

УДК 539.581.3: 539.172.3

© В. В. Панчук, С. М. Иркаев, В. Г. Семенов

РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РЕЗОНАНСНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В данной работе предложено аппаратное решение схемы мессбауэровского спектрометра с двойной синхронизированной системой доплеровской модуляции, обеспечивающей компенсацию энергетических сдвигов резонансных линий источника мессбауэровского излучения, и конвертора для расширения возможностей резонансного детектирования. Предложенная схема позволяет не ограничиваться выбором резонансной пары источник—конвертор и дает возможность выбирать различные химические соединения для материала резонансного конвертора с максимальным содержанием резонансного изотопа. Такое решение приводит к росту качества спектра, увеличению разрешающей способности и уменьшению времени анализа. Экспериментально продемонстрировано влияние сдвига источник—конвертор на регистрируемый мессбауэровский спектр.

Кл. сл.: мессбауэровская спектроскопия, ядерный гамма-резонанс, резонансный конвертор, доплеровская модуляция, химический сдвиг

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия ядерного гамма резонанса (мессбауэровская спектроскопия) является общепризнанным, эффективным методом, широко применяемым в современном материаловедении.

Применение резонансного детектирования в мессбауэровской спектроскопии расширяет возможности метода, т. к. позволяет не только достичь теоретически ожидаемой для классической схемы регистрации чувствительности и разрешающей способности, но появляется возможность превзойти этот предел [1].

В работе [2] нами были продемонстрированы преимущества резонансного детектирования при исследовании конденсированных сред. Построена математическая модель процесса резонансного детектирования, приведены примеры использования резонансных детекторов в эмиссионных экспериментах и в экспериментах по селективно-индуцированному двойному эффекту Мессбауэра с использованием радиоактивных источников.

К основным достоинствам метода резонансного детектирования следует отнести следующее.

1. Ширина экспериментальной линии, экстраполированная к нулевой толщине поглотителя, составляет 1.47 Г вместо 2 Г при регистрации с использованием стандартных ядерно-физических детекторов.

2. Фон от фотоэлектронов очень мал из-за большой величины отношения поперечных сече-

ний резонансного и фотоэлектрического поглощений.

3. Эффективность регистрации резонансного детектора ничтожно мала для гамма-излучения других энергий.

В многочисленных конструкциях резонансных детекторов в рабочий объем обычного детектора помещается вещество (конвертор), обладающее резонансным поглощением, и проводится регистрация вторичного излучения, индуцированного падающим.

В качестве детектора вторичного излучения могут использоваться ионизационная камера, электронный множитель, сцинтилляционный детектор, полупроводниковый детектор и т. д.

Вещество конвертора должно иметь:

- ширину спектральной линии поглощения, незначительно превышающую естественную;
- большую величину фактора Лэмба—Мессбауэра;
- максимальное количество резонансных атомов и минимальное количество нерезонансных атомов;
- и, наконец, спектральную линию, точно совпадающую в энергетической шкале с положением спектральной линии источника.

Однако даже небольшой изомерный сдвиг между источником и конвертором приводит к искажению формы экспериментального спектра и потере чувствительности, а большие изомерные сдвиги, значительно превышающие ширину спек-

тральной линии, приводят к исчезновению эффекта.

Для наиболее распространенного изотопа ^{57}Fe в качестве конвертора, как правило, используется двойной ферроцианид калия $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$, спектральная линия которого почти полностью совпадает с линией источника $\text{Co}(\text{Cr})$, однако, к сожалению, для этого соединения f -фактор имеет небольшую величину ~ 0.4 . Наилучшие параметры для экспериментов с железом показали бы конверторы из сплавов $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ или FeGe_2 , имеющие естественную ширину линии и f -фактор ~ 0.6 . Однако спектральные линии этих сплавов не совпадают ни с одним из применяемых источников. В настоящее время среди мессбауэровских изотопов найдены эффективные конверторы только для трех изотопов — ^{119}Sn , ^{125}Te и ^{151}Eu .

Данная работа посвящена решению проблемы компенсации сдвига резонансных линий источника и конвертора за счет применения дополнительной системы доплеровской модуляции. Такой подход позволит расширить круг мессбауэровских изотопов, для которых может быть реализован принцип резонансного детектирования, и снизить требования, предъявляемые к веществу резонансного конвертора. В работе проанализировано влияние изомерного сдвига между источником и конвертором на параметры наблюдаемого спектра.

Теоретические расчеты выполнялись нами на основе представления формы экспериментального спектра в виде интеграла пропускания [3, 4]:

$$I(\nu) = K_{\text{rd}} \left(B_{\text{rd}} + C_{\text{rd}} \int_{-\infty}^{\infty} L(E, \nu_{\text{const}}) \times \right. \\ \left. \times (1 - \exp[-\mu_{\text{rd}}(E)d_{\text{rd}}]) \cdot \exp[-\mu_a(E - \nu)d] dE \right),$$

где K_{rd} — эффективность регистрации излучения, попадающего в окно резонансного детектора. Коэффициенты B и C определяются как

$$B_{\text{rd}} = I_0 \exp(-\mu_a d_a) \cdot (1 - f) \cdot (1 - \exp(-\mu_{\text{rd}} \cdot d_{\text{rd}})) \cdot w_{\text{phe}},$$

$$C_{\text{rd}} = I_0 \frac{2f}{\pi \Gamma} w_{\text{tot}}.$$

МЕТОДИКА И АППАРАТУРА

Измерения были выполнены на модернизированном мессбауэровском спектрометре СМ 2201, изготовленном в Институте аналитического приборостроения РАН, блок-схема которого приведена на рис. 1.

Мессбауэровский источник $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ активностью 20 мКи помещался на подвижную часть первого доплеровского модулятора 1, которая перемещалась в режиме постоянной скорости. Анализируемый образец 4 фиксировался на полом штоке второго доплеровского модулятора 2, работающего в режиме постоянного ускорения.

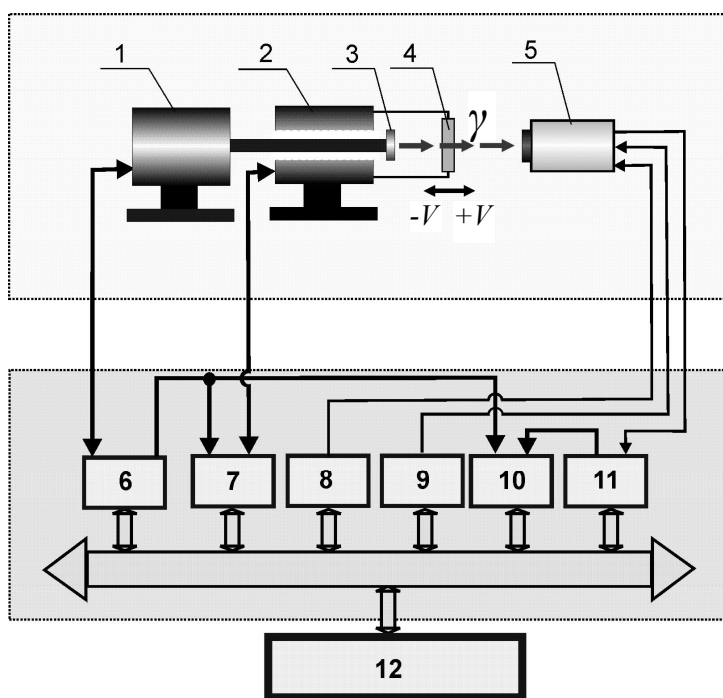


Рис. 1. Блок-схема спектрометра СМ2201 в режиме компенсации изомерного сдвига. 1 — доплеровский модулятор с постоянной скоростью; 2 — доплеровский модулятор с постоянным ускорением; 3 — источник; 4 — поглотитель; 5 — резонансный детектор; 6 и 7 — драйверы модуляторов; 8 — блок низковольтного питания предусилителя; 9 — высоковольтный источник питания детектора; 10 — многоканальный накопитель; 11 — одноканальный амплитудный анализатор со встроенными усилителем и дискриминаторами; 12 — персональный компьютер

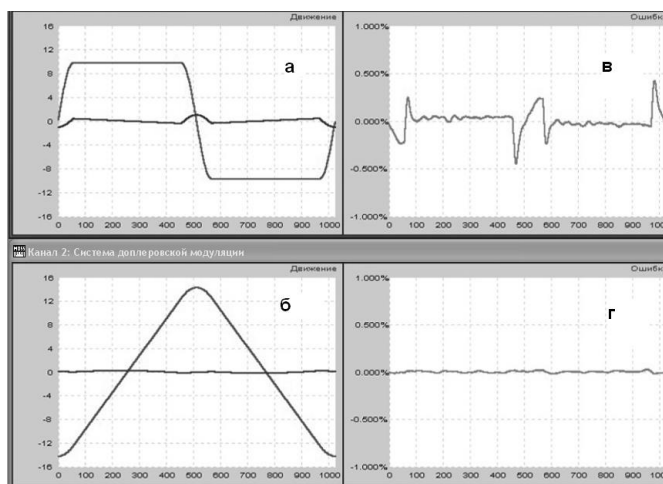


Рис 2. Сигналы движения (а, б) и ошибки движения (в, г) первого и второго доплеровских модуляторов соответственно

Драйверы модуляторов 6 и 7 генерировали соответствующие сигналы движения для первого (рис. 2, а) и второго (рис. 2, б) доплеровских модуляторов, заставляя их колебаться в соответствии с заданными законами движения. Сигналы движения можно условно разделить на две области. В первой области, называемой линейной, или рабочей, происходит линейное изменение скорости в выбранном скоростном диапазоне для второго модулятора или поддержание постоянной скорости для первого. Вторая область предназначена для плавной смены направления движения подвижной части модуляторов. Изменение скорости в этой области осуществлялось по синусоидальному закону. Доля переходной области от всего сигнала не превышала 20 %. Частота колебаний модуляторов не превышала 6 Гц. Это позволило избежать влияния возбуждения собственных механических колебаний в длинном штоке первого модулятора. На рис. 2, в, г, представлены сигналы ошибок обработки заданных законов движения первого и второго модуляторов. В рабочей области линейного перемещения первого модулятора максимальная ошибка не превышала 0.02 %, а второго 0.013 %.

Синхронизация опорных сигналов для каждого из модуляторов обеспечивалась стартовыми и канальными импульсами от общего генератора.

Доля резонансных гамма-квантов от источника, прошедших через анализируемое вещество (поглотитель), регистрировалась резонансным детектором 5. После усиления и формирования в предусилителе импульсы с детектора поступали на вход встроенного в амплитудный анализатор спектрометрического усилителя 11. Выделенные по амплитуде и нормированные импульсы с выхо-

да дискриминатора подавались на информационный вход многоканального накопителя 10.

Точное соответствие между рабочей частью цикла движения и каналами накопителя обеспечивалось стартовыми и канальными импульсами.

Высоковольтное напряжение для детектора подавалось с модуля 9, а стабилизированное низковольтное напряжения для предусилителя — с модуля 8.

Специальная программа управления и обработки данных позволила обеспечить автоматическую работу спектрометра в трех режимах: режиме амплитудного анализа и двух режимах измерения мессбауэровского спектра (сканирование с постоянной скоростью и с постоянным ускорением).

Резонансный детектор представлял собой проточный газовый пропорциональный счетчик, в корпус которого помещен резонансный конвертор [3]. В качестве газовой смеси использовалась смесь $\text{He} + 8\% \text{CH}_4$, которая обладает наибольшей эффективностью для регистрации вторичных электронов, при этом эффективность регистрации рентгеновского и гамма-излучения не превышает 1 %.

Принцип работы детектора заключается в следующем. Гамма-излучение источника, проходя через образец и окно детектора, попадает на резонансный конвертор. Мессбауэровские ядра, содержащиеся в материале конвертора, поглощают гамма-квант и с определенной долей вероятности переходят в возбужденное состояние. Далее через среднее время жизни ядра в возбужденном состоянии эти ядра переходят в основное состояние с испусканием гамма излучения, рентгеновского излучения, электронов конверсии и Оже-электронов. Регистрация вторичного излучения

осуществляется в рабочем объеме детектора. Подобная конструкция детектора, в отличие от непроточных газонаполненных пропорциональных счетчиков, позволяет легко заменять материал конвертора и газовую смесь в случае, если есть необходимость регистрировать рассеянное гамма- или рентгеновское излучение. Эти преимущества позволяют использовать детектор для большого круга мессбауэровских изотопов. В качестве резонансного конвертора мы использовали сплав $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$, нанесенный в виде тонкого слоя на подложку из слюды. Толщина слоя не должна превышать ~ 300 нм, чтобы обеспечить максимальный выход электронов из объема конвертора. Эмиссионный мессбауэровский спектр такого конвертора, полученный регистрацией вторичных электронов, приведен на рис. 3. Величина эффекта составила 2200 %, а ширина спектральной линии 0.290 ± 0.005 мм/с. Изомерный сдвиг положения резонансной линии конвертора относительно $\alpha\text{-Fe}$ составил величину 0.234 ± 0.002 мм/с, или 0.134 ± 0.002 мм/с по отношению к используемому в эксперименте источнику $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В качестве анализируемого образца в экспериментальных исследованиях мы синтезировали ферроцианид калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, с 10 % обогащением по изотопу ^{57}Fe . Резонансные свойства этого образца были определены с помощью измерения его мессбауэровского спектра в традиционной геометрии на пропускание (рис. 4). Величина эффекта составила 33 %, ширина спектральной линии 0.310 ± 0.005 мм/с и изомерный сдвиг по отношению к металлическому железу $\delta = -0.062 \pm 0.003$ мм/с.

Изменение формы мессбауэровского спектра ферроцианида калия в зависимости от сдвига между спектральными линиями источника $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$

и конвертора FeAl представлено на рис. 5. Точками приведены экспериментальные спектры, линиями — теоретические, рассчитанные для соответствующих сдвигов источник—конвертор с использованием вышеприведенного выражения для $I(v)$. Для удобства на рисунке постоянные скорости выражены в виде сдвигов источник—конвертор (Δv). Скоростная шкала представлена относительно ферроцианида калия.

Для анализа зависимости искажения формы экспериментального спектра от сдвигов линий источника и конвертора необходимо было определить долю фоновой составляющей в мессбауэровском спектре, возникающую за счет регистрации фотоэлектронов от гамма- и рентгеновского излучений, испускаемых источником и прошедших через поглотитель. Эта доля определялась по разнице амплитудных спектров резонансного детектора при заданном сдвиге Δv и при сдвиге между источником и конвертором, равном 3 мм/с. В последнем случае резонанс источник—конвертор практически полностью отсутствует, а ошибка движения остается минимальной. При дальнейшем увеличении постоянной скорости ошибка движения модулятора источника резко возрастала. Доля фоновой составляющей составляла от 5 до 20 % в зависимости от сдвига Δv .

Из рисунка видно, что уже при сдвиге между источником и конвертором, большем 0.274 мм/с (что составляет 2.7 естественной ширины резонансной линии изотопа ^{57}Fe $\Gamma_0 \sim 0.095$ мм/с), на спектре возникает прилив, который можно описать еще одной линией, а при сдвиге, большем 0.4 мм/с ($4 \Gamma_0$), в спектре хорошо видна вторая линия. Таким образом, экспериментально показано, что сдвиг между источником и конвертором не должен превышать $2 \Gamma_0$. В противном случае искажение формы линии становится значительным.

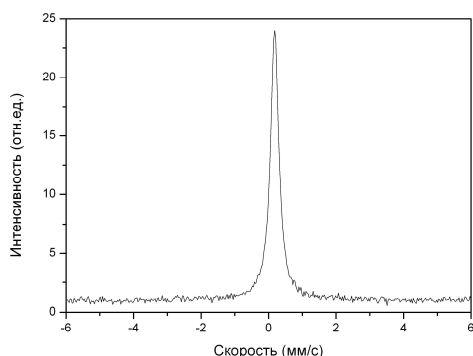


Рис. 3. Мессбауэровский спектр резонансного конвертора на основе сплава $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$

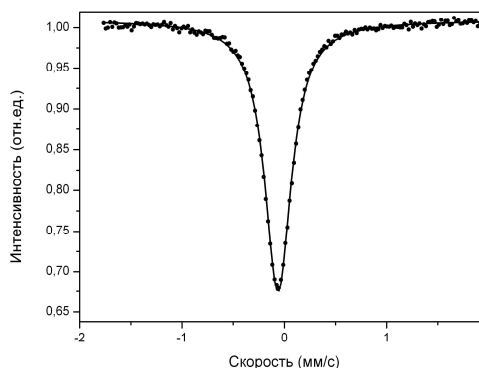


Рис. 4. Мессбауэровский спектр ферроцианида калия, измеренный с пропорциональным счетчиком

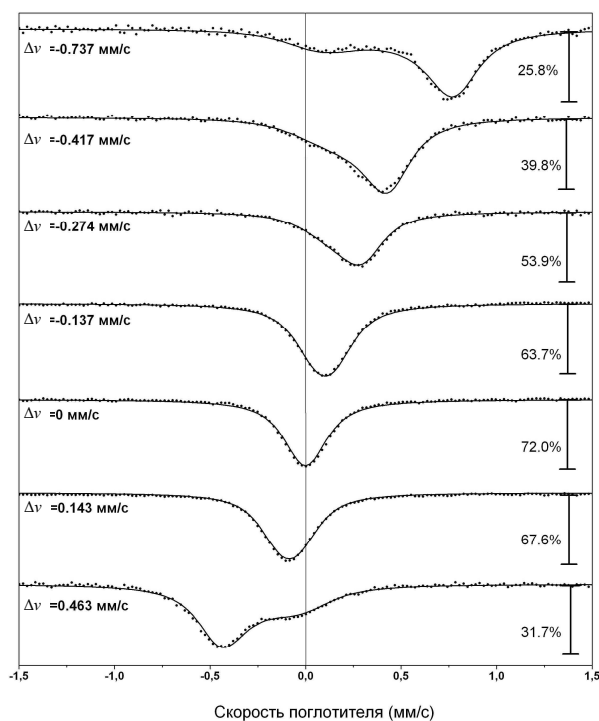


Рис. 5. Мессбауэровские спектры ферроцианида калия, измеренные с резонансным детектором при различных сдвигах между источником и конвертором $\Delta\nu$

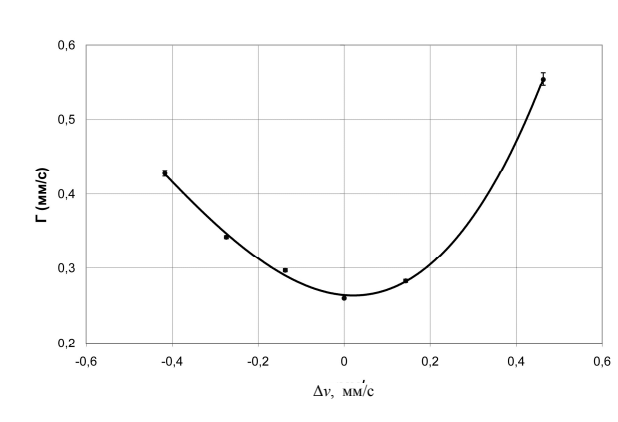
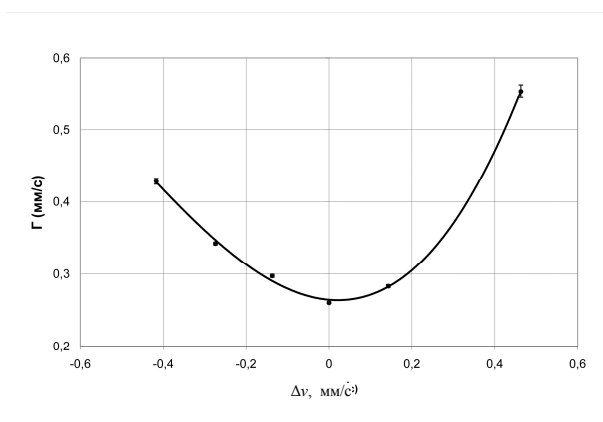
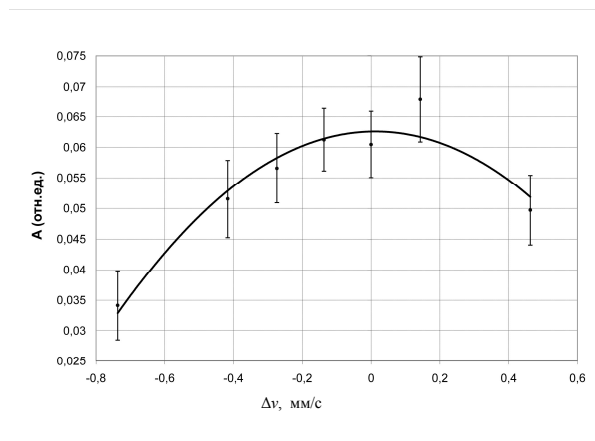
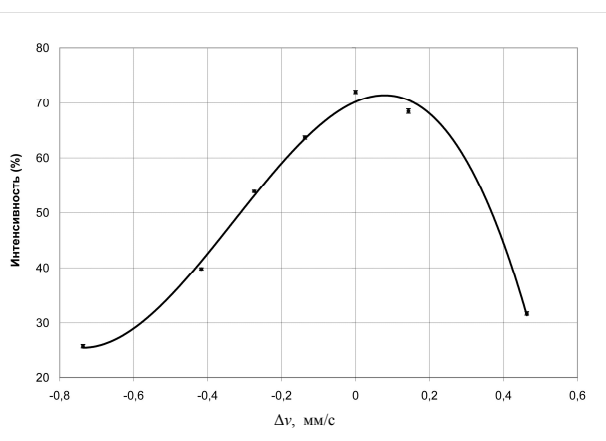


Рис. 6. Зависимость интенсивности линии (а), площади под линией (б), ширины линии на полувысоте (в), изомерного сдвига (г) от сдвига между источником и конвертором $\Delta\nu$

Зависимости основных параметров мессбауэровской линии ферроцианида калия от сдвига между источником и конвертором $\Delta\nu$ представлены на рис. 6. Точками обозначены соответствующие параметры, полученные из экспериментальных спектров, линией — из теоретических спектров, рассчитанных с использованием выражения для $I(\nu)$. Из приведенных зависимостей видно, что величина эффекта при увеличении сдвига между источником и конвертором падает монотонно и остается выше, чем при регистрации с пропорциональным счетчиком вплоть до величин 0.5 мм/с (5 Г₀), при этом ширина линии спектра становится соизмеримой с шириной линии, измеренной пропорциональным счетчиком, уже при 0.2 мм/с (2 Г₀). Площадь под линией при резонансном детектировании выше по сравнению с традиционной регистрацией, при которой площадь составила 0.03 условных единиц, даже при сдвигах, больших 0.75 мм/с (7.5 Г₀). Экспериментальная зависимость изомерного сдвига находится в хорошем согласии с теоретическими расчетами, что подтверждает адекватность примененной при расчетах теоретической модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы показана возможность решения проблемы компенсации сдвигов положения резонансных линий между источником и конвертором за счет введения дополнительной системы доплеровской модуляции в схему традиционного мессбауэровского спектрометра. Определена граница максимального сдвига, при котором использование резонансного детектора имеет преимущества перед традиционными способами регистрации. Этот сдвиг составил величину 0.2 мм/с для изотопа ⁵⁷Fe (2Г₀). При больших сдвигах источник—конвертор происходит значительное искажение формы линии, а ширина линии становится большей, чем при использовании пропорционального счетчика. Однако эффективность регистрации излучения при ис-

пользовании резонансного детектора остается выше по сравнению с традиционным методом регистрации вплоть до сдвигов, не превышающих 5 Г₀. Предложенная схема спектрометра позволяет не ограничиваться выбором пары источник—конвертор, и появляется возможность выбирать соединения для резонансного конвертора с максимальным содержанием резонансного изотопа, что приводит к росту качества спектра, увеличению разрешающей способности и уменьшению времени анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митрофанов К.П., Илларионова Н.В., Штинель В.С. // ПТЭ. 1963. Т. 3. С. 49.
2. Belyaev A.A., Irkaev S.M., Panchuck V.V. et al. // American Institute of Physics Conference Proceedings. 2008. Vol. 1070. P. 147.
3. Беляев А.А., Володин В.С., Иркаев С.М. и др. // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 3. С. 41–50.
4. Беляев А.А., Володин В.С., Иркаев С.М. и др. // Известия РАН (серия физическая). 2010. Т. 74, № 3. С. 443–446.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург (Панчук В.В., Иркаев С.М., Семенов В.Г.)*

*Санкт-Петербургский государственный
университет, Институт химии
(Панчук В.В., Семенов В.Г.)*

Контакты: Иркаев Собир Муллоевич,
sobir_irkaev@mail.ru

Материал поступил в редакцию: 23.05.2014

UDK 539.581.3: 539.172.3

IMPROVEMENT OF DESIGN FOR RESONANCE DETECTION IN MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

V. V. Panchuk^{1,2}, S. M. Irkaev¹, V. G. Semenov^{1,2}

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, RF*

²*Saint-Petersburg State University,*

Improvement of design for resonance detection in Mössbauer spectroscopy is proposed. Such improvement not limited with the choice of source-converter pairs and allows us to choose various chemical compounds for resonant converter with a maximum content of resonant isotope. This solution leads to an increase of the spectrum quality, its resolution and significantly reduces analysis time. Experimentally demonstrated the influence of source-converter shift on the form of Mössbauer spectrum.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, nuclear gamma resonance, resonance converter, Doppler modulation, chemical shift

REFERENCES

1. Belyaev A.A., Irkaev S.M., Panchuck V.V. et al. *American Institute of Physics Conference Proceedings*, 2008, vol. 1070, pp. 147.

Contacts: *Irkaev Sobir Mulloevich*,
sobir_irkaev@mail.ru

Article arrived in edition: 23.05.2014