колебаний излучателя и чем больше длина волны  $\gamma$ -кванта, тем больше интенсивность линии Мессбауэра т. е. тем больше доля безотдачных ядерных переходов.

С ростом температуры среды амплитуда колебаний растет и интенсивность мессбауэровской линии падает, поэтому в жидкостях и газах эффект Мессбауэра полностью отсутствует.

Вероятность упругого испускания  $f$  или поглощения  $f$ , отнесенная на один испущенный (поглощенный) ядром  $\gamma$  квант, выражается фактором Дебая–Валлера:

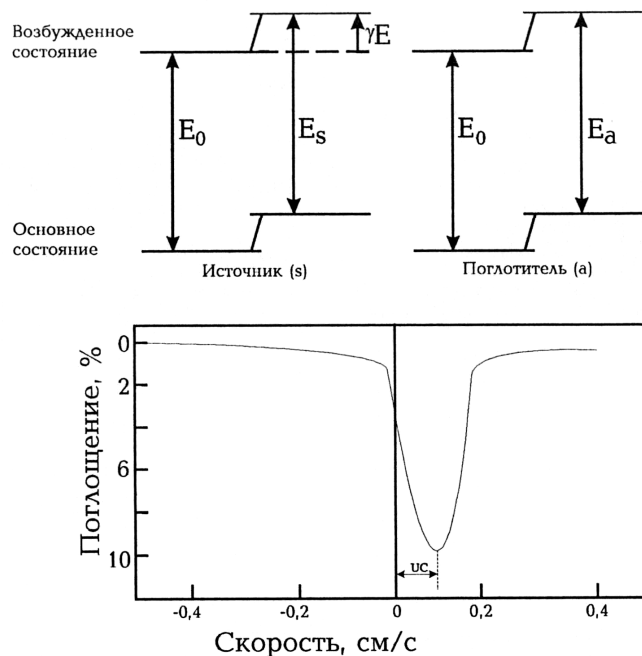
$$f = \exp\left(-\bar{x}^2/\lambda^2\right), \quad (1)$$

где  $\bar{x}^2$  – средний квадрат смещения атома из положения равновесия в направлении испускания  $\gamma$ -кванта (величина  $\bar{x}^2$  обусловлена нулевыми и тепловыми колебаниями):  $\lambda = \frac{\hbar c}{E_r}$  – длина волны  $\gamma$ -излучения.

**Изомерный сдвиг.** Ядра в различных энергетических состояниях имеют неодинаковые радиусы, поэтому энергия кулоновского взаимодействия ядра с электронной оболочкой атома будет различна для возбужденного и основного состояний (рис. 1). Эта разница взаимодействий пропорциональна плотности  $s$ -электронов в месте расположения ядра  $|\psi_s(0)|^2$ , где  $\psi_s(0)$  волновая функция  $s$ -электронов в центре атома. Волновая функция  $\psi_s(0)$  неодинакова для различных химических соединений, что приводит к сдвигу линий испускания и поглощения:

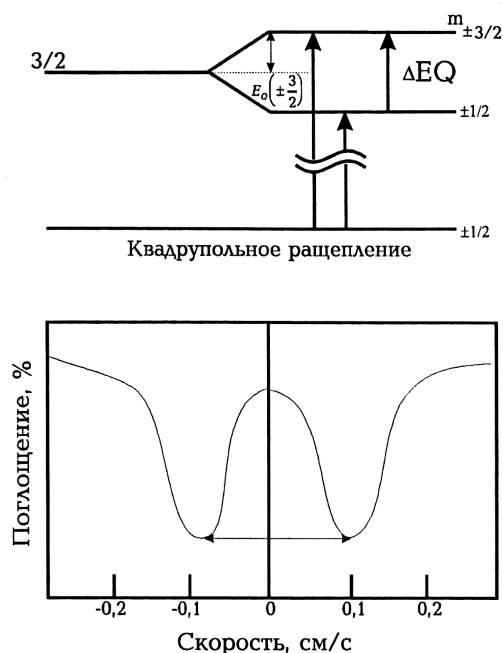
$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_B^2 - R_O^2) \left\{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \right\}, \quad (2)$$

где  $e$  – элементарный заряд;  $Z$  – порядковый номер ядра;  $R_B$  и  $R_O$  – радиусы ядра в возбужденном и основном состояниях, значки «А» и «S» относятся к поглотителю и источнику  $\gamma$ -квантов соответственно.



**Рис. 1. Изомерный сдвиг. Источник  $\text{Co}^{57}$  в матрице хрома, поглотитель ферроцианид калия.  $E_0$  – энергия ядерного перехода в ядре без электронной оболочки;  $E_a$  и  $E_s$  – энергии ядерных переходов в источнике и поглотителе соответственно**

Экспериментально значение изомерного сдвига определяют как расстояние между положениями максимумов или центра тяжести резонансных кривых для стандартного поглотителя и исследуемого вещества.



**Рис. 2. Квадрупольное расщепление мессбауэровских спектров. Источник  $\gamma$ -квантов  $\text{Co}^{57}$  в матрице хрома. Поглотитель – нитропруссид натрия**  
**Квадрупольное взаимодействие.** Оно вызывается взаимодействием

электрического квадрупольного момента ядра с неоднородным электрическим полем в месте расположения ядра в кристаллах с некубической решеткой (рис. 2).

Для аксиально–симметричного поля с осью, направленной по оси Z, энергия квадрупольного взаимодействия дается выражением:

$$E_Q = e \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \frac{Q}{4I(2I - 1)} [3m^2 - I(I + 1)], \quad (3)$$

где  $\frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$  – градиент напряженности электрического поля в месте нахождения ядра;  $I$  – спин ядра;  $m$  – магнитное квантовое число;  $Q$  – квадрупольный момент ядра.

Для ядра  $^{57}\text{Fe}$  основное состояние имеет  $Q = 0$ , поэтому основной уровень нерасщепленный, а первое возбужденное состояние расщепляется на два ( $\pm 3/2$ ) и ( $\pm 1/2$ ) подуровня с расстоянием между ними:



$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}. \quad (4)$$

Здесь мы также имеем произведение двух факторов: ядерного (квадрупольный момент  $Q$ ) и электронного (градиент напряженности электрического поля  $\frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$ ).

**Магнитное расщепление.** В мессбауэровских спектрах может наблюдаться также магнитная (ядерная зеемановская) сверхтонкая структура ядерных уровней (рис. 3).

Сверхтонкая структура (СТС) мессбауэровских спектров обусловлена взаимодействием дипольного момента ядра  $\mu$  с магнитным полем  $H_e$ . Если за время жизни мессбауэровского уровня ядра на его магнитный момент действует эффективное магнитное поле, создаваемое электронной оболочкой, то полностью снимается вырождение по  $m$  и каждый уровень расщепляется на  $2I + 1$  подуровней.

Энергия магнитного взаимодействия записывается при этом в виде:

$$E_\mu = \vec{\mu}_I \vec{H} \quad (5)$$

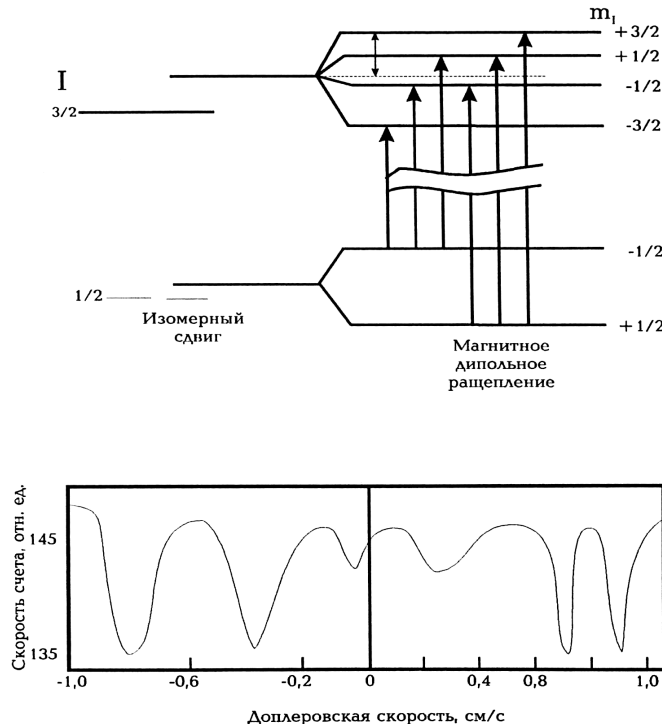
где  $\mu_I$  – магнитный момент ядра;  $\vec{H}$  – вектор напряженности магнитного поля в месте нахождения ядра.

Такого рода взаимодействие имеет место в магнитоупорядоченных системах – ферромагнетиках и ферритах, находящихся в состояниях, которые ниже соответствующих точек Кюри (Нееля).

Однако для вещества в парамагнитном состоянии может иметь место расщепление каждого уровня ядра на  $2I + 1$  подуровней: если время релаксации электронного спина сравнимо с периодом ларморовской прецессии ядра и больше его [1].

При наличии магнитного взаимодействия расстояния между расщепленными уровнями определяются выражением:

$$\Delta E_{\mu} = \mu_I \frac{H}{I} . \quad (6)$$



**Рис. 3. Магнитное сверхтонкое расщепление основного и первого возбужденного состояния ядра  $^{57}\text{Fe}$ . Источник  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома. Поглотитель  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (антиферромагнетик). Знаки магнитных моментов в основном и возбужденном состояниях различны**

Таким образом, в выражение для магнитного взаимодействия, как и для изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, также входит произведение двух величин: ядерной – магнитного момента ядра и электронной – эффективного магнитного поля в месте нахождения ядра.

**Форма и ширина линии.** Энергетический спектр линии испускания в случае безотдачных переходов определяется следующим выражением:

$$J(E, \nu) = \frac{\text{const}}{\left[ E - E_p - \left( \frac{\nu}{c} \right) E_p \right]^2 - \left( \frac{\Gamma}{2} \right)^2} ; \quad (7)$$

где  $E_p$  – энергия ядерного перехода;  $\frac{v}{c}E_p$  – доплеровский сдвиг линии испускания, соответствующий относительной скорости  $v$  между источником и поглотителем;  $\Gamma$  – естественная ширина линии.

Определяя из экспериментально полученного мессбауэровского спектра ширину линии  $\Gamma$ , можно вычислить время жизни первого возбужденного уровня:

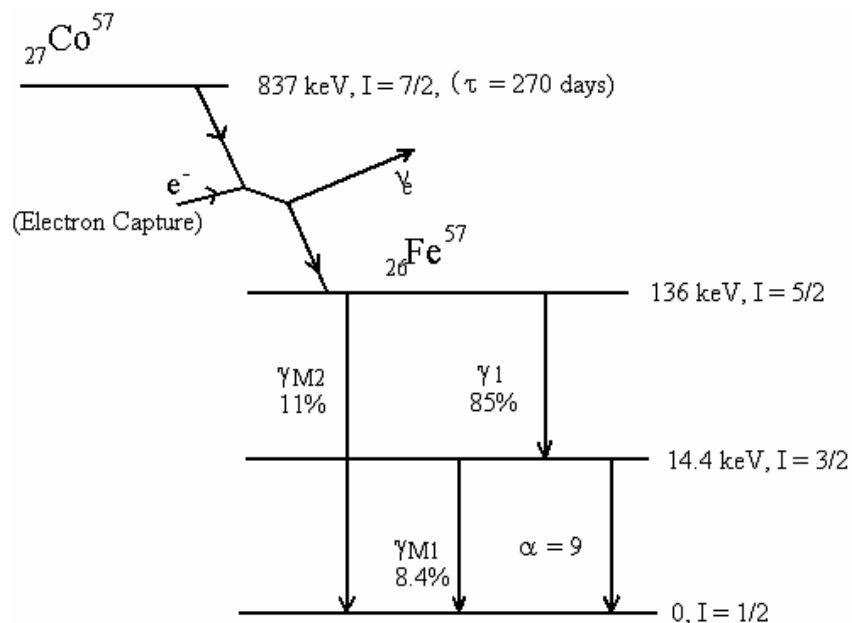
$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} \quad (8)$$

Времена жизни уровней, которые можно измерить в мессбауэровских экспериментах, находятся в пределах  $10^{-6}$ – $10^{-10}$  с, что соответствует ширинам ядерных уровней  $10^{-9}$ – $10^{-5}$  эВ.

**Принцип измерения.** При наблюдении эффекта резонансного поглощения (или рассеяния) измеряется интенсивность прошедших (или рассеянных)  $\gamma$ -квантов в зависимости от скорости, с которой источник и поглотитель или рассеиватель движутся относительно друг друга. При некоторой относительной скорости  $v_r$  (в некоторых случаях  $v_r$  может быть равной нулю) линии поглощения и линии испускания, соответствующие безотдачным переходам, полностью перекрываются. Это приводит к максимуму в резонансном поглощении и соответственно к минимуму в интенсивности прошедшего излучения. Относительные скорости, необходимые при таких измерениях, сравнительно невелики (от 0,01 см/с до 10–20 см/с). Системы движения бывают с постоянной и переменной скоростью. Если скорость движения постоянна, то кривая зависимости интенсивности прошедшего (или рассеянного) излучения от скорости получается последовательно по отдельным точкам. В этом случае информация накапливается для выбранных точек в интересующем нас интервале скоростей.

**Методика ядерной гамма - резонансной спектроскопии в геометрии пропускания  $\gamma$ -квантов.** Источником мессбауэровского излучения служит

$\text{Co}^{57}$  в металлической матрице (например, в Cr с объемноцентрированной структурой). Схема распада изотопа  $\text{Co}^{57}$  представлена на рис. 4.



**Рис. 4. Схема распада «материнского» изотопа  $\text{Co}^{57}$ , иллюстрирующая трудности экспериментальной регистрации  $\gamma$ -квантов с энергией 14,4 кэВ**

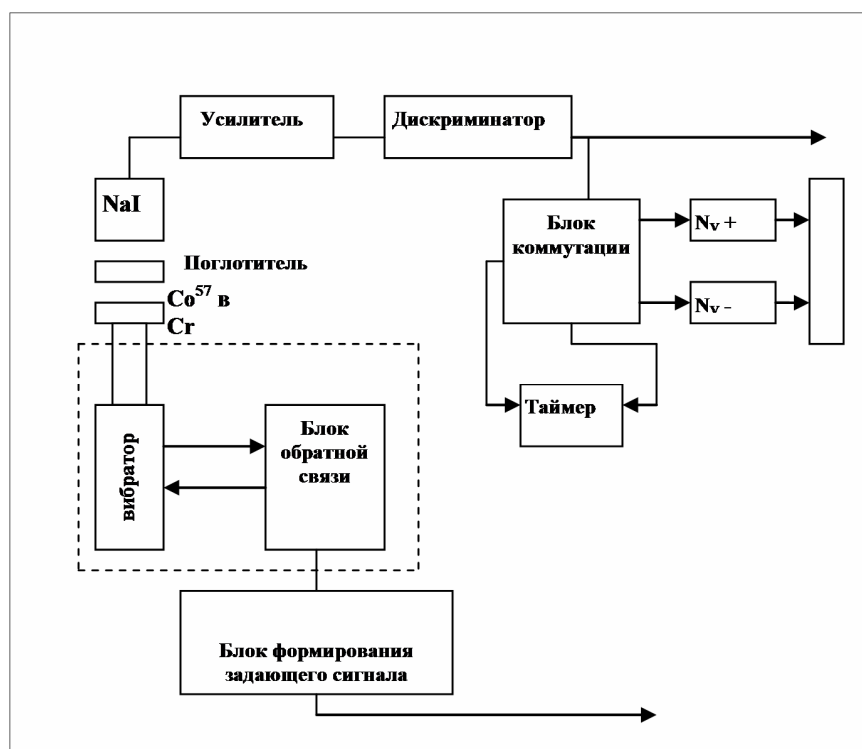
Гамма-кванты, испускаемые источником, частично поглощаются исследуемым образцом, в котором содержатся находящиеся в основном состоянии атомы  $\text{Fe}^{57}$ .

В спектрометре, работающем в режиме постоянных скоростей, исследуемый спектр поглощения (или рассеяния) получается в результате проведения серии последовательных измерений, в каждом из которых задается определенная скорость движения источника и регистрация осуществляется пересчетной схемой.

Спектрометр собран по стандартной схеме в геометрии пропускания и состоит из следующих блоков:

1. Радиоактивный источник.
2. Блок регистрации гамма-квантов.
3. Электродинамический привод.
4. Блок электронной коммутации и управления.

Функциональная схема спектрометра представлена на рис. 5.



**Рис. 5. Функциональная схема ядерного гамма-резонансного спектрометра**

Часть  $\gamma$ -квантов, прошедших через поглотитель, создает в детекторе импульсы напряжения, амплитуда которых пропорциональна энергии  $\gamma$ -квантов. В качестве детектора резонансных гамма-квантов использовался сцинтилляционный счетчик, состоящий из кристалла NaI активированного Tl и фотоэлектрического умножителя.

Выходные импульсы с ФЭУ поступают на вход амплитудного дискриминатора, который обеспечивает выделение фотопика резонансного гамма-излучения из энергетического спектра источника

Для измерения спектра гамма-резонансного поглощения в спектрометре используется принцип доплеровского смещения энергии гамма-квантов. Для этого осуществляется перемещение источника относительно поглотителя и при каждом значении смещения энергии гамма-квантов спектрометр обеспечивает измерение интенсивности гамма-квантов, прошедших через образец. Положительной скорости соответствует сближение источника и поглотителя, а отрицательной – отдаление источника от поглотителя.

Перемещение источника относительно поглотителя осуществляется с помощью электродинамического вибратора. Блок формирования задающих

сигналов скорости, обеспечивает формирование сигналов пилообразной, прямоугольной и трапецеидальной формы.

Блок электронной коммутации и управления, обеспечивает логическую связь блоков спектрометра в процессе набора числа счетов, а также предназначен для автоматического управления блоком счета при переходе с положительной скорости на отрицательную, а также для задания скорости в процессе набора спектра.

### **Методика «черного поглотителя» учета нерезонансного фона.**

Определение вероятности испускания резонансных гамма-квантов значительно упрощается при использовании метода черного поглотителя для учета нерезонансного фона при регистрации спектров поглощения. Черный поглотитель, представляет собой смесь соединений с различным распределением изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений. Такой поглотитель становится абсолютно непрозрачным для мессбауэровских  $\gamma$ -квантов и полностью пропускает нерезонансные  $\gamma$ -кванты. Требованиям «черного поглотителя» удовлетворяют соединения, в которых электронное поглощение практически отсутствует. Такими соединениями для мессбауэровской спектроскопии  $\text{Fe}^{57}$  являются литиевые и аммониевые фториды железа

Сечение поглощения увеличивается с толщиной поглотителя, но даже с толщиной  $t_a = 100$   $\eta(0) = 0,96$ . Непрозрачность поглотителя в значительной степени увеличивается при тех же толщинах поглотителя, если линия поглощения значительно уширена. Предположим, что поглотитель имеет неограниченное поперечное сечение в энергетической области  $-z\Gamma < \varepsilon - \varepsilon_0 < z\Gamma$ , тогда проходящее через поглотитель излучение:

$$\frac{\Gamma}{\pi} \int_{\varepsilon_0 - z\Gamma}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \Gamma^2/4} = 1 - \frac{2}{\pi} \arctg(2z).$$

Следовательно,  $\eta(0)$  приближается к  $f$  как  $\frac{2}{\pi} \arctg(2z)$  стремится к 1. То есть 96% излучения задерживается шириной  $15\Gamma$ . Выбор оптимальной

толщины поглотителя производится на основе зависимостей величины эффекта черного поглотителя для различных эффективных толщин по ядрам  $\text{Fe}^{57}$ .

В результате измерений  $\eta$  выполненных с источником  $\text{Co}^{57}$  в матрице  $\text{Cr}$  было установлено, что при толщине поглотителя по изотопу  $\text{Fe}^{57} > 4 \text{ мг/см}^2$  кривая выходит на насыщение и при толщине  $n_a > 10 \text{ мг/см}^2$  опускается вниз. Отсюда поглотитель толщиной  $n_a = 10 \text{ мг/см}^2$  является абсолютно непрозрачным для мессбауэровских  $\gamma$ -квантов. Данный поглотитель и используется для определения нерезонансного фона.

**Методика обсчета мессбауэровских спектров.** При анализе спектров поглощения и рассеяния, представляющих собой набор статистических данных, использовался пакет математического моделирования Mathcad. Полученный набор данных представляет собой двумерный массив. Данный массив можно представить в качестве матрицы или таблицы. Для более наглядной интерпретации статистические данные представляются в виде таблицы. В данном массиве многомерный вектор  $vx$  с координатой  $n$  определяет величину  $x$ , а вектор  $vy$  – величину  $y$ ,  $vx$  – номер канала,  $vy$  – относительное число импульсов. Для оптимизации обработки данных используют функцию  $\text{csort}(\text{data}, 0)$ . Длина многомерного массива, максимальное и минимальное значение определяются функциями  $\text{max}(vx)$ ,  $\text{min}(vx)$ ,  $\text{max}(vy)$ ,  $\text{min}(vy)$ ,  $\text{length}(vx)$ . При проведении сглаживания полученных спектров можно использовать функции  $\text{ksmooth}(vx, vy, b)$ , где параметр  $b > 0$ , а также  $\text{supsmooth}(vy, \text{span})$   $\text{span} = 0,25$ . Однако, учитывая, что полученный спектр в большинстве случаев является результатом суперпозиции компонентов одиночных спектров, то применимость данных функций для прецизионного описания ограничено. Для более точного описания необходимо использовать комбинации статистических функций. Эталонной функции для любого типа спектров нет. Для графической визуализации спектра используют построение графика по одному из возможных алгоритмов: в подменю  $\text{Insert} \rightarrow \text{Graph} \rightarrow \text{X-Y Plot}$ . В появляющемся активном окне под горизонтальной осью в окне  $\text{placeholder}$  указывается значение  $vx$ , а слева вертикальной оси  $vy$ . Можно

использовать второй вариант в рабочем поле документа у@х. Дополнительные настройки графика вызываются с помощью подменю Properties. Представление данных в виде таблицы осуществляется с помощью подменю Insert→Object→Input Table.

**Измерение изомерных сдвигов.** Кулоновское взаимодействие ядра с электронами приводит к изомерному сдвигу резонансных линий  $\delta$ , который определяется различием зарядовых радиусов ядра в возбужденном и в основном состояниях и разностью плотности электронов в области ядра в поглотителе и в излучателе. Выражение для изомерного сдвига имеет вид:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ |\psi_0|_s^2 - |\psi_0|_a^2 \right\},$$

где  $R$  – радиус ядра,  $\Delta R$  – изменение радиуса ядра при испускании  $\gamma$ -квантов  $|\psi_0|_s^2, |\psi_0|_a^2$  – электронная плотность на ядрах источника и поглотителя.

Экспериментально величину изомерного сдвига определяют как расстояние между положениями максимумов или центров тяжести резонансных кривых исследуемого вещества и стандарта. В качестве стандарта для резонансной спектроскопии соединений железа используется нитропруссид натрия ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Нитропруссид натрия имеет орторомбическую решетку с параметрами  $a = 6,17 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,84 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,43 \pm 0,08 \text{ \AA}$ .

Основной трудностью проведения фазового анализа с высокой точностью при использовании мессбауэровской спектроскопии в геометрии поглощения является с трудом устранимая нелинейная зависимость интегральной интенсивности мессбауэровских спектров от эффективной толщины образцов – поглотителей по ядрам.

Это затруднение во многом устраняется при использовании методики регистрации мессбауэровских спектров обратного рассеяния с помощью детектирования электронов внутренней конверсии.



### 1.3. Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов

Развитая в последние годы методика мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (МСКЭ) позволила успешно использовать ее в качестве инструмента для исследования поверхностей твердых тел и в других областях материаловедения. Описаны многочисленные способы использования метода, в частности, для изучения влияния имплантации ионов на свойства различных материалов. Среди рассматривавшихся вопросов можно, например, выделить следующее:

- ◆ исследование влияния имплантации железа на ингибирование, окисление и коррозию сплавов;
- ◆ изучение нанокристаллических и аморфных структур;
- ◆ анализ усталостного поведения и других характеристик инженерных конструкций;
- ◆ исследование магнитных явлений;
- ◆ изучение структуры неравновесных сплавов;
- ◆ исследование структурных и электрических изменений в кристаллах;
- ◆ изучение поверхностной сегрегации в сплавах.

Хотя до сих пор большая часть исследований с помощью МСКЭ проводилась на системах, содержащих Fe и Sn, уже существует потенциальная возможность расширения области практического использования за счет применения других мессбауэровских изотопов. Недавние достижения в области регистрации электронов при низких температурах вместе с созданием эффективных счетчиков вторичных электронов обеспечили возможность создания гибких и удобных конструкций на основе каналотронов, которые, несомненно, найдут широкое применение в исследованиях МСКЭ. Можно проводить эксперименты с мессбауэровскими изотопами, доступными лишь в небольших количествах и работать на переходах с небольшой долей идущих без отдачи процессов. Помимо этого, имеются хорошие предпосылки для дальнейшего развития селективной по глубине МСКЭ, несмотря на то, что в проведенных на сегодняшний день исследованиях использовались спектрометры с малой эффективностью.

Несомненно, что очень интересная информация, получаемая таким методом, стимулирует дальнейшее развитие спектрометрии низкоэнергетических ядерных электронов. Для всех этих экспериментов большой практический интерес представляют работы по улучшению в МСКЭ отношения сигнал/шум. В МСКЭ существует множество других интересных вопросов, нуждающихся как в теоретическом, так и в экспериментальном исследовании. В частности, можно назвать дальнейшие работы по возбуждению ядер и проникновению низкоэнергетических электронов в вещество, угловые корреляции в резонансном рассеянии и интерференционные эффекты резонансных и фотоэлектрических процессов, а также применение методики МСКЭ к мессбауэровской полярометрии, измерениям поверхностного магнетизма, исследованию ориентации ядер, к экспериментам в пучках и другим вопросам.

Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов, использующая ядра  $^{57}\text{Fe}$ , является методом неразрушающего анализа и контроля тонких железосодержащих слоёв и тонких пленок. Она основана на регистрации в геометрии рассеяния электронов внутренней конверсии и оже-электронов, которые возникли при распаде возбуждённого состояния ядра, образовавшегося в результате резонансного (мессбауэровского) поглощения гамма-кванта с энергией 14,4 кэВ от радиоактивного источника. Распад возбужденного состояния сопровождается испусканием электронов внутренней конверсии К-серии (энергия 7,3 кэВ, вероятность испускания 0,81), L-серии (13,6 и 0,09), К, L- оже-электронов (5,6 и 0,63). При этом дополнительно возникают  $K_{\alpha}$ -рентгеновские кванты (6,3 и 0,24) и гамма-кванты (14,4 и 0,09). Последние регистрируются в традиционном варианте мессбауэровской спектроскопии на пропускание.

В методе МСКЭ регистрируются все электроны, выбитые из образца вследствие внутренней конверсии после резонансного поглощения. Их число ограничено рассеянием в материале образца. Только электроны, появившиеся из атомов, расположенных вблизи поверхности, могут покинуть образец. Около 65% регистрируемых конверсионных электронов с энергией 7,3 кэВ образуются в слое глубиной  $\sim 600 \text{ \AA}$  и 95% – в слое глубиной  $\sim 3000 \text{ \AA}$  от поверхности.

Таким образом, детектирование конверсионных и оже-электронов позволяет получить мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$ , находящихся в поверхностных слоях глубиной  $\sim 3000 \text{ \AA}$ .

Чувствительность метода зависит от концентрации железа в поверхностных слоях и отношения числа конверсионных электронов к фону. Главный вклад в фон даёт фотоэффект на других элементах (кроме  $^{57}\text{Fe}$ ), входящих в состав образца. Он возникает при рассеянии гамма-квантов, испущенных источником. Чувствительность этого метода можно улучшить, в частности применяя многослойные образцы и счётчики с большой площадью, а также более мощные мессбауэровские источники. Отношение сигнал/шум можно увеличить за счёт снижения фона от фотоэлектронов, применяя более совершенные экспериментальные устройства.

При изучении имплантации ионов целесообразно наряду с МСКЭ применение других методов, таких, как каналирование ионов, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэмиссия, оже-спектроскопия. Высокая чувствительность мессбауэровской спектроскопии к начальным стадиям перераспределения атомов соединяется в нём с возможностью анализа тонких поверхностных слоёв массивных образцов. Для этого метода характерны простота, отсутствие специальных требований к подготовке образцов, возможность получения количественных данных.

### **1.3.1. Методы регистрации электронов конверсии**

Регистрация спектров МСКЭ производится с помощью эффективных счетчиков электронов, позволяющих добиться высокой эффективности регистрации электронов внутренней конверсии. Для исследования фазового состава поверхностных слоев железосодержащих материалов использовали мессбауэровскую спектроскопию на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии (МСКЭ). Основным элементом МСКЭ является детектор конверсионных электронов.

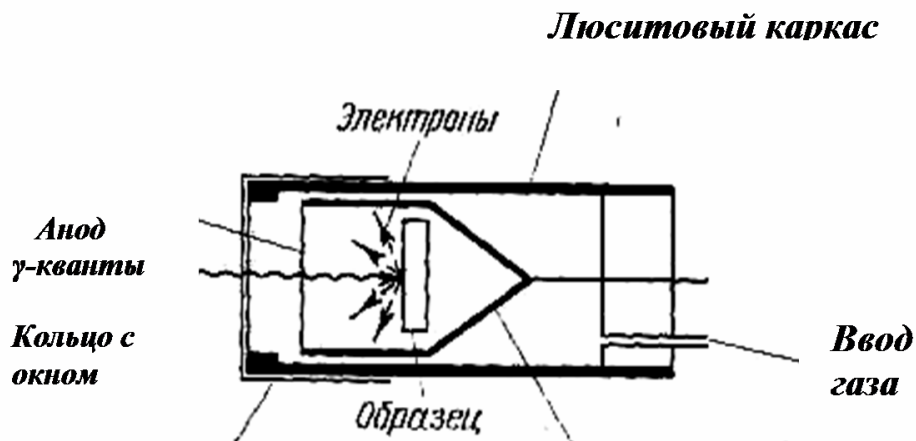
Большинство экспериментов по МСКЭ проводились с использованием проточных пропорциональных счетчиков со смесью гелий–метан и

стандартного оборудования для регистрации спектров в геометрии обратного рассеяния. Такая геометрия требует регистрации электронов в большом телесном угле  $\Theta$  и позволяет проводить анализ приповерхностных слоев образцов любой формы и размера. Можно добиться эффективности регистрации гелиевых счетчиков для низкоэнергетических электронов, близкой к 1, поскольку они нечувствительны к падающему и рассеянному гамма- и рентгеновскому излучениям.

Конструкция газовых счетчиков очень проста. Они состоят из одной или нескольких анодных проволочек, помещенных в объем с рабочим газом, а образец (заземленный) располагается с открытой стороны газового объема. Эти счетчики очень разнообразны и могут быть сделаны самых разнообразных форм и размеров, в зависимости от требований в данном конкретном эксперименте. Однако хорошая работа таких счетчиков требует надежной электрической экранировки, уменьшения фона (что может быть достигнуто использованием для узлов счетчика материалов с небольшим атомным номером) и тщательной фильтрации и коллимации падающего пучка. Обычно в качестве конструкционных материалов используются: для каркаса – люцитовая оболочка, для анодов – вольфрамовая проволока толщиной 30 мкм, для электрической экранировки – алюминиевая фольга. В качестве рабочего газа обычно используют либо смесь из 90% гелия и 10% метана, либо чистый гелий. Анодный потенциал изменяется от 1000 до 1500 В.

На рис. 6 схематически изображен счетчик, использующийся для неразрушающего контроля материалов с помощью МСКЭ в геометрии обратного рассеяния. Сильные источники позволяют быстро накопить спектр, например, для источника  $^{57}\text{Co}$  с активностью 10 мК хороший спектр от обычных необогащенных образцов набирается в течение нескольких часов, например при использовании МСКЭ для контроля изделий или инструментов. В этом случае МСКЭ помогает выявить фазовый состав поверхностных слоев материала и его изменения в результате различных механических, термических или химических обработок. Гибкость конструкции газовых счетчиков позволяет использовать их в различных

нестандартных ситуациях.



*Рис. 6. Конструкция пропорционального счетчика для анализа фаз на поверхности методом МСКЭ*

Одно из важных преимуществ газового гелиевого счётчика – возможность определения энергии вылетевших электронов.

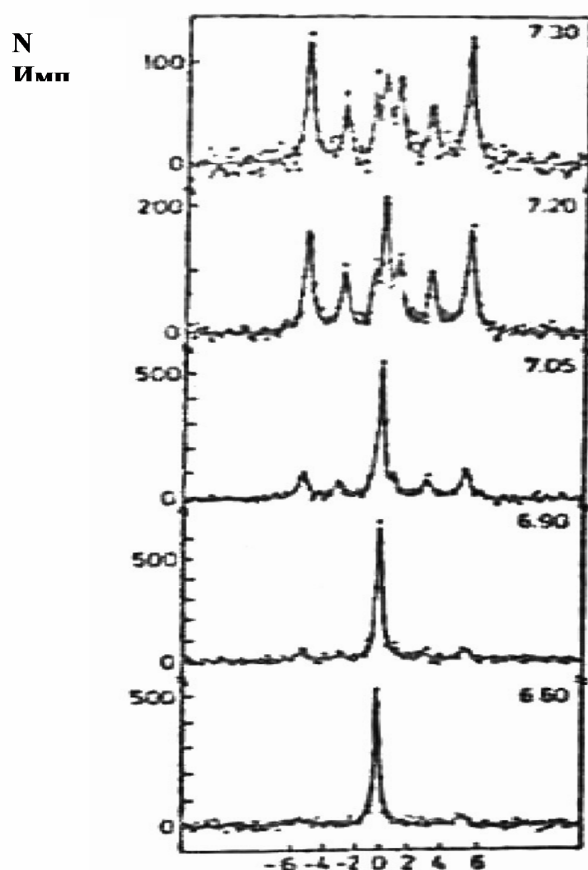
Анализируя величину этой энергии, можно определить глубину, на которой образовались электроны, то есть осуществить послойный анализ структуры образца. Материал образца должен обладать электрической проводимостью, а сам образец должен иметь хороший контакт с корпусом счётчика.

Селективность регистрации электронов по глубине полностью определяется средней длиной свободного пробега без потерь энергии, которая зависит от начальной энергии электрона. Экспериментальная демонстрация селективности по глубине проиллюстрирована спектрами, приведенными на рис. 7. Анализ соотношения между зеемановской картиной (поверхностный слой железа толщиной 250 Å) и отдельной линией (глубокие слои стали) в спектрах, зарегистрированных для различных диапазонов энергии электронов, позволяет измерить зависимость доли электронов, испускающихся из поверхностного слоя и покидающих образец, от энергии электронов. Около 91% зарегистрированных электронов с начальной энергией 7,3 КэВ (электронов, не испытывающих потерь энергии), вылетают из поверхностного слоя толщиной 250 Å.

Большая часть электронов с энергией 6,6 КэВ (89%) выходит с глубины, пре-

вышающей 250 Å. Результаты измерений согласуются с теоретическими расчетами.

Известные конструкции газоразрядных детекторов конверсионных электронов предназначены для работы только с одним образцом и неудобны для изучения неоднородных по свойствам материалов.

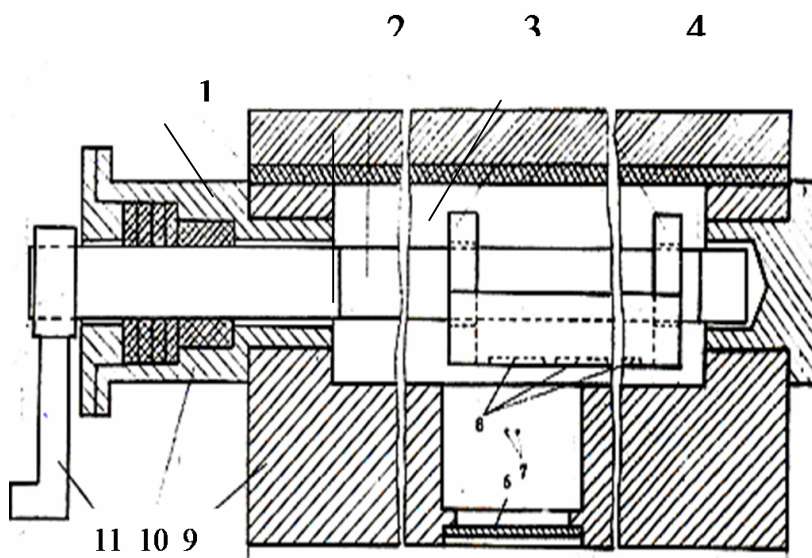


*Рис. 7. Спектры МСКЭ, иллюстрирующие селективность по глубине спектров МСКЭ для рассеивателя, обогащенного  $Fe^{57}$  (90%), и состоящего из пленки ферромагнитного железа толщиной 250 Å, осажденной на аустенитную сталь*

Для исследования протяженных образцов, подвергнутых неравномерному по площади внешнему воздействию, например, восстановлению, коррозии термомеханической обработке, сварке, облучению был сконструирован и изготовлен кассетный детектор конверсионных электронов, позволяющий осуществлять плавный выбор различных участков поверхности исследуемого материала (рис. 8). Корпус 1 изготовлен из магния с целью уменьшения фона. Камера счетчика имеет прямоугольное сечение с внутренними размерами 400мм×25мм×20мм. Вдоль камеры расположен направляющий винт 2,

укрепленный в подшипнике 3 и вакуумном сальнике 4. При вращении винта 2 происходит перемещение кассеты 7 по внутренним пазам камеры. Кассета 7 представляет собой прямоугольную рамку с внешними размерами 200мм×20мм×15мм, через резьбу, в верхней части которой происходит соединение кассеты 7 с направляющим винтом 2. В кассете может быть помещен протяженный образец 9 размерами до 200мм×20мм или 10 образцов площадью 20мм×20мм каждый. Крепление образцов к кассете производится с помощью крышки 6 с резиновым уплотнением 5.

Ввод  $\gamma$ -излучения в счетчик производится через окно диаметром 18 мм, закрытое бериллиевой фольгой толщиной 0,1 мм. За окном крепятся коллиматоры, определяющие размеры исследуемого участка. Анодом являются две вольфрамовые нити диаметром 0,02 мм. Расстояние между нитями равно 2 мм. Высокое напряжение к нитям подводится через электрический ввод в корпусе 1.



**Рис. 8. Схема кассетного детектора конверсионных электронов: 1 – резиновое уплотнение, 2 – направляющий стержень с резьбой, 3 – кассета, 4 – крышка, 5 – втулка упорная, 6 – бериллиевое окно, 7 – анод, 8 – образцы, 9 – корпус, 10 – вакуумный сальник, 11 – ручка**

Определение положения кассеты перед проведением измерений производится перед герметизацией счетчика, а последующий выбор исследуемого участка в работающем счетчике осуществляется на основе

известной связи между числом оборотов ручки, закрепляемой на направляющем винте 2, и расстоянием участка до центральной оси коллиматора.

Газовая смесь ( $\text{He-CH}_4$ ) вводится и выводится через заливки, одна из которых расположена около окна, а вторая – около вакуумного сальника 4. скорость протекания газовой смеси в среднем составляла  $0,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Спектры резонансного рассеяния регистрировались с помощью спектрометра ЯГРС-4М. В качестве источника использовался  $^{57}\text{Co}$  в матрице  $\text{Cr}$ . Градуировка спектрометра производилась с помощью стандартных железосодержащих гамма - резонансных поглотителей (ГСО №1551-79).

Оптимизация рабочих характеристик счетчиков, наполненных гелием при соответствующим образом подобранном давлении, позволяет им работать при температурах вплоть до 30 К. Однако испытания таких счетчиков при еще более низких температурах выявили сильные возмущения, обусловленные случайными импульсами и сильно уменьшающимся расходом газа. Учитывая эти трудности, использование газовых счетчиков при температурах, меньших 78 К, кажется маловероятным.

Отметим эксперименты, в которых счетчики использовались для измерений по схеме совпадений, измерений с большим диапазоном изменения углов падения гамма-лучей и для получения МСКЭ спектров в сильных магнитных полях. Наполненные гелием пропорциональные счетчики применяются в МСКЭ в экспериментах, как при низких, так и при высоких температурах, при этом счетчик устанавливается либо внутри криостата, либо в специально сконструированную печь. Максимальная рабочая температура газовых пропорциональных счетчиков ограничена тепловой эмиссией электронов и увеличением электропроводности нагретых изолирующих материалов. Максимальная рабочая температура (1100 К) была достигнута при использовании счетчика, у которого изоляция между катодом и анодом поддерживалась при комнатной температуре.

Другим типом газовых детекторов, успешно использующихся в измерениях



МСКЭ, являются плоскопараллельные лавинные счетчики (ППЛС). В ППЛС образец должен либо служить одним из электродов, либо наноситься в виде слоя на электродную пластину. Для экспериментов с источниками электроды покрываются обогащенными материалами с большими значениями  $f$ -факторов, например,  $K_3Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  или  $Ca_3SnO_2$ . Для того, чтобы увеличить площадь поверхности поглотителя и, следовательно, чувствительность счетчика, можно установить два или больше электродов. Такие счетчики использовались, например, для измерений спектров МСКЭ на  $Ta^{181}$  в тонких танталовых пленках (1 мкм) и измерений спектров на ядрах  $Fe^{57}$ , имплантированных в кремний при дозах, не превышающих  $10^{12}$ – $10^{13}$  ионов/см<sup>2</sup>. Кроме того, можно регистрировать спектры МСКЭ с помощью сцинтилляторов. Один из способов – поместить исследуемый резонансный материал в пластмассовый сцинтиллятор, как в описанном счетчике подобного типа с мелкодисперсным порошком  $SnO_2$ , разведенном в жидком сцинтилляторе. В МСКЭ также используется конструкция электронного умножителя без окон (ФЭУ марки 9643/2 В), что позволяет изменять температуру образца от 78 до 800 К.

Изобретение канальных умножителей электронов повлекло за собой существенное улучшение многих областей спектроскопии. Такие умножители, используемые в качестве детекторов низкоэнергетических электронов, имеют многочисленные преимущества, а их использование в МСКЭ все возрастает. Одноканальный умножитель – основной элемент канальных умножителей – представляет собой полую трубку, имеющую большое сопротивление внутренней поверхности с высоким коэффициентом эмиссии вторичных электронов. Прибор работает как лишенный окошек непрерывный динод, который, за счет эмиссии вторичных электронов, усиливает падающий поток. Один электрон на входе может на выходе дать до  $10^8$  электронов. Полное сопротивление каналотрона порядка  $10^9$  Ом, он работает при напряжениях 2500–4000 В в вакууме не хуже, чем  $10^{-5}$  Торр.

Каналотроны имеют широкие возможности детектирования и могут использоваться для регистрации ионов, электронов, вакуумного ультрафиолета,

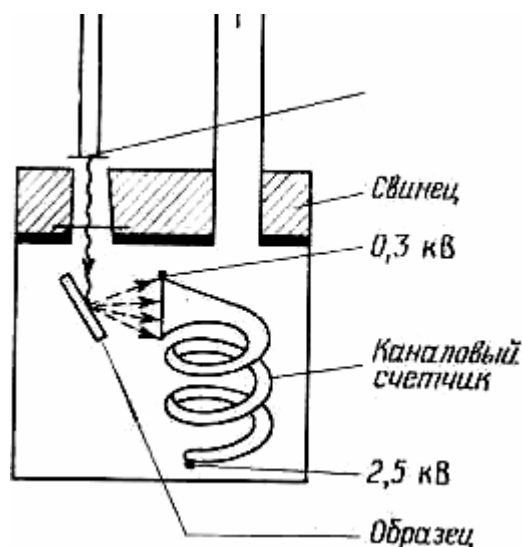
мягких рентгеновских и гамма-лучей. Эффективность регистрации электронов высока (от 80–90% для 0,1 КэВ, до 40% для 100 КэВ) и мала для рентгеновского и гамма-излучения (1–3%).

Среди важнейших характеристик каналотронов следует упомянуть высокое отношение сигнал/шум (темновой счет не превышает 1/с), высокий коэффициент усиления по электронам, стабильность рабочей поверхности, которую можно держать на воздухе безо всяких последствий, и компактность.

Высокие временные характеристики каналотронов были использованы в экспериментах по резонансному рассеянию ядрами синхротронного излучения. В этих экспериментах каналотрон включался после стартового импульса излучения, что позволило уменьшить фон от фотоэлектронов приблизительно в 10 раз по сравнению с запаздывающим сигналом от конверсии электронов и последующего распада состояния с энергией 14,4 КэВ.

Каналотроны для МСКЭ могут использоваться в качестве детекторов электронов в длиннофокусных магнитных спектрометрах, цилиндрических зеркальных анализаторах и в отражающих системах.

На рис. 9 показана схема установки с каналотроном для измерений МСКЭ.



*Рис. 9. Схема установки для измерений МСКЭ с помощью каналового счетчика (каналотрона) в эффективной геометрии*

Оптимальные условия для регистрации МСКЭ с использованием каналотронов создаются при учете всех вылетающих из образца электронов,

особенно вторичных электронов.

Недавно были сконструированы и использованы для МСКЭ каналотроны, работающие при температуре 4,2 К. Такие каналотроны можно установить в криостате, что позволяет улучшить геометрию и упростить оборудование низкотемпературной МСКЭ.

Микроканальные плоские детекторы (МПД), которые первоначально были разработаны как усилители для увеличения изображений, по-видимому, представляют собой интересную экспериментальную возможность и для МСКЭ. МПД – это массив из  $10^4$ – $10^7$  миниатюрных электронных умножителей, ориентированных параллельно друг другу.

МПД имеют такие же превосходные характеристики, как каналотроны и, кроме того, большую площадь входа ( $10\text{ см}^2$ ), превосходное разрешение по времени (100 пс) и высокое пространственное разрешение, ограниченное лишь размерами каналов и расстоянием между ними (10–20 мкм).

### **1.3.2. Анализаторы энергии электронов конверсии**

Для измерений МСКЭ применяются разнообразные спектрометры электронов, как с магнитными, так и с электрическими фокусирующими системами. К ним относятся магниты, длиннофокусные соленоиды, секционные спектрометры, электрические анализаторы со сферическими или цилиндрическими зеркалами, эллипсоидные отражающие решетки. Первые попытки использовать электронные спектрометры в мессбауэровской спектроскопии оказались неудачными из-за слабой эффективности и шумов использовавшихся детекторов (счетчики Гейгера или пластмассовые сцинтилляторы с фотоумножителями). Использование канальных умножителей электронов существенно улучшило характеристики спектрометров и позволило создать новые конструкции анализаторов.

Соленоидальные спектрометры использовались в измерениях МСКЭ в самых разнообразных вариантах и для различных целей. В этом типе спектрометров электроны, испущенные резонансным образцом, фокусируются на детектор продольным магнитным полем. Магнитного поля величиной 100 Гс вполне

достаточно для экспериментов с электронами, имеющими энергию, меньшую 20 КэВ (в случае изотопов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ ). Обычно при 5%-м пропускании можно достичь разрешения по энергии в 5%.

Соленоидальные спектрометры применялись в МСКЭ на изотопах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  для исследования различных материалов. Особенно простая и удобная конструкция соленоидального спектрометра для измерений при температурах, не превосходящих 4,2 К, когда источник и каналотрон находятся при комнатной температуре, а образец помещается в криостат. Использование магнитного секционного спектрометра имеет некоторые особенности: высокая светосила, высокое разрешение по энергии (порядка 0,4%), возможность охлаждать и источник и поглотитель в криостате с проточным гелием и возможность быстро вносить изменения в конструкцию и использовать сильные источники (до нескольких кюри).

Это оборудование использовалось в различных экспериментах с высокоэнергетичными мессбауэровскими переходами (50–150 КэВ), в частности, с изотопами вольфрама и осмия. Измеренные для образцов из металлического вольфрама и нескольких соединений вольфрама спектры позволили определить разницу радиусов заряда ядер в основном и возбужденном состояниях и отношение квадрупольных моментов первых возбужденных состояний  $^{180}\text{W}$  и  $^{182}\text{W}$  [2]. Впервые измерили эффект Мессбауэра для перехода в  $^{145}\text{Pm}$  с энергией 61 КэВ [5], причем поглотитель состоял из 200 мг радиоактивного плутония-145 (30 мК).

Электростатические спектрометры с цилиндрическими зеркалами интенсивно исследовались и было налажено их промышленное производство для Оже- и фотоэлектронной спектроскопии. Однако из-за того, что для МСКЭ требуется регистрация электронов высоких энергий, то промышленные анализаторы не могут быть использованы непосредственно. Например, для МСКЭ на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  требуются напряжения до 10 кВ. Разработанные анализаторы могут иметь очень хорошие характеристики. Сконструированный анализатор имеет разрешение 0,5% и пропускание 3%. Этот анализатор имеет возможность

одновременной регистрации К-, L- и М-электронов конверсии атомов Fe за счет использования трех каналотронов, расположенных в трех разных точках фокальной плоскости.

Электронный спектрометр с очень большой светосилой можно получить с помощью сферического электростатического конденсора. Разрешение и пропускание такого спектрометра определяется, в основном, параметрами входной кольцевой щели, например, разрешение по энергии составляет 2% при пропускании 13%. Эта конструкция использовалась для точных измерений зависимости сверхтонкого магнитного поля от глубины в тонких магнитных слоях. Например, измерения МСКЭ спектров К-электронов, выполненные для пленок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , показали уменьшение магнитного поля в поверхностном слое по сравнению с полем внутри образца от 51,7 Тл до 50,6 Тл. Такие измерения важны для проверки теорий внутреннего магнитного поля твердых тел. В случае железа поляризация S-электронов может быть просто определена из отношений интенсивности внешних линий мессбауэровских спектров. Такое определение основано на следующих предположениях: а) для s-электронов, испущенных в конечном несвязанном S-состоянии, ядерный переход  $m=1$  соответствует изменению спинового момента испущенного электрона внутренней конверсии; б) относительный коэффициент частичной внутренней конверсии пропорционален плотности s-электронов на ядре.

Промышленный электростатический электронный анализатор (сферический сектор  $150^\circ$ ), предназначенный для фотоэлектронной спектроскопии, был приспособлен для МСКЭ. Телесный угол и входная апертура этого анализатора, видимые из центра образца, составляют величину порядка 0,3% от  $4\pi$ . Это приводит к очень низкой скорости счета (около 1 отсчета на канал за час при разрешении по энергии 2%), что делает метод дорогим и требующим много времени по сравнению со сферическим анализатором. Вероятно, наилучшее на сегодняшний день разрешение (0,1% при пропускании 1%) достигнуто в спектрометре с запаздывающим полем. Спектрометр похож на стандартные, за исключением того, что его диапазон по энергиям расширен до 20 КэВ.

Использование для отражающих решеток конфокальных эллипсоидов вращения позволило достичь высокого пропускания.

Существенной особенностью спектрометров этого типа, использующих комбинацию из задерживающих и отражающих решеток, является то, что они одновременно обладают высоким пропусканием и хорошим разрешением. Возможности этих спектрометров еще не используются в полном объеме и это обстоятельство является хорошим стимулом для дальнейшего прикладного использования МСКЭ. Недиспергирующий спектрометр с задерживающими решетками и эллипсоидным отражающим зеркалом обеспечивает большой угол сбора электронов ( $2\pi$ ) с анализаторами, используемыми для фотоэмиссионных измерений. Получены следующие параметры: разрешение порядка 10%, полное пропускание – около 35%, а скорость счета порядка 1 отсчета в секунду на 1 мКю изотопа  $^{57}\text{Co}$ . Спектрометр работает в диапазоне давлений  $10^{-11}$  Торр, и поэтому он будет очень полезен для мессбауэровского исследования чистых поверхностей в сверхвысоком вакууме. Такое использование сопровождается необходимостью вносить в камеру дополнительное оборудование, позволяющее изготавливать образец «in situ» и тут же обрабатывать его и исследовать, образец можно располагать в различных точках, перемещать с места на место. В этом случае для очистки поверхности нужен источник ионов аргона, нужно оборудование для МСКЭ, фотоэлектронной и Оже-спектроскопии и оборудование для нагревания или испарения.

Альтернативный путь проведения МСКЭ измерений, селективных по глубине – использование детекторов электронов с высоким разрешением по энергии, такие, как поверхностные барьерные кремниевые детекторы с очень тонким неактивным слоем.

Были испытаны спектрометры, в которых использовались пространственные поверхностные кремниевые детекторы с разрешением порядка 500 эВ. Такие спектрометры могут быть очень эффективны и, кроме того, они дают возможность одновременно регистрировать несколько мессбауэровских спектров при различных энергиях электронов.

### 1.3.3. МСКЭ в условиях полного внешнего отражения

Существенное улучшение разрешения по глубине МСКЭ возможно за счёт скользящих углов падения резонансного излучения на исследуемую поверхность.

В традиционной МСКЭ изменение амплитуды падающей волны в среде определяется обычным экспоненциальным затуханием; причём поглощение излучения каждым слоем не зависит от нижележащих слоёв; оно непосредственно связано с функцией образования вторичных частиц.

Ситуация значительно меняется при скользящих углах падения излучения на образец, когда амплитуда зеркально отражённой от поверхности образца волны значительна. В этом случае, во-первых, амплитуда поля на поверхности отличается от амплитуды падающей волны; во-вторых, затухание волны в среде связано не только с поглощением, но и с формированием зеркально отражённой волны и, в-третьих, в многослойной среде вследствие эффектов многолучевой интерференции в каждом слое изменение амплитуды поля с глубиной не является монотонным.

При полном внешнем отражении (ПВО) от плёнки поле в ней представляет результат многолучевой интерференции волн, последовательно отражаемых её поверхностями.

Амплитудный коэффициент отражения и пропускания для плёнки толщиной  $d$  даётся формулами Эйри:

$$r = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2ikd\eta_n}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2ikd\eta_n}}; \quad (9)$$

$$t = \frac{t_{12}t_{23}e^{ikd\eta_n}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2ikd\eta_n}}, \quad (10)$$

где  $r_{12}$ ,  $r_{23}$ ,  $t_{12}$  и  $t_{23}$  – френелевские коэффициенты отражения и пропускания на верхней и нижней границе.

Общее выражение для вычисления интенсивности излучения в плёнке через

вектор Пойнтинга  $\mathbf{S}$  в среде:

$$I = \vec{S} \vec{q} = \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re}([\vec{E} \vec{H}^*] \vec{q}), \quad (11)$$

где  $\vec{q}$  – единичный вектор нормали к поверхности. Потери интенсивности излучения в слое  $dz$ , которые пошли на возбуждение вторичных процессов:

$$\frac{dI}{dz} = - \frac{c}{8\pi} 2k \eta_n' \eta_n'' |\vec{E}(z)|^2; \quad (12)$$

где  $\eta_{n,d}' = \operatorname{Re}(\eta_{n,d})$ ,  $\eta_{n,d}'' = \operatorname{Im}(\eta_{n,d})$ ;

$$2\eta_n' \eta_n'' = \operatorname{Im}(\chi_n^{\text{эл}} + \chi_n^{\text{яд}}(E_\gamma)),$$

где  $\chi_n^{\text{эл}}$  и  $\chi_n^{\text{яд}}(E_\gamma)$  – восприимчивости электронной и ядерной подсистем соответственно, первые связаны с образованием фотоэлектронов, а вторые – с возбуждением ядер. Функция образования электронов  $A(z, E_\gamma)$  в слое  $dz$  на глубине  $z$  имеет вид:

$$A(z, E_\gamma) = I_0 \omega_p N f \sigma^{\text{res}}(E_\gamma) \frac{1}{\eta_0} \left| \frac{E(z, E_\gamma)}{E_0} \right|^2, \quad (13)$$

где  $\sigma^{\text{res}}(E_\gamma)$  – сечение ядерного резонансного поглощения,  $N$  – плотность резонансных ядер в единице объёма,  $f$  – вероятность эффекта Мессбауэра,  $\omega_p$  – вероятность образования конверсионных электронов вида  $p$  на одно возбуждённое ядро,  $I_0$  – интенсивность падающей волны.

Расчёт спектра МСКЭ включает интегрирование (1.11) по всей глубине образца с учетом выхода конверсионных электронов, так как глубина проникновения падающего излучения в образец в условиях ПВО очень мала  $\sim 10$  нм, эта функция слабо влияет на форму МСКЭ при скользких углах падения. Возбуждение вторичных процессов в условиях ПВО от плёнки существенно отличается от случая дифракции необходимостью учёта интерференционных потоков, когда функция  $A(z, E_\gamma)$  пропорциональна разности входящих и выходящих потоков в слое  $dz$ . Учёт интерференционных потоков в общем случае ПВО от систем анизотропных мессбауэровских плёнок осложняется интерференцией волн с различной поляризацией.



#### 1.4. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Рассмотрим изолированную частицу, которая обладает механическим моментом количества движения (квантовое число  $F$ ), соответствующим магнитным моментом  $\mu$  и помещена во внешнее магнитное поле  $H$ . Как указывалось выше, известно, что магнитный и механический моменты связаны соотношением  $\mu = g\mu_0 F$ , где  $\mu_0$  – электронный или ядерный магнетон,  $g$  – фактор расщепления. Во внешнем магнитном поле происходит ориентирование магнитного момента. Проекция магнитного момента на направление  $H$  при этом равна  $\mu' = m\mu/F$ , где  $m$  – магнитное квантовое число. Каждой ориентации магнитного момента соответствует своя энергия взаимодействия частицы с магнитным полем  $E = -m\mu H/F$ . Расстояние между соседними уровнями для всех пар уровней оказывается одинаковым и равным  $\Delta E = g\mu_0 H$ .

Если теперь парамагнитную частицу подвергнуть воздействию переменного магнитного поля резонансной частоты  $\nu_0$ , такого, что величина кванта  $h\nu_0$  в точности совпадает с расстоянием между уровнями  $\Delta E$ , а направление магнитного поля перпендикулярно статическому магнитному полю, то будут происходить переходы между соседними уровнями энергии. При этом условие магнитного резонанса примет вид  $h\nu_0 = g\mu_0 H$ .

Переходы с нижних уровней на верхние и с верхних уровней на нижние происходят с равной вероятностью. В обычных условиях заселенность нижних энергетических уровней (число частиц с меньшей энергией) больше, чем верхних, поэтому преобладают переходы снизу вверх, сопровождающиеся поглощением энергии. При этом заселенность уровней уравнивается и дальнейшее поглощение радиочастотной энергии прекращается. Однако если система магнитных моментов всех парамагнитных частиц (спиновая система) может взаимодействовать с «решёткой», к которой относятся все остальные степени свободы парамагнетика, и в результате такого взаимодействия передавать полученную от радиочастотного поля энергию решётке, то резонансное магнитное поглощение будет носить стационарный характер и может быть зарегистрировано.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из проявлений магнитного резонанса, рассмотренного выше, резонансные переходы происходят между уровнями, которые обусловлены взаимодействием с магнитным полем магнитных моментов электронов (электронных оболочек атомов и ионов).

#### **1.4.1. Методы наблюдения ЭПР**

Применяемая в настоящее время методика исследования ЭПР основывается на наблюдении за каким-либо параметром радиотехнической схемы, изменение которого связано с изменением высокочастотного поля и обусловлено ЭПР.

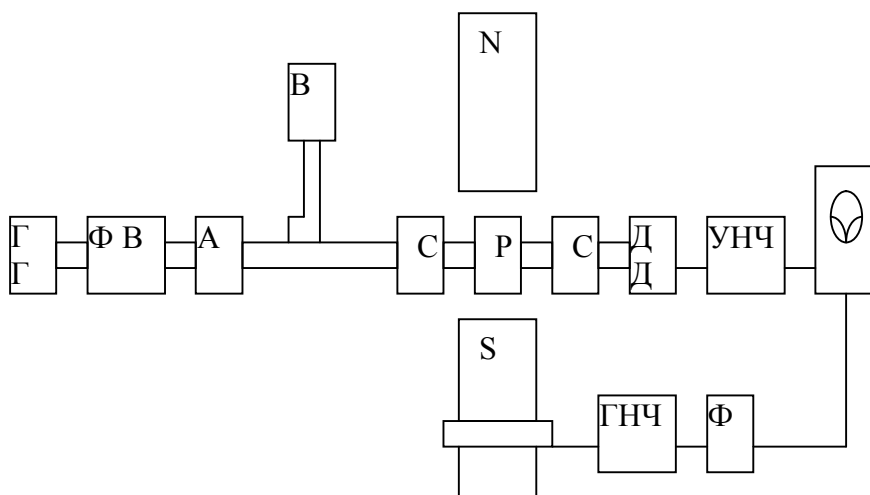
С экспериментальной точки зрения все методы наблюдения ЭПР можно разделить на две большие группы: 1) методы исследования ЭПР в микроволновом диапазоне ( $10^{10} \div 10^{11}$  Гц); 2) методы исследования ЭПР в радиочастотном диапазоне ( $10^6 \div 10^9$  Гц). Наибольшее распространение получили методы первой группы, так как они обладают гораздо большей чувствительностью.

По чувствительности все радиоспектроскопы условно можно разделить на три группы: 1) высокочувствительные радиоспектроскопы, с помощью которых может быть обнаружено менее  $10^{-9}$  молей дифенилпикрилгидразила (ДФПГ); 2) радиоспектроскопы средней чувствительности – может быть обнаружено  $10^{-7} \div 10^{-9}$  молей ДФПГ; 3) радиоспектроскопы низкой чувствительности – может быть обнаружено не менее  $10^{-7}$  молей ДФПГ. Дифенилпикрилгидразил является общепринятым калибровочным стандартом при измерении спектров ЭПР. (Один миллиграмм ДФПГ содержит примерно  $1,5 \cdot 10^8$  неспаренных электронов.)

**Простые микроволновые радиоспектроскопы.** Для изучения электронного парамагнитного резонансного поглощения могут быть использованы, прежде всего, обычные методы измерения магнитных характеристик вещества. В частности, может быть применён метод стоячих волн. Сущность его состоит в том, что внесение образца в волноводный тракт изменяет картину стоячей волны: происходит смещение минимумов поля и изменения коэффициента стоячей волны. По изменению этих параметров возможно определение абсолютных значений действительной и мнимой части магнитной восприимчивости  $\chi'$  и  $\chi''$ . Основным недостатком этого метода

является низкая чувствительность, громоздкость и невозможность изучения узких линий ЭПР.

Рассмотрим наиболее типичные радиоспектроскопы. На рис. 10 представлена блок-схема простого спектрометра с проходным резонатором.



*Рис. 10. Блок-схема ЭПР спектрометра*

Принцип работы этого спектрометра следующий. Микроволновая мощность после прохождения через резонатор **Р** поступает на детектор **Д**; после детектирования сигнал усиливается усилителем низкой частоты **УНЧ** и подаётся на вертикально отклоняющие пластины осциллографа. При изменении напряжённости магнитного поля вблизи его резонансного значения вследствие парамагнитного поглощения наступает уменьшение добротности и рассогласование резонатора с волноводным трактом, при этом величина мощности, падающей на детектор, уменьшается. **Г** – генератор СВЧ (обычно клистрон), работающий на фиксированной частоте. **ФВ** – ферритовый вентиль, обладающий ценным свойством пропускать энергию практически только в одном направлении. Использование ферритовых вентилях намного увеличивает стабильность амплитуды и частоты микроволновых колебаний. **А** – аттенюатор, **В** – волномер, **С** – согласующие устройства. Более подробно следует остановиться на резонаторе **Р**, в котором помещается исследуемое вещество.

Желательно, чтобы резонатор был небольших геометрических размеров и обладал высокой добротностью. При меньших геометрических размерах легче добиться требуемой напряжённости магнитного поля, его стабильности и однородности. Второе требование обусловлено тем, что чем выше добротность резонатора, тем выше чувствительность радиоспектроскопа. При применении цилиндрических резонаторов обычно используются колебания типа  $H_{111}$ .

Широко применяют также прямоугольные резонаторы, в которых возбуждаются, как правило, колебания типа  $H_{01n}$ .

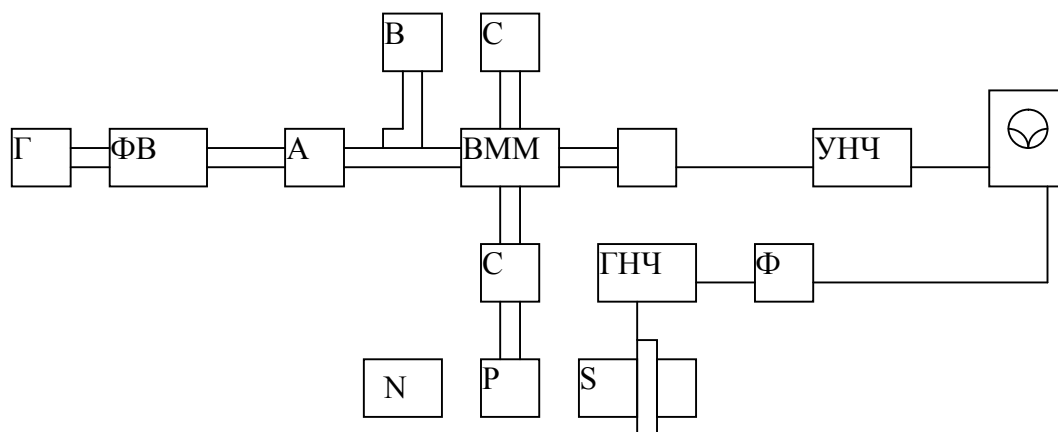
Изменение напряжённости магнитного поля производится с помощью генератора низкой частоты ГНЧ. Чтобы получить достаточно большую глубину модуляции магнитного поля, используются низкие частоты модуляции, так как индуктивность катушек модуляции вследствие влияния полюсов магнита довольно велика. Обычно выбираются частоты порядка 50 Гц. Во время прохождения значений напряжённости магнитного поля через резонансное значение происходит парамагнитное поглощение энергии микроволновых колебаний в резонаторе, иначе говоря, модуляция колебаний СВЧ и образование микроволнового сигнала поглощения, после чего микроволновая мощность поступает на детектор. Форма продетектированного сигнала будет соответствовать линии поглощения, и он будет повторяться дважды за период модуляции. Продетектированный микроволновый сигнал подаётся на усилитель низкой частоты. Полоса пропускания УНЧ должна быть достаточно большой, чтобы возможно было пропустить необходимый набор частот (ряд Фурье), из которых складывается сигнал. С УНЧ сигнал подаётся на вертикально отклоняющие пластины осциллографа, а развёртка во времени осуществляется с помощью напряжения от источника модуляции магнитного поля. Для совмещения прямого и обратного хода это напряжение подаётся через фазовращатель  $\Phi$ .

Основным достоинством описанного радиоспектроскопа является его простота и возможность визуального наблюдения линии поглощения на экране осциллографа. Такой спектроскоп удобен в настройке и измерениях; с его помощью можно производить быстрый поиск новых линий поглощения и

проводить исследования во всех случаях, когда не требуется высокая чувствительность. Основным недостатком подобных спектрометров является низкая чувствительность, обусловленная большим уровнем низкочастотных шумов и низким значением отношения сигнал/шум из-за широкой полосы пропускания УНЧ.

Другим типичным представителем простых радиоспектрометров является спектрометр с волноводным мостом (рис. 11).

В качестве волноводных мостов используются либо двойные тройники, либо гибридные кольца. Особенностью этих устройств является то, что поступающая от генератора мощность, попадая в волноводный мост, поступает в плечи 2(внизу) и 3(вверху), совершенно не попадая в плечо 4(справа). К плечу 2 через согласующее устройство С присоединён резонатор, помещённый между полюсами магнита. Отражённая от резонатора мощность поступает в плечи 1 и 4. Ту часть мощности, которая идёт в плечо 1(слева), в дальнейшем можно не учитывать (она поглощается аттенуатором А и ферритовым вентилем ФВ). Генератор ГНЧ соединён с плечом 4 через фазовращатель Ф. Выходной сигнал поступает на измерительный прибор.



**Рис. 11. Схема ЭПР-спектрометра с волноводным мостом**

Часть энергии, идущая в плечо 4, сбалансируется до некоторого оптимального уровня. Амплитудная и фазовая балансировка производится согласующим устройством С в плече 3 (обычно аттенуатор). В момент прохождения резонансного значения магнитного поля величина отражённой от резонатора мощности изменяется и, следовательно, изменяется величина

мощности, поступающей в плечо 4, т. е. на кристаллический детектор (д). После детектирования выделяется низкочастотный импульс, который после прохождения УНЧ подаётся на вертикально отклоняющие пластины осциллографа. Очень важно знать характер остаточного разбаланса моста, так как от него зависит вид наблюдаемого сигнала.

**Пути повышения чувствительности микроволновых радиоспектроскопов.** Основными причинами снижения чувствительности радиоспектроскопов являются недостаточно высокая стабильность сигнала поглощения и большой уровень низкочастотных шумов.

Для того чтобы сигнал был стабильным, необходимо обеспечить высокую стабильность работы всех узлов радиоспектроскопа и, в первую очередь, стабильность частоты генератора и напряжённости магнитного поля.

В спектроскопах средней чувствительности стабильность частоты обычно обеспечивается за счёт электронной стабилизации напряжений и стабилизации тока накала. Применение двухкаскадных электронных стабилизаторов и помещение клистрона в масляную ванну, охлаждаемую водой, приводит к тому, что уход частоты клистрона трёхсантиметрового диапазона составляет не более 1 МГц в час, т. е.  $\Delta f/f \sim 10^{-4}$ . При отсутствии масляной ванны уход частоты может составить более двух МГц в час.

В радиоспектроскопах высокой чувствительности применяются более совершенные методы стабилизации частоты. Обычно частота микроволнового генератора привязывается либо к резонансной частоте объёмного резонатора высокой добротности, либо к эталонной частоте кварцевого генератора. Измерение частоты производится путём сравнения генерируемой частоты с частотой эталона. Погрешность в определении частоты генератора в этом случае снижается и достигает величин  $10^{-6} \div 10^{-7}$ .

Стабилизация напряжённости магнитного поля обычно осуществляется путём стабилизации тока электромагнита различного типа стабилизаторами тока; нестабильность магнитного поля при этом получается порядка  $10^{-4}$ . Измерение

напряжённости магнитного поля осуществляется с помощью флюксометров, в которых используется явление протонного резонанса.

Наиболее эффективным способом увеличения чувствительности радиоспектроскопа является снижение влияния низкочастотных шумов детектора путём уменьшения полосы пропускания приёмного устройства или же путём отказа вообще от усиления по низкой частоте.

Увеличение чувствительности достигается также при использовании различных схем наблюдения сигналов ЭПР выгодных для тех или иных радиоспектроскопов и видов модуляции магнитного поля.

#### **1.4.2. Применение электронного парамагнитного резонанса.**

**Определение ядерных констант.** Взаимодействие магнитного момента ядра с внутриатомным магнитным полем  $H_A$  приводит к сверхтонкой структуре уровней энергии атома. Направление поля  $H_A$  является осью квантования для магнитного момента ядра; поэтому каждый уровень тонкой структуры расщепляется на  $(2I+1)$  подуровней, образуя гипермультиплет ( $I$  – спин ядра). Расстояние между компонентами гипермультиплета в первом приближении одинаково.

Поскольку внешнее магнитное радиочастотное поле воздействует только на магнитный момент неспаренного электрона, то при электронных переходах ориентация магнитного момента ядра сохраняется, т. е. выполняется правило отбора  $\Delta M_I = 0$ .

Сверхтонкая структура состоит из  $(2I+1)$  равноотстоящих компонент, поэтому парамагнитный резонанс оказывается идеальным методом для определения спинов ядер. В тех случаях, когда можно вычислить внутриатомное магнитное поле  $H_A$  в месте расположения ядра, можно также найти величину ядерного магнитного момента и ядерного гиромагнитного отношения. Однако очень трудно рассчитать поле  $H_A$ , поэтому метод определения магнитных моментов ядер из сверхтонкой структуры спектров ЭПР значительно уступает по точности методу ядерного резонанса. В случае, когда ядерный магнитный момент уже известен, из измерения сверхтонкой структуры спектров ЭПР можно

получить точное значение внутриатомного поля, являющегося важной характеристикой электронного состояния атома или иона. Но приведенные рассуждения, из которых вытекает равенство расстояний между линиями сверхтонкой структуры, справедливы лишь в том случае, когда внешнее магнитное поле много сильнее поля, создаваемого самим ядром.

**Изучение переходных элементов.** Переходные элементы явились самым первым объектом для приложения ЭПР. Характерной особенностью атомов переходных элементов является наличие не полностью заполненных внутренних электронных оболочек.

Имеются два основных направления, по которым происходит изучение свойств переходных элементов методом ЭПР. Первое направление включает в себя анализ положения, расщепления и интенсивности спектральных линий. Такие сведения позволяют вскрыть характер внутриатомных взаимодействий и, следовательно, природу химической связи, а это имеет большое значение для развития теории магнетизма и теории твёрдого тела. Метод парамагнитного резонанса обладает большим преимуществом в том отношении, что позволяет выделить один или два уровня и провести их подробное изучение. Таким образом, появляется возможность получить точные данные о каждом уровне в отдельности. Подобные данные являются прекрасным материалом для проверки теорий.

Второе направление в изучении свойств переходных элементов методом ЭПР заключается в анализе сверхтонкой структуры электронных состояний, который позволяет судить о свойствах ядра. С помощью ЭПР были измерены спины, магнитные и квадрупольные моменты ядер переходных элементов. В одних случаях это были первые измерения, в других – уточнение этих величин. Для элементов группы железа были получены очень ценные сведения относительно так называемого конфигурационного взаимодействия. На основании этих сведений была выяснена действительная электронная структура парамагнитных ионов группы железа. Оказалось, что вследствие конфигурационного взаимодействия один электрон из  $3s$ -слоя переведен в  $4s$ -слой; это имеет место почти у всех элементов группы железа.



Методы ЭПР в последнее время стали широко использоваться для изучения свободных радикалов. Под свободными радикалами понимаются соединения, имеющие одну и несколько ненасыщенных связей. В результате ненасыщенности химической связи появляются электроны с неспаренным спином, присутствие которых и обеспечивает явление ЭПР. В большинстве случаев свободные радикалы являются крайне неустойчивыми, время их жизни очень мало. В то же время свободные радикалы присутствуют почти во всех тканях живого организма, в значительной степени определяя химические и биологические процессы, которые протекают в этих тканях. Поэтому знание природы и особенностей поведения свободных радикалов представляет огромный интерес для биофизики, биологии и медицины.

Методы ЭПР оказываются также чрезвычайно полезными и эффективными при изучении свойств облучённых веществ. При облучении в веществах возникают дефекты, в местах которых в ряде случаев скапливаются электроны. Эти центры захвата обладают парамагнитным поглощением и поэтому могут изучаться методами ЭПР. Методы ЭПР могут применяться для качественного и количественного анализа любых парамагнитных веществ.

Явление ЭПР можно использовать для измерения и стабилизации магнитных полей.

### **1.5. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)**

До недавнего времени основным источником информации о структуре атомов и молекул служили исследования методами оптической спектроскопии. В связи с усовершенствованием экспериментальных методов продвинувших область спектроскопических измерений в диапазон сверхвысоких частот ( $10^5$ – $10^6$  МГц) и высоких частот ( $10^2$ – $10^2$  МГц) появились новые источники информации о структуре вещества. При поглощении и испускании излучения в этой области частот происходит тот же основной процесс, что и в других диапазонах электромагнитного спектра, а именно: при переходе с одного энергетического уровня на другой система поглощает или испускает квант энергии; энергия кванта

равна расстоянию между энергетическими уровнями. Разность энергий уровней и соответственно энергия квантов, участвующих в этих процессах, составляет около  $10^{-7}$  эВ для области радиочастот и около  $10^{-4}$  эВ для сверхвысоких частот.

В двух видах радиоспектроскопии, а именно в спектроскопии ядерного магнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса, разница энергий уровней связана с различной ориентацией соответственно магнитных дипольных моментов ядра в приложенном магнитном поле и электрических квадрупольных моментов ядер в молекулярных электрических полях, если последние не являются сферически симметричными.

Возможности метода ЯМР связаны с тем фактом, что ядра одного вида в различном химическом окружении при заданном приложенном постоянном поле поглощают энергию высокочастотного поля при разных частотах, что обусловлено разной степенью экранирования ядер от приложенного магнитного поля. Такое открытие было сделано в 1949 г., когда было обнаружено, что резонансные сигналы ядер фосфора, азота и фтора проявляются при разных частотах в зависимости от того, в какие химические соединения входят эти ядра. Расстояния между различными резонансными частотами называются химическими сдвигами: с помощью величин этих сдвигов можно получить информацию об электронном окружении данного ядра в рассматриваемой молекуле. Например, если исследуется ядерный магнитный резонанс на протонах (ЯМР-Н), то оказывается, что молекула, содержащая только один протон или несколько протонов, находящихся в одном и том же окружении, дает одиночную линию поглощения. Положение этой линии является характеристикой молекулы. Поскольку химические сдвиги нельзя измерять в абсолютной шкале, т. е. относительно ядра, лишенного всех его электронов, то в качестве условного нуля используется сигнал эталонного соединения. Обычно значения химического сдвига для любых ядер производится в виде безразмерного параметра  $\delta$ , определяемого следующим образом:

$$\delta = [(\omega - \omega_{\text{эт}}) / \omega_{\text{эт}}] \cdot 10^6, \quad (14)$$

где  $(\omega - \omega_{\text{эт}})$  – разность химических сдвигов для исследуемого образца и эталона,  $\omega_{\text{эт}}$  – абсолютное положение сигнала эталона при приложенном основном магнитном поле.

### **1.5.1. Ядерный магнитный резонанс**

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) был открыт человечеством трижды. Сначала в мае 1941 на Волге, в Казани. Руководитель работы Е. К. Завойский наметил программу уточнений и проверок, но началась война. Е. К. Завойский и его ученики С. А. Альтшуллер и Б. М. Козырев ушли в армию, из которой их отозвали только в 43-ем году. Но теперь вместо ЯМР они открыли ЭПР.

А летом 1946 г. ЯМР был одновременно открыт двумя группами американских физиков: в Беркли – Ф. Блоха, в Гарварде – Э. Пурселла. Весной 1947 г. ЯМР был воспроизведён в московском ФИАНе К. В. Владимирским.

Как наблюдают ЯМР? В принципе это довольно просто. Во-первых, нужен хороший магнит с очень однородным и стабильным магнитным полем. В современных спектрометрах счет относительной стабильности магнитного поля идет на десятиллиардные доли. У Ф. Блоха магнит был похуже: примерно в 100 тыс. раз уступал современным. Тем не менее, Блох с истинно американской деловитостью, как только понял, что такое химический сдвиг, запатентовал все будущие химико-аналитические применения ЯМР-спектроскопии. За последующие 25 лет, пока эти патенты действовали, никому в мире не удалось обойти ни одну из его формулировок.

Аспирант Ф. Блоха – Рассел Вариан, работавший над ЯМР-магнитометром для измерения магнитного поля Земли, был совладельцем крупной радиотехнической фирмы, производящей радиолокаторы. Из необходимого состава аппаратуры заводу «Вариан» был незнаком лишь магнит. В производство магнитов нефтяные компании вложили немалые денежные средства, и фирма стала в растущем темпе производить ЯМР спектрометры с новыми техническими решениями, обеспечивающими неуклонный рост информативности метода.

В последние годы ЯМР стал одним из наиболее мощных методов изучения СТВ в самых разнообразных веществах, т. к. статические и динамические СТВ вызывают значительные изменения резонансной частоты, формы линии и релаксационных характеристик ЯМР. Будем рассматривать лишь те явления, в которых резонансное возбуждение ядерных спинов вызывается прямым взаимодействием ядерной намагниченности с внешним электромагнитным полем.

Применительно к ЯМР в магнетиках термин «прямое» взаимодействие не совсем точен, т. к. здесь основным механизмом возбуждения ядерных спинов служит косвенное взаимодействие магнитных моментов ядер с электромагнитным полем через электронные спины. Это приводит к существенному усилению сигнала ЯМР и изменению его формы.

В силу малой величины ядерных магнитных моментов методом ЯМР обычно пользуются для изучения веществ, в которых достаточное количество спинов ядер, обладающих нужной резонансной частотой. ЯМР позволяет получить важную информацию об электронной и спиновой структуре твердых тел.

### 1.5.2. Теория ядерного магнитного резонанса

**Изолированные ядерные спины.** Рассмотрим ядро с полным спиновым моментом количества движения  $\mathbf{I}$ , измеренным в единицах  $\hbar$ . Матричные элементы оператора магнитного дипольного момента прямо пропорциональны соответствующим элементам оператора магнитного момента  $\mathbf{I}$ :

$$\mu = \gamma_n \hbar \mathbf{I}, \quad (15)$$

где коэффициент —  $\gamma_n$  как и выше гиромагнитное отношение. Таким образом, гамильтониан, описывающий зеемановскую энергию магнитного момента  $\mu$  в магнитном поле  $\mathbf{H}$ , можно записать в виде

$$H = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}. \quad (16)$$

У гамильтониана  $H$  (1.16) имеется  $(2I+1)$  собственных значений для функции  $|m\rangle$ , которые соответствуют энергиям:

$$E(m) = -\gamma_n \hbar H m. \quad (17)$$

Здесь  $m$  – собственные значения оператора  $I_z$  (ось направлена вдоль поля  $\mathbf{H}$ ). Воспользовавшись известным уравнением движения для операторов в квантовой механике, можно записать:

$$\frac{d}{dt} \mu = \frac{i}{\hbar} [H, \mu]. \quad (18)$$

Пользуясь формулами (15) и (16) и коммутационными соотношениями для моментов количества движения, преобразуем это выражение к виду:

$$\frac{d}{dt} \mu = \gamma_n \mu \times \mathbf{H}. \quad (19)$$

Уравнение (19) представляет собой классическое уравнение движение частицы с магнитным моментом  $\mu$  в магнитном поле  $\mathbf{H}$ . Таким образом, среднее значение  $\mu_z$  не зависит от времени, тогда как средние значения  $\mu_x$  и  $\mu_y$  изменяются со временем синусоидально с ларморовской частотами  $\omega_0 = \gamma_n H$ . Эти частоты соответствуют разрешенным дипольным переходам между состояниями с энергиями (17).

Если  $\mathbf{H}$  в уравнении (19) состоит из постоянного поля  $H_0$  и поперечного поля, поляризованного по кругу:

$$H_1(t) = H_1(i \sin \omega t + j \cos \omega t), \quad (20)$$

то удобно перейти к новой системе координат  $x', y', z'$ , в которой  $H_0 \parallel z'$ , а оси  $x', y'$  вращаются вокруг  $z'$  с постоянной угловой скоростью  $\omega$  и  $H_1$  направлено вдоль  $x'$ . Производная по времени  $\frac{\partial \mu}{\partial t}$  во вращающейся системе координат определяется равенством:

$$\frac{\delta}{\delta t} \mu = \frac{d}{dt} \mu + \mu \times \omega, \quad (21)$$

$$\text{откуда } \frac{\delta}{\delta t} \mu = \gamma_n \mu \times \left[ \hat{x}' H_1 + \hat{z}' \left( H_0 + \frac{\omega}{\gamma_n} \right) \right], \quad (22)$$

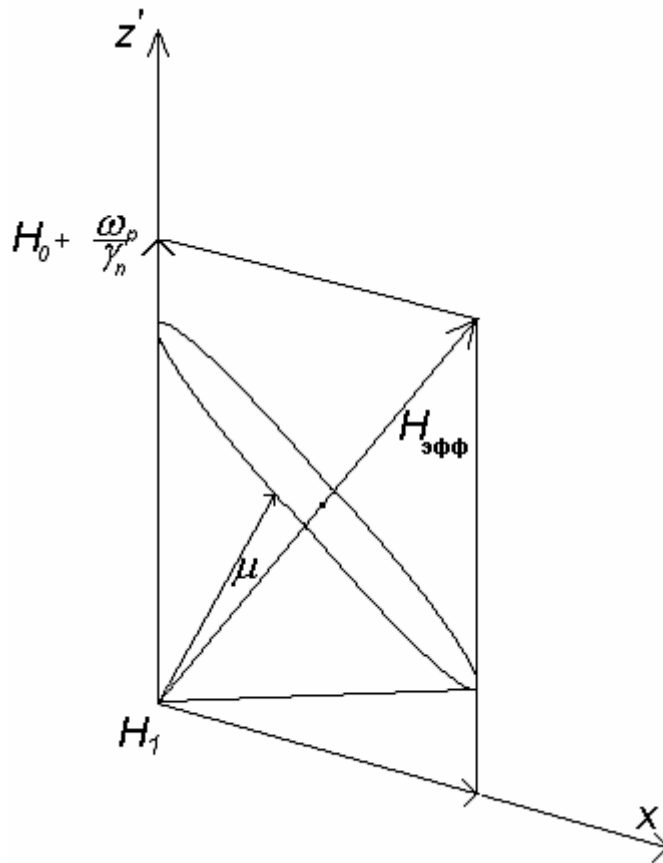
где  $x'$  и  $y'$  – единичные вектора, вдоль соответствующих осей.

Результирующая прецессия вектора  $\bar{\mu}$  во вращающейся системе координат в эффективном поле,  $H_{\text{эфф}}$ , которое дается выражением в скобках уравнения (22), показана на рис. 12.

Если магнитный момент (имеется в виду среднее значение оператора  $\bar{\mu}$ ) вначале был ориентирован вдоль оси  $z'$ , то он будет периодически возвращаться к этому направлению. То есть в этом случае передача энергии от поля  $H_1(t)$  к магнитному моменту  $\bar{\mu}$  в среднем отсутствует.

Если осциллирующее поле направлено вдоль оси  $z$ , то вероятность перехода между двумя уровнями  $W$  равна нулю. Следовательно, при таком сочетании направлений постоянного и осциллирующего полей переходы между уровнями не происходят.

В условиях резонанса  $\omega = -\gamma_n \cdot H_0$ . Эффективное поле равно  $H_1$ , а момент  $\mu$  прецессирует вокруг  $x'$  с угловой скоростью  $\omega_1 = -\gamma_n H_1$ .



*Рис. 12. Прецессия магнитного момента  $\vec{\mu}$  во вращающейся системе координат*

Все это справедливо также и для системы  $N$  невзаимодействующих спинов в объеме  $V$ . В этом случае собственные функции всей системы  $|m_1, m_2, \dots, m_n\rangle$  представляют собой произведения функций  $|m_1\rangle, |m_2\rangle, \dots, |m_n\rangle$ , описывающих состояния каждого отдельного спина, а поэтому уравнение движения для намагниченности ядер:

$$M = V^{-1} \sum_i \vec{\mu}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (23)$$

совпадает с выражением для  $\vec{\mu}$ .

Рассмотрим **взаимодействующие ядерные спины**. В реальных веществах ядерные спины взаимодействуют со своим окружением. Обычно различают два типа взаимодействия: спин-спиновые и спин-решеточные.

Спин-спиновые взаимодействия (например, классическое магнитное дипольное взаимодействие между магнитными моментами ядер) ответственны за установление теплового равновесия в ядерной спиновой системе. Эти взаимодействия качественно могут быть учтены с помощью введения

эффективного времени спин-спиновой релаксации  $T_2$ . В состоянии теплового равновесия система описывается спиновой температурой  $T_\rho$ , которая определяется функцией распределения Больцмана:

$$p_i = Z^{-1} e^{-\beta_s E_i}, \quad \beta_s = (k_B T_\rho)^{-1}, \quad (24)$$

где  $p_i$  – вероятность того, что система находится в  $i$ -ом собственном состоянии, а  $Z$  – статистическая сумма

$$Z = \sum_i e^{-\beta_s E_i}. \quad (25)$$

Равновесное значение намагниченности равно:

$$M_0 = \sum_i M_i^z p_i. \quad (26)$$

В формулах (25) и (26) суммирование проводится по всем состояниям системы  $N$  спинов. Таким образом, зеемановская энергия меняется в пределах  $\pm N \gamma_n \hbar H_0$ . Энергия взаимодействия между спинами в большинстве случаев мала по сравнению с зеемановской энергией, и, кроме того, это взаимодействие обычно является относительно короткодействующим. Тогда при условии  $k_B T_s \gg |\gamma_n \hbar H_0|$  резонансное поведение системы определяется главным образом состояниями с энергией  $|E_i| \ll k_B T_s$ . В таком «высокотемпературном» приближении:

$$Z \approx Z(\infty) = (2I + 1)N, \quad (27)$$



и реальную систему можно приближенно описывать как систему изолированных спинов в сильном постоянном поле и слабом пространственно неоднородном локальном поле, представляющем реальные спин-спиновые взаимодействия. С этим локальным полем связана ненулевая ширина резонансной линии  $\Delta H \approx (\lambda_n T_2)^{-1}$ .

Спин-решеточные взаимодействия обеспечивают «контакт» между ядерными спинами и «решеткой», т. е. всеми другими внутренними степенями свободы образца. Поскольку теплоемкость решетки намного больше теплоемкости ядерной спиновой системы, решетку можно рассматривать как термостат с температурой  $T$ , причем в отсутствии внешних возмущений  $T_s = T$ . Если спиновая температура, следовательно и  $M$ , первоначально была отличной от равновесной, то время установления равновесия после снятия возмущения характеризуется временем релаксации  $T_1$ . В отличие от спин-спиновой релаксации, в этом случае можно ввести единственное время  $T_1$  лишь при условии, что спин-спиновые взаимодействия могут обеспечить тепловое равновесие в системе спинов в течение всего процесса установления теплового равновесия с решеткой. Такое приближение называется приближением спиновой температуры.

Рассмотрим спиновую систему, для которой среднее значение полной энергии:

$$\bar{E} = \sum_i p_i E_i, \quad (28)$$

в любой момент времени связано с единственным значением  $\beta_s$ . Для удобства выберем начало отсчета энергии так, чтобы выполнялось равенство  $S_p(E_i) = 0$ , где через  $S_p$  обозначен шпур по всем спиновым состояниям. Выражение для зависимости  $\beta_s$  от времени можно найти из выражения:

$$\frac{d}{dt} \beta_s = \frac{d\bar{E}}{dt} \left( \frac{d\bar{E}}{d\beta_s} \right)^{-1}. \quad (29)$$

Предположим, что скорости изменения  $p_i$  удовлетворяют линейным уравнениям вида:

$$\frac{d}{dt} P_i = \sum_j (P_j W_{ji} - P_i W_{ij}). \quad (30)$$

Вероятности переходов  $W_{ji}$  и  $W_{ij}$  связаны принципом детального равновесия, согласно которому каждый член в сумме (1.30) обращается в нуль при условии,  $\frac{dp_i}{dt} = 0$ , т. е. при равенстве  $\beta_s = \beta$ . Следовательно:

$$W_{ij} = W_{ji} e^{-\beta(E_j - E_i)}. \quad (31)$$

Комбинируя равенства (1.28–1.31), в пределе высоких температур  $T$  получим:

$$\frac{d}{dt} \beta_s = \frac{\beta - \beta_s}{T_1}, \quad (32)$$

$$\text{где: } \frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \sum_{ij} (E_i - E_j)^2 W_{ij} \left[ \sum_i (E_i)^2 \right]^{-1}. \quad (33)$$

Вероятности переходов в выражении (1.33) можно найти методами теории возмущений, зависящих от времени.

### 1.5.3. Ядерная восприимчивость

Рассмотренные в предыдущем параграфе взаимодействия ядерных спинов с их окружением, которые ответственны за процессы релаксации в ядерной

спиновой системе, существенно влияют также на реакцию этой системы на внешнее магнитное возмущение, зависящее от времени. Действительно, поскольку у нас имеется механизм, за счет которого в спиновой системе устанавливается тепловое равновесие, система может поглощать энергию.

Предположим, что реакцию системы на поперечное поле

$$H(t) = H^x e^{i\omega t}, \quad (34)$$

можно характеризовать комплексной восприимчивостью:

$$\chi = \chi' - i\chi'' . \quad (35)$$

При измерении намагниченности, вызванной возмущением, измеряется действительная часть комплексной намагниченности  $\chi H(t)$ . Следовательно:

$$M^x = H^x (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) . \quad (36)$$

Установившемуся значению поперечной намагниченности соответствует среднее значение поглощаемой мощности:

$$\bar{P} = \frac{\omega}{2\pi} \int_{t=0}^{t=\frac{2\pi}{\omega}} H(t) \cdot d\bar{M} = \frac{1}{2} \omega \chi'' (H^x)^2 . \quad (1.37)$$

Заметим, что  $H^x = 2H_1$  определяется как максимальное значение линейно-поляризованного поля, тогда как  $H_1$  – амплитуда двух поляризованных по кругу полей, на которые может быть разложено поле.

Экспериментальные методы наблюдения ЯМР охватывает широкий диапазон частот электромагнитного спектра. Для наблюдения ЯМР в магнитных полях, создаваемых обычными магнитами, требуются частоты  $10^6 - 10^8$  Гц.

Некоторые эксперименты выполнены, как на низких частотах  $\approx 10^3$  Гц (на ядрах  $H^1$  и  $He^3$  в магнитном поле Земли), так и на высоких частотах (на ядрах  $Tb^{159}$ ,  $Dy^{169}$ ,  $Dy^{163}$  в сверхтонких полях в металлических  $Tb$  и  $Dy$ ). Относительная ширина линии меняется в широких пределах: от значения  $\frac{\Delta\omega}{\omega} = 10^{-6}$ , обычного для жидкостей, до  $\frac{\Delta\omega}{\omega} \approx 1$  для некоторых ферромагнитных сплавов. Поэтому, в каждом конкретном случае надо выбирать соответствующую аппаратуру. Хотя для обнаружения ЯМР во всех случаях используется связь ядерной намагниченности с имеющейся в цепи сосредоточенной распределенной индуктивностью, способы регистрации этой связи могут быть весьма разнообразными. Обычно их разделяют на стационарные и нестационарные способы наблюдения ЯМР. Первые наиболее пригодны для изучения формы линии, ее положения и интенсивности, а вторые – измерения времен релаксации.

Стационарные методы наблюдения и регистрации ЯМР используются при условии  $T_2 < \tau$ . Простейший детектор в опытах стационарного типа – генератор слабых колебаний. Он представляет «куметр», в катушку колебательного контура которого (или в полый резистор), помещается образец. При ядерном резонансе уменьшается добротность катушки и, следовательно, снижается уровень колебаний. Таким образом, данная схема позволяет измерить  $T_2$ . Детекторы подобного типа обычно используются в спектрометрах с изменяемой частотой.

В других спектрометрах стационарного типа применяется схема уравновешенного моста, в одном плече которого – резонатор с образцом, а в другом – резонатор без образца. Мост подключают к внешнему генератору и балансируют, чтобы предохранить приемник от перегрузок и уменьшить генерацию шумов на входе приемника. Балансировка достигается за счет сдвига фаз на угол  $180^\circ$  между плечами моста. При прохождении через резонанс по небольшой разбалансировке моста можно определить либо  $\chi'$ , либо  $\chi''$  в

зависимости от того, связана ли разбалансировка с фазовым или амплитудным различием между плечами моста.

По принципу действия к мостовой схеме близок индукционный спектрометр на скрещенных катушках. Как следует из названия, в индукционном спектрометре имеются две взаимно перпендикулярные катушки – передающая и приемная. В передающей катушке возбуждается ядерный резонанс, и при этом сигнал прецессии намагниченности обнаруживается с помощью приемной катушки. Влияние взаимной индукции устраняется за счет геометрической юстировки катушек. Таким методом тоже можно измерять либо  $\chi'$ , либо  $\chi''$ , соответствующим образом регулируя фазу напряжения утечки из передаваемой катушки в приемную.

Уровень мощности сигнала на входе приемника часто не превышает даже несколько микровольт, и поэтому приходится применять узкополосные детекторные схемы, чтобы обеспечить приемлемое отношение сигнала к шуму. В связи с этим, как правило, пользуются обычным методом модуляции поля или частоты в звуковом частотном диапазоне с последующим применением узкополосного усиления и синхронного детектирования модулированных сигналов. Таким путем легко удастся получить спектрометры с шириной полосы пропускания менее 1 Гц. Дальнейшего повышения чувствительности можно добиться, пользуясь методом усреднения по времени: многократно проходят по нужному участку спектра и при этом суммируют (и, следовательно, усредняют) сигнал в многократном анализаторе.

Нестационарные методы регистрации ЯМР используются при условии  $T_2 > \tau$ . Ранее было показано, что при значениях  $T_2$ , при которых  $H_1$  больше ширины линии, спиновая система ведет себя подобно системе свободных спинов. Например, намагниченность  $M^z = M_0$  может быть опрокинута в поперечную плоскость импульсом ВЧ-поля частотой  $\omega_0$  и длительностью  $t$  (меньшей  $T_2$ ), если  $\gamma_n H_1 t = \pi/2$ . Следующая за таким 90-градусным импульсом прецессия намагниченности, которая может быть зарегистрирована приемной катушкой,

затухает за время порядка  $T_2$ . Возникающий при этом сигнал, так называемый сигнал затухания свободной прецессии, представляет собой компоненту Фурье формы линии в стационарном эксперименте. Продольная компонента намагниченности восстанавливается за время  $T_1$  после 90-градусного импульса. Время  $T_1$  можно измерить следующим методом. Серией коротких импульсов достигается насыщение резонанса. По амплитуде свободной прецессии после последующего 90-градусного импульса измеряется величина  $M^z$  и находится соответствующее значение  $T_1$ .

#### 1.5.4. Спектрометры ядерного магнитного резонанса

Для стимуляции переходов между энергетическими уровнями при наблюдении ЯМР в спиновую систему необходимо ввести возмущение. Это достигается, например, путем воздействия осциллирующим магнитным полем, необходимое направление которого можно установить, из свойств операторов спина и собственных функций ядра со спином  $I$ . Изменение энергии при переходе определяется как:

$$\Delta E = \gamma \hbar H. \quad (38)$$

Следовательно, частота осциллирующего магнитного поля записывается следующим выражением:

$$\nu = \Delta E / h = \gamma H / 2\pi. \quad (39)$$

Это является условием резонанса, который можно зарегистрировать с помощью ЯМР - спектрометров.

Основными узлами спектрометров ЯМР являются:

1. Магнит, создающий однородное поле с напряженностью 1–25 кЭ;
2. Датчик сигналов, содержащий исследуемый образец и приемную катушку;

3. Блок развертки, позволяющий изменять в небольших пределах основное магнитное поле по определенному закону;
4. Радиочастотный генератор, работающий в диапазоне частот 4–600 МГц;
5. Радиочастотный приемник и усилитель;
6. Система обработки и отображения информации.

**Магниты.** Существуют спектрометры с постоянными магнитами и электромагнитами. Преимущество электромагнита состоит в возможности регулировки магнитного поля в пределах 1–25 кЭ. Их основным недостатком является высокая стоимость стабилизированных источников питания. У постоянных магнитов верхний предел напряженности поля не превышает 15 кЭ. Для магнитов обоих типов получают приблизительно одинаковую однородность поля, около  $3 \cdot 10^{-9}$ . В связи с этим необходимо отметить, что ЯМР является единственным методом, который позволяет оценить столь высокую однородность поля.

Для изготовления постоянных магнитов чаще всего используются сплавы альнико-V или тиконал. Поскольку постоянные магниты характеризуются отрицательным температурным коэффициентом напряженности поля ( $2 \cdot 10^{-4}$  град<sup>-1</sup>), их необходимо термостатировать с соответствующей точностью. Электромагниты, непрерывно работающие в предельных режимах, также нуждаются в термостатировании помещения (с точностью 2°) и воды (с точностью 0,1°), охлаждающей магнит.

Как постоянные магниты, так и электромагниты спектрометров высокого разрешения имеют специальные стабилизаторы магнитного потока. Это позволяет уменьшить нестабильность напряженности поля от  $10^{-6}$  до  $10^{-8}$  и ниже.

Дополнительное повышение однородности магнитного поля, действующего на образец, получают при его механическом движении. Одним из простейших способов приведения образца в движение является вращение его со скоростью превышающей 1200 об/мин. Чтобы вблизи от приемной катушки не было вращающихся металлических частей, ротор турбины обычно изготавливают из

пластмассы и приводят во вращение со скоростью до 20 000 об/мин при помощи сжатого воздуха.

**Датчики сигналов ЯМР.** Датчиком сигналов ЯМР называется устройство, включающее воздушную турбину для вращения образца, приемную катушку, катушки модуляции поля и предварительный усилитель.

Датчик обычно монтируется на координатном устройстве, которое позволяет установить катушку с образцом в наиболее однородном магнитном поле.

Существует два основных типа датчиков:

- 1) со скрещенными катушками;
- 2) с одной катушкой.

Датчики с одной катушкой должны иметь электрическую регулировку, в то время как датчики с двумя скрещивающимися катушками могут настраиваться механическим и электрическим способом.

Датчики со скрещивающимися катушками были использованы Блохом, Хансеном и Паккардом в первом успешном эксперименте по ядерной индукции. Впоследствии этот тип датчиков нашел широкое применение в ЯМР спектрометрах.

Датчик крепится на координатном устройстве, обеспечивающем возможность отыскания наилучшей однородности магнитного поля. В устройствах этого типа неидеальная ортогональность передающей и приемной катушек приводит к появлению связи между ними, и поэтому в приемной катушке наводится напряжение, которое обычно называют опорным или остаточным.

Емкостная связь между катушками сводится к минимуму с помощью экрана Фарадея, устанавливаемого между катушками.

Датчик с одной катушкой впервые был применен для регистрации ЯМР группой Пурселла, Торри и Паунда, которые использовали для регистрации мостовую схему.

Мостовая схема балансирует большое напряжение радиочастотного генератора и позволяет обнаружить малые сигналы поглощения или дисперсии по разбалансу моста.



В работах по применению ЯМР с высоким разрешением получили распространение схемы с двойными Т-мостами обладающие высокой стабильностью.

**Модуляция магнитного поля.** Спектрометры ЯМР имеют устройство для сканирования спектральной области. Для этого часто используют изменение магнитного поля при постоянном значении частоты. В большинстве спектрометров применяется магнитная модуляция двух типов: периодическая и медленная однократная. Оба типа модуляции линейные в том смысле, что скорость изменения поля не зависит от времени.

**Приемник.** Сигнал ЯМР, возникающий в приемной катушке, очень слаб, поэтому его необходимо значительно усилить. Максимальное усиление определяется шумами схем и микрофонными шумами, возникающими при вращении ампулы с образцом. Для понижения уровня собственных шумов предусилитель располагают как можно ближе к приемной катушке.

Паразитные наводки, шумы и кратковременные флуктуации поля эффективно подавляются фильтром с постоянной времени от 0,01 до 10 с. После фильтра сигнал поступает на приемник, построенный по супергетеродинной схеме.

Продетектированный на детекторе приемника сигнал поступает на устройство отображения информации.

#### **1.5.5. Методы и применение ЯМР**

В спектроскопии ЯМР существует метод двойного резонанса, в котором предусматривается облучение исследуемого вещества дополнительным полем с частотой, отличной от частоты основного радиочастотного поля  $H_1$ . Метод двойного резонанса применяется при анализе спектров, включая определение относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия.

Исследование ядер с низкой чувствительностью и низкой резонансной частотой стало доступным благодаря применению многоядерных Фурье-спектрометров. Для определения таких параметров, как длительность 90-градусного импульса, необходимо довольно много времени, т. к. времена спин-

решеточной релаксации таких ядер часто очень велики, и отношение сигнал/шум практически всегда очень мало.

Это относится и к  $\text{Ag}^{109}$  (чувствительность относительно протонов  $10^{-4}$ , резонансная частота 3,72 МГц при 18,8 кГц, спин  $I=1/2$ ). Для того чтобы обойти вышеназванные трудности можно использовать тот факт, что резонансная частота ядер  $\text{K}^{39}$  лежит очень близко к частоте, а чувствительность выше в 9,5 раз, что достаточно для получения одноимпульсного спектра. Поэтому можно за несколько секунд определить длительность 90-градусного импульса для  $\text{K}^{39}$ , причем для этого используется датчик, настроенный на  $\text{Ag}^{109}$ , определенный таким образом 90-градусный импульс можно использовать и для  $\text{Ag}^{109}$ .

Возросшие возможности ЯМР позволили применить этот метод к исследованию биологических объектов. Структурные и конфигурационные эффекты в пептидах и коротких белках методами ЯМР высокого разрешения. Анализ химических сдвигов и J-констант  $\text{H}^1$ ,  $\text{C}^{13}$ , и  $\text{N}^{19}$  существенно упрощается благодаря высокому разрешению и селективности современных сверхпроводящих спектрометров. Для высокополимерных белков могут быть использованы методы ЯМР-спектроскопии твердого тела.

Следует отметить применение ЯМР-спектроскопии для быстрого и тщательного анализа полезных ископаемых (первый пример – определение содержания влаги в угле). Благодаря мощному компьютерному обеспечению ЯМР-томография получила широкое применение в медицине. Таким образом, за 60 лет своего существования ЯМР-спектроскопия развилась в мощный метод познания окружающего мира, и стала более наглядной, быстрой и доступной благодаря применению компьютерной техники.

## **1.6. Сверхтонкие взаимодействия, угловое распределение и угловые корреляции ядерного гамма-излучения**

До недавнего времени проблема углового распределения и угловой корреляции  $\gamma$ -лучей в экспериментальном отношении представляла интерес главным образом для физиков-ядерщиков, ибо здесь они видели возможность

определения некоторых важных характеристик ядра, таких, как спин (момент количества движения) и магнитный момент. И это несмотря на то, что еще в 1953г. в классической статье Абрагама и Паунда был исключительно полно и исчерпывающе изложен вопрос о возмущениях, вызываемых внутренними полями [3].

В частности при благоприятных условиях по прецессии картины углового распределения  $\gamma$ -излучения в магнитном поле во многих случаях можно было определить ядерные магнитные моменты возбужденных состояний.

Поскольку сверхтонкие или внутренние магнитные или электрические поля возмущают угловое распределение, на них обычно смотрели как на нежелательное явление, которое тем не менее нужно учитывать, чтобы правильно истолковывать экспериментальные данные и получать верные значения ядерных магнитных моментов из экспериментов, проводившихся, как правило во внешних магнитных полях. Но выяснилось, что возмущения угловых корреляций сами по себе представляют большой интерес и их изучение – это ценный (и в некоторых случаях единственный) метод экспериментального исследования сверхтонких взаимодействий в твердых телах и жидкостях.

Основной принцип метода на котором базируются эксперименты прецессионного типа состоит в следующем.

Излучение системы ядер, не имеющих преимущественной ориентации в пространстве, должно быть изотропным. Но если приготовить систему ядер таким образом, чтобы их спины (предполагается, что они отличны от нуля) имели некоторую преимущественную ориентацию в пространстве, то тогда угловое распределение излучения, испускаемого такими ядрами, будет, вообще говоря, анизотропным.

Итак, рассмотрим процесс испускания  $\gamma$ -лучей такой полностью или частично ориентированной системой ядер.

Мы знаем, что  $\gamma$ -лучи это – поток фотонов, испускаемых при высвечивании возбужденных ядерных состояний, которые характеризуются определенным средним временем жизни  $\tau$ . Среднее время жизни охватывает огромный интервал

значений – от  $10^{-15}$  сек. до нескольких часов или лет (для метастабильных состояний). Но здесь мы будем иметь дело главным образом с более узкой областью времен жизни, скажем от  $10^{-11}$  до  $10^{-6}$  с.

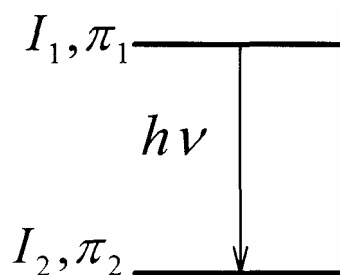
Тогда, если в течение времени жизни рассматриваемых состояний на ядра действуют соответствующие магнитные и электрические поля (внешние магнитные поля, внутренние сверхтонкие поля или и те и другие), то, как известно из полуклассической теории, ядерные спины должны прецессировать в этих полях. Это, конечно, приведет к изменению углового распределения испускаемого излучения. Степень изменения будет зависеть от интенсивности взаимодействия ядра с рассматриваемыми полями и от времени жизни возбужденного состояния, так что прецессия будет тем сильнее, чем больше среднее время жизни. Измеряя изменение углового распределения, и зная  $\tau$ , можно определить величину взаимодействия.

Кратко рассмотрим основные свойства электромагнитного поля излучения, соответствующего радиационным переходам ядер.

Пусть квант излучения с энергией  $E=h\nu$  излучается при переходе ядра из состояния со спином (моментом количества движения)  $I_1$  и четностью  $\pi_1$  в состояние со спином  $I_2$  и четностью  $\pi_2$  (рис. 13).

Электромагнитное поле излучения характеризуется определенным значением мультипольности  $L$ . Это значение равно 1 (в случае дипольного излучения), 2 (в случае квадрупольного излучения) и т. д. Момент количества движения, переносимый квантом данной мультипольности, будет равен  $hL$ .

Правила отбора по  $L$  таковы:  $|I_1 - I_2| < L < |I_1 + I_2|$ . Тип излучения будет определяться правилом отбора по четности.



*Рис. 13. Схема  $\gamma$ -перехода между двумя ядерными состояниями*

В любом конкретном ядерном переходе мы обычно имеем дело с низшими возможными мультипольностями, разрешенными правилами отбора, поскольку при повышении мультипольности вероятность радиационных переходов сильно уменьшается пропорционально  $(a/\lambda)^{2L}$ , где  $a$  – размер ядра и  $\lambda$  – длина волны излучения. Это означает, что практически реализуется только наименьшее значение  $L$  или по крайней мере некоторая смесь наимизшего мультипольного поля со следующим мультиполем порядка  $L+1$ , который однако, должен иметь ту же самую четность, поскольку четность сохраняется.

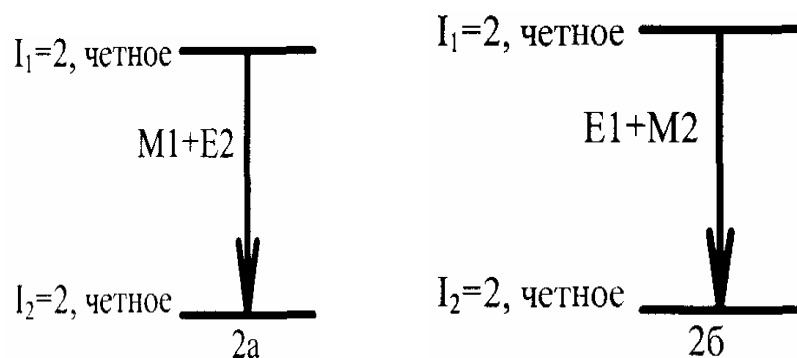
Так, например, при переходе между двумя состояниями со спином 2 и с одинаковой четностью (рис. 14 а) у нас должна быть смесь излучений типа М1 и Е2 (магнитное дипольное и электрическое квадрупольное).

Точно так же при переходе, изображенном на рис. 14 б, должна быть смесь электрического дипольного (Е1) и магнитного квадрупольного (М2) излучений.

Но в действительности мы очень часто имеем дело с почти чистым мультипольным излучением.

В случае же излучения смешанной мультипольности введем коэффициент смешивания  $\delta$  – отношение амплитуд полей излучения соответствующих мультипольностей. Тогда  $\delta$  будет равно отношению интенсивностей (проинтегрированных по всем углам) мультипольных полей.

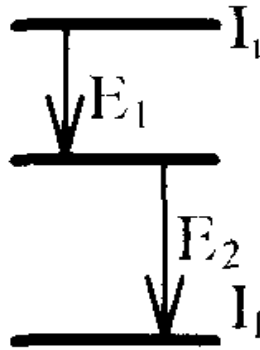
На угловых распределениях часто заметно сказываются даже весьма малые значения коэффициента смешивания.



**Рис. 14. Примеры переходов со смешанной мультипольностью**

В эксперименте по  $\gamma\gamma$ -корреляции мы имеем дело с ядрами, испускающими в

результате каскадного перехода (рис. 15) один за другим два  $\gamma$ -кванта. Первый  $\gamma$ -квант селективно регистрируется счетчиком 1, а второй счетчиком 2 (рис. 16). Пользуясь соответствующей аппаратурой, мы регистрируем случаи одновременного появления квантов в обоих счетчиках (т. е. «совпадения») в зависимости от угла  $\Theta$  между направлениями распространения квантов.



*Рис. 15. Каскадный  $\gamma$ -переход*

Приведем важное общее правило, а именно: функцию угловой корреляции можно написать в виде:

$$W(\Theta) = \sum A_k P_k(\cos\Theta), \quad (40)$$

где  $P_k(\cos\Theta)$  – полиномы Лежандра. Функцию распределения принято нормировать таким образом, что  $A_0 = 1$ .

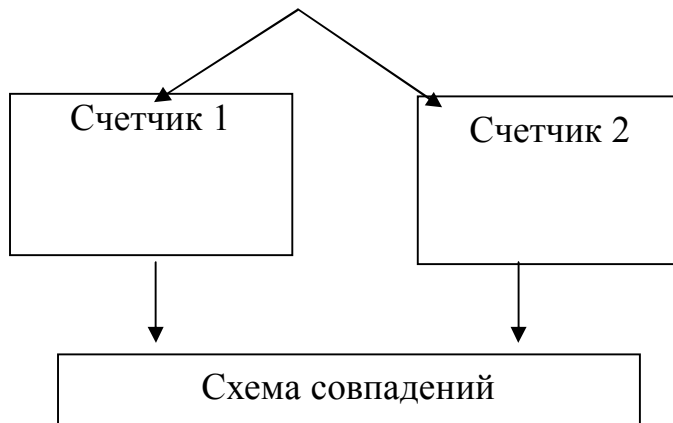
Другие, иногда более удобные формы записи  $W(\Theta)$  таковы:

$$W(\Theta) = \sum a_k \cos k\Theta, \quad (41)$$

$$W(\Theta) = \sum b_k \cos^k \Theta. \quad (42)$$

Алгебраическое соотношение между этими коэффициентами может быть легко получено. Эти выражения пригодны при условии, что корреляция не

нарушена, т. е. нет существенных возмущений воздействующих на ядро в промежуточном состоянии каскада.



*Рис. 16. Схема измерения угловой  $\gamma\gamma$ -корреляции квантов под углом  $\theta$*

В качестве простого примера рассмотрим каскад, приведенный на рис. 17, в котором, спин промежуточного состояния  $I$  равен единице. Тогда правила отбора требуют, чтобы оба  $\gamma$ -перехода были чисто дипольными (электрическими или магнитными). Наложим очень слабое магнитное поле, настолько слабое, чтобы можно было пренебречь нарушением корреляции в промежуточном состоянии. В результате уровень с  $I=1$  расщепится на три магнитных подуровня с  $m = 0, \pm 1$ . Выберем ось квантования вдоль направления на фиксированный счетчик, регистрирующий излучение при первом переходе каскада. Тогда изменение магнитного квантового числа для дипольного излучения будет равно  $\Delta m = \pm 1$ , следовательно, в промежуточном состоянии будут заселены только подуровни с  $m = \pm 1$ .

Таким путем мы выбираем определенную заселенность подуровней промежуточного состояния.

Из элементарной теории электромагнитного дипольного излучения известно, что угловое распределение излучения при переходе с каждого из подуровней с данным значением  $m$  в основное состояние ядра с нулевым моментом определяется соотношениями:

$$F_1^{\pm 1}(\theta) = \frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta), m = \pm 1, \quad (43)$$

$$F_1^0(\theta) = \frac{1}{2} \sin^2\theta, m = 0. \quad (44)$$

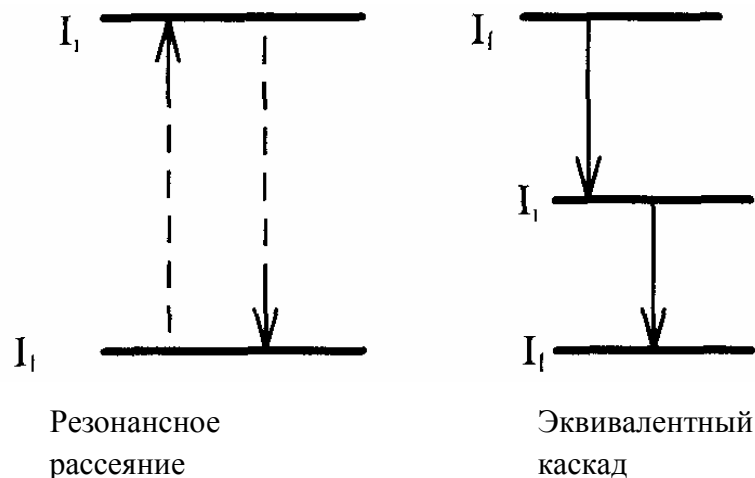
Если бы все три подуровня были одинаково заселены, то поскольку величина  $W(\theta) = F_1^{+1}(\theta) + F_1^{-1}(\theta) + F_1^0(\theta) = 2$  и не зависит от угла  $\theta$ , излучение было бы изотропным. Но так как в нашем примере возбуждены только состояния с  $m = \pm 1$ , функция угловой корреляции в экспериментах по схеме совпадений будет иметь вид:

$$W(\theta) = F_1^{+1}(\theta) + F_1^{-1}(\theta) = 1 + \cos^2\theta = \frac{4}{3} [1 + 0,5 P_2(\cos\theta)]. \quad (45)$$

Из принципа спектроскопической устойчивости следует, что полученный нами результат не зависит от наличия слабого магнитного поля.

Наиболее важной частью рассматриваемых сверхтонких взаимодействий являются главные члены разложения по мультиполям электрической и магнитной частей взаимодействия.

Для магнитной части это – магнитное дипольное взаимодействие, включающее в себя взаимодействие магнитного ядра с магнитными полями, создаваемыми на ядре спиновыми и орбитальными моментами электронов.



**Рис. 17. Резонансное рассеяние  $\gamma$ -лучей и эквивалентный каскад**

В разложении электрической части имеются два члена: обычное кулоновское



(«монопольное») взаимодействие (с малыми, но существенными поправками к нему, возникающее из-за конечного размера распределения заряда ядра) и электрическое квадрупольное взаимодействие (определяемое квадрупольным моментом ядра и градиентом электрического поля на ядре, создаваемого окружающим распределением зарядов). Кулоновский член взаимодействия не может оказывать влияния на угловую корреляцию  $\gamma$ -лучей, при испускании которых, как мы уже видели, в поле излучения возникает, по крайней мере, единичный момент количества движения, и поэтому его можно не рассматривать (в этом заключается важное отличие от эффекта Мессбауэра). Следовательно, мы будем иметь дело только с магнитным дипольным и электрическим квадрупольным взаимодействиями.

Вообще говоря, большое значение имеет и временная зависимость подобных взаимодействий. Можно говорить отдельно о статических взаимодействиях и о взаимодействиях, которые зависят от времени. Статические сверхтонкие магнитные и квадрупольные поля могут существовать в намагниченных до насыщения ферромагнетиках или в парамагнитных веществах при очень низких температурах. При повышении температуры возникают флуктуации, обычно усложняющие картину.

Наиболее полную и ценную информацию получают из измерений зависящих от времени угловых корреляций. Такие измерения возможны, когда разрешающее время электронных схем совпадений значительно меньше времени жизни соответствующего промежуточного состояния. В настоящее время достижимы времена  $10^{-10}$  с и менее. Поэтому при данном угловом расстоянии между счетчиками можно измерять скорости счета совпадений в зависимости от времени, в течение которого ядро находится в промежуточном состоянии, не распадаясь. На практике скорость совпадений измеряется в зависимости от длины проградуированной линии задержки, введенной в одно плечо схемы совпадений. Тогда угловая корреляция будет, функцией времени задержки, а возмущение будет тем больше, чем дольше ядра остаются в промежуточном состоянии, не распадаясь.

Не возмущенная угловая корреляция не будет зависеть от времени, проводимого ядром в промежуточном состоянии. Тогда в отсутствии возмущений  $W(\theta, t) = W(\theta, 0)$ . При наличии возмущения:

$$W(\theta, t) = \sum_k G_k(t) A_k P_k(\cos \theta), \quad (46)$$

где  $G_k(t)$  – функции времени, характеризующие затухание корреляционных коэффициентов, все меньше единицы.

В любом реальном эксперименте счетчик может регистрировать вторичное излучение в конечном интервале времени  $\Delta t = (t_1, t_2)$  после акта первичного излучения. Измеряемая функция корреляции, с учетом экспоненциального распада возбужденных состояний будет иметь вид:

$$W(\theta, t_1 t_2) = \frac{\int_{t(1)}^{t(2)} W(\theta, t) e^{-t/\tau} dt}{\int_{t(1)}^{t(2)} e^{-t/\tau} dt}. \quad (47)$$

Интервал  $(t_1, t_2)$  не может быть, конечно, меньше разрешающего времени экспериментальной установки. Если разрешающее время, как бывает иногда, значительно больше среднего времени жизни, то можно измерить только интегральную корреляцию:

$$W(0, \infty) = \frac{\int_0^{\infty} W(\theta, t) e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{\infty} e^{-t/\tau} dt} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} W(\theta, t) e^{-t/\tau} dt. \quad (48)$$

Измерения интегральной корреляции, вообще говоря, дают значительно меньше информации о природе рассматриваемых сверхтонких взаимодействий.

### 1.7. Сопоставление методик регистрации сверхтонких взаимодействий

ЯГР-спектроскопия позволяет измерить сдвиги ядерных уровней, связанных со всеми тремя, учитываемыми в разложении, членами гамильтониана СТВ, а также среднеквадратичные смещения  $\langle x^2 \rangle$  и среднеквадратичные скорости  $\langle v^2 \rangle$ . Кроме того, из диффузионного расширения спектральных линий могут быть получены сведения о механизме диффузии. Исследования проводятся как на стабильных, так и на радиоактивных ядрах.

Уменьшение интенсивностей спектральных линий ЯГР с ростом температуры ограничивают возможности метод верхним пределом температуры  $T$ , при котором величина вероятности эффекта Мессбауэра  $f$  еще достаточно велика (впрочем, в ряде случаев температура может быть поднята до температуры предплавильного состояния). Применительно к толщинам исследуемых образцов методики ЯГР можно разделить на две группы по величине проникающей способности регистрируемого излучения.

В первой методике в металл обычными металлургическими приемами (например, диффузией) вводятся радиоактивные примеси, ядра которых обладают мессбауэровским переходом. Сплав подвергают облучению, вследствие которого локальное окружение части мессбауэровских примесей (обычно занимающих положения замещения) изменяется, что проявляется в спектре испускания (эмиссионный вариант). Аналогичный эксперимент можно провести в случае, если в металл введена примесь стабильного мессбауэровского изотопа (абсорбционный вариант, а также эксперименты на рассеяние  $\gamma$ -квантов). В этих случаях исследуемые толщины материала определяются проникающей способностью мессбауэровских  $\gamma$ -квантов и составляют в зависимости от атомного номера металла–матрицы десятки микрон.

Во второй группе методик при имплантации тяжелых ионов в металл радиационные повреждения возникают в сравнительно тонком поверхностном слое  $\leq 1$  мкм. Поэтому для повышения чувствительности используется методика, в которой регистрируются электроны внутренней конверсии, испущенные мессбауэровскими ядрами при переходе ядра в основное состояние.

(Мессбауэровский переход, как правило, характеризуется большим коэффициентом  $\alpha$  внутренней конверсии  $\gamma$ -лучей, например, для  $^{57}\text{Fe}$   $\alpha \cong 9$ .) В схемах эксперимента, использующих методику регистрации конверсионных электронов при мессбауэровском рассеянии  $\gamma$ -квантов (МСКЭ) на поверхность образца падает пучок мессбауэровских  $\gamma$ -квантов. При резонансном рассеянии из-за малой проникающей способности конверсионных и оже-электронов с поверхности образца испускаются только электроны, соответствующие только тонкому слою толщиной  $10^2$ – $10^4$  Å в зависимости от атомного номера вещества мишени. Остальные электроны, связанные с более глубокими слоями, поглощаются в материале.

Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов (МСКЭ), использующая ядра  $^{57}\text{Fe}$ , является методом неразрушающего анализа и контроля тонких железосодержащих слоёв. Она основана на регистрации в геометрии рассеяния электронов внутренней конверсии и оже-электронов, которые возникли при распаде возбуждённого состояния ядра, образовавшегося в результате резонансного (мессбауэровского) поглощения гамма-кванта 14,4 кэВ от радиоактивного источника. В методе МСКЭ регистрируются все электроны, выбитые из образца вследствие внутренней конверсии после резонансного поглощения. Их число ограничено рассеянием в материале образца. Только электроны, появившиеся из атомов, расположенных вблизи поверхности, могут покинуть образец. Около 65% детектируемых конверсионных электронов с энергией 7,3 кэВ образуются в слое глубиной  $\sim 600$  Å и 95% – в слое  $\sim 3000$  Å от поверхности. Таким образом, детектирование конверсионных и оже-электронов позволяет получить мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$ , находящихся в поверхностных слоях глубиной до  $\sim 3000$  Å. Чувствительность метода зависит от концентрации железа в поверхностных слоях и отношения числа конверсионных электронов к фону.

При изучении имплантации ионов очень полезно наряду с МСКЭ применение других методов, таких, как каналирование ионов, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэмиссия, оже-спектроскопия и т. д.

Перейдем к методикам прецессионного типа, в которых информация связана с прецессией ядерного спина примеси во внутрикристаллических магнитных и электрических полях и поэтому относится ко второму и третьему членам гамильтониана СТВ. Сведений о динамике решетки эти методики не дают, но в отличие от ЯГР в принципе не имеет ограничений по их применению со стороны высоких температур [3].

Изучение интегральных по времени возмущенных угловых корреляций и зависящих от времени дифференциальных угловых корреляций (ИВУК и ДВУК соответственно) проводится на радиоактивных ядрах, переходящих в основное состояние путем каскадных  $\gamma$ - $\gamma$ ,  $\beta$ - $\gamma$  и  $\alpha$ - $\gamma$  переходов. В последнем случае ядро при испускании  $\alpha$ -частицы приобретает энергию отдачи, достаточную для его имплантации в металл. Метод ИВУК не позволяет произвести идентификацию неэквивалентных кристаллографических положений, так как он дает усредненную по времени картину. От этого недостатка свободен метод ДВУК, с помощью которого различающиеся локальные окружения радиоактивной примеси могут быть выявлены по числу модулирующих испускаемое излучение частот.

С методиками ВУК сходны методики, регистрирующие возмущение углового распределения излучения, испускаемого после ядерной реакции или возбуждения ядра. Ядро-информатор за счет энергии отдачи занимает новое положение в материале, характеризуемое величиной и характером возмущения углового распределения. Этими методиками исследуются процессы, происходящие в различные интервалы времени после момента имплантации. Если, например, частицы от ускорителя, приводящие к образованию нового состояния ядра в мишени, регистрируются в совпадении с излучением, испускаемым при распаде этого нового ядерного состояния, то говорят, что эта методика связана с возмущением угловой корреляции при имплантации (ИМВУК).

Методика ИМВУК используется как в интегральном, так и в дифференциальном вариантах. В первом случае изучаются состояния с очень малым временем жизни, во втором – со временем жизни не менее  $10^{-9}$  с. Конечно,

предел малого времени жизни определяется разрешающим временем электронной аппаратуры. Регистрация момента образования нового ядерного состояния может быть произведена с помощью пульсирующего пучка ускоряемых частиц, при этом длительность импульса выбирается малой по сравнению с временем жизни возбуждаемого ядерного состояния. В этом случае исследуется возмущение углового распределения при имплантации (ИМВУР). Если частоту прерывания пучка синхронизировать с частотой прецессии спина ядра во внешнем магнитном поле, то методика связана со стробоскопическим наблюдением возмущенного углового распределения (СНВУР). Методика СНВУР используется для изучения процессов релаксации ядерного спина при имплантации.

Анизотропия углового распределения  $\beta$ - или  $\gamma$ -излучения, ориентированных при очень низких температурах ядер (ОЯ), связана с усредненными по всем ядрам сверхтонкими магнитными и электрическими квадрупольными взаимодействиями. Сведения о локальном атомном окружении ядер-зондов могут быть получены с помощью измерения температурной зависимости анизотропии углового распределения. Метод ограничен областью очень низких температур. Разрешающую способность метода ОЯ по выделению различных локальных окружений можно существенно повысить, изменяя заселенность ядерных подуровней при наложении на образец стационарного и высокочастотного магнитных полей и измеряя ее далее методом ЯМР (ОЯ/ОМР). Этот прием может быть также использован при изучении ВУК и ВУР.

Схема, представляющая зависимость характерного времени процесса от обратной температуры, иллюстрирует наиболее эффективное применение методик СТВ для различных интервалов времени и температуры на примере стадий отжига  $\alpha$ -Fe. По оси абсцисс откладывается значение  $1/T$ , где  $T$  – температура образца. По оси ординат в логарифмическом масштабе откладывается время  $t$ , характерное для данного изучаемого процесса, начиная с момента имплантации частицы в твердое тело.

В течение процесса торможения иона в ферромагнитной матрице, продолжающегося  $\sim 10^{-12}$  с под влиянием  $H$  и ГЭП матрицы происходит прецессия

ядерного спина иона. Эта прецессия может быть изучена методом ИМВУК на ядерных переходах с временами жизни  $<10^{-12}$  с [4].

Исследование стадий отжига требует повышения температуры образца. При этом последовательно происходит вначале аннигиляция близких пар Френкеля, затем становятся подвижными межузельные атомы. При дальнейшем повышении температуры мигрируют вакансии, изменяются размеры и форма скоплений и т. д. Выбранным в целях исследования пределам температурного интервала соответствуют вполне определенные частоты перескоков подвижных в данной области дефектов.

Кинетику отжига, связанную с перемещениями определенного типа дефектов, можно наблюдать, если среднее время между прыжками подвижных дефектов будет больше времени жизни ядра в возбужденном состоянии или периода ларморовской прецессии ядерного спина (в прецессионных экспериментах). Эффективность применения методик СТВ для исследования стадий отжига  $\alpha$ -Fe приведена в [4].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СТВ определяется ближайшими координационными сферами ядра-зонда, причем наибольший вклад дает первая координационная сфера. В отличие от методов, чувствительных только к изменению макроскопических свойств материала методами, чувствительными к СТВ, с успехом могут исследоваться не только разбавленные бинарные сплавы, но и многокомпонентные системы, в которых содержание каждой из компонент варьируется в широком диапазоне.

Так, обращаясь к проблемам радиационных явлений и повреждений в металлах и сплавах, можно видеть, что практически в каждом случае СТВ могут дать важные сведения о физических процессах, формирующих свойства материала. СТВ могут использоваться при определении влияния примесей на фазовую стабильность и изучении перераспределения компонентов сплава при атомном разупорядочении и упорядочении, в частности, на ранних стадиях образования выделений. Особо следует выделить до сих пор не использованную возможность прямого определения атомного механизма диффузии, а также поверхностных состояний металла при облучении и коррозии.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Фраунфельдер, Э. Хенли. Субатомная физика. – М.: «Мир», 1979. – 736 с.
2. Эффект Мессбауэра / Сб. переводов под ред. Н. А. Бургова, В. А. Складневского. – М.: Атомиздат, 1969. – 438 с.
3. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах / Пер. с англ. под ред. А. Турова. – М.: Мир, 1970. – 368 с.
4. Rossum M. Van. Characterization of solids by Mössbauer spectroscopy // Progr. Cryst. Growth Charact. 1982, V.5, #1-2. – P.1 – 45.
5. Г. Вертхейм, А. Хаусман, В. Зандер. Электронная структура точечных дефектов. М. Атомиздат, 1977.-206 с.