Verkleg eðlisfræði:

Mössbauerhrif

Jón Tómas Guðmundsson

tumi@raunvis.hi.is

3. mars 1999

Ingangur

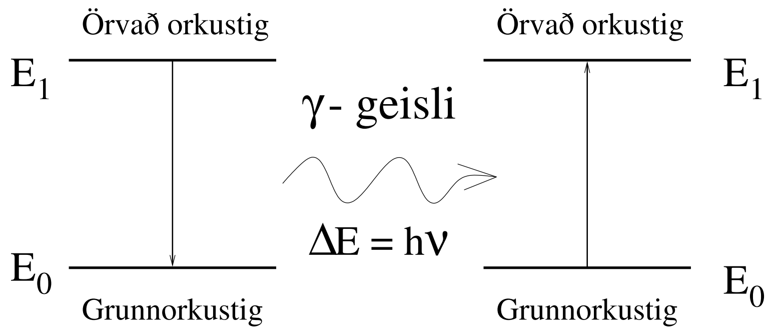
À árinu 1957 uppgötvaði þjóðverjinn Rudolf L. Mössbauer það að útgeislun og gleypni γ-geisla getur átt sér stað án bakslags í þéttefni, þ.e. án orkutaps til grindar

Vegna þess hve vel skilgreind orka gamma geislanna er gera Mössbauerhrifinn mögulegt að skoða örfínar víxverkanir.

Mössbauerhrif eru notuð í þéttefnisfræði, efnafræði, lífefnafræði, jarðfræði, fornleifafræði og fleiri greinum.

Rudolf L. Mössbauer hlaut Nóbelsverðlaunin í eðlisfræði árið 1961 fyrir uppgötvun sína

Inngangur



Umbreyting í kjarna veldur útgeislun á rafsegulbylgju eða gammageisla.

Kjarni fellur þá úr örvuðu ástandi, þar sem orkan er E_1, niður í grunnástand, þar sem orkan er E_0.

Samhliða þessu orkustökki sendir kjarninn frá sér gammageisla.

Orkumunurinn $\Delta E = E_1 - E_0$ skiptist á milli gammageislans og þess bakslags sem kjarninn fær í samræmi við lögmálið um varðveislu skriðþungans.

Ingangur

Gerum nú ráð fyrir því að kjarninn, sem upphaflega er í kyrrstöðu, hafi massa M. Hann fær nú hraðann v_R við útgeislun gammageisla sem leiðir til

$$E_R = \frac{1}{2} M v_R^2 = \frac{(M v_R)^2}{2M} = \frac{p_n^2}{2M}$$

þar sem E_R er orka sú sem í bakslagi er fólgin.

Skriðþungi gammageisla er gefinn með

$$p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c} = \hbar k$$

þar sem c er ljóshraðinn og k er bylgjutala gammageislans.

Ingangur

Þá gefur skriðþungavarðveislu sambandið

$$E_R = \frac{p_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_1^2}{2Mc^2}$$

þar sem E_1 er upphafsorka kjarna.

Orkumunurinn ΔE, fer annars vegar í bakslag og hins vegar í að senda út gammageisla

$$\Delta E = E_\gamma + E_R = E_\gamma \left(1 + \frac{E_\gamma}{2Mc^2}\right)$$

og þar sem $Mc^2 \gg E_\gamma$ þá má rita,

$$E_\gamma = \Delta E \times \left(1 - \frac{E_\gamma}{2Mc^2}\right) \tag{1}$$

Mössbauer uppgötvaði að kjarni í kristalgrind getur sent frá sér eða tekið við γ-geisla án þess að kjarninn sem slíkur fái bakslag, heldur kristallinn sem heild.

Línubreidd

Enga samtímis mælingu eða athugun á stærðunum tveimur, orku og tíma, má gera með meiri nákvæmni en sett er fram með óvissulögmáli Heisenbergs

$$\Delta E \Delta t \leq \hbar$$

Þegar orkustökk, niður í grunnástand, án bakslags, á sér stað í örvuðum kjarna, tapast engin orka í ferlinu og gammageislinn ber allan orkumuninn. Örvaða ástandið hefur meðal líftíma τ eða helmingunar líftíma $t_{1/2} = \tau \ln 2$.

Grunnstigið er stöðugt og orkustig þess er vel skilgreint. Hér er skilgreind línubreidd

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\hbar \ln 2}{t_{1/2}}$$

þar sem Γ er hálflínubreidd náttúrulegrar geislunnar eða ísogslínu.

Línubreidd

Fyrsta örvaða ástand ^{57}Fe, eða 14.4 keV orkustigið, hefur helmingunartíma $t_{1/2} \sim 10^{-7}$ sek sem jafngildir línubreidd $\Gamma \sim 5 \times 10^{-9}$ eV.

Hlutfall náttúrulegrar línubreiddar og orku ljóseindar Γ / E_γ, er mælikvarði á nákvæmni ákvörðunar á hlutfallslegri orku eða tíðnibreytingu. Fyrir ofangreint örvað ástand ^{57}Fe er þetta hlutfall 3×10^{-13}.

Jafnvel bestu γ-geisla nemar geta ekki greint þessar línur.

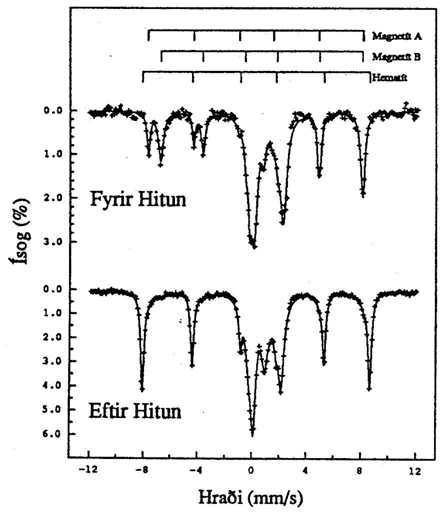
Orku γ-geislans má breyta lítið eitt með Doppler hrifum.

Línubreidd

Þegar γ-geisla er geislað eða hann gleyptur af kjarna sem hreyfist með hraðanum v í útgeislunarstefnuna þá hliðrast orka γ-geislans með

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma$$

Þegar styrkur γ-geislunar, sem fer í gegnum gleypin, er teiknaður sem fall af hraða þá kemur fram hermilína.



H. P. Gunnlaugsson og Ö. Helgason, Eðlisfræði á Íslandi VI [2]

Mössbauerhrif eru þá orðin rófgreining.

Líkur á Mössbauerhrifum

Mössbauerhrif ráðast af nokkrum skilyrðum um líftíma örvaða orkustigsins, orku γ-geislans og sveifluróf kristallsins.

Líkur þess að kjarni sendi út γ-geisla án bakslags eru

$$f \equiv \exp\left(-k^2\langle x^2\rangle\right)$$

þar sem k er bylgjuvigur γ-geislans og x er færsla kjarna frá jafnvægisástandi.

Ef líkan Debye er notað til að lýsa sveiflumynstri í kristallinum þá er

$$k^2\langle x^2\rangle = \frac{6E_R}{k_B\theta_D}\left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x\mathrm{d}x}{e^x - 1}\right]$$

þar sem θ_D er Debye hitastig efnisins og E_R er bakslagsorka kjarnans.

Líkur á Mössbauerhrifum

Fyrir lág hitastig er

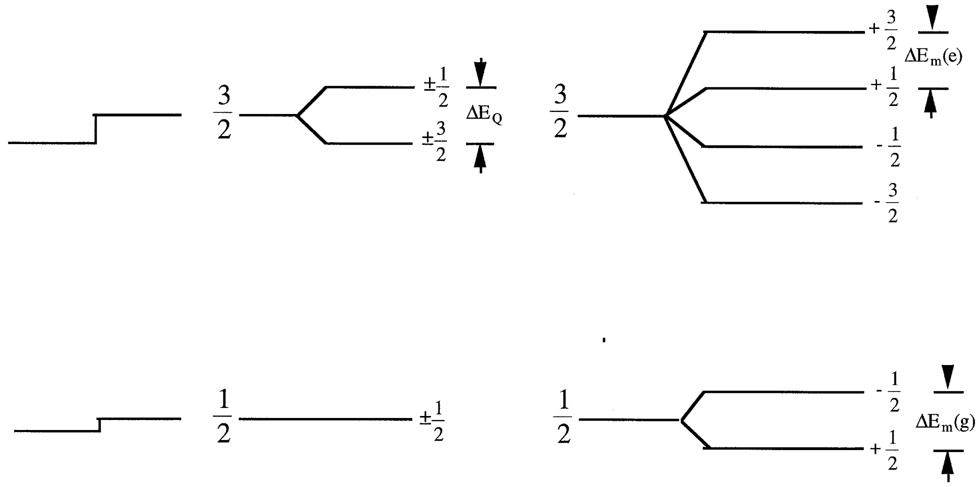
$$f = \exp\left(-\frac{3E_R}{2k_B\theta_D}\right) \qquad T \ll \theta_D$$

og fyrir há hitastig

$$f = \exp\left(-\frac{6E_R T}{2k_B\theta_D^2}\right) \qquad T > \theta_D$$

Flatarmál ísogslína í Mössbauerrófum (breidd sinnum dýpt) er í réttu hlutfalli við f, þ.a. með því að mæla flatarmál sem fall af hitastigi má ákvarða Debye hitastig efnis θ_D.

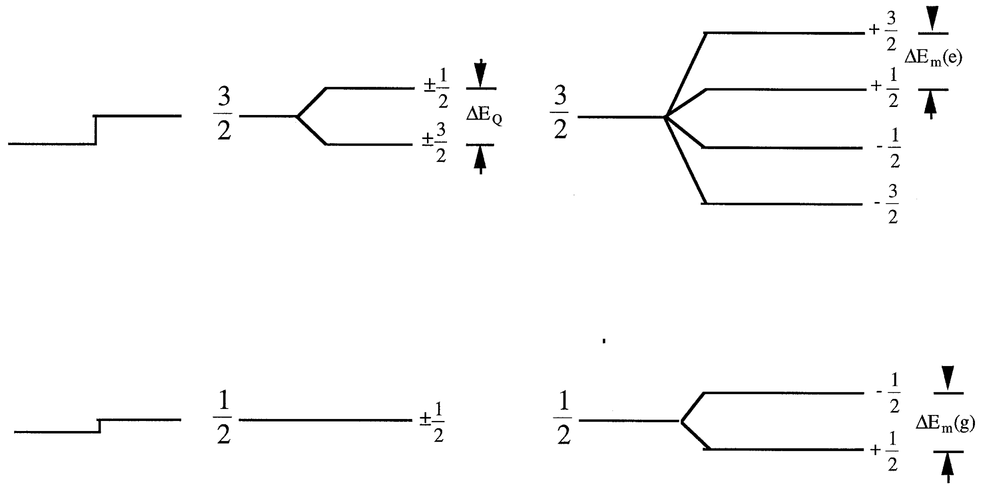
Örfín víxlhrif



Örfín víxlhrif stafa af víxlhrifum milli kjarna og tilheyrandi raf- og atómeiginleika.

Mælingar á örfínum víxhrifum veita því upplýsingar um innri gerð kjarna og samspil hans við umhverfið.

Örfín víxlhrif

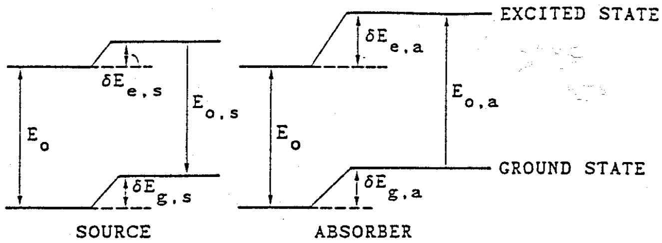


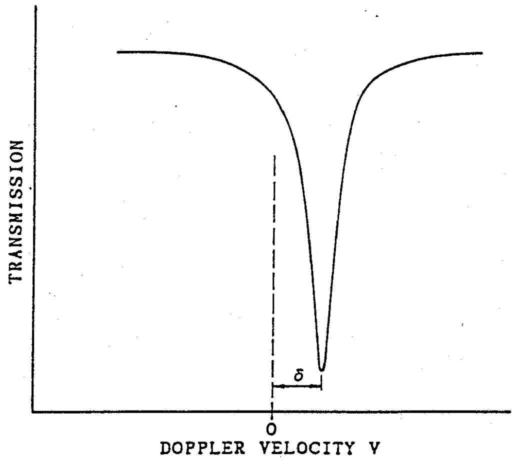
Það eru þrír megin þættir sem einkum eru athugaðir:

1. Víxlverkun rafeinpóls (e0) - isomer hliðrun
2. Víxlverkun segultvípóls (m1) - Zeeman hrif
3. Víxlverkun raffjórpóls (e2) - fjórpólsklofnun

Ìsómerhliðrun

Ísómer hliðrun í orku, δ, má rekja til Coulomb víxverkunar hleðsludreifingar kjarna af endanlegum radía, R, og hleðsluþéttleika rafeinda innan kjarnaradía (s-rafeinda).





Ìsómerhliðrun

Vegna þessa hækka bæði grunnorkustig og fyrsta örvað orkustig kjarna í orku. Þetta getur bæði átt sér stað í geislagjafa og geislagleypi, þannig að í stað ΔE komi E_S og E_A. Rita má þessa hliðrun sem

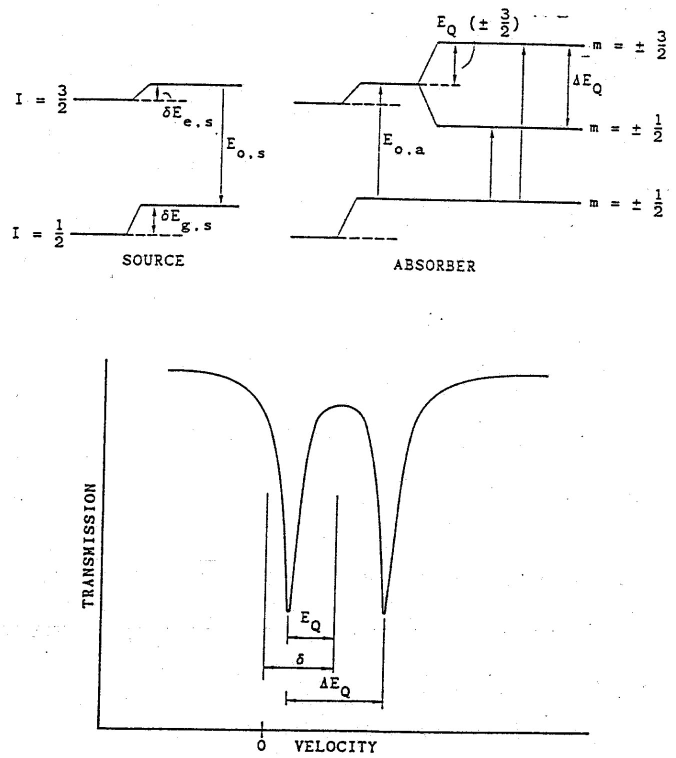
$$\delta = C\frac{\delta R}{R}\left[\mid \psi_A(0) \mid^2 - \mid \psi_S(0) \mid^2\right]$$

þar sem C er fasti fyrir gefna samsætu, og $\delta R/R$ er hlutfallsleg breyting á radía kjarnans milli örvaðs ástands og grunnástands.

Stærðin $\mid \psi(0) \mid^2$ lýsir heildar rafeindaþéttleika í kjarna, fyrir geislagleypi annars vegar og geislagjafa hins vegar.

Fjórpólsklofnun

Fjórpólsklofnun kemur til vegna víxlhrifa fjórpóls kjarnans við stigul rafsviðins sem skapast af dreifingu nálægra rafeinda (aðallega gildisrafeinda)



Þessi klofnun kemur fram á Mössbauerrófum sem tveir toppar og bilið á milli þeirra samsvarar orkumun ástandanna sem við klofnunina mynduðust.

Fjórpólsklofnun

Fjórpólsvægið er mælikvarði á hversu frábrugðin kjarninn er frá kúlusamhverfu og segir til um lögun hans. Stórt fjórpólsvægi gefur til kynna að kjarninn er þó nokkuð ósamhverfur.

Kjarnar sem ekki eru kúlulaga hafa fjórpólsvægi Q.

Fjórpólsvægisþinillinn er

$$\hat{Q} = Q_{ij} = \int \rho_k(r) q_i q_j \mathrm{d}V$$

þar sem $\rho_k(r)$ er hleðsludreifing og $\mathrm{d}V$ er rúmmálsstak.

Fjórpólsklofnun

Ef z-ás er samhverfuás þá er rafsviðsstigullinn $V_{zz} = \partial^2 V/\partial z^2$ og klýfur kjarnaástöndin í undirstig með eigingildi

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left(3m_I^2 - I(I+1)\right) \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

Fyrir ^{57}Fe og ^{119}Sn með $I = 3/2$ er

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} eQV_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

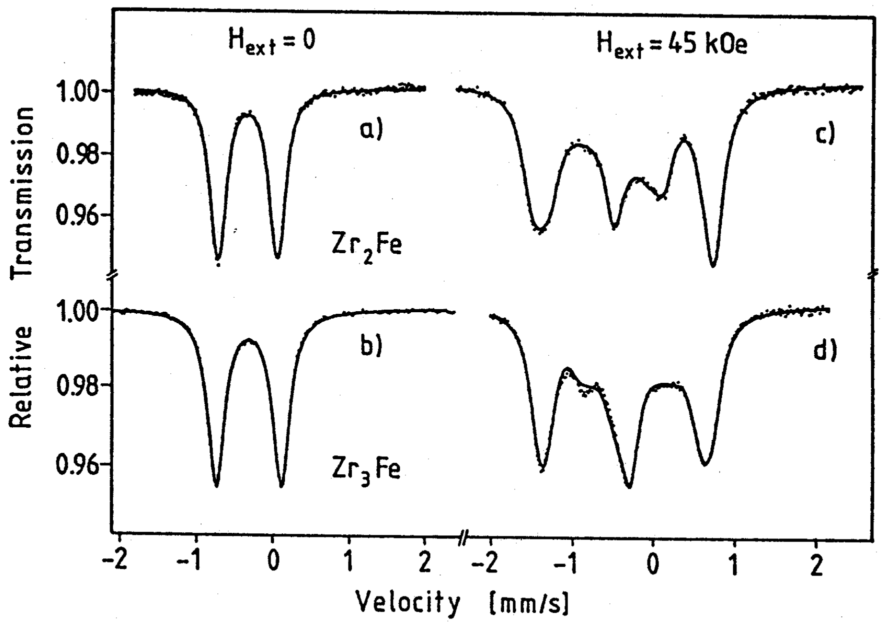
Ósamhverfustuðullinn er mælikvarði á hvort kjarni er aflangur eða flatur

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

en $V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0$ þ.a. $0 \leq \eta \leq 1$.

Fjórpólsklofnun

Dæmigert róf með fjórpólsklofnun, Zr_2Fe og Zr_3Fe



U. Gonser, Mössbauer Spectroscopy, in *Microscopic Methods in Metals* [3]

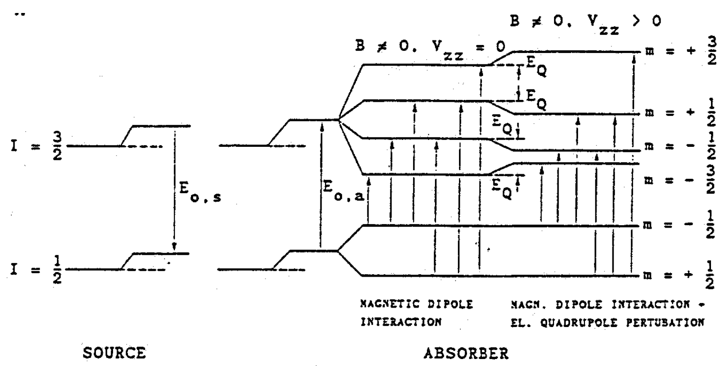
Með ytra segulsviði má finna að $\eta \approx 0$ fyrir Zr_2Fe og $\eta \approx 0.6$ fyrir Zr_3Fe

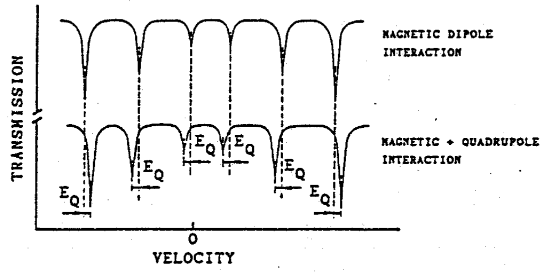
Zeeman hrif

Víxlverkun kjarnsegultvípólsvægis, μ, við innra segulsvið kjarna H klýfur kjarnaástönd með spuna I upp í $(2I+1)$ ástönd með eigingildi

$$E_m = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g_n \beta_n H m_I$$

þar sem m_I er segulskammtatala með gildin $m_I = I, I-1, ..., -I$, g_n er kjarnklofnunarstuðull Landé og β_n er segulvægiseining Bohr.





Zeeman hrif

Samsætan ^{57}Fe hefur $I = 1/2$ í grunnstigi og $I = 3/2$ í fyrsta örvaða ástandi. Þannig veldur segulsvið í nágrenni kjarna klofnun kjarnástanda.

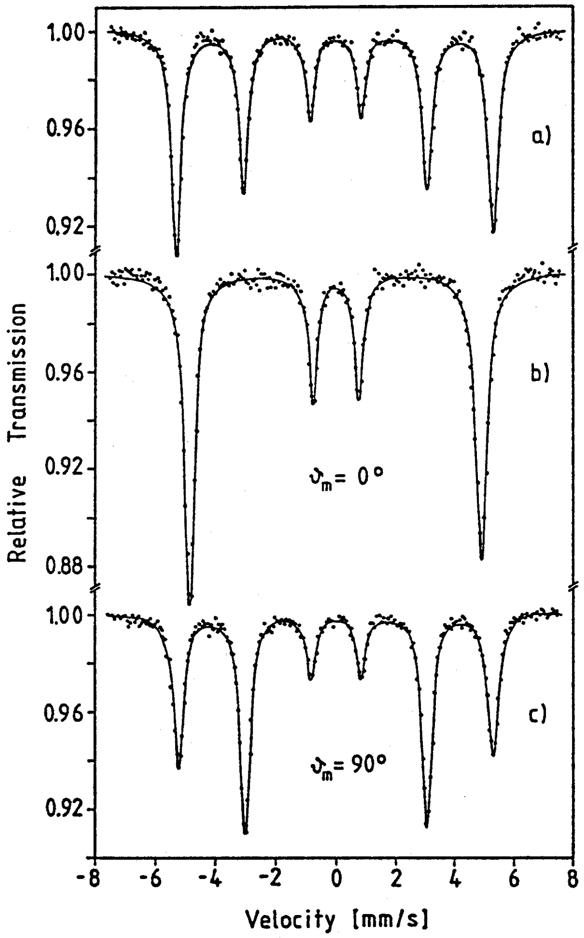
Vegna valreglna $\Delta m = 0, \pm 1$ eru aðeins leyfileg sex orkustökk, sem gefa okkur tilsvarandi sex línu róf, **sextett**.

Klofnunin er beinn mælikvarði á innra segulsvið kjarna

Í einsleitri dreifingu verður hlutfallið á milli styrks þessara sex toppa 3:2:1:1:2:3.

Við ytra segulsvið H_{ext} breytist þetta róf. Það gerist þannig að hlutfallið verður t.d. 3:4:1:1:4:3 þegar ytra segulsvið er sett á undir 90° horni.

Zeeman hrif-ytra segulsvið



α - Fe mælt með og án ytra segulsviðs.

U. Gonser, Mössbauer Spectroscopy, in *Microscopic Methods in Metals* [3]

Bergsýni

Ein algengasta segulsteind hér á landi er magnetít.

Þekkt er að það hefur litla fjórpólsklofnun.

Þà eru sex leyfilegar færslur.

Þær færslur sem líklegastar eru eru milli $m_I = -3/2$ og $m_I = -1/2$ annars vegar og $m_I = +3/2$ og $m_I = +1/2$ hins vegar. Þessar færslur hafa vægi þrír á við þær ólíklegustu eins og fram kemur í hlutföllunum 3:2:1:1:2:3.

Seguljárn kemur yfirleitt fyrir sem tvígild Fe^{2+} eða þrígild Fe^{3+} jón.

Mælingar á efnaviki sýna að það er yfirleitt stærra í Fe^{3+} heldur en Fe^{2+}.

Bergsýni

Magnetít myndar teniningslaga kristallgrind, spínil, með frumeiningu sem hefur 64 sæti.

- Ì 32 þeirra sitja súrefnisjónir
- Ì 24 þeirra sitja járnjónir
- 8 sæti eru auð

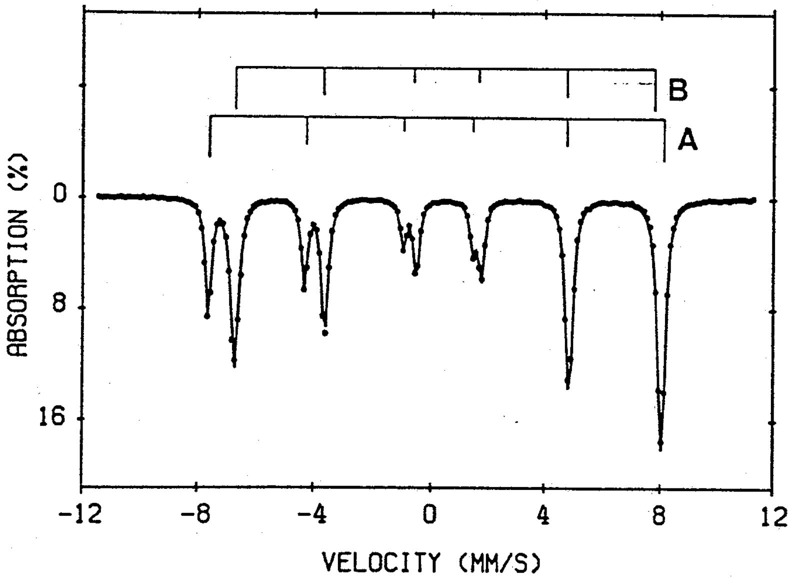
Hver kristalgrind er samsett úr tveimur undirgrindum sem hvor um sig er ferrómagnetisk.

Seguljárn raðast ýmist upp í fjórflötung eða áttflötung.

Bergsýni

Aðra undirgrindina mynda ferríjónir Fe^{3+} sem hafa 4 súrefnisatóm sem næstu nágranna. Ferríjónirnar sitja á hornpunktum fjórflötungs, sæti A.

Hina undirgrindina mynda ferrójónir Fe^{2+} sem hafa 6 súrefnisatóm sem næstu nágranna. Ferrójónirnar sitja á hornpunktum áttflötungsflötungs, sæti B.



S. Mörup, *Mössbauer Spectroscopy and its Applications in Materials Science* [4]

Bergsýni

Samhverfa A sætis er betri en B sætis og eru hlutföll á milli þeirra $B/A = 2$.

Við stofuhita hefur A grindin innra segulsvið 49 Tesla en B grindin 46 Tesla.

Í sýni sem þessu eru einnig líkur á að fá fram maghemít γ-Fe_2O_3. Það myndast við oxun segurljárns. Við 310°C breytist það í hematít. Þar eð berg myndast við mikinn hita er fremur ósennilegt að finna maghemít í náttúrulegu bergi.

Innra segulsvið maghemíts er 50,1 T en hematíts örlitlu meira eða 51 T. Það má finna ýmis fleiri efni svo sem eins og ólívín, pyroxen og ilminít. Þessi efni valda einungis fjórpólshrifum og koma því fram í miðhluta rófsins.

Segulhegðun

Með Mössbauermælingum má skoða seguleiginleika efna.

Ì segulsviði klofna orkustig kjarna vegna Zeemanhrifa og mynda sex ísogslínur í ^{57}Fe Mössbauerrófum.

Gildir einu hvort efnið er járnsegull eða andjárnsegull.

Þar sem Zeemanklofnun er í réttu hlutfalli við segulsviðið sem kjarninn sér, er innra segulsviðið í réttu hlutfalli við fjarlægðina milli fyrstu og sjöttu línu í rófinu.

Segulhegðun

Samspil hitastigs og seguleiginleika má skoða með því að mæla Mössbauerróf sem fall af hitastigi sýnis.

Við upphitun aukast sveiflur spuna, sem mynda innra segulsvið efnisins.

Með því dregur úr styrk segulsviðsins, þar til það nálgast Curie hitastigið, en þá hverfur það og línurnar í rófinu falla alveg saman.

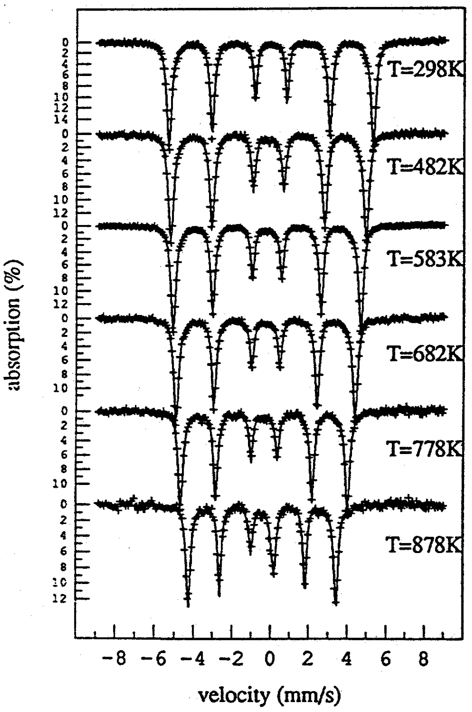
Ofan þessa hitastigs er sýnið meðseglandi og greinist þar ekkert innra segulsvið. Þetta lýsir sér í að sex línu róf breytist í tveggja línu róf.

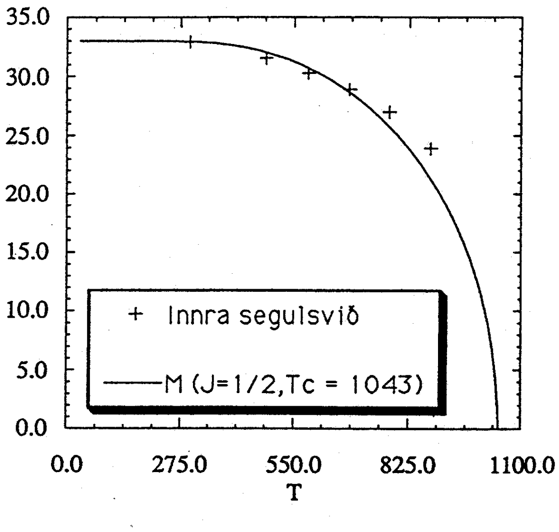
Segulhegðun

À myndinni til vinstri sést Mössbauerróf af járnþynnu við mismunadi hitastig.

Glögglega sést hvernig klofnunin í rófinu minnkar með vaxandi hitastigi.

À myndinni til hægri sést innra segulsvið borið saman segulmögnunarferil járns með Curie hitastig 1043 K.





H. P. Gunnlaugsson og Ö. Helgason, Eðlisfræði á Íslandi VI [2]

Geislagjafi

Þegar skoða skal Mössbauerhrif í járni, er notaður geislagjafinn ^{57}Co.

Helmingunartími þessarar samsætu er um 270 dagar.

^{57}Co hrörnar í örvað ástand ^{57}Fe þegar kjarninn hremmir eina af gildisrafeindum sínum.

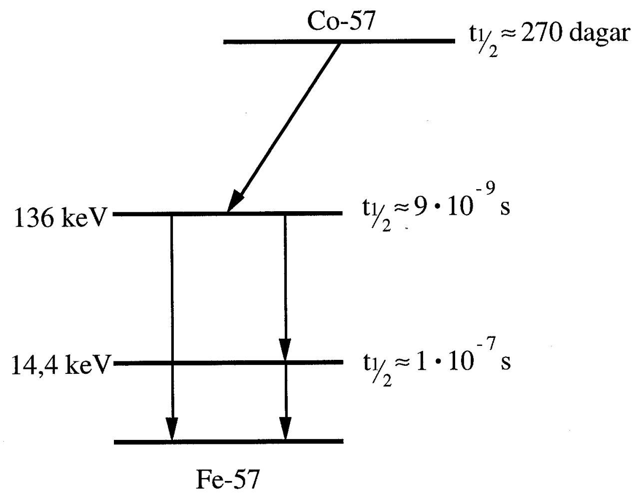
^{57}Fe er algengasti geislagjafi sem notaður er við Mössbauermælingar

Geislagjafi

Kjarninn hrörnar eftir tveimur leiðum.

- 11 % hrörna niður í grunnástand með því að senda út γ-geisla af orku 136 keV
- 89 % hrörna niður í næsta örvaða ástand 14.4 keV ofan við grunnástand

Um það bil 10 % af þessum 89 % hrörna niður í grunnástand og senda frá sér 14.4 keV geislun



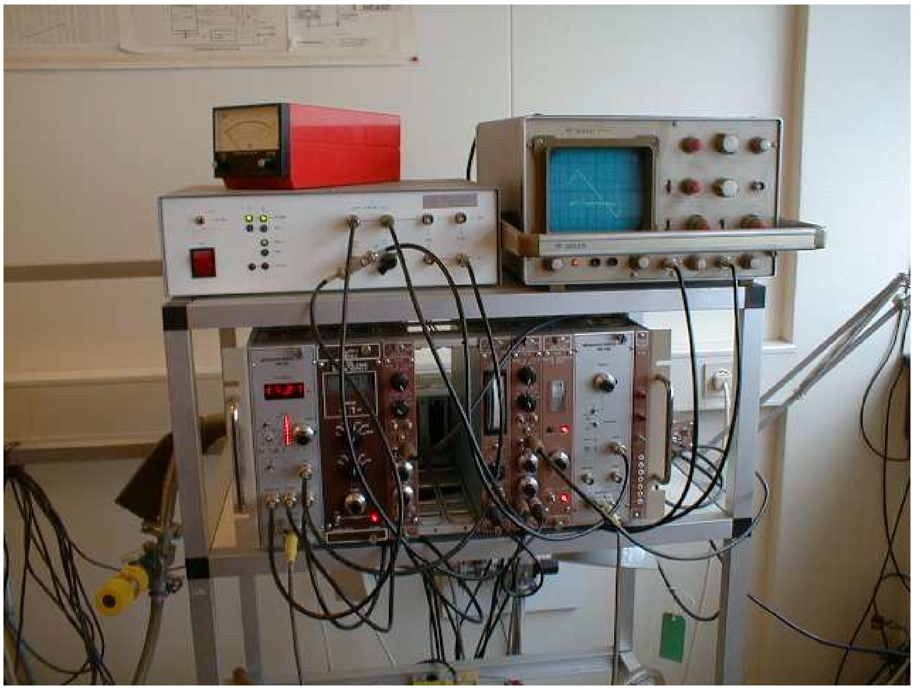
Uppsetning tækjabúnaðar

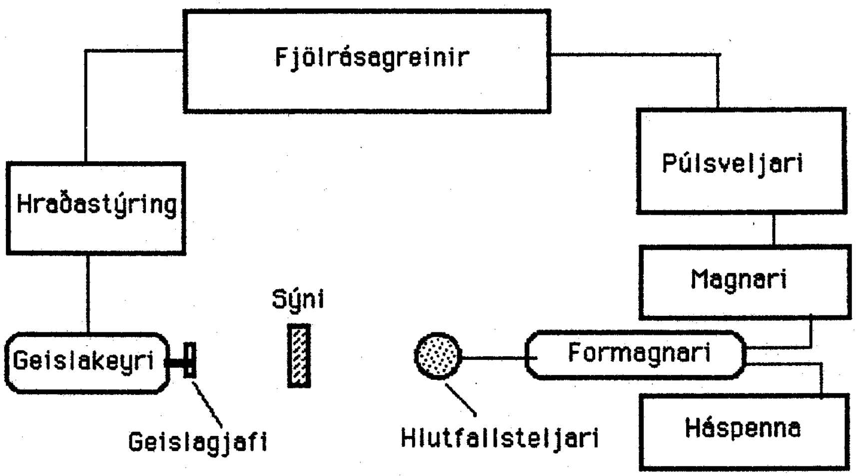
Geislagjafi er festur á sleða sem tengdur er við geislakeyri. Sleðinn með geislagjafanum hreyfist fram og aftur.

Hraðanum er stýrt með sömu einingu og skipar talningunum frá geislanema í rásir fjölrásagreinis.

Geislaneminn er hlutfallsnemi sem er næmastur á orku neðan við 20 - 30 keV.

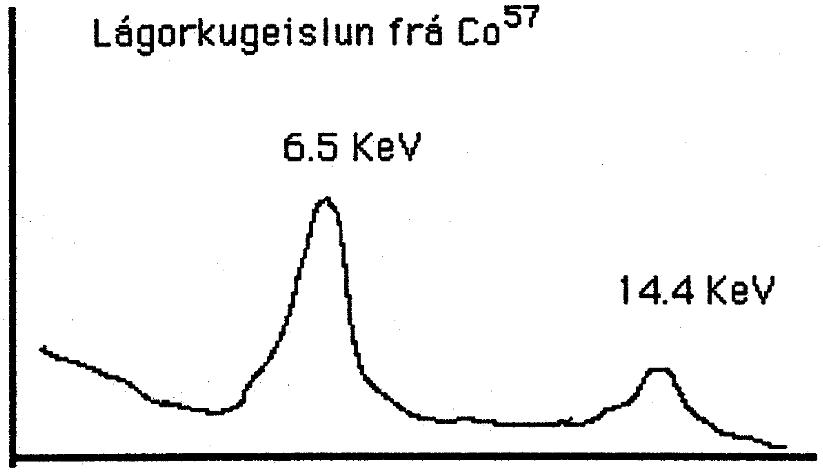
Uppsetning tækjabúnaðar





Framkvæmd tilraunar

- Fyrst er mælt róf frá geislagjafa



- Þá er 14.4 keV toppurinn einangraður og notaður til að meta styrk geislagjafa
- Þá er sýni mælt til kvörðunar, $\alpha-$Fe
- Að lokum sýnin sem kanna á

Rófið sem lesið er er þá fjöldi geislapúlsa sem fer um sýnið sem fall af hraða

References

[1] Örn Helgason, Segulmælingar og Mössbauerhrif, mælingar á bergsýnum úr Stardal, *Eðlisfræði á Íslandi III*, Eðlisfræðifélag íslands 1987

[2] Haraldur Páll Gunnlaugsson og Örn Helgason, Mössbauermælingar við hátt hitastig, *Eðlisfræði á Íslandi VI*, Eðlisfræðifélag íslands 1992, bls. 31 - 40

[3] U. Gonser, Mössbauer Spectroscopy, in *Microscopic Methods in Metals*, Topics in Current Physics, Vol 40, ritstjóri U. Gonser, Springer-Verlag, Berlin 1986

[4] Steen Mörup, *Mössbauer Spectroscopy and its Applications in Materials Science*, Physics Department, B. 307, Technical University of Denmark, 1994

[5] U. Gonser, From a Strange Effect to Mössbauer Spectroscopy, in *Mössbauer Spectroscopy*, Topics in Applied Physics, Vol 5, ritstjóri U. Gonser, Springer-Verlag, Berlin 1975

[6] P. Gütlich, Mössbauer Spectroscopy in Chemistry, in *Mössbauer Spectroscopy*, Topics in Applied Physics, Vol 5, ritstjóri U. Gonser, Springer-Verlag, Berlin 1975

[7] B. D. Cullity, Introduction to to Magnetic Materials, Addison-Wesley, 1972