

О ВОЗНИКНОВЕНИИ АСИММЕТРИИ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ ВСЛЕДСТВИЕ АНИЗОТРОПНОЙ ДИФФУЗИИ

В. И. Гольданский, Л. А. Корытко

Показано, что анизотропия диффузии мессбауэровских атомов в определенных условиях может приводить к новому типу асимметрии обладающих сверхтонкой структурой (СТС) γ -резонансных спектров поликристаллических образцов, а именно – к различию ширины компонент СТС.

В экспериментах с поликристаллическими образцами, γ -резонансные спектры которых имеют квадрупольное или магнитное расщепление, зачастую обнаруживается асимметрия интенсивностей линий СТС. Эта асимметрия бывает связана с анизотропией фактора Дебая – Валлера в соответствующих монокристаллах [1, 2], либо имеет релаксационную природу [3]. В данном сообщении мы хотим обратить внимание на то, что в ряде систем, в которых мессбауэровский атом совершает анизотропное диффузионное движение, в γ -резонансных спектрах поликристаллических образцов возможен еще один тип асимметрии – различное уширение линий квадрупольного дублета или компонент магнитной СТС.

Экспериментальная форма γ -резонансной линии при диффузии описывается следующим выражением [4]:

$$\sigma(S) = \frac{\sigma_0 \Gamma f f'}{2} \frac{\Gamma + \Delta E}{S^2 + (\Gamma + \Delta E)^2} = f' \sigma(E, \Delta E), \quad (1)$$

где σ_0 – сечение в резонансе, f и f' – вероятности излучения и поглощения без отдачи для источника и поглотителя. $S = \frac{v}{c} E_0$; v –

скорость движения источника относительно поглотителя; c – скорость света, Γ – естественная полуширина линии с энергией E_0 . $2\Delta E$ – уширение линии, обусловленное диффузионным движением.

Для непрерывной изотропной диффузии $\Delta E = \hbar k^2 D$ [4]. k – волновой вектор γ -кванта, D – коэффициент диффузии, \hbar – постоянная Планка, деленная на 2π . Для скачкообразной диффузии уширение зависит от ориентации вектора k относительно кристаллографических осей и механизма диффузионного движения [4, 5].

При анизотропии диффузии любого типа коэффициенты диффузии $D(\rho)$ мессбауэровских атомов под произвольным углом ρ к направлению пучка γ -квантов для монокристаллов оказываются зависящими от углов θ_i между пучком γ -квантов и кристаллографическими осями. Таким образом, через параметр ΔE в сечение резонансного поглощения входит ориентационная зависимость уширения линий. Для отдельного монокристалла форма линий поглощения должна описываться выражениями следующего вида:

$$f'(\theta_i) \sigma[E, \Delta E(\theta_i)] I(\theta_i), \quad (2)$$

где $f'(\theta_i)$ – ориентационная зависимость фактора Дебая – Валлера; $\sigma\{E, \Delta E(\theta_i)\}$ определяется выражением вида (1); $I(\theta_i)$ – угловые зависимости интенсивности отдельных компонент квадрупольного дублета или магнитной СТС.

На практике по ряду причин приходится иметь дело в основном с поликристаллическими образцами, для которых контур линии поглощения получается после усреднения выражений (2) по всем пространственным положениям отдельных монокристаллов. Такое усреднение может привести к различным формам и ширинам линий спектра, вследствие различия угловых зависимостей $I(\theta_i)$ для разных компонент СТС.

Поясним эти рассуждения на простом примере. Пусть имеется некоторая поверхность, и пусть диффузия происходит только вдоль этой поверхности. Рассмотрим форму и интенсивность линий квадрупольного дублета для отдельной плоскости, а затем – для поликристаллического образца, но при различном ориентирующем действии поверхности на оси ГЭП (q). Примем, что ось z перпендикулярна рассматриваемой плоскости, и θ – угол между пучком γ -квантов и осью z .

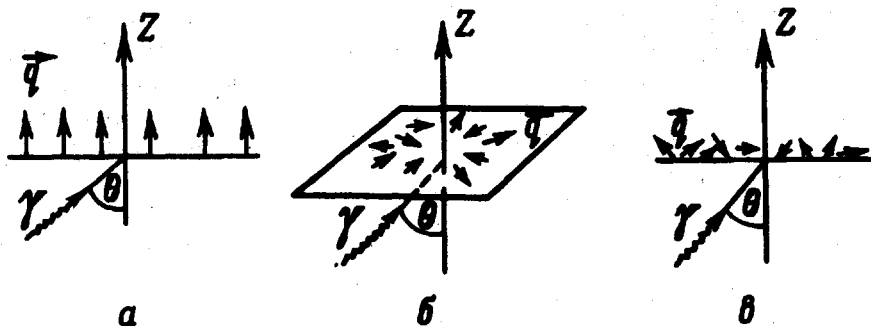


Рис. 1. Схематические изображения различных ориентаций осей ГЭП (q) на элементе поверхности

1. Фиксирован угол оси ГЭП с поверхностью.

а) Например, q параллельно z (рис. 1, а). Тогда формы π и σ линий для данной поверхности будут определяться выражениями:

$$\sigma_{\pi}(E, \theta) \sim f'(\theta) \sigma\{E, \Delta E(\theta)\} I_{\pi}(\theta); \quad I_{\pi} = \frac{3}{2} (1 + \cos^2 \theta)$$

$$\sigma_{\sigma}(E, \theta) \sim f'(\theta) \sigma\{E, \Delta E(\theta)\} I_{\sigma}(\theta); \quad I_{\sigma} = 1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta. \quad (3)$$

Очевидно, что уширение π и σ линий одинаково, но является функцией угла θ , т. е. $\Delta E_{\pi}(\theta) = \Delta E_{\sigma}(\theta)$. Заметим, что отношение интенсивностей этих линий $A = \frac{f'_{\pi}}{f'_{\sigma}}$ также зависит от θ . Для поликристаллического образца усреднение выражений (3) по θ в этом случае приводит к неравенству уширений π и σ линий вследствие различных угловых зависимостей $I_{\pi}(\theta)$ и $I_{\sigma}(\theta)$, т. е. $\Delta E_{\pi} \neq \Delta E_{\sigma}$.

б) Ось q лежит в рассматриваемой плоскости, но ее направление относительно осей x, y произвольно (рис. 1, б). Нетрудно убедиться, что и в этом случае $\Delta E_{\pi}(\theta) = \Delta E_{\sigma}(\theta)$, а параметр A также является функцией угла θ , но другого вида, чем в варианте а). Следовательно, для поликристаллического образца вновь характерно различное уширение π и σ линий, но отличающееся от типа а).

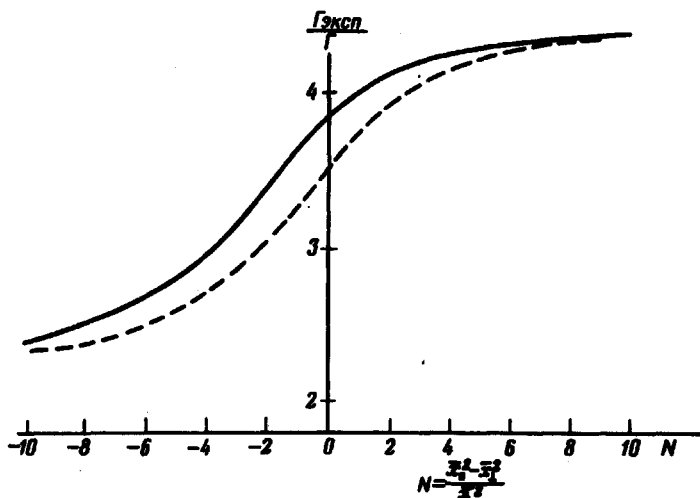


Рис. 2. Зависимость ширины π и σ линий квадрупольного дублета (в относительных единицах) от параметра $N = \frac{x_{||}^2 - x_{\perp}^2}{\chi^2}$

————— для σ линии, - - - - для π линии

II. Оси ГЭП никак не фиксированы относительно поверхности (рис. 1, в), т. е. распределение их направлений сферически симметрично. Хотя в этом случае попрежнему $\Delta E_{\pi}(\theta) = \Delta E_{\sigma}(\theta)$, но теперь отношение интенсивностей π и σ линий не зависит от θ . Очевидным следствием этого является равенство уширений π и σ линий в поликристаллическом образце, т. е. $\Delta E_{\pi} = \Delta E_{\sigma}$. Таким образом, несмотря на то, что в рассмотренных случаях мы имеем дело с одним и тем же типом анизотропного диффузионного движения (поверхностная диффузия), характер ориентации молекул на поверхности приводит к существенному различию в форме γ -резонансных спектров. Аналогичное рассмотрение возможно, конечно, и для анизотропной трехмерной диффузии, как непрерывной, так и скачкообразной. Анализ различных вариантов позволяет прийти к такому общему выводу: если в структурных единицах исследуемой системы (например, внутри монокристаллов или на каких-то плоских поверхностях) сочетаются анизотропия диффузии мессбауэровских атомов и анизотропия распределения осей, действующих на эти атомы ГЭП или H , то в изотропном наборе таких структурных единиц (например, в поликристаллических порошках или в адсорбентах с богато развитой поверхностью) возникает различное уширение компо-

нент квадрупольных дублетов или магнитной СТС. Важным частным случаем причины различий в уширении компонент СТС мессбауэровских спектров является возникновение определенной ориентации ГЭП или H в поле внешних сил, вызывающих анизотропную диффузию. Таким образом анизотропия диффузии может проявиться в различном уширении компонент квадрупольной или магнитной СТС спектров, подобно тому, как анизотропия фактора Дебая – Валлера приводит к асимметрии в интенсивностях этих компонент.

В заключение более подробно рассмотрим случай I а. При непрерывной диффузии форма линии поглощения отдельной плоскости описывается выражением (1) с $\Delta E = \hbar k^2 \sin^2 \theta$. Тогда для поликристаллического образца контуры π и σ линий могут быть записаны в следующем виде:

$$\overline{\sigma}_{\pi, \sigma}(S) = \int \sigma(S, \theta) I_{\pi, \sigma}(\theta) d\Omega = \sigma_0 \Gamma f \pi \exp\left(-\frac{\overline{x_{\perp}^2}}{\lambda^2}\right) \times$$

$$\times \int_0^{\pi} \exp\left(-\frac{\overline{x_{\parallel}^2} - \overline{x_{\perp}^2} \cos^2 \theta}{\lambda^2}\right) \frac{\Gamma + \hbar k^2 D \sin^2 \theta}{s^2 + (\Gamma + \hbar k^2 D \sin^2 \theta)^2} I_{\pi, \sigma}(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (4)$$

где $\overline{x_{\parallel}^2}$ и $\overline{x_{\perp}^2}$ – среднеквадратичные смещения атомов вдоль и перпендикулярно оси градиента электрического поля, λ – длина волны γ -кванта, деленная на 2π . Для примера по приведенным формулам были рассчитаны формы линий при $\hbar k^2 D = 4\Gamma$ и различных значениях параметра $(\overline{x_{\parallel}^2} - \overline{x_{\perp}^2})/\lambda^2$. Результаты показаны на рисунке 2, из которого видно, что существует область большого различия в уширении π и σ линий.

Рассмотренное явление может оказаться полезным для ряда применений γ -резонансной спектроскопии: при изучении диффузии поверхностных атомов, движения в каналах цеолитов, броуновского движения неферрических частиц в жидкостях, диффузии белковых глобул и в ряде других случаев. Кроме того, его необходимо принимать во внимание при расчете коэффициентов диффузии в таких системах из экспериментальных спектров.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23 февраля 1973 г.

Литература

- [1] В.И. Гольданский, Г.М. Городинский и др. ДАН СССР, 147, 127, 1962.
- [2] С.В. Карягин. ДАН СССР, 148, 1102, 1963.
- [3] M. Blume. Phys. Rev. Lett., 14, 96, 1965.
- [4] K. S. Singwu, A. Sjölander. Phys. Rev., 120, 1093, 1960.
- [5] М.А. Кривоглаз. ЖЭТФ, 40, 1812, 1961.