

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET UNIVERZITETA U NOVOM SADU

Avramov Miladin

ODREDJIVANJE ODNOSA $n_{Fe^{+2}}/n_{Fe^{+3}}$ JONA TERMIČKI
DEKOMPONOVANOG FEROOKSALATA METODOM MÖSSBAUERA

- Diplomski rad -

NOVI SAD

1972.

Делегати въз ю Съвет 11.1.1973. са от
коалицията:

- 1) Dr. Насър Арабаджиев (премиер)
- 2) Dr. Георги Георгиев (министър на финансите)
- 3) Mr. Калоян Балтов (народен представител)

Началникът - отговорният за земеделието
и земеделието и земеделието

Министър.

Ovaj rad je jednim svojim delom /priprema apsorbera za snimanje/ radjen u Zavodu za fiziku i matematiku prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu,a jednim delom /spektroskopska merenja/ u Grupi nuklearne spektroskopije Fizičke laboratorije Instituta za nuklearne nauke "Boris Kidrič" u Vinči.

Drago mi je što na ovom mestu mogu da se zahvalim prof.Dr.Lazaru Marinkovu,koji mi je predložio ovu temu i rukovodio njenom izradom,na pomoći i korisnim sugestijama prilikom ostvarivanja ovog rada.

Takodje dugujem zahvalnost i prof.Dr.Slobodanu Cariću na pomoći i savetima,naročito u prvom delu izrade ovog rada.

Veliku zahvalnost dugujem i asistentu Mr.Ištvanu Bikitu,koji mi je u pravo vreme pružio pomoć prilikom završnog dela ostvarenja ovog rada.

Zahvaljujem se i svim članovima Fizičke laboratorije za pruženu pomoć i razumevanje.



S A D R Ž A J

UVOD	1
I METOD MÖSSBAUER-A	2
I-1.Efekt Mössbauer-a	2
I-2.Površina apsorpcione linije	4
I-3.Izomerno hemijsko pomeranje	8
I-4.Kvadrupolno cepanje	9
I-5.Nuklearni efekt Zeeman-a	10
II TERMIČKA DEKOMPOZICIJA FEROOKSALATA	11
II-1.Kristalna struktura $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11
II-2.Termička dekompozicija	12
III EKSPERIMENT	13
III-1.Izvor	13
III-2.Apsorber	13
III-3.Aparatura	16
IV REZULTATI MERENJA	18
IV-1.Kalibracija spektrometra brzine	18
IV-2.Izmerene vrednosti kvadrupolnog cepanja i izomernog pomeranja	19
IV-3.Odredjivanje odnosa $n_{\text{Fe}}^{+2}/n_{\text{Fe}}^{+3}$ jona u fun- kciji dužine vremena grejanja pri $T=150^{\circ}\text{C}$	19
V ZAKLJUČAK	21

U V O D

Od 1958.godine kada je Mössbauer uspeo da eksperimentalno ostvari bezuzmačnu emisiju i apsorpciju γ -kvanta u jezgrima atoma,u fizici se koristi jedan nov metod u ispitivanju kristala,i u današnje vreme kada je usavršen u tehničkom pogledu,postaje sve više eksploratisan u fizici čvrstog stanja.

U ovom radu predmet ispitivanja je termički dekomponovan feroooksalat,koji je i ranije bio meta istraživanja /2,3,4/.

Eksperimentalni rezultati dobijeni u ovom radu su na osnovu teorijskih razmatranja iskorišćeni za izračunavanje odnosa n_{Fe}^{+2} jona u feroooksalatu / $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ / i n_{Fe}^{+3} jona koji se formiraju u novoj kristalnoj strukturi nastaloj pri termičkoj dekompoziciji feroooksalata.Zbog toga je u prvoj glavi data teorijska interpretacija efekta Mössbauer-a,a u ostalim glavama,redom,termička dekompozicija feroooksalata,eksperiment,rezultati merenja i zaključak.



I METOD MÖSSBAUERA

I-1. Efekt Mössbauer-a

Poznato je da jezgro atoma, koje se sastoji iz izvesnog broja nukleona, predstavlja kvantno-mehanički sistem, koji se može nalaziti u različitim stacionarnim stanjima sa određenim vrednostima energije W i ukupnim momentom količine kretanja /spin jezgra/. Stacionarna stanja sa energijom većom od energije osnovnog stanja jezgra, koja se nazivaju pobudjenim stanjima, nisu stabilna. Ona spontano prelaze u niža stanja i ukoliko je nivo energije pobudjenja niži od energije disocijacije jezgra, prelaz u niža stanja se ostvaruje putem emisije γ -kvanta sa energijom jednakom razlici energija nivoa.

$$E_0 = W_a - W_b$$

/I-1./

pod pretpostavkom beskonačno teškog i slobodnog jezgra emitera.

Medjutim, u stvarnosti, gde postoje jezgra konačne mase, pri emisiji γ -kvanta od strane slobodnog jezgra u miru, dolazi do njegovog uzmaka u skladu sa zakonom očuvanja impulsa. Zato je energija γ -kvanta E sa impulsom \vec{p} , manja od energije nuklearnog prelaza E_0 za

$$\Delta E = R = \frac{P^2}{2M} = \frac{E^2}{2Mc^2}$$

/I-2./

Pošto je $E \ll Mc^2$ sledi da je i $R \ll E$, te se sa dovoljno dobrom tačnošću može pisati

$$R \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2}$$

/I-3./

Istu energiju uzmaka γ -kvant mora da preda slobodnom jezgru u miru pri apsorpciji γ -kvanta. Rezultat ovoga je da se centar linije emisije nalazi pri energiji koja je manja za veličinu $2R$ od centra linije apsorpcije.

Dobija se potpuno drugačija situacija kada jezgro koje emituje /apsorbuje/ nije slobodno već vezano u kristalnoj rešetki. Pažljivo izvodjenje ovakvih eksperimenata dovelo je Mössbauera do zaključka da je jezgro vezano u kristalnoj rešetki ne može da primi energiju uzmaka, kao slobodno, i pri određenim uslovima postoji verovatnoća emisije /apsorpcije/ γ -kvanta bez gubitka energije na uzmak. Taj efekt beztrzajne emisije ili apsorpcije γ -kvanta zove se efekt Mössbauer-a.

Za izračunavanje verovatnoće beztrzajne emisije /apsorpcije/ veliku ulogu igra izabrani model kristala. Model koji dosta dobro opisuje dinamička svojstva kristala je Debye-ev model i izračunata verovatnoća za njega iznosi

$$f' = e^{-2W} \quad /I-4./$$

gde je

$$2W = \frac{6R}{k_0\Theta_0} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_0} \right)^2 \int_0^{\Theta_0/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \quad /I-5./$$

k_0 -Boltzmann-ova konstanta, Θ_0 -Debye-eva temperatura, T -apsolutna temperatura. Velika verovatnoća beztrzajne emisije /apsorpcije/ dobija se kada je veličina R mala u poređenju sa energijom fonona $k_0\Theta_0$.

Verovatnoća za bezuzmačnu emisiju f ili bezuzmačnu apsorpciju f' se još naziva i Lamb-Mössbauer-ski faktor.

I-2. Površina apsorpcione linije

Za obradu eksperimentalno dobijenih rezultata od bitnog značaja su Mössbauer-ske površine te će u ovom poglavljju biti data njihova interpretacija^{/12/}.

Neka je S_0 broj emitovanih fotona od strane izvora u prostornom ugлу koji vidi detektor, a deo emitovanih fotona od strane jezgara koja nisu pretrpela uzmak je fS_0 , sa određenom raspodelom po energijama tako da je

$$\int_0^{\infty} S(E) dE = fS_0 \quad /I-6./$$

pod uslovom da izvor ne pokazuje rezonantnu samoapsorpciju.

Nuklearni apsorber ima presek koji zavisi od energije za rezonantnu apsorpciju i iznosi

$$G(E) = 2 \Im \lambda \frac{(2I_e + 1)}{(2I_0 + 1)} \frac{1}{1 + \alpha} \frac{\left(\frac{1}{2}\Gamma_0\right)^2}{(E - E_e)^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma_0\right)^2}$$

$$= G_0 \frac{\left(\frac{1}{2}\Gamma_0\right)^2}{(E - E_e)^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma_0\right)^2} \quad /I-7./$$

gde je: λ - redukovana emisiona talasna dužina, I_e - nuklearni spin pobudjenog stanja, I_0 - nuklearni spin osnovnog stanja, α - koeficijent konverzije, E_e - energija pobudjenog stanja, Γ_0 - prirodna širina pobudjenog stanja. Kada su prisutna unutrašnja polja u apsorberu apsorpciona linija se može cepati u više komponenti i usled nehomogenosti unutrašnjih polja može se prouzrokovati jasno proširenje ovih komponentnih linija.

Ako je u /I-7./ deo zavisan od energije normiran na jedinicu

$$\int_0^{\infty} K(E) dE = 1 \quad /I-8./$$

za efektivni nuklearni rezonantni presek možemo pisati

$$\Sigma(E) = \Sigma_0 \frac{1}{2} \pi \Gamma_0 K(E)$$

/I-9./

Ako postoji q komponentnih linija tada je

$$K(E) = \sum_{i=1}^q b_i k_i(E)$$

/I-10./

Biće razmatrana dva oblika raspodele k_i/E .

Raspodela Lorentz-a je

$$k_i(E) = \left(\frac{1}{2} \Gamma_i\right)^2 \left[(E - E_i)^2 + \left(\frac{1}{2} \Gamma_i\right)^2 \right]^{-1}$$

/I-11./

gde je Γ_i puna širina na polovini visine i-te apsorpcione linije. Raspodela Gauss-a za k_i/E , koja može biti primenljiva u prisutnosti jakih nehomogenih polja je data pomoću izraza

$$k_i(E) = \exp\left[-(2/\Gamma_i)^2 (E - E_i)^2 \ln 2\right]$$

/I-12./

Deo apsorpcionog preseka pridruženog i-toj liniji je tada

$$\Sigma_i(E) = \Sigma_0 \frac{1}{2} \pi \Gamma_0 b_i k_i(E)$$

/I-13./

Kada je energija izvora gama zraka povećana za neki iznos ϵ

/kod Doppler-ovskog pomeranja/ broj detektovanih fotona će biti

$$R(\epsilon) = (1-f) S_0 e^{-\Sigma_e m} + \int_{\epsilon}^{\infty} dE S(E-\epsilon) e^{-\Sigma_e m} e^{-\Sigma(\epsilon) f' n}$$

/I-14./

gde je Σ_e -atomski presek za nerezonantnu apsorpciju, m površinska gustina atoma u apsorberu i n - površinska gustina atoma sposobnih za rezonantnu apsorpciju.

Zgodno je uzeti u obzir normalizovan brojni iznos, N/ϵ , koji je jednak jedinici pri velikom energetskom pomeranju ϵ .

N/ε je dato kao

$$N(\varepsilon) = \frac{R(\varepsilon)}{R(\infty)} = 1 - f + \frac{1}{S_0} \int_{-\infty}^{\infty} S(E - \varepsilon) e^{-G(E)f'n} dE \quad /I-15./$$

Površina normalizovanog spektra će biti

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} [1 - N(\varepsilon)] d\varepsilon \quad /I-16./$$

što, kada se uvrsti odgovarajući izraz N/ε i iskoristi

/I-6./, daje

$$A = f \int_{-\infty}^{\infty} [1 - e^{-G(E)f'n}] dE \quad /-17./$$

Dobio se izraz koji je nezavisan od jačine izvora i oblike linije, elektronske apsorpcije, efikasnosti detektora i prostornog ugla. Normalizovana spektralna površina, A , ima dimenzije energije. Površina koja se pripisuje i-toj apsorpcionoj liniji se dobija zamenom G/E sa G_i/E

$$A_i = f \int_{-\infty}^{\infty} [1 - e^{-t_i k_i(E)}] dE \quad /I-18./$$

gde je

$$t_i = G_0 \frac{1}{2} \pi \Gamma_0 b_i f'n \quad /I-19./$$

efektivna debljina apsorbera za i-tu apsorpcionu liniju.

Eksponencijalni član u izrazu /I-18./ može biti razvijen u red

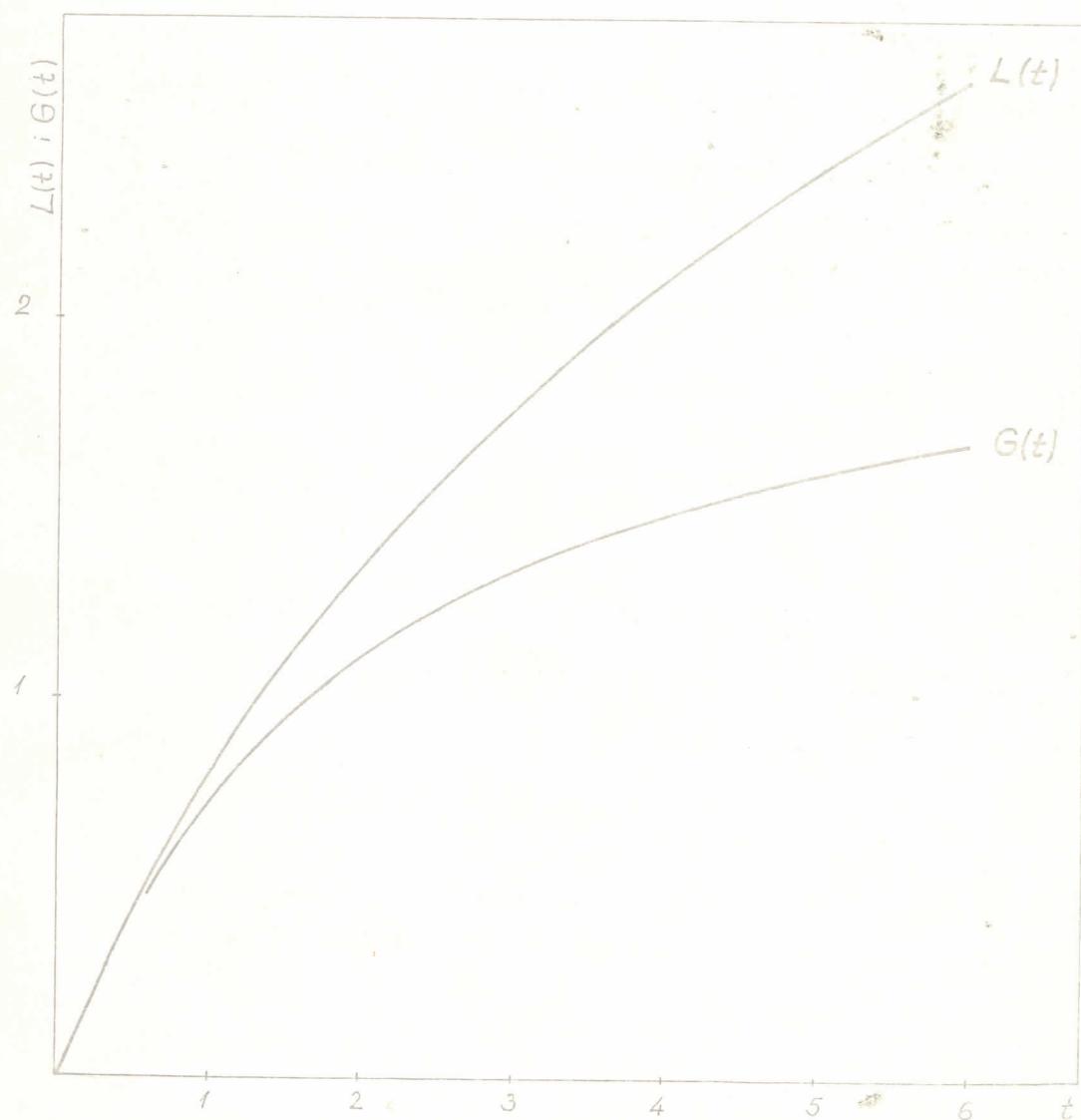
$$A_i = f \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{p+1}}{p!} t_i^p \int_{-\infty}^{\infty} [k_i(E)]^p dE \quad /I-20./$$

i za poznato k_i/E može biti sprovedena integracija. Za raspoloženu Lorentz-a se dobija

$$A_i = f \Gamma_i \frac{1}{2} \pi \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{p+1}}{p!} \frac{(2p-3)!!}{(2p-2)!!} t_i^p = f \Gamma_i \frac{1}{2} \pi L(t_i) \quad /I-21./$$

TABELA 1

t	$L(t)$	$G(t)$
0.0	0.0000	0.0000
0.2	0.1905	0.1866
0.4	0.3637	0.3491
0.6	0.522	0.491
0.8	0.667	0.616
1.0	0.801	0.725
1.2	0.926	0.822
1.4	1.042	0.907
2.0	1.347	1.113
2.4	1.524	1.218
3.0	1.759	1.341
4.0	2.095	1.489
5.0	2.383	1.594
6.0	2.639	1.673



SL. 1

i za raspodelu Gauss-a

$$A_i = f \Gamma_i \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p+1} \frac{t_i^p}{p! \sqrt{p}} = f \Gamma_i \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} G(t_i) \quad /I-22./$$

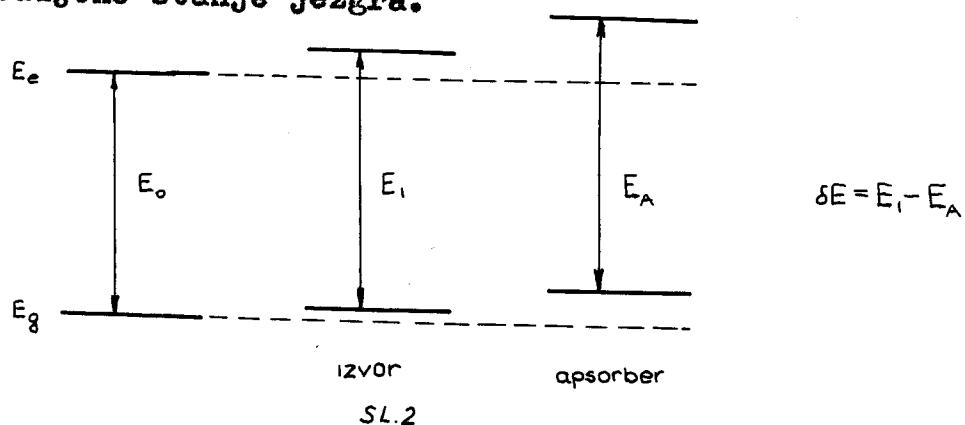
Izračunate vrednosti funkcija L/t i G/t su date u tabeli I i dijagramski predstavljene na sl.1.

I-3. Izomerno hemijsko pomeranje

S obzirom na postojanje različitih izomernih stanja jezgra i na mogućnost različitog elektronskog okruženja jezgra u različitim jedinjenjima, elektrostatička interakcija izmedju nanelektrisanja jezgra i atomskih elektrona dovodi do nepoklapanja nuklearnih nivoa u apsorberu i izvoru. Prema tome, ako se izvor i apsorber nalaze u različitim hemijskim jedinjenjima za koje se elektronske gustine $\Psi_1^2/0$ i $\Psi_2^2/0$ razlikuju, linijska emisije biće pomerena u odnosu na liniju apsorpcije za veličinu

$$\delta E = \frac{2\sqrt{3}}{3} Z e^2 [\Psi_1^2(0) - \Psi_{11}^2(0)] [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_o^2 \rangle] \quad A-23.$$

gde je Ze-naelektrisanje jezgra, $\langle r_e^2 \rangle$ i $\langle r_o^2 \rangle$ -srednji kvadratni radijus jezgra u pobudjenom i osnovnom stanju. Veličina δE predstavlja izomerno hemijsko pomeranje koje se određuje sa dva faktora: promenom gustine $\gamma/0$ u različitim hemijskim jedinjenjima i promenom raspodele naelektrisanja pri prelazu iz osnovnog u pobudjeno stanje jezgra.



I-4. Kvadrupolno cepanje

Kada jezgro poseduje električni kvadrupolni moment dolazi do uzajamnog dejstva izmedju kvadrupolnog momenta jezgra, Q , i gradijenta električnog polja, q . Energija interakcije, ako tensor gradijenta električnog polja ima osnu simetriju može se napisati u obliku

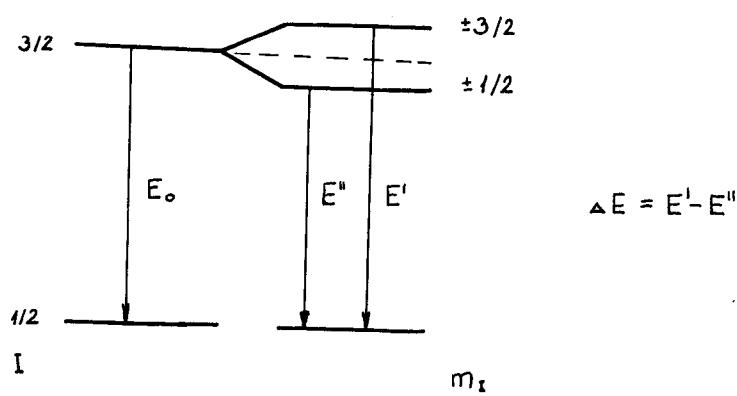
$$W = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \quad /I-24./$$

Ako se osa simetrije polja poklapa sa smerom spina jezgra $/I_{zm}/$ dobija se

$$W = \frac{e^2 Q}{4} \quad /I-25./$$

Ova interakcija, za jezgro ^{57}Fe kod kojeg je spin pobudjenog stanja $3/2$, a osnovnog $1/2$, uslovljava pojavu dubleta u spektru Mössbauer-a. Pojava dubleta /sl.3/ povezana je sa cepanjem samo gornjeg nivoa na dva stanja sa $m=\pm 3/2$ i $m=\pm 1/2$ jer se osnovno stanje sa spinom $1/2$ / $Q=0$ / ne cepe. Svaki od nivoa $\pm 3/2$ i $\pm 1/2$ pomera se za veličinu $W(\pm 3/2) = +e^2 q Q / 4$ i $W(\pm 1/2) = -e^2 q Q / 4$. Rastojanje izmedju komponenti dubleta će biti

$$\Delta E = W(\pm 3/2) - W(\pm 1/2) = \frac{e^2 Q}{2} \quad /I-26./$$



SL. 3

I-5. Nuklearni efekt Zeeman-a

Obe napred navedene interakcije su električnog porekla. Međutim, ukoliko postoji unutrašnje magnetno polje, može da dođe i do uzajamnog dejstva izmedju magnetnog polja, H , i magnetnog dipolnog momenta jezgra, μ , opisanog hamiltonijanom

$$\mathcal{H}_\mu = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

/I-27./

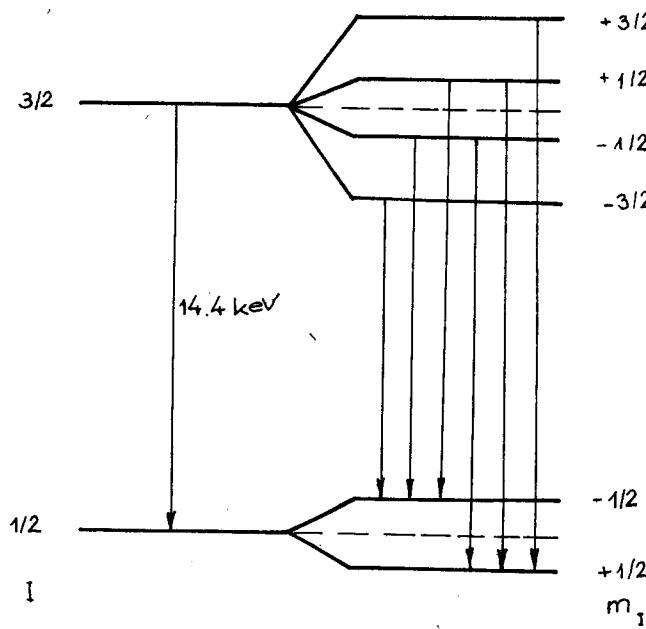
Usled ove interakcije svako stanje jezgra sa ukupnim momentom količine kretanja I cepe se na $2I+1$ magnetni podnivo sa određenom projekcijom spina na osu z , određenom kvantnim brojem m i energijom

$$E_m = -g_I \gamma_N m H$$

/I-28./

gde je $g_I = \gamma / I \gamma_N$ -nuklearni žiromagnetski odnos izražen u nuklearnim magnetonima, γ_N , a osa kvantovanja z je uzeta u smeru polja H .

Na sl.4 prikazano je cepanje pobudjenog nivoa $I=3/2$ i osnovnog nivoa $I=1/2$, koje se javlja kod jezgra ^{57}Fe , i prikazani su mogući prelazi na osnovu pravila izbora $\Delta m = 0, \pm 1$.



SL.4

II TERMIČKA DEKOMPOZICIJA FEROOKSALATA

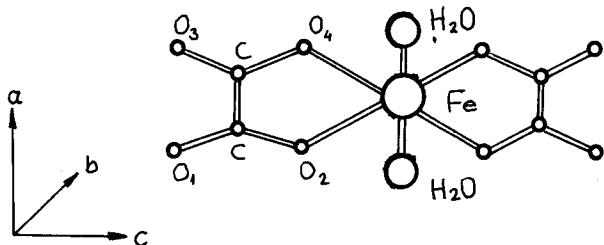
III-1. Kristalna struktura $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ferooksalat je bio predmet ranijih ispitivanja^{/2,3/} u cilju određivanja sistema u kome kristališe i određivanja parametara elementarne čelije. Ispitivanja njegove strukture^{/2/} su pokazala da kristališe u monokliničnom sistemu, a određeni parametri elementarne čelije su dati u tabeli II.

TABELA II

kristal	a	b	c	β	parametri a,b,c su dati u Å
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,020	5,544	9,807	$127^\circ 48'$	

Ustanovljeno je^{/2/} da atomi ferooksalata formiraju beskonačni lanac koji se pruža duž pravca 010, a atomi u lancu su rasporedjeni tako da se atom gvoždja nalazi u centru oktaedra koga formiraju kiseonici grupa C_2O_4 i molekuli kristalne vode /sl.5/

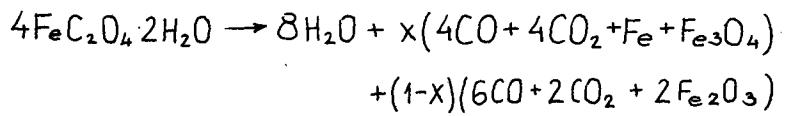


SL.5

Ova raspodela odgovara dvovalentnom jonu gvoždja.

II-2.Termička dekompozicija

Termička dekompozicija feroocksalata je vršena na 150°C u vazduhu. Ispitivanja feroooksalata na ovoj temperaturi su pokazala da proces dehidratacije i dekompozicije oksalatnog jona teku paralelno i predpostavljeno je da se termička dekompozicija $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na vazduhu može predstaviti na sledeći način^{/4/}:



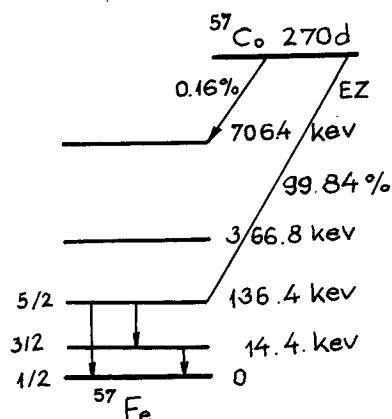
/II-1./

Na osnovu ovakvog procesa dekompozicije $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ slede dve paralelne reakcije čiji intenziteti stoje u odnosu $x:1-x$. Medjutim, ovakav proces nije mogao biti praćen difrakcijom x-zraka jer se predpostavlja da se formiraju mala zrna $\text{Fe}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ i Fe_3O_4 . Zbog toga se pristupilo ispitivanju $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metodom Mössbauer-a^{/4/}, i na osnovu dobijenih rezultata ustanovaljeno je da se proces termičke dekompozicije odvija u smeru stvaranja ferijona, Fe^{+3} , koji bi mogao biti vezan u Fe_2O_3 .

III EKSPERIMENT

III-1. Izvor

Kao radioaktivni izvor zračenja korišćen je radioaktivni izotop ^{57}Co , difundovan u tanak sloj Pd. Radioaktivni ^{57}Co se elektronskim zahvatom raspada u ^{57}Fe , koje je u pobudjenom stanju i emisijom γ -kvanta prelazi u osnovno stanje. Šema raspada ^{57}Co u ^{57}Fe je data na sl. 6. Za nas je od interesa naznačen prelaz od 14,4 keV.



SL. 6

III-2. Apsorber

Izrada apsorbera je vršena od gotovog praha fero-oksalata. Zadatak je bio da se dobiju uzorci ferroksalata, zagrevani na temperaturi 150°C u raznim vremenskim intervalima, i to u obliku jedne kružne pločice prečnika 3 cm, debljine oko 0,5 mm. Vremenski intervali u kojima su grejani uzorci $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iznosi su: 2, 4, 6, 8 i 10 časova. Naravno, napravljen je i multi uzo-rak koji nije zagrevan. Prah je zagrevan u posebno konstruisanoj peći sa električnim grejanjem. Temperatura u peći je merena sa termometrom čiji je vrh bio u samom prahu. Kontrola konstantnosti

temperature je vršena pomoću termoelementa i jednog pisača koji je crtao temperatursku zavisnost od vremena. Zagrevanje je vršeno u vazduhu, a prah je bio stavljen u staklenu posudu.

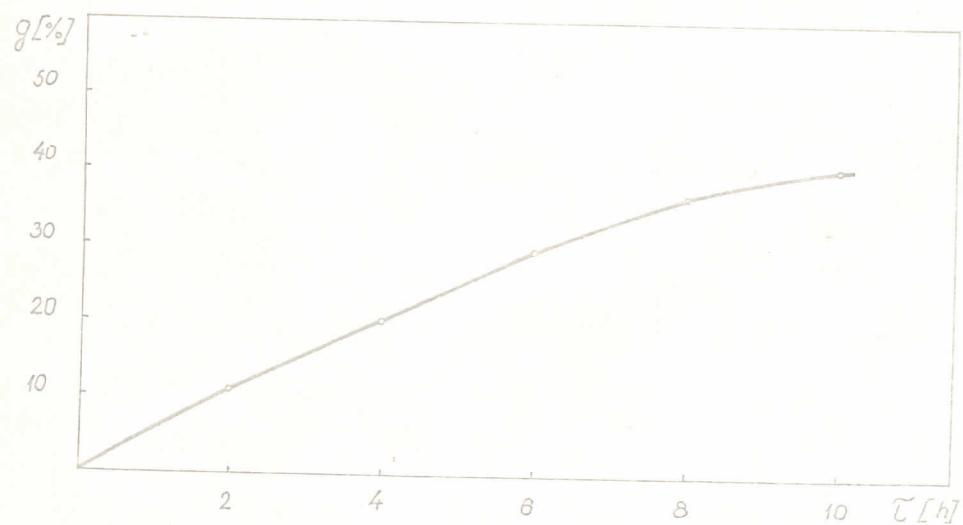
Pre i posle grejanja vršena su vrlo precizna merenja mase praha na vagi čija tačnost ide do $5 \cdot 10^{-5}$ gr. Ova merenja su omogućila crtanje krive gubitaka mase u zavisnosti dužine vremena grejanja / $\tilde{\tau}$ / praha /sl.7/. Sa grafika se vidi da kriva gubitaka ide ka zasićenju što je skoro potpuno dostignuto posle 10 časova grejanja uz masene gubitke od 40,4 %.

Pokušaj sinteze praha u jednu celinu datih dimenzija pomoću hidraulične prese od 4,5 t nije uspeo jer se ispostavilo da je data sila mala. Rešenje je bilo da se upotrebi presa sa mnogo većom silom. Pri pokušaju izrade uzorka sa presom od 40 t došlo je do krivljenja alata, koji je bio od mesinga, i to već pri 24 t tako da je došlo i do pucanja uzorka. Znači, alat je trebao biti napravljen od jačeg materijala, tj. od bronce ili čelika. Međutim, čelik nije dolazio u obzir jer bi njegove sitne čestice, koje bi eventualno ostale u prahu, izmenile spektar Mössbauer-a, a bronza se nije mogla nabaviti, zbog čega se pristupilo pravljenju uzoraka pomoću sonaksa.

Pokušaj pravljenja apsorbera pomoću prese nije bio uzaludan jer ipak daje još jednu mogućnost pripreme praha za snimanje spektra Mössbauer-a, a ima i svoje prednosti što debljina uzorka može biti tačno odredjena, kao i njegova težina, a poseduje i velik faktor pakovanja, što nije slučaj pri pravljenju uzoraka sa nekim vezivnim sredstvom, u ovom slučaju sonaksom. Napravljeno je ukupno 9 uzoraka /tabela III/.

TABELA 3

red. br.	\tilde{t} [h]	broj kom.	$G_{neg.}$ [gr]	$G_{grej.}$ [gr]	ΔG [gr]	g [%]
1	2	2	2.62033	2.34393	0.27640	10.6
2	4	2	1.81590	1.45200	0.36390	20.0
3	6	2	2.23350	1.57808	0.65542	29.4
4	8	1	1.96524	1.24018	0.72506	36.9
5	10	1	1.81960	1.08430	0.73530	40.4



SL 7



III-3. Aparatura

Energetska pomeranja i cepanja apsorpcione linije, u odnosu na liniju emisije, koja mogu nastati usled ranije opisanih efekata u glavi II prouzrokuju nemogućnost rezonantne apsorpcije. Promena energije γ -kvanta, koja bi omogućila rezonantnu apsorpciju, može se ostvariti kretanjem izvora u odnosu na apsorber. Usled Doppler-ovskog efekta γ -kvantu se menja energija za veličinu

$$\Delta E = \frac{V}{C} E_\gamma$$

/III-1./

Zbog toga je potrebno graditi spektrometre brzina gde će biti omogućeno kretanje izvora. Postoje spektrometri sa konstantnom brzinom i sa konstantnim ubrzanjem. Za snimanje spektra Mössbauer-a ferooksalata korišćen je spektrometar sa konstantnim ubrzanjem. Kompletna šema aparature je data na sl. 8. Izvor se oscilatorno kreće pomoću elektroakustičnog vibratora. γ -zraci emitovani iz radioaktivnog izvora prolaze kroz rezonantni apsorber i detektuju se pomoću scintilacionog detektora sa NaJ kristalom. Napon na fotomultiplikatoru je iznosio 1800 V. Detektor je povezan sa linearним pojačavačem /"linear amplifier"/, a ovaj sa diskriminatorom /"stabilized analyzer"/, koji iz spektra γ -zraka izdvaja liniju od 14,4 keV. Veza od diskriminatora se nastavlja na "linear gate" čija je funkcija da odstrani eventualne nelinearnosti spektra. Od njega, veza se nastavlja na višekanalni analizator sa 512 kanala. Sa druge strane višekanalni analizator je povezan sa vibrаторom u cilju njihovog sinhronizovanog rada.

IV REZULTATI MERENJA

IV-1.Kalibracija spektrometra brzine

Kalibracija spektrometra je vršena pomoću dva apsorbera:

- Fe_2O_3 i
- nerdjajućeg čelika.

Kod Fe_2O_3 elektronska konfiguracija gvoždja je takva da prouzrokuje unutrašnje magnetno polje koje u interakciji sa magnetnim dipolnim momentom dovodi do cepanja nuklearnog nivoa na šest komponentnih linija.Rastojanja izmedju ovih linija su tačno odredjena i data su na sl.9.^{/13/}

		2.63	
		9.66	
46.70 [mm sec ⁻¹]			

SL.9

Nerdjajući čelik je paramagnetik koji ne poseduje unutrašnje magnetno polje.Poznato je takođe da ima kubnu strukturu,za koju je gradijent električnog polja jednak nuli.Apsorpcioni spektar Mössbauer-a je zbog toga vrlo jednostavan sa samo jednim pikom.Na sl.10 je prikazan njegov spektar i upotrebljen je za određivanje nulte brzine.

Konstanta kalibracije odredjena na osnovu spektra Fe_2O_3 i nerdjajućeg čelika iznosi $k=0,0458 \text{ mm/sec}$ po kanalu, ili u jedinicama energije $k=0,22 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$.Spektar Fe_2O_3 sa povučenom kalibracionom krivom je prikazan na sl.11.

IV-2. Izmerene vrednosti kvadrupolnog cepanja i izomernog pomeranja

Na osnovu snimljenih spektara /sl.12 i sl.17/ odredjena su kvadrupolna cepanja i izomerna pomeranja nezagrevanog feroooksalata i termički dekomponovanog na temperaturi 150°C , u dužini vremena grejanja 10 časova. Ovaj drugi spektar izabran je iz razloga što se za to vreme grejanja feroooksalat podpuno dekomponovao i preostale su samo dve linije koje se pripisuju trovalentnom jonu gvožđja. Oba spektra pokazuju kvadrupolno cepanje i izomerno pomeranje, s tim što su ona manja za dekomponovan feroooksalat, i njihove vrednosti su navedene u tabeli IV.

uzorak	$\Delta E_q [\text{mmsec}']$	$\delta E [\text{mmsec}']$
nezagrevan $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.740	1.328
zagrevan $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na $T = 150^{\circ}\text{C}$, 10 h	0.768	0.448

TABELA IV

IV-3. Određivanje odnosa $n_{\text{Fe}^{+2}}/n_{\text{Fe}^{+3}}$ jona u funkciji dužine vremena grejanja pri $T=150^{\circ}\text{C}$

Tri pika u spektru Mössbauer-a termički dekomponovanog feroooksalata /sl.13,14,15,16/ mogu da se identifikuju na sledeći način: A je pik od Fe^{+2} u feroooksalatu; B je zbir Fe^{+3} pika i drugog Fe^{+2} pika i C je zbir drugog Fe^{+3} pika i drugog Fe^{+2} pika. Iz spektra nezagrevanog feroooksalata /sl.17/, može se zaključiti da su površine ispod pikova približno jednake u granicama greške. Usled toga, površina pripisana Fe^{+2} je uzeta kao dvostruka površina pika A, a površina pripisana Fe^{+3} kao $B+C-A$.

Iz ovako odredjenih površina i na osnovu ranije izložene teorije /poglavlje I-2./ moguće je odrediti odnos $n_{Fe^{+2}}/n_{Fe^{+3}}$ jona termički dekomponovanog feroksalata u funkciji dužine vremena grejanja pri $T=150^{\circ}C$. Ako se u izraz /I-21./ uvrsti površina jednog pika, može se izračunati vrednost Lorentz-ove funkcije $L/\frac{1}{2}t$. Zatim, sa grafika na sl.1 moguće je odrediti efektivnu debljinu t. Iz poznate vrednosti t i na osnovu izraza /I-19./ dobijaju se vrednosti za broj odgovarajućih jona gvoždja, $n_{Fe^{+2}}$ odnosno $n_{Fe^{+3}}$. Odnos $n_{Fe^{+2}}/n_{Fe^{+3}}$ je računat za proizvoljno izabrane vrednosti f. Izračunate vrednosti odnosa $n_{Fe^{+2}}/n_{Fe^{+3}}$ su date u tabeli V, a funkcionalna zavisnost odnosa od dužine vremena zagrevanja je grafički prikazana na sl.18.

Izračunavanja su vršena samo za raspodelu Lorentz-a, jer u oblasti malih debljina t /kao što je ovde slučaj/ raspodela Lorentz-a se približno poklapa sa raspodelom Gauss-a.

TABELA V

\bar{t} [s]	$n_{Fe^{+2}}/n_{Fe^{+3}}$			$\Delta(n_{Fe^{+2}}/n_{Fe^{+3}})$		
	f=0.1	f=0.5	f=1	f=0.1	f=0.5	f=1
2	2.600	2.280	2.230	0.260	0.255	0.189
4	0.945	0.950	0.942	0.091	0.063	0.092
6	0.355	0.373	0.473	0.080	0.038	0.078
8	0.066	0.099	0.107	0.008	0.012	0.010

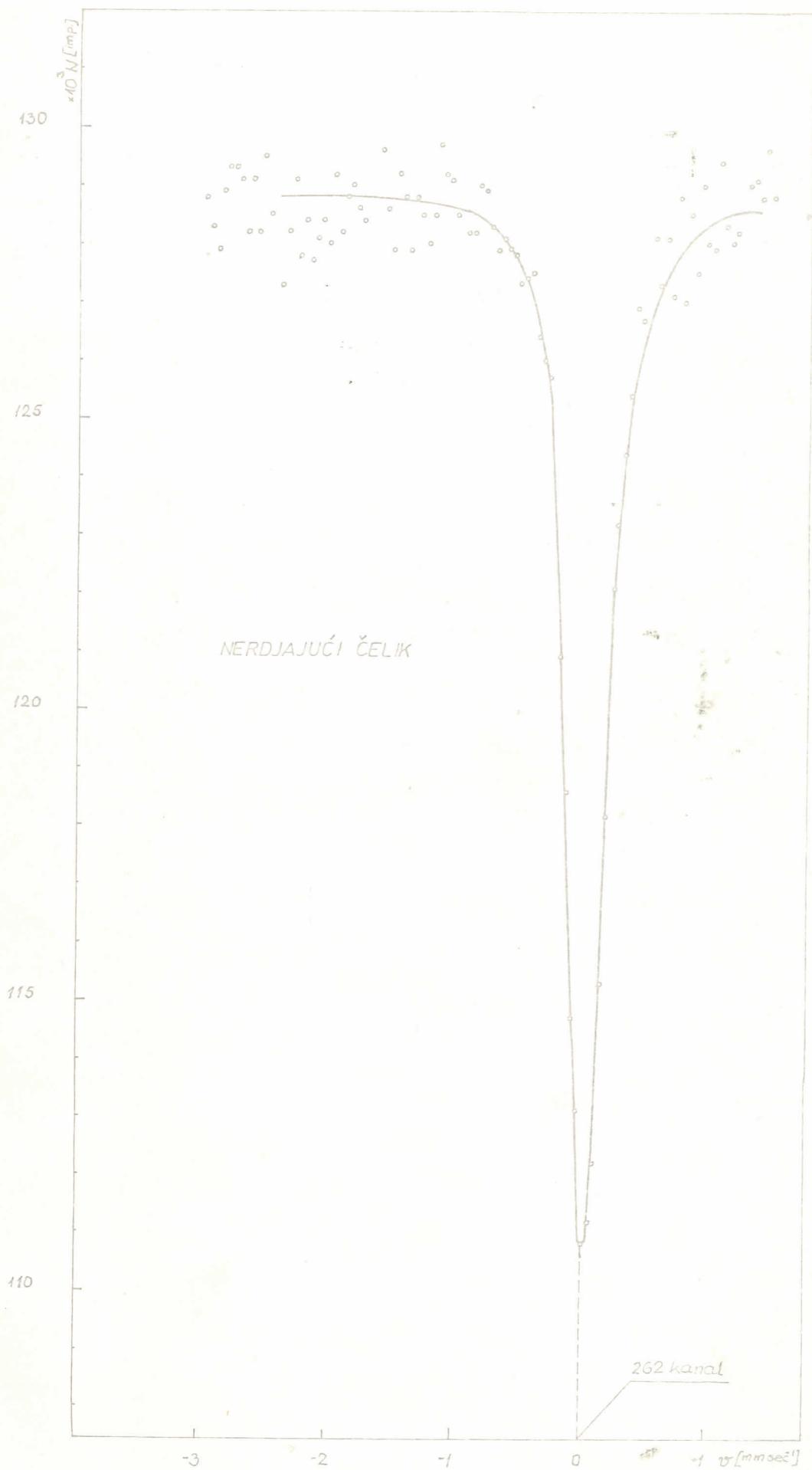
V ZAKLJUČAK

Prikazani spektri potpuno dekomponovanog i nezategrevanog ferocksalata /sl.17 i 12/ očigledno pokazuju kvadrupolnu interakciju i izomerno pomeranje.Na osnovu eksperimentalnih rezultata Golding-a^{/14/} za kvadrupolna cepanja u jedinjenjima dvovalentnih i trovalentnih jona gvožđja koja se kreću u granicama $\Delta E_Q/Fe^{+2}/ = 0-3,7$ mm/sec i $\Delta E_Q/Fe^{+3}/ = 0-0,65$ mm/sec i na osnovu dobijenih rezultata u tabeli IV, može se zaključiti da spektar na sl.17 zaista pripada feri jonu Fe^{+3} koji bi mogao biti vezan u Fe_2O_3 ^{/4/}. U prilog ovome svakako idu i merenja Nakamura i Shimizu-a^{/10/} koji su ustanovili da se magnetne osobine Fe_2O_3 menjaju u funkciji dimenzija zrna ovog jedinjenja.Po njihovim merenjima, ako je zrno $Fe_2O_3 \sim 50$ Å, ovo jedinjenje se ponaša kao paramagnetik za koga je karakteristično kvadrupolno cepanje.Takodje su zapazili ako se Fe_2O_3 , čija su zrna ~ 50 Å, snima na 120°K pokazuje magnetnu interakciju za koju je karakteristično 6 linija.Takodje i na osnovu rezultata Constabarisa navedenih u radu /4/ $\Delta E_Q = 0,98$ mm/sec i $\delta E = 0,32$ mm/sec za zrno Fe_2O_3 40 Å/ može se reći da spektar na sl.17 potiče od ultra-finih zrna Fe_2O_3 .

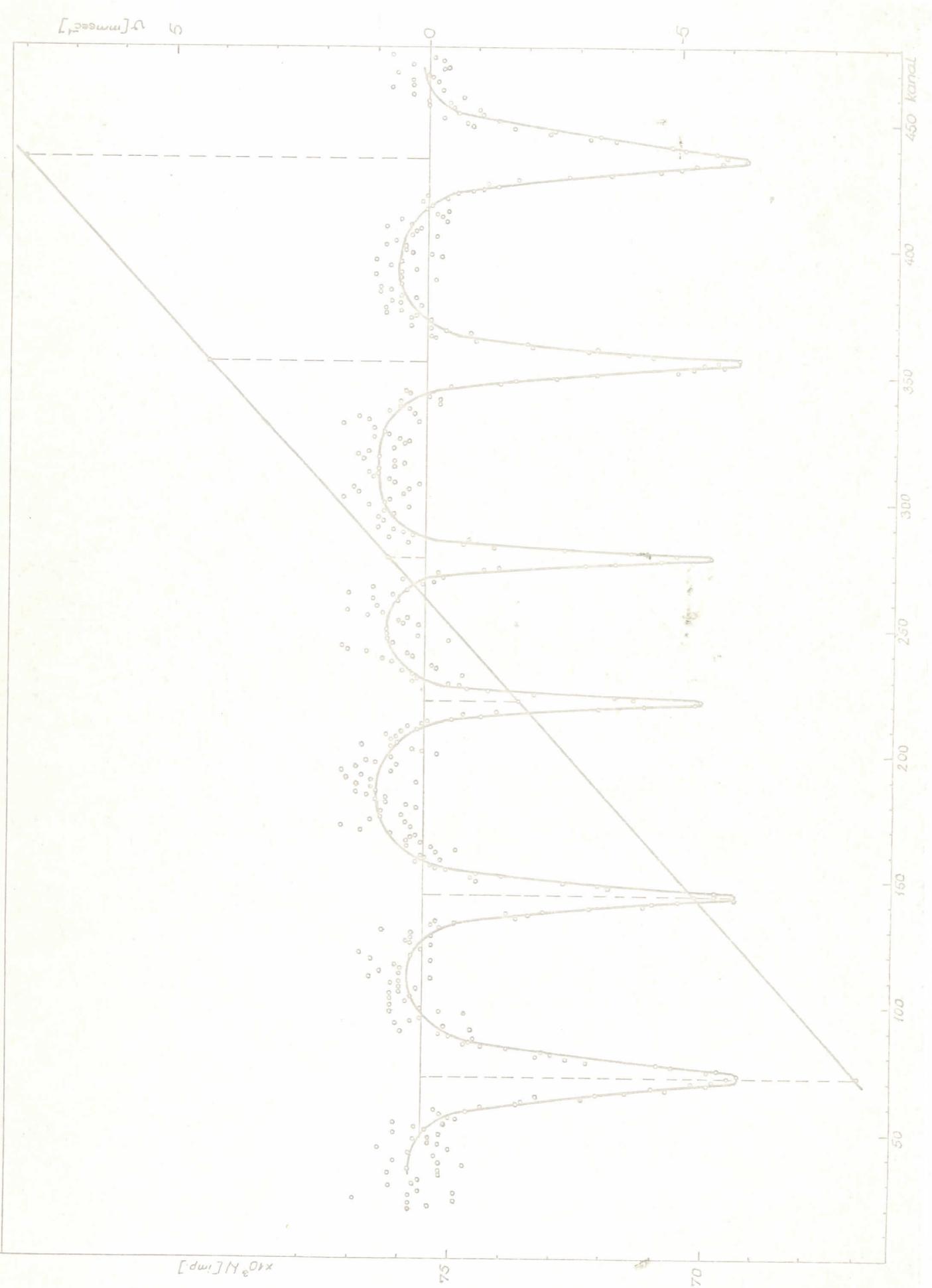
Odnos broja dvovalentnih i trovalentnih jona gvožđja $/n_{Fe^{+2}}/n_{Fe^{+3}}/$ za različita vremena grejanja ferooksalata je prikazan na sl.18. Može se zaključiti da ovaj odnos ne zavisi mnogo od izabranih vrednosti f pod predpostavkom da se uzimaju približne vrednosti f' za Fe^{+2} i Fe^{+3} jone.Isprekidana kriva na istom grafiku takodje predstavlja odnos $n_{Fe^{+2}}/n_{Fe^{+3}}$ računat pod predpostavkom da se Fe^{+3} stvara istom brzinom kao

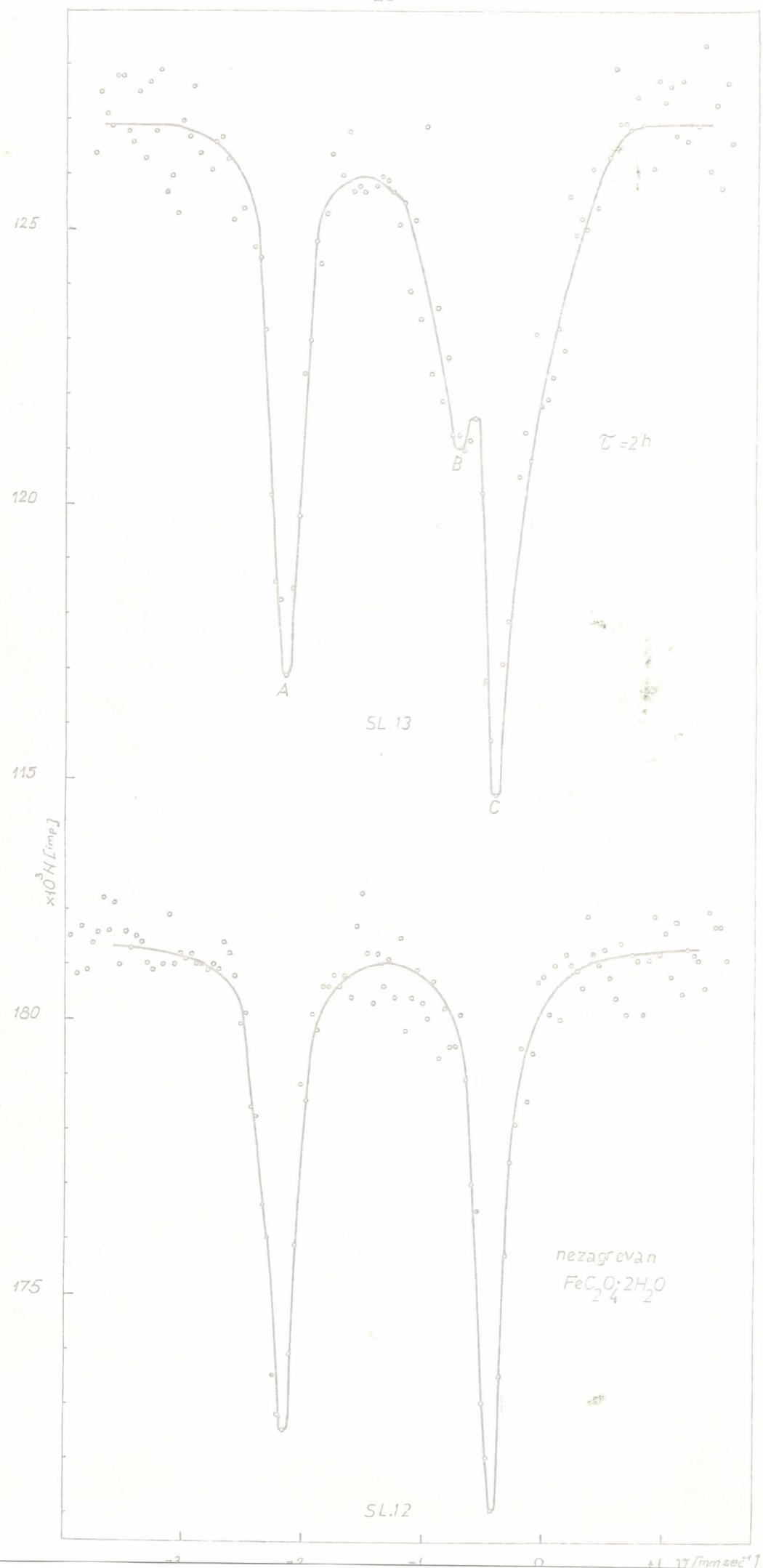
što se masa zagrevanog uzorka smanjuje u funkciji dužine vremena zagrevanja. Vidi se da odstupanja od ove krive nisu velika.

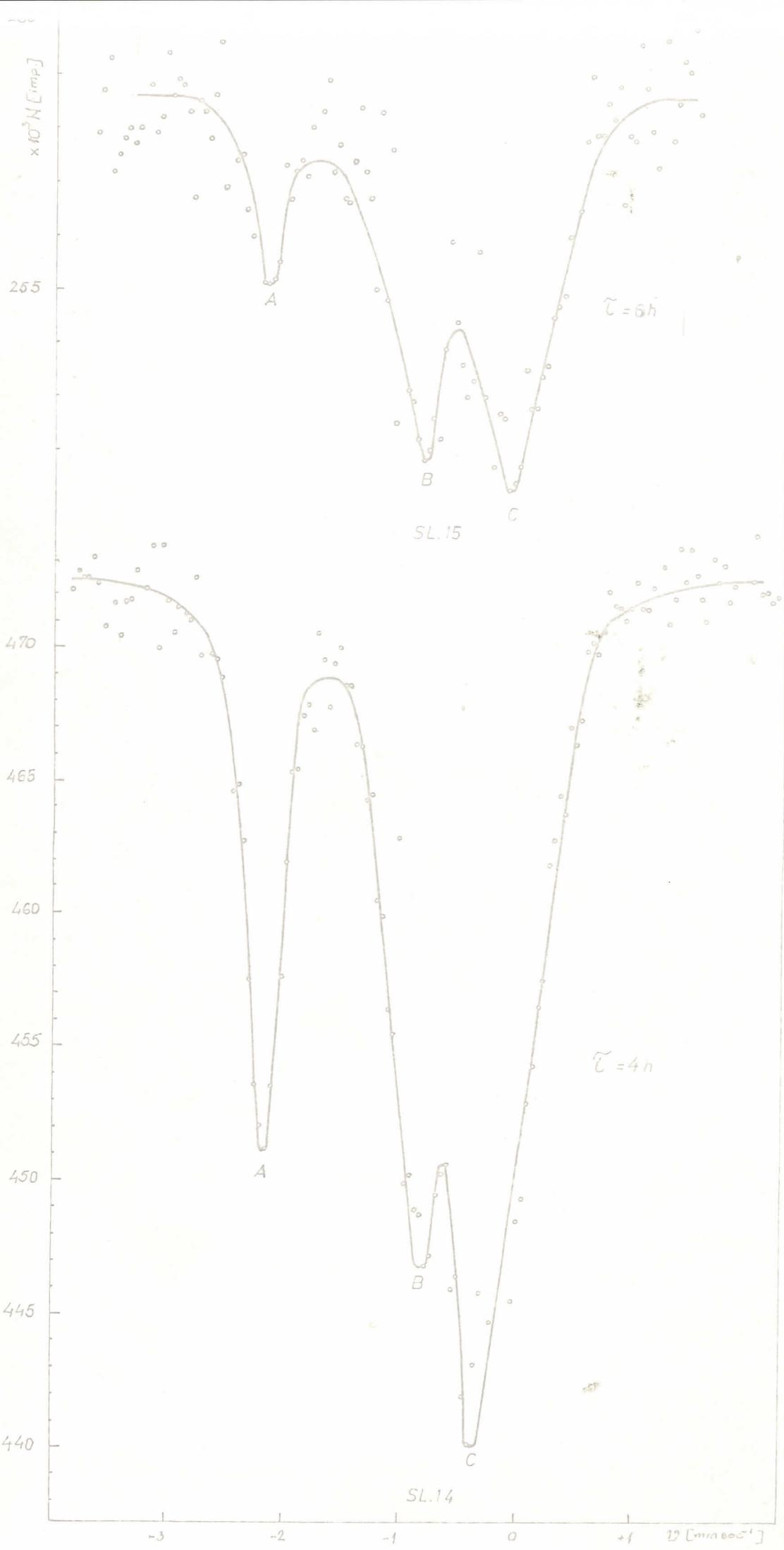
Na kraju može se zaključiti da se najverovatnije prilikom termičke dekompozicije feroooksalata na temperaturi 150°C stvaraju fina zrna Fe_2O_3 / $\sim 50 \text{ \AA}$ /, a da se odnos broja jona $n_{\text{Fe}^{+2}}/n_{\text{Fe}^{+3}}$ u zavisnosti od dužine vremena zagrevanja približno menja kao što je prikazano na sl. 18. Ostaje još da se sve ovo potvrdi snimanjem istih uzoraka na nižim temperaturama gde bi, kao što je rečeno, trebalo da se pojavi šest linija u spektru Mössbauer-a usled magnetne interakcije.

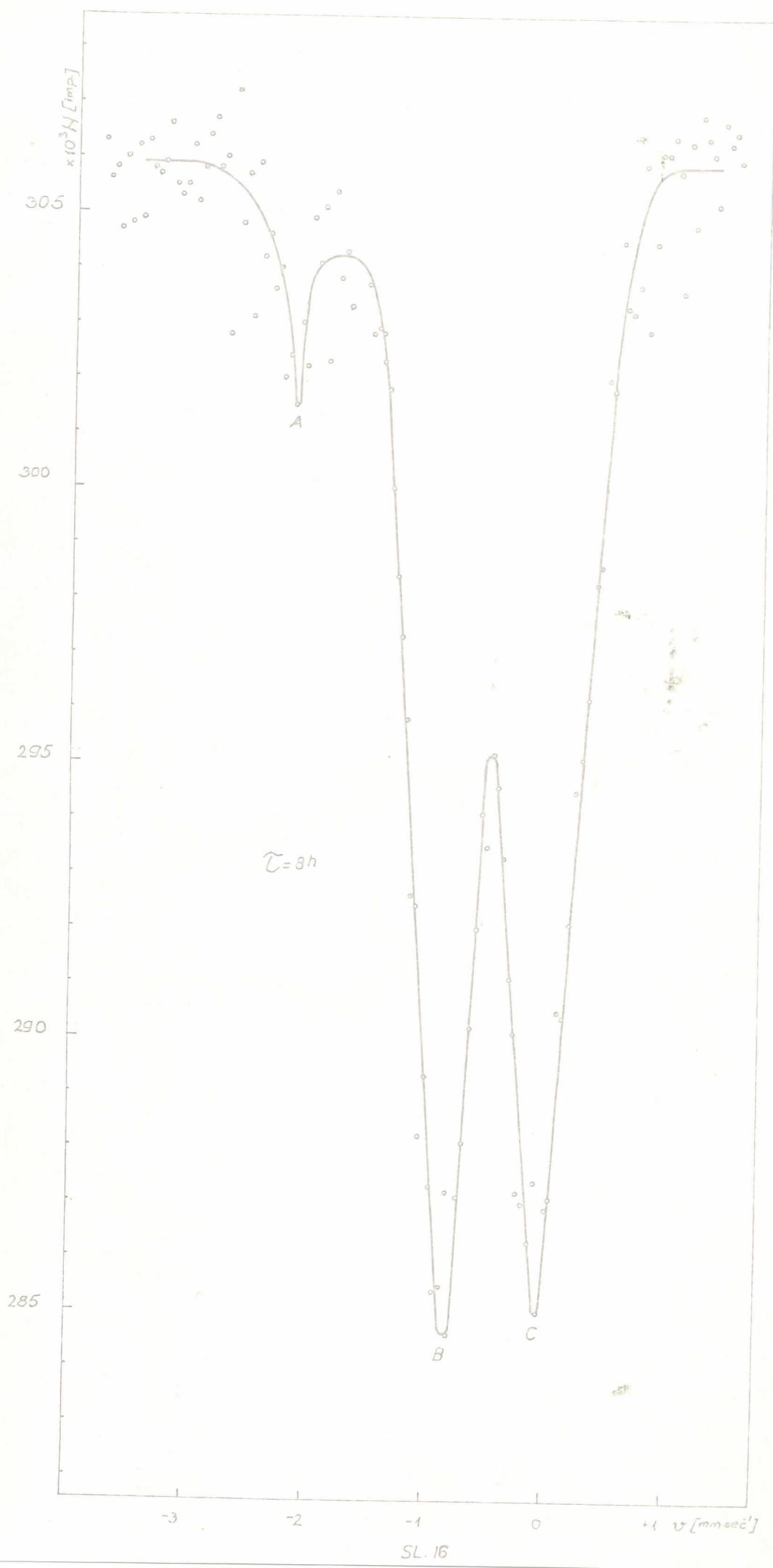


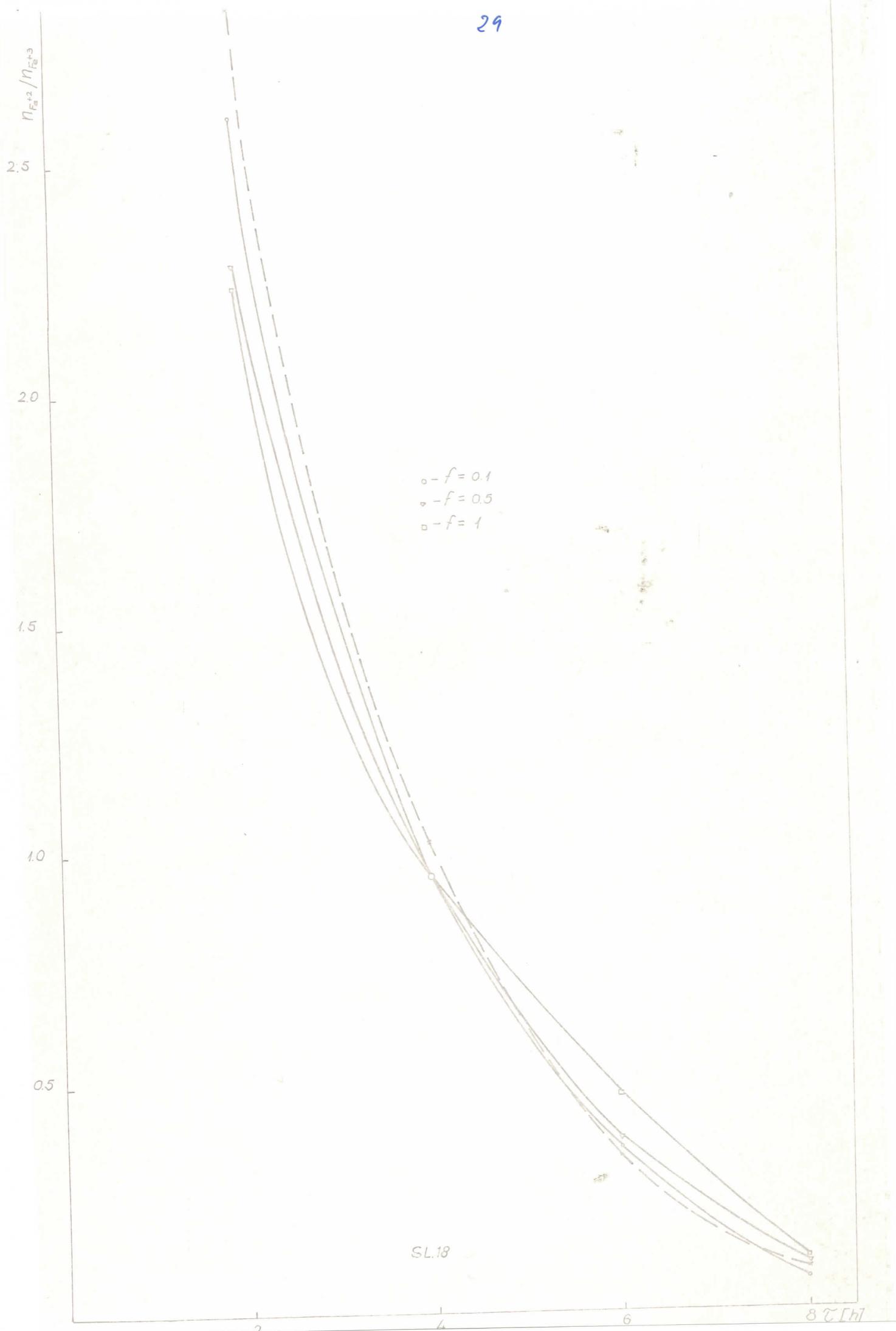
SL. 10











LITERATURA

1. В.С.Шпинель, Резонанс гамма - лучей в кристаллах, Москва 1969
2. S.Carić,Doktorska disertacija,Beograd 1963.
3. S.Carić,Godišnjak filozofskog fakulteta u N.Sadu,knjiga XI/2, N.S.1968.
4. S.Carić i L.Marinkov,Primena metoda Mössbauer-a na izučavanje parcijalno dekomponovanog feroooksalata /biće publikovano/
5. T.Rabakezi,Diplomski rad,IBK 1970.
6. D.Marković,Diplomski rad IBK,1971.
7. L.Landau i E.Lifšic,Statistička fizika,Beograd 1960.
8. S.Margulies and J.R.Ehrman,Transmission and Line broadening of rezonance radiation incident,Nucl.instr.and Methods 12 /1961./ 131 - 137
9. Kitel,Uvod u fiziku čvrstog stanja,Beograd 1970.
10. T.Nakamura and Shimizu,Experimental study on the Mössbauer effect of ^{57}Fe in Several iron compounds,Bull,Inst,chem.Res. kyoto Univ.42 /1964./ 299-318
11. Abraham Lerman,Qvantitative analysis of $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ ratios in some phospstate and oxide mixtures: possibilities and limitations,Earth and planetary science letters 3 /1967./ 409 - 416
12. G.Lang,Interpretation of experimental Mössbauer spectrum areas,Nucl.Instr.Methods 24 /1963./ 425 - 428
13. A.Muir,K.Andd,H.Coogan,Mössbauer effect data index 1958-1965
14. R.M.Golding,Some new applications of the Mössbauer effect in chemistry,international atomic energy agency 1966,