

УДК 539.172

РАЗЛОЖЕНИЕ МЁССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ НА ПАРЦИАЛЬНЫЕ ПО ВАЛЕНТНОСТИ СОСТАВЛЯЮЩИЕ

А. М. Афанасьев, Е. Ю. Цымбал, У. Ю. Юлдашев

Предложен простой метод разложения экспериментального мёссбауэровского спектра на два парциальных спектра в предположении их симметричности относительно своих химических сдвигов безотносительно к привязке к форме линий. Метод обобщен на случай, когда наблюдаемая сверхтонкая структура определяется магнитным и слабым квадрупольным взаимодействиями, что приводит к небольшой асимметрии спектров. Предложенный метод позволяет извлекать величины химических сдвигов и квадрупольных расщеплений с очень высокой точностью. В качестве примера проведено разложение эмиссионного спектра Co^{57} в SrF_2 на парциальные спектры, соответствующие понам железа Fe^{2+} и Fe^{3+} ; определены химические сдвиги и константа квадрупольного взаимодействия для Fe^{2+} .

В ряде случаев гамма-резонансные спектры, наблюдаемые в эксперименте, представляют собой суперпозицию двух (или более) парциальных спектров, каждому из которых соответствует своя величина химического сдвига. Возникновение таких парциальных спектров обычно связано с наличием мёссбауэровских ионов, обладающих различными конфигурациями электронной оболочки. В частности, в эмиссионном варианте гамма-резонансной спектроскопии такие спектры отражают существование нескольких валентных состояний дочернего атома, стабилизировавшихся после распада материнского изотопа [1, 2].

Обычно обработка гамма-резонансных спектров проводится путем варьирования положений, ширин и интенсивностей набора лоренцевских линий, что позволяет разделить экспериментальный спектр на парциальные компоненты и извлечь характерные параметры (химический сдвиг, квадрупольное расщепление, сверхтонкое поле). Однако ситуация резко усложняется, когда в изучаемой системе имеется разброс параметров (например, меняется величина сверхтонкого поля для различных мёссбауэровских ядер) и (или) включаются релаксационные процессы. В этих случаях компоненты сверхтонкой структуры проявляются в виде неоднородно-уширенных линий, спектры становятся сильно размытыми, и их обработка с помощью набора лоренцианов становится некорректной и может приводить к неверному определению искомых параметров и выделению парциальных составляющих.

Метод разложения мёссбауэровских спектров на парциальные компоненты, обладающие различными величинами химического сдвига, предлагаемый в настоящей работе, основан на предположении симметричности парциальных спектров относительно своих центров тяжести. Одно только лишь это предположение относительно вида спектров позволяет наложить определенные связи на отдельные компоненты и независимо от формы линий сверхтонкой структуры выделить парциальные составляющие и с высокой точностью определить величины химических сдвигов. При наличии магнитного и слабого квадрупольного расщеплений метод дает возможность определить константу квадрупольного взаимодействия.

Рассмотрим функцию $f(x)$, которая соответствует экспериментальному спектру и считается заданной. Предположим, что $f(x)$ является суммой двух парциальных спектров $f_1(x)$ и $f_2(x)$, симметричных относительно своих химических сдвигов δ_1 и δ_2 , т. е.

$$f_i(x) = f_i(-x + 2\delta_i), \quad (1)$$

где $i=1, 2$. Считая δ_1 и δ_2 известными, зафиксируем точку x и запишем цепочку уравнений, которая получается с учетом уравнения (1) при последовательном изменении значения аргумента симметрично относительно δ_1 и δ_2

$$\begin{aligned} f(x) &= f_1(x) + f_2(x), \\ f(-x + 2\delta_1) &= f_1(x) + f_2(-x + 2\delta_1), \\ f(x - 2\delta_1 + 2\delta_2) &= f_1(x - 2\delta_1 + 2\delta_2) + f_2(-x + 2\delta_1), \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (2)$$

и т. д. В этой системе число неизвестных на одно превышает число уравнений. Однако, продолжая эту процедуру, мы неизбежно попадем в область значений аргумента, где величину одной из функций в пределах точности измерений можно положить равной нулю (так как естественно считать, что обе функции $f_1(x)$ и $f_2(x)$ отличны от нуля в ограниченной области). Таким образом, цепочка замкнется, что даст возможность определить f_1 и f_2 в точке x . Поскольку значение аргумента выбиралось произвольно, то это означает определение обеих неизвестных функций на всем заданном интервале.

Если величины сдвигов δ_1 и δ_2 выбраны правильно, то полученный результат в пределах точности измерений не будет зависеть от того, какой шаг в изменении значения аргумента будет сделан первым: либо $x \rightarrow -x + 2\delta_1$, либо $x \rightarrow -x + 2\delta_2$. Фактически это означает, что найденные парциальные спектры будут симметричны относительно своих сдвигов. При даже очень малом отклонении от истинных величин δ_1 и δ_2 полученные спектры оказываются резко асимметричными.

Это утверждение может быть использовано для практической реализации предложенного метода. Для этого необходимо, варьируя δ_1 и δ_2 , определять степень симметричности найденных функций, в качестве меры которой может служить величина

$$\delta = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sqrt{\sum_{k=1}^N \frac{1}{N} (f_i(V_k) - f_i(-V_k + 2\delta_i))^2}, \quad (3)$$

где V_k — скорость источника относительно поглотителя в k -м канале, N — число каналов. Минимальное значение σ_{\min} будет соответствовать истинным величинам сдвигов δ_1 и δ_2 . В реальной ситуации σ_{\min} должно быть порядка среднеквадратичного отклонения числа отсчетов в канале.

При осуществлении вышеописанной процедуры возникает необходимость определения величин поглощения (испускания) при скоростях, отличных от скоростей, соответствующих определенным каналам анализатора, поскольку в реальных ситуациях точность нахождения химических сдвигов оказывается гораздо выше шага по скорости. В этом случае можно использовать значения функции $f(V)$, найденные путем линейной аппроксимации чисел отсчетов в двух ближайших каналах

$$f(V) = f(V_k) + (f(V_{k+1}) - f(V_k)) \frac{V - V_k}{V_{k+1} - V_k}, \quad (4)$$

где $V_k \leq V \leq V_{k+1}$. Такое определение функции $f(V)$ не будет влиять на точность конечного результата, поскольку в реальных мессбауэровских экспериментах шаг по скорости выбирается гораздо меньше ширины резо-

насных линий, и точность линейной аппроксимации будет лежать в пределах точности измерений.

При выполнении конкретных расчетов следует принять во внимание три обстоятельства.

1. В некоторых случаях линии обоих парциальных спектров могут быть широкими, а разность величин химических сдвигов — относительно малой, что создаст сложность с выбором точек обрезания V_0 и V'_0 одного из спектров (трудно определить область скоростей, в которой одна парциальная компонента равна нулю, а другая — нет). В этих случаях за пределами точек обрезания можно аппроксимировать один из спектров (его «хвосты») линейной функцией $a+bx$ и дополнительно к химическим сдвигам варьировать параметр b .

2. Как показывает опыт расчетов, даже при малом (~ 0.05 мм/с) отклонении сдвигов от истинных значений найденные спектры оказываются резко асимметричными, обнаруживают паразитные осцилляции; при этом соответствующие этим спектрам величины поглощения (испускания) могут приобретать большие отрицательные значения. Поэтому для увеличения скорости расчетов на ЭВМ можно задать некоторую константу f_0 — точку обрезания по амплитуде, которая определяет минимальное значение искомых функций. Если на каком-то шаге по скорости f_1 или f_2 оказывается меньше f_0 , то ЭВМ прекращает счет и переходит к новым значениям сдвигов. Величину f_0 можно положить равной небольшому отрицательному значению, порядка среднеквадратичного отклонения числа отсчетов в канале.

3. При расчетах можно не вычислять целиком парциальные спектры и затем проверять их на симметричность по критерию минимума κ , а сравнивать значения одной из искомых функций, полученные при изменении начального шага аргумента от $V \rightarrow -V+2\delta_1$ к $V \rightarrow -V+2\delta_2$. При этом достаточно ограничиться числом каналов n , лежащих в интервале $|\delta_2 - \delta_1|$

$$\kappa = \sqrt{\sum_{k=1}^n (f_i(V_k) - f'_i(V_k))^2}, \quad (5)$$

здесь f и f' означают значения функции, вычисленные для различных начальных шагов по скорости. Величина κ не зависит от выбора парциальной функции (от индекса i) и, так же как и σ , характеризует степень симметричности спектров. Способ поиска химических сдвигов, основанный на нахождении минимума κ , позволяет резко сократить время счета на ЭВМ.

2. Разложение эмиссионного спектра $\text{SrF}_2 : \text{Co}^{57}$

В качестве иллюстрации применения предложенного метода получим разложение эмиссионного спектра $\text{SrF}_2 : \text{Co}^{57}$ (рис. 1, а), измеренного при комнатной температуре в работах [3], на двух- и трехвалентные компоненты.

Как видно из рис. 1, а, в спектре четко обнаруживается секстет линий, который по положению центра тяжести и величине сверхтонкого магнитного поля на ядре можно отнести к иону Fe^{2+} . Наличие дополнительных сильно уширенных линий указывает на присутствие еще одного парциального спектра, соответствующего иону Fe^{3+} .

Прямое использование метода, основанного на симметричности парциальных спектров, не приводит к правильному разложению, поскольку в спектре двухвалентного железа присутствует слабое квадрупольное расщепление. Это расщепление вызывает небольшой сдвиг четырех центральных линий спектра Fe^{2+} на величину $2Q_2$ относительно двух крайних, делая спектр несимметричным относительно своего химического сдвига δ_2 . Поэтому мы прибегли к следующему изменению в методе разложения. Поскольку спектр Fe^{2+} можно представить в виде суперпозиции двух спектров: 1) спектра, состоящего из двух крайних линий, симметричного отно-

сительно центра тяжести $\delta_2^{(+)} = \delta_2 + Q_2$; 2) спектра, состоящего из четырех центральных линий, симметричного относительно центра тяжести $\delta_2^{(-)} = \delta_2 - Q_2$, мы ввели эффективный сдвиг, зависящий от скорости по закону, проиллюстрированному на рис. 2. Здесь интервалы изменения сдвига $[V_1, V_2]$ и $[V'_1, V'_2]$ соответствуют областям перекрытия спектров, имеющих различные центры тяжести $\delta_2^{(+)}$ и $\delta_2^{(-)}$. Введение независимых сдвигов для крайних и центральных компонент сверхтонкой структуры спектра Fe^{2+} позволило определить константу квадрупольного взаимодействия.

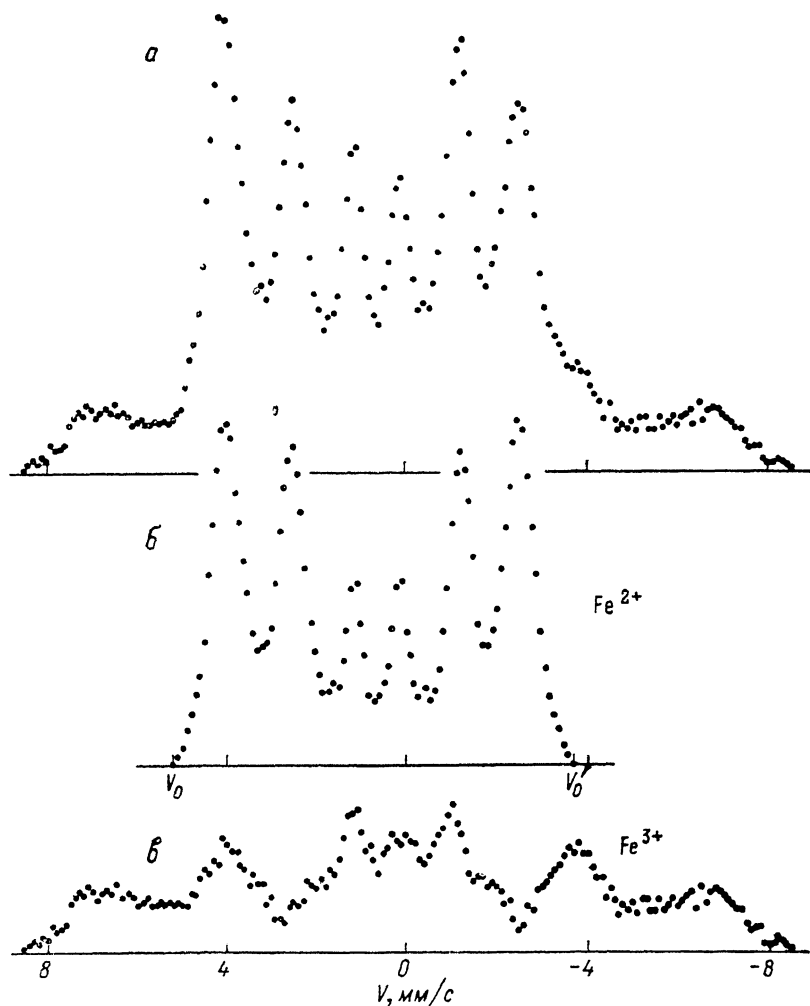


Рис. 1. Экспериментальный эмиссионный спектр изотопа Co^{57} в матрице SrF_2 при комнатной температуре [3] (а) и парциальные спектры ионов Fe^{2+} (б) и Fe^{3+} (в), полученные в результате его обработки на ЭВМ.

Таким образом, процедура разложения эмиссионного спектра $\text{SrF}_2 : \text{Co}^{57}$ на двух- и трехвалентные компоненты сводилась к следующему. Фиксировалась точка обрезания парциального спектра Fe^{2+} $V_0 = 5.1$ мм/с и задавалось минимальное значение $f_0 = 0$ возможной величины испускания. ЭВМ варьировала пять параметров: δ_3 — химический сдвиг спектра Fe^{3+} с шагом 0.01 мм/с, δ_2 с шагом 0.01 мм/с, Q_2 с шагом 0.002 мм/с, $V_{1,2}$ с шагом 0.05 мм/с и определяла минимум χ , которому соответствовали истинные значения химических сдвигов и квадрупольного расщепления. Точки V'_0, V'_1, V'_2 определялись с помощью соотношений $V'_0 = -V_0 + 2\delta_2^{(+)}$, $V'_1 = -V_1 + 2\delta_2^{(-)}$, $V'_2 = -V_2 + 2\delta_2^{(+)}$. Изменение в разумных пределах точек обрезания V_0 и V'_0 практически не влияло на конечный результат.

В результате обработки определены следующие параметры: для спектра Fe^{2+} $\delta_2 = 0.70 \pm 0.01$ мм/с, $Q_2 = 0.057 \pm 0.005$ мм/с; для спектра Fe^{3+} $\delta_3 = 0.14 \pm 0.01$ мм/с, $Q_3 = 0$. Результирующие парциальные спектры изображены на рис. 1, б, в. Отметим, что полученный спектр, относящийся к трехвалентному иону железа, имеет довольно сложную и размытую структуру.

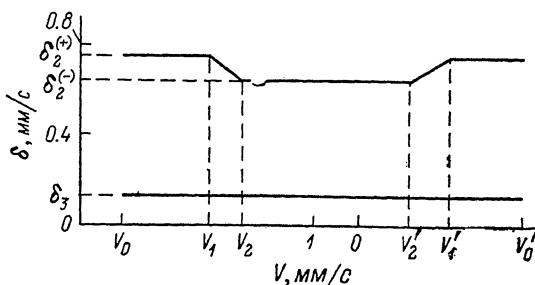


Рис. 2. Зависимость эффективных сдвигов от относительной скорости источника и поглотителя.

δ_3 — химический сдвиг спектра Fe^{3+} ; $\delta_2^{(\pm)}$ — сдвиги для внешних и внутренних компонент спектра Fe^{2+} ; V_0^+ и $V_0^- = -V_0 + 2\delta_2^{(\pm)}$ — граничные скорости, за пределами которых спектр Fe^{2+} запыляется; интервалы $[V_1, V_2]$ и $[V'_1 = -V_1 + 2\delta_2^{(-)}, V'_2 = -V_2 + 2\delta_2^{(+)}]$ — области изменения эффективного сдвига для спектра иона Fe^{2+} .

туру, поэтому практически невозможно предсказать его заранее из вида экспериментального спектра. Это позволяет сделать новые качественные выводы относительно системы $\text{SrF}_2 : \text{Co}^{57}$.

На рис. 3 показана зависимость параметра асимметрии χ вблизи минимума от изменения каждой из определяемых величин δ_3 , δ_2 и Q_2 . Видно, что уже отклонение от 0.01 мм/с от оптимальных значений приводит к значительному возрастанию χ . Особенно резкая зависимость возникает при изменении константы квадрупольного взаимодействия. Чему соответ-

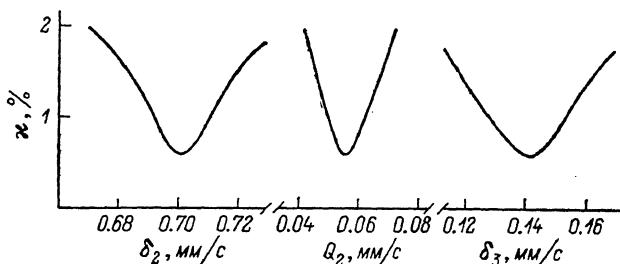


Рис. 3. Зависимость параметра асимметрии χ от величин δ_2 , Q_2 и δ_3 вблизи их оптимальных значений, осуществляющих минимум χ .

Параметр χ выражен в % от максимального значения величины испускания в экспериментальном спектре.

ствуют такие изменения параметра, проиллюстрировано на рис. 4, где изображены парциальные спектры, полученные при отклонении сдвига δ_2 на величину 0.04 мм/с (что составляет всего 5 % от ширины крайних линий спектра Fe^{2+}) по отношению к оптимальному значению (при этом $\chi \approx 4\chi_{\min}$). Из рис. 4 видно, что парциальные спектры приобретают совершенно нереальный вид, становятся резко асимметричными, а величины испускания приобретают большие отрицательные значения. Аналогичные резкие изменения в форме искомым парциальных спектров происходят и при небольшом отклонении сдвига δ_3 от его оптимального значения, а при отклонении Q_2 эти изменения оказываются еще более резкими, и искаженные парциальные спектры типа рис. 4 возникают уже при отстройке квадрупольного расщепления на величину порядка 0.02 от 0.057 мм/с.

Таким образом, метод, основанный на предположении о симметричности парциальных спектров, оказывается простым и эффективным средством, позволяющим разлагать мёсбауэровские спектры на парциальные по валентности составляющие независимо от формы резонансных линий и с высокой степенью точности определять величины химических сдвигов, а также фиксировать наличие малых квадрупольных расщеплений, составляющих доли от естественной ширины линии.

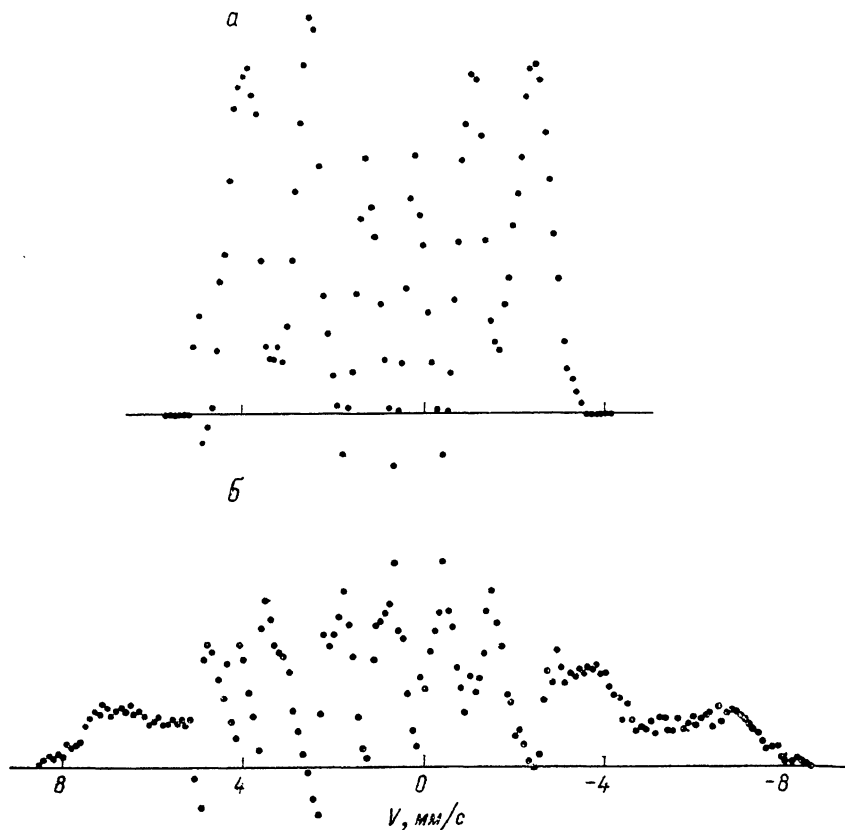


Рис. 4. «Нонсенс» в разложении на парциальные спектры при отклонении химического сдвига δ_2 на 0.04 мм/с от оптимального значения.

а — спектр иона Fe^{2+} , б — спектр иона Fe^{3+} .

Л и т е р а т у р а

- [1] Перфильев Ю. Д. ЖФХ, 1986, т. 40, № 5, с. 1057—1067.
- [2] Мурин А. П., Серегин П. П. Радиохимия, 1986, т. 28, № 6, с. 673—682.
- [3] Юлдашев У. Ю., Парсаханов А. Г., Черепанов В. М. Тез. докл. II совещ. по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. Грозный, 1987, с. 29.

Поступило в Редакцию
18 апреля 1988 г.