

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET UNIVERZITETA U NOVOM SADU



Marković Dušanka

INTERPRETACIJA MÖSSBAUER-OVOG SPEKTRA TERMIČKI

DEKOMPONOVANOG FEROOKSALATA

- Diplomski rad -

radjen u

Institutu za nuklearne nauke "Boris Kidrič" u Vinči

1971. god.

Ovaj rad radjen je u Grupi nuklearne spektroskopije, Fizičke laboratorije Instituta za nuklearne nauke "Boris Kidrič" u Vinči.

Najtoplje se zahvaljujem Prof. dr Lazaru Marinkovu, koji je predložio temu i rukovodio njenom izradom, na svešrđnjoj pomoći i pažnji koju mi je ukazivao tokom izrade ovog rada, i korisnim sugestijama koje su omogućile njegovu realizaciju.

Takodje zahvaljujem mr Ištvan Bikitu za sve korisne opaske i diskusije, koje su mi bile od velike koristi, a koje su uvek pravovremeno dolazile.

Isto tako zahvaljujem se i svim članovima Laboratorije za fiziku, bez čije pomoći nebih mogla tako brzo i efikasno realizovati ovaj rad.



S a d r ž a j

Uvod	1
I Mössbauer-ov efekt	2
I 1. Izomerno hemijsko smicanje	4
I 2. Zeeman-ov efekt u jezgru	6
I 3. Kvadrupolno uzajamno dejstvo	8
II Asimetrija komponenata dubleta Mössbauer-ovog spektra ...	9
II 1. Anizotropija Debye-Waller-ovog faktora	10
II 2. Uticaj relaksacije na asimetriju kvadrupolnog dubleta	12
II 3. Relaksacija spin-rešetka	12
II 4. Spin-spinska relaksacija	14
II 5. Hiperfina struktura linija Mössbauer-ovog spektra u paramagneticima	15
III Eksperiment	19
III 1. Termička dekompozicija feroooksalata	21
III 2. Analiza Mössbauer-ovog spektra feroooksalata	22

U V O D

Zadatak ovog rada je interpretacija Mössbauer-ovog spektra termički dekomponovanog feroooksalata ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Centralnu ulogu u ovim merenjima ima metalni jon gvoždja, Fe^{57} , koji tokom termohemijских процеса ostaje u kristalu, dok se sadržaj kristalne vode i kiselinskog radikala može menjati. U radu (1) pokazano je da u neoštećenom uzorku postoji oktaedralna koordinacija metalnih jona, koja u oštećenom uzorku prelazi u tetraedralnu.

Mössbauer-ov spektar parcijalno dekomponovanog uzorka ima formu asimetričnog dubleta i zato je u glavi I i II dato detaljno teorijsko obrazloženje efekata, koji mogu izazvati nastanak asimetrije.

Treći deo sadrži opis eksperimentalno dobijenih rezultata i njihovo teorijsko obrazloženje.

I MOSSBAUER-OV EFEKT.

Mogućnost dobijanja rezonantne apsorpcije gama zraka na atomskim jezgrima predviđao je još 1929. godine Kuhn (4). Ova pojava, analogna rezonantnoj fluorescenciji atoma, nije mogla biti i eksperimentalno ostvarena, zato što su energije nuklearnih stanja daleko više od energija elektronskih prelaza, te se znatna energija gubila na uzmak jezgra.

Tek 1958. godine, vršeći eksperimente rezonantne apsorpcije gama zraka energije 129 keV, na Os¹⁹¹, koji se nalazi u metalnom stanju, Mössbauer je otkrio povišenje rezonantnog efekta sa sniženjem temperature, umesto očekivanog slabljenja efekta, zbog smanjenog stepena prekrivanja emitovanih i apsorbovanih linija. Na osnovu ovih ogleda Mössbauer je zaključio da jezgro vezano u kristalnoj rešetci ne oseća energiju uzmaka, odnosno beztrzajna apsorpcija, ili emisija, gama kvanta za jezgro vezano u kristalnoj rešetci, postaje apsolutno moguća. Na osnovu Lamb-ove teorije rezonantnog apsorbovanja sporih neutrona na jezgrima vezanim u kristalnoj rešetci (5), uočivši analogiju između ovih pojava i gama rezonancije, Mössbauer daje pravilno teorijsko obrazloženje posmatranog efekta.

Verovatnoća beztrzajne emisije gama kvanta, izračunata na osnovu Einstein-ovog modela čvrstog tela, po kom atom emiter osciluje oko ravnotežnog položaja kao linearnih harmonijskih oscilatora, a oscilacije jezgra u stanju relativne ravnoteže, dešavaju se ne zavisno jedna od druge sa učestanostu ω_E data je izrazom:

$$f = \omega_{aa} = \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2M \omega_E}\right) = \exp\left(-\frac{R}{\hbar \omega_E}\right) \dots \dots \dots \quad (1)$$

gde je M -masa linearog harmonijskog oscilatora, \vec{k} -talasni vektor, R -gubitak energije na uzmak jezgra, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h -Planck-ova konstanta. Odavde možemo zaključiti da verovatnoća zračenja bez gubitka energije znatna, ako gubitak energije na uzmak jezgra, R , nije veći od jednog fonona (kvanta elastičnog talasa), jer kvantni oscilator prima, odnosno predaje, energiju samo u celobrojnim umnošcima fonona $0, \frac{\hbar\omega}{E}, 2\frac{\hbar\omega}{E} \dots$

Osnovni nedostatak Einstein-ovog modela je u tome što elastični talasi u čvrstom telu nemaju svi istu frekvenciju, te se bolje opisivanje dinamičkih svojstava kristala dobije, ako se oscilacije jezgra predstave u obliku superpozicije normalnih oscilacija, okarakterisanih odredjenom spektralnom raspodelom, čiji oblik određuje dinamička svojstva kristala. Model koji opisuje dinamička svojstva kristala je Debye-ev model, a verovatnoća beztrzajne apsorpcije gama kvanta, računata na osnovu ovog modela, data je izrazom:

$$f' = e^{-2W} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (2)$$

gde je:

$$2W = \frac{6R}{k_0 \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (3)$$

(k_0 -Boltzmann-ova konstanta, Θ_D -Debye-va temperatura, T -apsolutna temperatura, $x = \frac{\hbar\omega}{k_0 T}$, ω -učestanost oscilovanja rešetke).

Verovatnoća beztrzajnog emitovanja gama zraka, f' , izvedena u Debye-vskoj aproksimaciji, podudara se sa izrazom za faktor Debye-Waller-a izведенog na osnovu teorije koherentnog Bragg-ovog rasejanja rentgenskih zraka. Eksponent u Debye-Waller-ovom faktoru može se napisati u obliku:

$$2W = \langle (ku)^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^3 k_i k_j \langle u_i u_j \rangle = k_x^2 \langle u_x^2 \rangle + k_y^2 \langle u_y^2 \rangle + k_z^2 \langle u_z^2 \rangle \quad (4)$$

gde su u_i -komponente vektora pomeranja atoma, a srednja vrednost $\langle u_i u_j \rangle$ predstavlja simetričan tenzor drugog reda. Iz jednačine (4) jasno se vidi da veličina $2W$ zavisi od pravca talasnog vektora \vec{k} tj. intenzitet Mössbauer-ovog zračenja, ili apsorbovanja, zavisi od orijentacije upadnog fotona u odnosu na kristalografske ose, i anizotropan je.

Simetričnom tenzoru drugog reda, $\langle u_i u_j \rangle$, možemo pridružiti neki elipsoid, koji se u kristalima niske simetrije, na pr. triklinična, monoklinična, rombična i td. održava, ali u kubnim kristalima elipsoid degeneriše u sferu, te eksponent $2W$ zavisi samo od veličine, a ne i pravca talasnog vektora \vec{k} :

$$2W = k^2 \langle u_x^2 \rangle = \frac{1}{3} k^2 \langle u^2 \rangle \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (5)$$

odnosno u idealnom kubnom kristalu Mössbauer-ovo zračenje mora biti izotropno.

Pri koherentnom rasejanju pod uglom φ intenzivnost interferencijskog maksimuma I smanjuje se sa povišenjem temperature po zakonu:

$$I = I_0 e^{-2W} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (6)$$

gde je I_0 intenzivnost koja odgovara rešetci sa nepokretnim atomima, a faktor $2W$ poklapa se sa izrazom (3) s tačnošću do množitelja $2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$.

I. 1. Izomerno hemijsko smicanje

Od fundamentalnih naučnih otkrića učinjenih poslednjih godina, Mössbauer-ov efekt se pokazao najplodonosnijim. Između ostalog Mössbauer-ov efekt je prvi omogućio direktno i detaljno ispitivanje hiperfine

strukture energijskih nivoa u jezgru. Hamiltonijan uzajamnog dejstva jezgra sa električnim odnosno magnetnim poljem elektrona može se napisati u obliku zbira:

$$\mathcal{H} = V + \mathcal{H}_u + \mathcal{H}_Q \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (7)$$

gde je V skalarno Coulumb-ovo polje, \mathcal{H}_u -Hamiltonijan uzajamnog dejstva magnetnog momenta jezgra, \mathcal{H}_u , sa magnetnim poljem svih elektrona, \mathcal{H}_Q -Hamiltonijan interakcije kvadrupolnog momenta jezgra, Q , sa gradijentom električnog polja elektrona.

Prvi član Hamiltonijana (7) opisuje pomeranje energijskih nivoa u jezgru, koje, pošto je uslovljeno različitim razmerama jezgra u izomernim stanjima, a otkriveno je prilikom izmene hemijskog jedinjenja u kom se Mössbauer-ov atom nalazi, nosi naziv izomerno hemijsko pomeranje.

Energija Coulumb-ovog uzajamnog dejstva za sistem koji se sastoji od jezgra, sa gustinom naelektrisanja $\rho(r)$, i elektronskog oblaka sa raspodelom naelektrisanja $e|\psi(r)|^2$, gde je e-naelektrisanje elektrona, a $\psi(r)$ -talasna funkcija stanja, može se napisati u obliku:

$$V = \frac{2\bar{u}}{3} Ze^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (8)$$

uz pretpostavku da se elektronska gustina u oblasti jezgra, tj. za $r=0$, ne menja ($|\psi(0)|^2 = \psi^2(0)$). Srednje kvadratno odstupanje radijusa jezgra može se napisati u obliku:

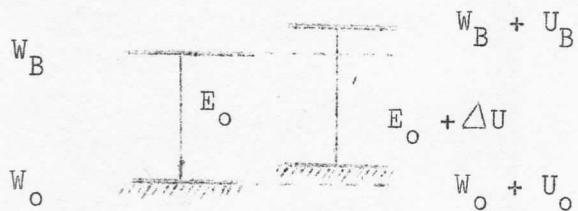
$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int \rho(r) r^2 dr}{\int \rho(r) dr} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (9)$$

Pošto energija Coulumb-ove interakcije zavisi od gustine naelektrisanja jezgra $\rho(r)$, koja nije ista za osnovno i pobudjeno stanje,

energija gama kvanta prilikom prelaza iz osnovnog u pobudjeno stanje jezgra ("B" → "0") menja se za veličinu:

$$\Delta U = U_B - U_0 = \frac{2\bar{u}}{3} Ze^2 \psi^2(0) \left[\langle r_B^2 \rangle - \langle r_0^2 \rangle \right] \dots \quad (10)$$

kao što je prikazano na sl. 1.



Slika 1

Ako se prilikom ogleda rezonantne apsopcijske jezgro emiter i jezgro apsorber nalaze u različitim hemijskim jedinjenjima, pri čemu se funkcije stanja elektrona, $\psi_I^2(0)$ i $\psi_{II}^2(0)$, razlikuju, linijska apsorbera biće pomerena u odnosu na linijsku emitera za:

$$\delta E = \frac{2\bar{u}}{3} Ze^2 \left[\psi_I^2(0) - \psi_{II}^2(0) \right] \left[\langle r_B^2 \rangle - \langle r_0^2 \rangle \right] \dots \quad (11)$$

te maksimum apsorbovanja neće biti na nultoj brzini relativnog kretanja izvora u odnosu na apsorber, nego na nekoj brzini v , određenoj preko:

$$\delta E = \frac{v}{c} E \gamma \dots \quad (12)$$

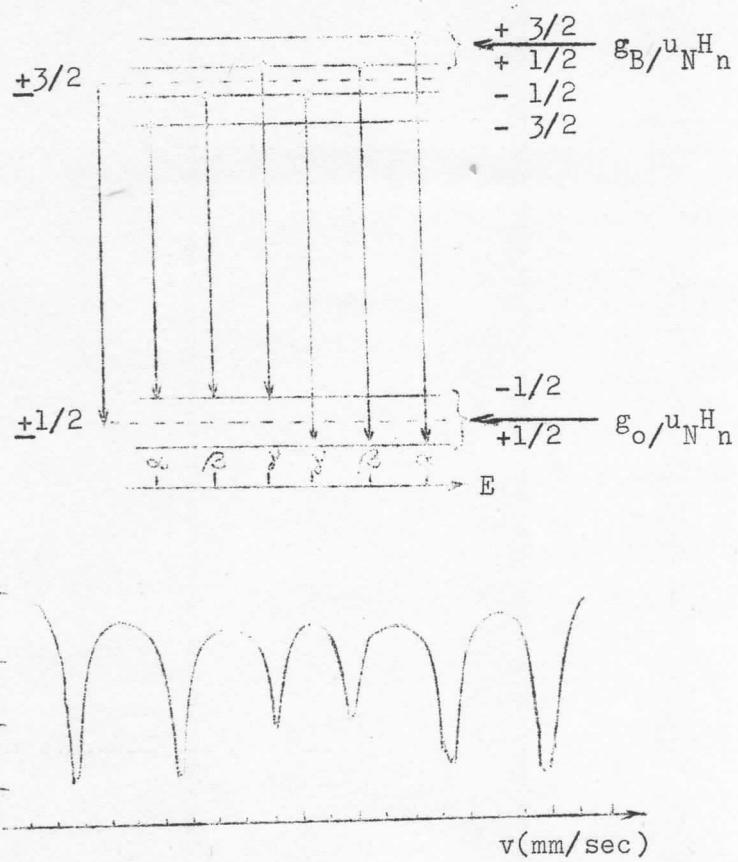
I 2. Zeeman-ov efekt u jezgru

Drugi član Hamiltonijana (7) karakteriše interakciju magnetnog momenta jezgra, μ , sa magnetnim poljem elektrona, H :

$$\mathcal{H}_u = -\gamma u H = -g_I / u_N^H I \quad \dots \dots \dots \quad (13)$$

gde je γu_N nuklearni magneton, I -spin jezgra, $g_I = \frac{\gamma}{I} u_N$ -žiromagnetni odnos za jezgro.

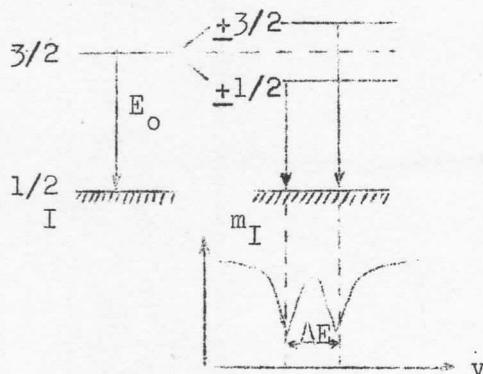
U ovoj interakciji smiče se degeneracija po magnetnom kvantnom broju, m, odnosno svaki nivo sa totalnim momentom količine kretanja I , ceapa se na $2I+1$ podnivoa. Konkretno u slučaju Fe^{57} , energijski nivo osnovnog stanja sa spinom $I = \frac{1}{2}$, ceapa se na dva, a pobudjenog stanja sa spinom $I = \frac{3}{2}$, na četiri podnivoa. Saglasno pravilima selekcije mogući su prelazi za $\Delta m = 0, \pm 1$, odnosno u Mössbauer-ovom spektru pojaviće se šest linija, simetrično rasporedjenih u odnosu na centar spektra (sl.2).



Slika 2

I 3. Kvadrupolno uzajamno dejstvo

U slučaju da raspodela gustine nanelektrisanja u jezgru ima sfernu simetriju, jezgro sa spinom $I > \frac{1}{2}$, ima električni kvadrupolni moment. U interakciji kvadrupolnog momenta jezgra, Q , sa gradijentom električnog polja, q , dolazi do cepanja energijskih nivoa, što će se, na pr. u spektru Fe^{57} , manifestovati pojавом dubletnih linijskih (sl. 3).



Slika 3

Ako tenzor gradijenta električnog polja ima osnu simetriju i ako se osa simetrije poklapa sa pravcem spina jezgra, energija kvadrupolne interakcije može se napisati u obliku:

$$W = \frac{e^2 q Q}{2} \dots \dots \dots \quad (14)$$

Pojava dubleta, povezana je sa cepanjem energijskog nivoa sa spinom $\frac{3}{2}$, na dva podnivoa, za koja je $m = \pm \frac{3}{2}$ i $m = \pm \frac{1}{2}$, smaknuta za veličinu:

$$W_{\pm \frac{3}{2}} = \frac{e^2 q Q}{4} \quad \text{i} \quad W_{\pm \frac{1}{2}} = - \frac{e^2 q Q}{4} \dots \dots \quad (15)$$

te je rastojanje izmedju komponenata dubleta:

$$\Delta E = W_{\pm \frac{3}{2}} - W_{\pm \frac{1}{2}} = \frac{e^2 q Q}{2} \dots \dots \dots \dots \quad (16)$$

II ASIMETRIJA KOMPONENTA DUBLETA MOSSBAUER-OVOG SPEKTRA

Verovatnoća emitovanja linija kvadrupolnog dubleta zavisi od orijentacije talasnog vektora \vec{k} , u odnosu na kristalografske ose (16). Za monokristal u slučaju aksijalne simetrije električnog polja, verovatnoća prelaza jezgra iz osnovnog stanja sa spinom $I=\frac{1}{2}$, u pobudjeno stanje sa spinom $I=\frac{3}{2}$, u odsustvu magnetnog polja odredjena je izrazima:

$$w\left(\frac{\pm 3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}\right) = w_{\sigma} = \text{const}(1 + \cos^2 \theta) \dots \dots \dots \quad (17)$$

$$w\left(\frac{\pm 1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}\right) = w_{\sigma} = \text{const}\left(\frac{5}{3} - \cos^2 \theta\right) \dots \dots \dots \quad (18)$$

gde je θ ugao izmedju ose polja i pravca gama kvanta. Zato se kod monokristalnih uzoraka intenziteti linija kvadrupolnog dubleta mogu znatno razlikovati, na pr. pri $\theta=0$, $\frac{w_3}{w_1} = 3$.

Medjutim, u eksperimentima sa polikristalnim uzorcima, dobijeni su spektri kod kojih su linije kvadrupolnog dubleta bile različitog intenziteta, mada su srednje vrednosti verovatnoća prelaza po uglovima bile jednake ($\bar{w}_3 = \bar{w}_1$).

Asimetrija komponenta dubleta Mössbauer-ovog spektra može nastati zbog:

- Anizotropije Debye-Waller-ovog faktora

- Kombinovanog dejstva gradijenta električnog polja i konstantnog magnetnog polja elektrona, ili fluktuacije magnetnog polja elektrona izazvane elektronskom spin-rešetka relaksacijom.
- Prelaza izmedju podnivoa jezgra, koji dovode do nuklearne spin-rešetka relaksacije pod uticajem fluktuirajućih polja.
- Magnetnog hiperfinog uzajamnog dejstva drugog reda (ili pseudokvadrupolnog).

II 1. Anizotropija Debye-Waller-ovog faktora

Asimetrija pikova kvadrupolnog dubleta polikristalnih uzoraka kako su to pokazali V.I. Goldanskii i ostali (6,7,8), može biti objašnjena činjenicom da intenziteti prelaza:

$$i_{\bar{u}} = \int_0^{\pi} w_{\bar{u}} f'(\theta) \sin \theta d\theta \dots \dots \dots \quad (19)$$

$$i_{\bar{s}} = \int_0^{\pi} w_{\bar{s}} f'(\theta) \sin \theta d\theta \dots \dots \dots \quad (20)$$

zavise ne samo od verovatnoća prelaza $w_{\bar{u}}$ i $w_{\bar{s}}$, nego i od Debye-Waller-ovog faktora, $f'(\theta)$, koji za ne kubne kristale zavisi, kako je to pokazano u glavi I, od orijentacije pravca fotona u odnosu na kristalografske ose.

Eksperimenti su vršeni na brojnim jedinjenjima kalaja (7,8), a Karyagin (6), daje detaljno teorijsko tumačenje asimetrije pikova.

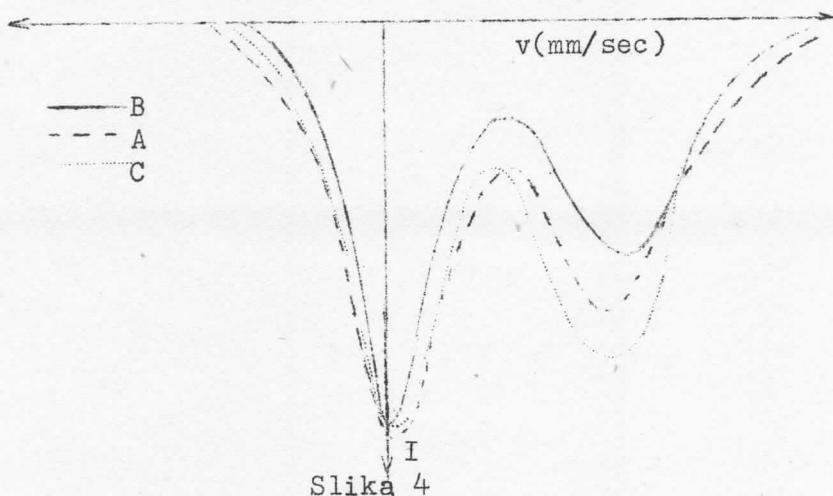
Objašnjenje eksperimentalno dobijenih rezultata može biti podjeljeno u dva dela:

a) Dubletno cepanje može biti računato za dve hemijskih različite forme i može predstavljati superpoziciju dve singletne linije, koje

potiču od različitih vrednosti izomernog hemijskog smicanja.

b) Dubletni spektar može biti kvadrupolne prirode, a razlika pikova može biti objašnjena anizotropijom kristala relativno orijentisanog u odnosu na pravac gama kvanta.

Da bi se ovo proverilo sniman je spektar $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ za izotropan (usitnjen) i anizotropan uzorak. (sl. 4).



Uzorci su postavljeni u odnosu na pravac gama zraka pod uglom od 90° i 45° . Izmena u prirodi asimetrije kontradiktorna je objašnjenju koje bazira na superpoziciji dveju singletnih linija, koje potiču od različitih hemijskih stanja u jedinjenju. Kriva A predstavlja spektar izotropnog uzorka, kriva B spektar anizotropnog uzorka, a kriva C dobija se kada se anizotropan kristal postavi pod uglom od 45° . Nastala promena u asimetriji dubletnog cepanja (kriva C) nije mogla biti dobijena računanjem dubleta za dve različite hemijske forme, a krive B i C ponovo prelaze u krivu A kada se anizotropan uzorak usitni, što jasno ukazuje na to da asimetrija dubletnog spektra nije uslovljena ni anizotropijom uzorka, nego anizotropijom intenzivnosti Mössbauer-ovog efekta.

II 2. Uticaj relaksacije na asimetriju linija kvadrupolnog dubleta

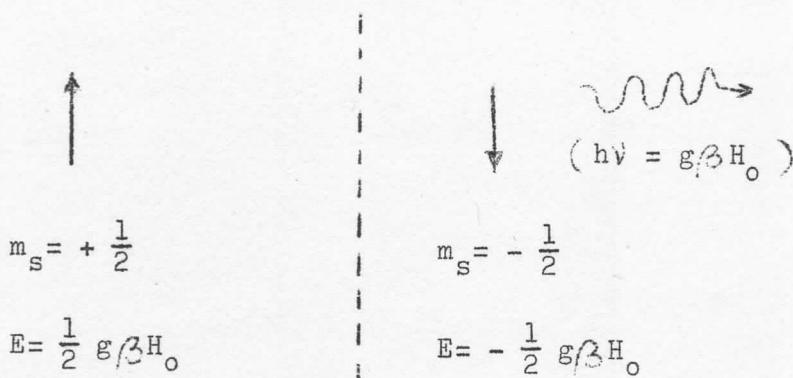
Posmatrajmo izolovan atom sa spinom I i nekompenzovanim momentom elektronskog omotača J. Mössbauer-ov spektar ovakvog atoma poseduje hiperfinu strukturu linija, koja će se održavati i kad se atom unese u kristal sa uredjenom magnetnom strukturom. U slučaju da kristal ne poseduje uredjenu magnetnu strukturu u interakciji sa spoljašnjom sredinom vektor mahaničkog momenta elektrona menjaće se u toku vremena, te hiperfino cepanje energijskih nivoa zavisi od relaksacionih svojstava sistema.

Pod magnetnom relaksacijom podrazumeva se proces uspostavljanja termodinamičke ravnoteže u sistemu magnetnih momenata. Sistem može preći u ravnotežno stanje putem: relaksacije spin-rešetka ili spin-spin-ske relaksacije.

II 3. Relaksacija spin-rešetka

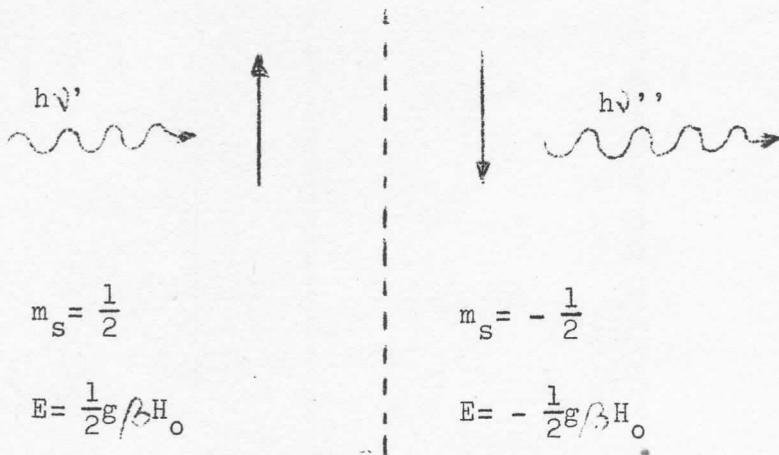
Prvu teoriju relaksacije spin-rešetka, dao je Waller (9). Teorija bazira na modulaciji dipol-dipolnog uzajamnog dejstva, koja nastaje usled oscilovanja rešetke. Mehanizam relaksacije može se predstaviti na sledeći način.

Usled oscilovanja rešetke dolazi do promene rastojanja izmedju jona. Kretanjem susednih magnetnih dipola stvara se fluktuirajuće magnetsko polje, koje izaziva prelaz magnetnog dipola iz višeg u niže energijsko stanje, propraćen emitovanjem fonona.(sl. 5).



Slika 5

Ovakav jednofononski proces naziva se direktni i preovladava na nižim temperaturama dok na višim temperaturama dolazi do indirektnog procesa pri kom je obrtanje spina propraćeno neelastičnim rasejanjem fonona (sl. 6), visoke učestanosti koje idu do gornje granice akustičkih oscilacija kristalne rešetke u Debye-vskoj aproksimaciji ($\nu_{\max} = 10^{13}$ G Cypla).



Slika 6

Zavisnost vremena relaksacije od temperature može se za direktn(jednofononski) proces napisati u obliku:

$$\frac{1}{T} \frac{\omega H_0^2}{C_R} T \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (21)$$

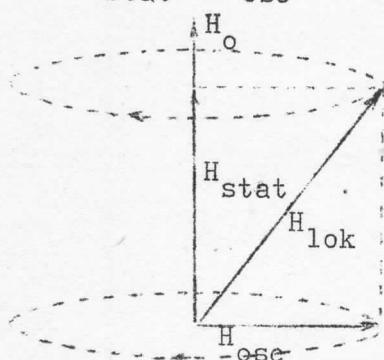
a za indirektni (dvofononski):

$$\frac{1}{\tau_R} \sim H_0^{\circ} T^7 \quad (T \ll \theta_D) \quad \dots \dots \dots \quad (22)$$

gde je H_0 konstantno spoljašnje magnetno polje, T-absolutna temperatura, Θ_D -Debye-va temperatura.

II 4. Spin-spinska relaksacija

Pored interakcije sa rešetkom magnetni momenti jezgra mogu interagovati i medju sobom. Na dati magnetni moment dejstvuje pored konstantnog magnetnog polja, H_0 , i slabo magnetno polje, H_{loc} , koje potiče od susednih magnetnih jezgara. Ovo lokalno polje brzo opada sa rastojanjem, tako da može uticati samo na najbliža jezgra i zato se različita jezgra nalaze u različitim magnetnim poljima. H_{loc} može se razložiti na dve komponente: H_{stat} i H_{osc} (sl. 7).



Slika 7

Jezgro j može izazvati magnetnim poljem, koje osciluje sa Larmor-ovom učestanošću, prelaz u jezgru k. Pošto se energija ovog prelaza dobija iz jezgra j, doći će do istovremene preorientacije oba jezgra, tj. promene energije pri održanju ukupne energije oba jezgra. Ovaj proces izaziva proširenje rezonantnih linija za red veličine H_{loc} .

II 5. Hiperfina struktura linija Mössbauer-ovog spektra u paramagneticima

Hiperfina struktura linija Mössbauer-ovog spektra u paramagneticima, kako su pokazali Afanasev i Kagan (10), zavisi od relaksacionih svojstava sistema.

Posmatrajmo kristal koji sadrži paramagnetne atome i predpostavimo da se realizuje rezonantna apsorpcija gama kvanta u jezgru. Totalni Hamiltonijan sistema može se napisati u obliku:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + V + \mathcal{H}_o, \quad \mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_j + \mathcal{H}_{ST} + \mathcal{H}_{KR} \quad (23)$$

gde je \mathcal{H}_j -Hamiltonijan jezgra u odsustvu hiperfinog uzajamnog dejstva, \mathcal{H}_{ST} -Hamiltonijan interakcije jezgra sa elektronskim omotačem, \mathcal{H}_{KR} -opisuje interakciju elektronskog omotača sa kristalnim poljem, \mathcal{H}_o -oscilacije kristala i V-interakciju spin-rešetka koja izaziva relaksaciju magnetnih momenta elektrona.

Oblik Mössbauer-ovog spektra u ovom slučaju zavisi od odnosa izmedju V i \mathcal{H}_{ST} , tj. odnosa izmedju vremena relaksacije i karakteristične učestanosti hiperfinog uzajamnog dejstva. Mogu se posmatrati dva granična slučaja:

1. Kada je učestanost relaksacije za pojedine elektronske nivoe mala u poređenju sa učestanošću hiperfinog uzajamnog dejstva, $\omega_{ij} \ll \omega_H$.
2. Kada je učestanost relaksacije velika u poređenju sa učestanošću hiperfine strukture, $\omega_{ij} \gg \omega_H$.



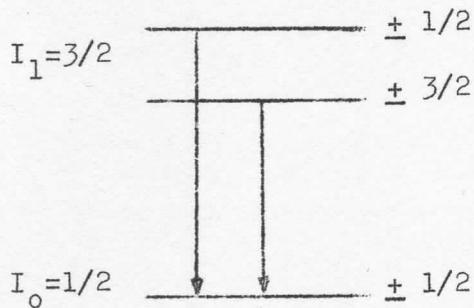
U prvom slučaju, ako je $T \ll \Delta$ (Δ -karakteristično rastojanje izmedju degenerisanih elektronskih nivoa), pobudjen je samo prvi elektronski nivo, a spektar hiperfine strukture sastoји se od skupa linija čiji je broj jednak broju mogućih prelaza. Sa povišenjem temperature pojaviće se nov skup linija, koji odgovara sledećem elektronskom nivou, itd. sa porastom temperature pojaviće se jedan za drugim svi skupovi linija, koji odgovaraju različitim vrednostima m (m -karakteriše proizvoljno degenerisan štarkovski nivo E_m). Ovaj uslov je ispunjen kada je koncentracija paramagnetskih primesa mala, te se može posmatrati samo relaksacija spin-rešetka.

U predelu veoma brzih vremena relaksacije, $\omega_{ij} \gg \omega_H$, magnetna interakcija nestaje, ostaje samo kvadrupolna, koja takođe može biti jednak nuli ako su svi štarkovski nivoi podjednako naseljeni, a gradient električnog polja, koje dejstvuje na jezgro, uslovljen samo sopstvenim elektronima. U opštem slučaju pri visokim temperaturama može doći do kvadrupolnog cepanja energijskih nivoa, izazvanog interakcijom spina jezgra sa spoljašnjim okruženjem.

Iz svega što je do sada rečeno može se zaključiti da u realnom paramagnetskom kristalu haotična magnetna polja susednih paramagnetskih jona mogu dovesti do nestajanja hiperfine strukture linije Mössbauer-ovog spektra. Međutim, spoljašnja magnetna polja, reda veličine nekoliko desetina ersteda, izazivaju stabilizaciju hiperfine strukture linija. Analogno Paschen-Back-ovom efektu, energija interakcije spina jezgra, odnosno spina elektrona, sa spoljašnjim magnetnim poljem daleko je veća od energije njihovog uzajamnog dejstva, tj. u spoljašnjem magnetnom polju dolazi do kidanja veze izmedju elektronskog spina i spina jezgra, što

dovodi do pojave jasne hiperfine strukture linija Mössbauer-ovog spektra.(11).

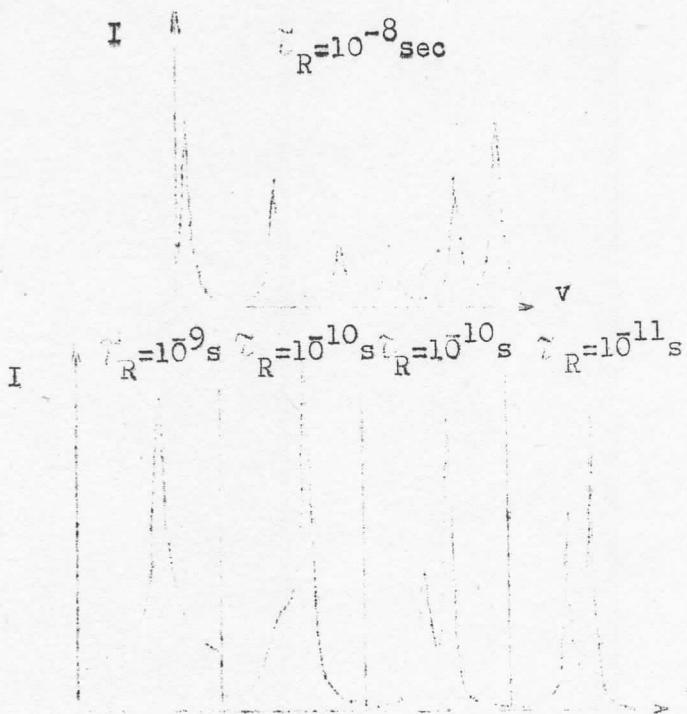
Relaksacija paramagnetskih jona može izazvati asimetriju linija kvadrupolnog dubleta (12). Na pr. posmatrajmo jon gvožđa Fe^{57} , koji se nalazi u stanju sa $s=\frac{1}{2}$ i neka je gradijent električnog polja okolnih nanelektrisanja usmeren duž z-ose. Energijski nivoi jezgra u slučaju inverzije, tj. kada nižim stanjima odgovara $I_z = \pm \frac{3}{2}$, prikazani su na slici 8.



Slika 8

Predpostavimo da jon načini prelaze izmedju $+\frac{1}{2}$ i $-\frac{1}{2}$ elektronskih nivoa, tada će unutrašnje magnetno polje učiniti skok od vrednosti $+H$ na $-H$, odnosno obrtanje spina elektrona izazvaće fluktuaciju unutarnjeg magnetnog polja. Ako je vreme relaksacije spina elektrona dugo u poređenju sa precesionom frekvencijom jezgra u polju H , svih šest Zeeman-ovih komponenata trebalo bi da se pojavi. S druge strane brza relaksacija uslovljava nestajanje magnetne interakcije (vremenska srednja vrednost magnetnog polja jednaka je nuli) i trebao bi da se pojavi simetričan kvadrupolni dublet. Međutim, učestanosti prelaza za različite Zeeman-ove podnivoe su različite, te komponenta kvadrupolnog dubleta koja odgovara prelazu $\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$, ima veće cepanje u magnetnom polju od linije koja odgovara prelazu $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$, i $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \mp \frac{1}{2}$. Zato ako

na jezgro Fe⁵⁷ dejstvuje magnetno polje nastalo relaksacijom paramagnetenog jona, a učestanost paramagnetne relaksacije pri kojoj vremenska srednja vrednost polja postaje nula za različite podnivoe je različita, pri nekoj učestanosti za koju prelaz $\left| \frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2} \right\rangle$ daje jednu liniju, drugi prelaz $\left| \frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \frac{1}{2} \right\rangle$ daće proširenu liniju i spektar ima oblik asimetričnog dubleta.



Slika 9

Na slici 9a, prikazan je slučaj kada je vreme relaksacije, T_R , dugo u poređenju sa precessione frekvencijom jezgra u polju H_0 , te se pojavljuje svih šest Zeeman-ovih linija. Kada je relaksaciono vreme kraće (sl. 9b) dve centralne linije sklapaju se u njihov centar gravitacije, čiji je položaj jedan od kvadrupolnih dubleta. Ostale magnetne linije su još uvek prisutne, ali su znatno proširene. Postepeno smanjivanje vremena relaksacije dovodi do pojave kvadrupolnog dubleta ali se linija sa leve strane, koja odgovara prelazu $\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$, sužava sporije

Za dovoljno kratko vreme relaksacije trebao bi da se pojavi simetričan oblik kvadrupolnog dubleta.

Pošto se sa povišenjem temperature skraćuje vreme relaksacije, ako se prepostavi da je fluktuacija unutarnjeg magnetnog polja izazvana relaksacijom spin-rešetka, sa povišenjem temperature trebalo bi očekivati smanjenje asimetrije linija kvadrupolnog dubleta.○

Do asimetrije linija kvadrupolnog dubleta, u principu može dovesti i nuklearna spin-rešetka relaksacija. Ako se pravac fluktuirajućeg magnetnog polja ne poklapa sa pravcem gradijenta električnog polja, mogu se indukovati prelazi izmedju Zeeman-ovih podnivoa, koji, pošto ne daju isti doprinos širini različitih linija, izazivaju asimetriju u kvadrupolnoj formi.

III EKSPERIMENT

Kao što je u početku rečeno, ako se izvor, odnosno apsorber, ugrade u kristalnu rešetku smanjuje se uzmak jezgra prilikom emitovanja, odnosno apsorbovanja, gama kvanta, te povećanje energije dobijeno Doppler-ovim efektom:

$$\Delta E = \frac{V}{c} E_{\gamma} \dots \dots \dots \dots \dots \quad (24)$$

u potpunosti omogućuje rezonantnu apsorpciju gama zraka. Pri tom se izvor kreće brzinom od nekoliko mm/sek.

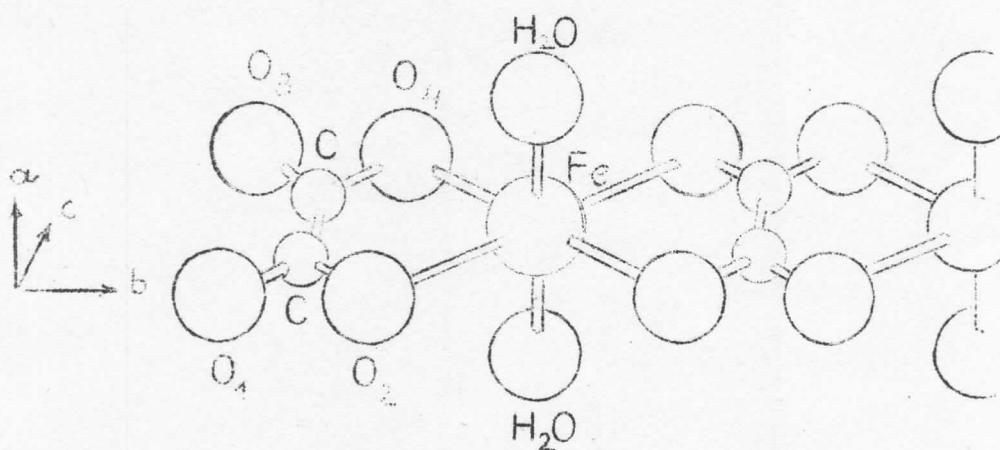
Za pokretanje izvora služe spektrometri brzina koji se dele na:

- spektrometre sa konstantnom brzinom i
- spektrometre sa promenljivom brzinom.

Prilikom snimanja Mössbauer-ovog spektra feroooksalata korišćen je spektrometar sa konstantnom brzinom konstruisan u Institutu "Boris Kidrič" u Vinči.(13).

Izotop gvoždja Fe^{57} , koji se dobija $K\beta$ zahvatom iz radioaktivnog Co^{57} , i daje gama zrake energije 14,4 KeV, difundovan je u tanak sloj paladijuma i upotrebljen kao izvor. Jačina izvora je oko 1 mC, a razstojanje izvora od detektora iznosi 8 cm.

Kao apsorber upotrebljen je feroooksalat, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, čiji atomi formiraju kao osnovni motiv beskonačan lanac koji se pruža duž pravca (010). Atom gvoždja, koji je najteži, nalazi se u centru oktaedra koga formiraju kiseonici grupa C_2O_4 i molekuli kristalne vode (sl. 10).



Slika 10

Feroooksalat kristališe u monokliničnom sistemu, ali pošto su položaji atoma gvoždja, koji pripadaju susednim lancima, kako to pokazuju Fourier-Bragg-ove projekcije (0kl) (1), bliski položajima $y=\frac{1}{4}$ i $\frac{3}{4}$ pojavljuje se kao pseudoortorombičan.

Iz snimaka praha i obrtnog monokristala izračunati su kristalni parametri, čije su vrednosti date u tabeli I.

FeC ₂ O ₄ •2H ₂ O	a	b	c	β
	12,020	5,544	9,807	127°48'

Tabela I

III 1. Termička dekompozicija ferooksalata

Hemijска испитивања показују да се процес термичке декомпозиције ферооксалата може поделити у два дела:

1. Razaranje оксалатног јона који дaje CO₂ и ослобадjanje metalnog jona.
2. Reagovanje metalnog jona ili sa kiseonikom iz vazduha, ili sa nekim atomom razorenе rešetke.

Ove промене у хемијском сastаву доводе и до промена у kristalnoj strukturi. Na osnovu snimaka praha i obrtnog monokristala може se zaključiti da kristalna rešetka, ma koliko da je oštećena, ne gubi svoje основне особине, односно u kristalu se javljaju šupljine, atomi slobodnije osciluju oko ravnotežnih položaja ali se основна struktura ipak održava (1,2,3).

III 2. Analiza Mössbauer-ovog spektra feroooksalata

Mössbauer-ovo spektar feroooksalata snimljen je za nezagrevan uzorak i uzorak zagrejan do 155°C , pri čemu je snimanje spektra u oba slučaja izvedeno na sobnoj temperaturi.

Spektar neoštećenog uzorka, prikazan na sl. 11a, ima oblik kvadrupolnog dubleta. Pošto se izvor i apsorber nalaze u različitim hemijskim jedinjenjima, kvadrupolni dublet je pomeren za vrednost $\delta E = (1,1 \pm 0,136) \text{ mm/sec} = (5,28 \pm 0,6) \cdot 10^{-8} \text{ eV}$. Kvadrupolno cepanje energijskih nivoa iznosi: $\Delta E = (0,8 \pm 0,136) \text{ mm/sec} = (3,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-8} \text{ eV}$. Predpostavlja se da je asimetrija kvadrupolnog dubleta posledica nelinearnog rada spektrometra.

Zagrevanje feroooksalata do temperature od 155°C , dolazi do parcijalne termičke dekompozicije kristala, a spektar takvog feroooksalata prikazan je na slici 11b. Oduzimanjem krivih, B-A, dobijen je spektar prikazan na slici 11c.

Za objašnjenje Mössbauer-ovog spektra feroooksalata postoji nekoliko mogućnosti:

1. Kao što je prikazano u radu (2) može se predpostaviti da se prilikom termičke dekompozicije feroooksalata u kristalu javljaju uredjena defektna stanja, te spektar na sl. 11b, može predstavljati superpoziciju spektra koji potiče od neoštećenog dela kristala, i spektra nove kristalne strukture nastale unutar stare, delimičnim oštećenjem uzorka. Kvadrupolni dublet prikazan na sl. 11c, trebao bi u tom slučaju da potiče od oštećenog dela krista, a asimetrija bi mogla nastati ne samo kao posledica nelinearnog rada spektrometra pri malim

brzinama, nego i kao posledica anizotropije Debye-Waller-ovog faktora.

2. Pošto magnetna merenja pokazuju da su organske soli Fe, Co i Ni paramagnetne supstance, objašnjenje Mössbauer-ovog spektra feroooksalata može bazirati na fenomenu paramagnetne relaksacije.

Kao što je u II 5. rečeno, prilikom interakcije spina elektrona sa kristalnom rešetkom dolazi do "obrtanja" spina, pri čemu unutarnje magnetno polje H menja znak. Ako je brzina vraćanja spina u ravnotežnom stanju mala, u odnosu na precesionu frekvenciju jezgra u polju H ($\omega_{ij} \ll \omega_H$), pojaviće se svih šest Zeemanovih linijskih frekvencija. Ako je fluktuacija magnetnog polja brza u odnosu na precesionu frekvenciju jezgra ($\omega_{ij} \gg \omega_H$), vremenska srednja vrednost magnetnog polja je nula i pojavljuje se simetričan kvadrupolni dublet. U Mössbauer-ovom spektaru, međutim, postoji više Zeemanovih precesionih frekvencija, koje odgovaraju različitim prelazima izmedju magnetnih podnivoa, te fluktuacije paramagnetskih jona imaju različite efekte na komponente kvadrupolnog dubleta. Pošto u kvadrupolnom dubletu (sl. 11a) linijskih frekvencija sa leve strane odgovara prelazu $\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$, a linijskih frekvencija sa desne strane prelazu $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$, može se predpostaviti da na temperaturi feroooksalata od 155°C , vreme relaksacije spina elektrona još uvek nije dovoljno dugo da bi se pojavilo svih šest Zeemanovih komponenata, ali zbog toga što se Zeemanove precesione frekvencije za različite magnetne podnivoe razlikuju, linijskih frekvencija koja odgovara prelazu $\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ se proširila i delimično pocepalala, dok linijskih frekvencija koja odgovara prelazu $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ ostaje ne pocepana. Sa povišenjem temperature vreme relaksacije opada i na nekoj dovoljno visokoj temperaturi, za koju je i za prelaz $\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ ispunjen uslov $\omega_{ij} \ll \omega_H$, trebao bi da se pojavi simetričan dublet,

ali ovakav eksperiment nije moguće izvršiti, zato što se sa daljim zagrevanjem feroooksalata nastavlja i proces termičke dekompozicije. Međutim, kao što je pokazano u radu (1), moguće je feroooksalat zagrejan do 155°C hladiti, zadržavajući "konzervirane" sve defekte nastale u kristalnoj strukturi. Pošto sa sniženjem temperature vreme relaksacije raste, može se očekivati da će doći do cepanja ne samo linije koja odgovara prelazu $\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ nego i linije sa desne strane u kvadrupolnom dubletu, koja odgovara prelazu $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$. Dakle, ako su u eksperimentima prilikom kojih se feroooksalat hlađi, na nekoj dovoljno niskoj temperaturi, na kojoj je za sve Zeemanove podnivoe ispunjen uslov $\omega_{ij} \gg \omega_H$, pojavi svih šest linija hiperfine strukture, to onda potvrđuje predpostavku da je oblik spektra termički dekomponovanog feroooksalata (sl. 11b), posledica uticaja fluktuacije paramagnetskih jona na strukturu Mössbauer-ovog spektra.

LITERATURA

1. S. Carić: Doktorska disertacija, Beograd 1963.g.
2. S. Carić i Č. Loboda: Rentgenostruktурно praćenje parcijalne neuređenosti kristala kod nekih organskih soli (biće publikovano).
3. S. Carić: Godišnjak Filozofskog fakulteta u Novom Sadu knjiga XI/2, Novi Sad 1968.g.,
4. W. Kuhn: Phil. Mag. 8,625 (1929)
5. W.E. Lamb Phys. Rev. Vol. 55 (1939)
6. S.V. Karyagin: Dokl. Ak. Nauk. 148 (1962) 127
7. V.I. Goldanskii, S.V. Karyagin: Dokl. Ak. Nauk. 147 (1962) 127.
8. V.I. Goldanskii, E.F. Makarov and V.V. Khrapov: Phiz. Letters 3 (1963) 334.
9. Dž. Peik: Paramagnitnji rezonans, Moskva 1965.
10. A.M. Afanasev and Yu Kagan: ŽETF 45 (1963) 1660.
11. A.H. Afanasev and Yu Kagan, Pisma ŽETF 8 (1968) 6200.
12. M. Blume: Phys Rev. Letters 14 (1965) 96.
13. T. Rabakezi: Diplomski rad, IBK 1970.
14. Špinjelj: Rezonans gama-lučej v kristalah, Moskva 1969.
15. G. Wertheim: Efekt Mössbauera, Moskva 1964.
16. Akademija Nauka SSSR - Fizika tverdogo tela, Moskva 1965.
17. Dž. Roberts: Vvedenie v analis spektrov JMR visokogo razrešenja, Moskva 1963.
18. Dž. Emsli, Dž. Finej, Dž. Satklif: Spektroskopija JMR visokogo razrešenja, Moskva 1968.
19. Kitel: Uvod u fiziku čvrstog stanja, Beograd 1970.

20. W. Bruckner, G. Ritter und H. Wegner: Z. Physik 236 (1970) 52-69.
21. H. Frauenfelder: The Mössbauer Effect , New York 1963.
22. I. Gruber: Mössbauer effect methodology I, II, Vol, New York 1961.

