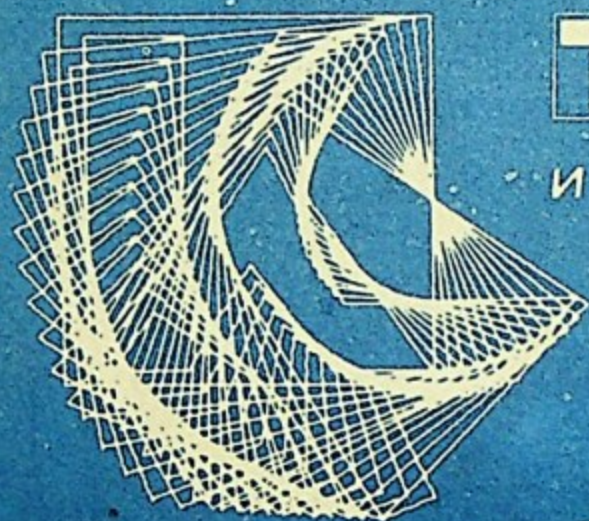


53.9.1
К 83
МФН

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В. Г. Кириллов-Угрюмов Ф. М. Сергеев



ФАКУЛЬТЕТ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ЯДЕРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

МОСКВА 1988

535.1
1.43
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО НАРОДНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В.Г. Кириллов-Угрюмов Ф.М. Сергеев

ЯДЕРНЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

Утверждено
редсоветом института
в качестве учебного пособия

Москва 1988

В.Г. Кириллов-Угрюмов, Ф.М. Сергеев. Ядерные методы исследования вещества. М.: МИФИ, 1988. — 64 с.

Настоящее учебное пособие представляет собой систематическое изложение физических основ применения ядерных методов исследования вещества. Рассмотрены метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и метод резонансной гамма-спектроскопии (эффект Мессбауэра). Приведены конкретные примеры использования этих методов как в ядерной физике, так и в задачах физики твердого тела, химии, технических приложениях. Показаны уникальные возможности ядерных методов, обеспечивающие высокий технологический уровень в научных исследованиях и в промышленности. Пособие ориентирует читателя на широкое практическое применение ядерных методов исследования вещества.

Рассмотренные вопросы входят в программы курса по ядерным методам исследования вещества для студентов вечернего отделения, а также курса по элементарным частицам и физике ядра для слушателей факультета повышения квалификации преподавателей.

Рецензенты:

И.Л. Киселевич, В.И. Михайличенко

© Московский инженерно-физический институт, 1988 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	4
ГЛАВА I. Ядерные методы исследования вещества.....	5
Введение.....	5
ГЛАВА II. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР).....	14
Физические основы.....	14
ГЛАВА III. Ядерный магнитный резонанс в веществе.....	21
ГЛАВА IV. Основы применения метода ЯМР для исследования вещества.....	31
ГЛАВА V. Эффект Мессбауэра.....	40
Физические основы.....	40
ГЛАВА VI. Эффект Мессбауэра	49
Характеристики ядерного гамма-излучения и структура вещества.....	49
Вопросы для самопроверки.....	60
Список литературы.....	62

ПРЕДИСЛОВИЕ

Общая задача ускорения научно-технического прогресса включает в себя интенсивное развитие технологии как на промышленном уровне, так и технологии научных исследований. В настоящее время приобрели важнейшее значение такие качества как оперативность; быстрота выполнения технологических операций, включая операции исследовательского характера; высокая точность; чувствительность, если речь идет о методах исследования или контроля; гибкость и широта возможностей. При этом высокое качество технологии исследований, анализа и контроля материалов и изделий непосредственно определяет высокое качество промышленной продукции. В этом отношении ядерные методы исследования вещества отвечают самым высоким критериям, и их широкое применение безусловно является принадлежностью передовой технологии.

Следует однако признать, что в неядерных областях науки и особенно промышленности, ядерные методы исследования вещества не получили необходимого распространения. Как показывает наш опыт (в частности, многолетний опыт работы на факультете переподготовки специалистов промышленности МИФИ), это обусловлено с одной стороны слабой осведомленностью специалистов — неядерщиков в свойствах и возможностях ядерных методов исследования вещества. Такое положение часто выражается в превратных представлениях об этих методах и, как следствие, стремлении избежать их применения.

С другой стороны в подготовке специалистов-ядерщиков прикладные возможности ядерных методов не заняли еще места, отвечающего требованиям времени. Результатом оказывается неумение физиков-ядерщиков видеть задачи и проблемы применения ядерных методов вне ядерной физики и физики элементарных частиц. В этих условиях необходима настойчивая пропаганда прикладных возможностей ядерных методов или, более определенно, ядерных методов исследования вещества.

Настоящее пособие представляет собой конспекты лекций, прочитанных для студентов вечернего отделения МИФИ, исполь-

зованы также некоторые разделы курса "Физика атомного ядра и элементарных частиц" для слушателей факультета повышения квалификации преподавателей.

Для усвоения материала необходимо знание общей физики и нерелятивистской квантовой механики в объеме курсов МИФИ. Минимум необходимых сведений из области ядерной физики и ФЭЧ дан во вступительной лекции. В первую часть пособия включены лекции по методу ядерного магнитного резонанса и эффекту Мессбауэра, которые представляют собой замкнутые циклы и могут использоваться вне связи с остальным учебным материалом.

Г л а в а 1

ЯДЕРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

ВВЕДЕНИЕ

Если следовать "классическому" изложению учебного материала, то необходимо назвать область, которую охватывает излагаемая дисциплина. Раздел "Ядерные методы исследования вещества" образовался на стыке нескольких научных дисциплин, а точнее по границе соприкосновения и взаимного проникновения ядерной физики и физики элементарных частиц с некоторыми другими (многими) разделами науки и техники. Поэтому его собственные границы достаточно неопределенны и подвижны, хотя конечно, область абсолютного господства, своего рода домен, четко выражена. Придавая понятию "вещество" смысл, который обычно содержится в энциклопедических определениях, необходимо было бы включить в сферу действия ядерных методов исследования вещества также исследования атомных ядер и элементарных частиц. Очевидные издержки, возникающие вследствие необходимой краткости определения, требуют несколько более подробных разъяснений.

Под "веществом" мы будем иметь в виду в дальнейшем совокупность взаимодействующих ядер, электронов (и других элементарных частиц), атомов и молекул, т.е. вещество в том значении, которое придает ему химия и материаловедение. Содержанием предмета является изучение характеристик атомных ядер и элементарных частиц, находящихся в такой среде. При этом преследуется цель — изучить свойства среды, т.е. атомов, молекул, электронов, окружающих исследуемые ядра или элементарные частицы, а также макроскопические свойства материалов.

Масштабы величин взаимодействий, определяющих строение молекул, атомов, атомных ядер и элементарных частиц различаются весьма существенно. Если принять в качестве основы для сравнения энергию связи, то для молекул это будет энергия химической связи, которая обычно составляет несколько десятков Кдж/моль ($\sim 10^{-1} \div 1$ эВ); средняя энергия связи нуклонов в атомных ядрах имеет величину ~ 10 МэВ. Структура частиц, которые мы по инерции продолжаем называть элементарными, проявляется при передачах энергии порядка 1 ГэВ и выше. Такое резкое различие и дает возможность выделять в обособленные разделы физики физику элементарных частиц, ядерную физику и физику молекулярную (более широко-химию). Однако, в веществе в химическом смысле, природном или созданном искусственно, ядра, атомы и молекулы существуют в виде единой системы, образующейся благодаря взаимодействию между ними. Все части системы с той или иной силой воздействуют друг на друга с помощью электрических и магнитных полей. Совершенствование экспериментальной техники, повышение ее чувствительности и точности, привели к тому, что влияние макроскопических свойств вещества, свойств атомов и молекул на ядерные характеристики оказалось в пределах чувствительности современных экспериментальных методов. Изменение характеристик ядер, возникающее вследствие их взаимодействия с окружающими электронами и ионами в веществе во многих случаях может наблюдаться экспериментально и служит источником информации о макроскопических и химических свойствах вещества таких как: механические свойства и структура материалов, структура электронных оболочек атомов и молекул, магнитные свойства веществ, скорость протекания химических реакций и т.д. В силу этого ядерные методы исследования вещества широко проникли в материаловедение, неразрушающий контроль, физику твердого тела, неорганическую и органические химии, биологию и медицину, и даже такие, казалось бы далекие от ядерной физики области как археология, история и криминалистика.

Наиболее простые из ядерных методов используют радиоактивность определенных ядер в качестве признака их наличия или распространения внутри вещества. На этом основан метод изотопных индикаторов, предложенный еще в 1913 г. Д.Хевеши и Ф.Паннетом. Другое его название – метод меченых атомов. Наиболее простой является схема, когда радиоактивный изотоп вводится в молекулу, в вещество (в том числе в живой орга-

низм), а затем через некоторое время по радиоактивному излучению изучается возникшее распределение этого изотопа в объеме вещества. Очевидно, что таким образом можно исследовать динамику химических реакций, обмена веществ в живом организме, можно наблюдать изменения, возникающие в определенных частях организма (медицинская диагностика).

Использование радиоактивных ядер — радионуклидов лежит в основе другого ядерного метода исследования — изотопной хронологии, идея которой высказана П.Кюри и Э.Резерфордом. Радиоактивный распад, осуществляющийся по экспоненциальному закону с постоянной константой распада приводит к тому, что в каждый момент времени в веществе содержится вполне определенная доля радионуклида по отношению к его исходному количеству. Содержание конечных стабильных нуклидов, возникающих в конце цепочки радиоактивных распадов также связано с временем существования (возрастом) исследуемого объекта. Это легко видеть в случае распада с образованием стабильного нуклида в один этап. Количество распавшихся ядер D в момент t , т.е. ядер стабильного нуклида имеет вид:

$$D = N_0 (1 - e^{-\lambda t}) = N_0 \cdot e^{-\lambda t} (e^{\lambda t} - 1) = P (e^{\lambda t} - 1), \quad (1.1)$$

где $P = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$ — количество радионуклида в момент t , N_0 — его количество в момент времени, принимаемый за начальный, λ — константа распада. Возраст образца, т.е. время, прошедшее с начала распада радионуклида.

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln (1 + D/P). \quad (2.1)$$

В изотопной хронологии в качестве радиоактивных анализаторов используются и радиоактивные ряды $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ и $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$. Здесь итогом является накопление стабильного свинца, отсюда название — свинцовый метод. В археологии широко используется радиоуглеродный метод, основанный на том, что в живых организмах существует постоянная концентрация радиоактивного углерода ^{14}C . С прекращением обмена веществ содержание радионуклида падает, и, таким образом, по его содержанию устанавливается возраст органических материалов.

К простым ядерным методам исследования вещества относятся такие, где используются свойства излучения при прохож-

дении через вещество. Характеристики излучения, пропущенного через образец, несут информацию о его макроскопической структуре (плотности, пористости, наличии дефектов и т.п.) и могут служить, например, для неразрушающего контроля материалов и изделий. С этой целью, в частности, используются γ - и β -излучения.

Из курса ядерной физики (раздел прохождение излучения через вещество) известно, что величина взаимодействия γ -излучения с веществом зависит от энергии γ -квантов и природы (а также структуры) поглощающего материала. Суммарное сечение взаимодействия γ -излучения с веществом, которое определяет поглощение, складывается из трех слагаемых:

$$\sigma_{\text{полн}} = \sigma_{\text{фот}} + \sigma_{\text{компт}} + \sigma_{\text{пара}}, \quad (3.1)$$

где $\sigma_{\text{фот}}$ — сечение фотоэффекта, $\sigma_{\text{компт}}$ — сечение комптоновского рассеяния γ -кванта, $\sigma_{\text{пара}}$ — сечение образования электрон-позитронных пар. Каждый из перечисленных процессов, а следовательно и полное сечение, имеет характерную энергетическую зависимость. Так как сечение взаимодействия определяет коэффициент поглощения γ -излучения в веществе, имеет-ся возможность выбирать энергетический диапазон используемого излучения для "просвечивания" материала или изделия в зависимости от плотности, толщины, конфигурации и т.д. Интенсивность излучения $I(x)$ за слоем вещества, толщиной x изменяется по экспоненте:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}, \quad (4.1)$$

где I_0 — интенсивность до образца, μ — коэффициент поглощения. Так как на практике используется излучение источников с энергией γ -квантов порядка 1 МэВ, то коэффициент поглощения такого излучения в материалах составляет порядка $0,5 \text{ см}^{-1}$. Из этого, а также из (4.1) видно, что "просвечивание" γ -квантами эффективно для измерения толщин материалов или их изменений до $(1 \div 10) \text{ см}$.

На такой же основе используется β -излучение источников. Вообще говоря, законы взаимодействия моноэнергетических электронов с веществом не приводят к экспоненциальному закону поглощения. Это объясняется тем, что ионизационные потери приводят к непрерывному изменению энергии электрона в веществе. Однако, если использовать источник, излучающий элек-

троны непрерывным спектром энергий (таковы все реальные источники) и кроме этого применить условия "хорошей геометрии" для регистрации электронов (см. курс ядерной физики), то компенсация непрерывных потерь энергии электронов непрерывностью их энергетического спектра и выбывание электронов из пучка вследствие рассеяния восстанавливают экспоненциальную зависимость (4.1) для электронов. Коэффициент поглощения может быть приближенно выражен в виде:

$$\mu (\text{см}^{-1}) = 17\rho \cdot E_{\text{макс}}^{-1,14}, \quad (5.1)$$

где $E_{\text{макс}}$ — максимальная энергия испускаемых источником электронов, ρ — плотность облучаемого вещества.

На практике β -излучение обычно используется для измерения толщин или их изменений порядка 1 мм. В этом можно убедиться, оценив поглощение β -излучения в различных материалах с помощью (4.1) и (5.1).

В приведенных выше примерах свойства атомных ядер и ядерных излучений использовались наиболее прямолинейно. Помимо таких, простейших способов, ядерные методы исследования вещества включают тонкие и разнообразные способы исследований, основанные на внутренних свойствах атомных ядер и элементарных частиц. Эти свойства должны обеспечивать взаимодействие с молекулами, атомами, электронами и атомными ядрами как составными частями, образующими вещество. Следовательно, по преимуществу они должны относиться к области электромагнитного взаимодействия. У атомных ядер, помимо очевидного электрического заряда, к электрическим свойствам относится существование у них магнитного момента,

Эффективный магнитный момент ядра представляет собой величину, усредненную по движению протонов и нейтронов в ядре. Усреднение ориентирует магнитный момент вдоль единственного направления, выделенного внутри ядра, которым является направление его спина $\vec{I}$. Таким образом:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = g_I \cdot \vec{I} \cdot \mu_B \equiv \mu \frac{\vec{I}}{I}. \quad (6.1)$$

Коэффициент пропорциональности g_I называется g -фактором ядра или гироскопическим множителем. Для удобства и определенности магнитным моментом ядра называют его максимальную проекцию μ на некоторое выделенное направление (например, на направление магнитного поля)

$$\mu = g_I \cdot I \cdot \mu_B. \quad (7.1)$$

В таблицах приводится именно это значение. В выражениях (6.1) и (7.1) множитель μ_B представляет собой единицу измерения ядерного магнитного момента — ядерный магнетон ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2Mc}$, M — масса протона). Типичные значения магнитных моментов ядер не превосходят нескольких ядерных магнетонов.

Электрические свойства ядра определяются также квадрупольным электрическим моментом. В ядерной физике доказывается, что атомные ядра не обладают дипольным электрическим моментом. Отклонение формы ядра (точнее распределения его электрического заряда) от сферически-симметричной описывается квадрупольным электрическим моментом, который в общем случае ядра сложной формы представляет собой тензор Q_{ik} :

$$Q_{ik} \cdot e = e \cdot \sum_{\alpha} (3x_{i\alpha} \cdot x_{k\alpha} - \delta_{ik} \cdot r_{\alpha}^2) \equiv q_{ik}. \quad (8.1)$$

Здесь суммирование идет по всем протонам: e — заряд протона; r — сферическая, x_i , x_k — ортогональные координаты протона. Квадрупольный электрический момент измеряют, учитывая только его пространственную составляющую Q_{ik} , единицей измерения является см^2 или 1 барн = 10^{-24} см^2 . Для ядер, имеющих ось симметрии (ось z) квадрупольным моментом называют величину компоненты $Q_{zz} \equiv Q$

$$Qe = Z \cdot e (3 \langle z^2 \rangle - \langle r^2 \rangle), \quad (9.1)$$

где $\langle r^2 \rangle$ — среднее значение квадрата радиус-вектора протона в ядре, $\langle z^2 \rangle$ — среднее значение квадрата его проекции на ось симметрии. Квадрупольный электрический момент положителен для ядер, вытянутых вдоль оси симметрии и отрицателен для сплюснутых. Пределы изменения величины квадрупольного момента для разных ядер: $(-0,1 \leq Q \leq +2,0)$ Барн.

В квантовой механике показано, что квадрупольный момент связан с вектором спина, а именно:

$$Q \sim I(2I-1). \quad (10.1)$$

Отсюда следует, что квадрупольным моментом обладают ядра, имеющие спин, превышающий по величине 1/2.

Начальным условием возможности применения микрочастиц (частиц, которые по инерции называют элементарными) для исследования вещества является их относительная стабильность. Время жизни частицы, если она радиоактивна или испытывает другое превращение, должно позволить ей проникнуть в вещество и претерпеть в результате взаимодействия превращения, несущие информацию о строении вещества. Продолжительность времени существования частицы в веществе должно также находиться в пределах возможностей современной измерительной техники. Нижняя граница этих возможностей в настоящее время лежит вблизи сотен пикосекунд – единиц наносекунд ($10^{-10} \div 10^{-9}$ с), так что собственное время жизни частицы не должно быть менее этих величин. Кроме этого, как следует из вышесказанного, частица должна обладать электромагнитным взаимодействием.

Многие из частиц, удовлетворяющих этим условиям, используются для исследования строения вещества.

Гамма-кванты. Техническое применение γ -квантов уже упоминалось. Более глубокие возможности их использования для исследования вещества основаны на разновидностях их взаимодействия в среде (см. курс ядерной физики). Взаимодействие γ -излучения с электронами вещества, т.е. с компонентой, которая определяет его химические свойства – фотоэффект и эффект Комптона лежит в основе совокупности методов исследования вещества, получивших название «электронная спектроскопия для химического анализа – ЭСХА». Как видно из названия, здесь изучаются характеристики электронов, испытавших воздействие γ -квантов. ЭСХА исследует внешние и внутренние электронные оболочки атомов и молекул, энергетические зоны электронов в твердом теле, характер химической связи и состав вещества. Важным достоинством метода является его применимость к веществу в любом фазовом состоянии.

Электроны. Это истинно элементарные стабильные частицы, лептоны, обладающие массой $m_e c^2 = 0,511$ МэВ ($0,91 \cdot 10^{-27}$ г) и наименьшим из известных электрическим зарядом $e = -4,803 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ. Спин электрона равен $1/2$. Волновые свойства электронов приводят к тому, что при их прохождении через вещество возникает явление дифракции. Характеристики дифракционной картины связаны с атомной структурой образца и его другими структурными параметрами. Таким образом, рассеяние электронов в веществе является основой разновидности структурного анализа, которая получила назва-

ние — электронография. Этот метод существенно расширяет возможности известного из атомной физики рентгеноструктурного анализа. Он позволяет определить расположение атомов в сложных молекулах; строение молекул с многими атомами, исследовать структуру кристаллов и тонких пленок.

Позитроны. Электроны с положительным зарядом. Позитроны являются стабильными частицами, но попадая в вещество, существуют в нем конечное время, так как при взаимодействии с электронами энергия покоя этих двух частиц переходит в энергию электромагнитного излучения — процесс аннигиляции. Характеристики аннигиляционных гамма-квантов зависят от состояния электронов, с которыми произошла аннигиляция. Следовательно, изучение распространения позитрона в веществе и характеристик продуктов его аннигиляции дает информацию о физических и химических свойствах вещества. Методом аннигиляции позитронов можно получить сведения о поле скоростей электронов проводимости, кинетике некоторых химических реакций, дефектах кристаллической решетки. В некоторых случаях перед аннигиляцией в веществе позитрон образует связанную систему с захваченным электроном — позитроний. Эта нейтральная система представляет собой разновидность так называемых экзотических атомов. Свойства позитрония и, в частности, его время жизни зависят от свойств вещества. Это дает возможность исследовать быстрые химические процессы современными ядерно-физическими методами.

Нейтроны. Электрически нейтральные частицы со спином, равным $1/2$. Нейтрон несколько тяжелее протона, его масса равна приблизительно $1,6 \cdot 10^{-24}$ г ($m_n c^2 \approx 939,55$ МэВ). Нейтрон имеет дипольный магнитный момент $\mu_n = -1,913 \mu_B$. Свободный нейтрон нестабилен. Он претерпевает β -распад со средним временем жизни $\tau \approx 15,3$ мин. Попадая в вещество, нейтроны энергично поглощаются атомными ядрами, вследствие чего их время жизни сокращается. Однако, даже в плотных веществах оно не падает ниже $\sim 10^{-6}$ с, что вполне достаточно для прикладных задач. Дифракционное рассеяние медленных ($E_n < 1$ эВ) нейтронов является основой совокупности методов исследования строения вещества, получивших название нейтронография. С ее помощью оказывается возможным решать широкий круг задач из области строения конденсированного вещества. Сюда относятся исследование микроструктуры кристаллов, фазовых переходов в веществе, изучение колебаний кри-

сталлической решетки, исследование распределения изотопов. Так как нейтрон обладает магнитным моментом, нейтронография позволяет определять величины магнитных моментов атомов, их расположение и взаимную ориентацию. С помощью нейтронографии можно изучать распределение спиновой плотности в веществе.

Мюоны. Это нестабильные заряженные лептоны с зарядом, равным по абсолютной величине заряду электрона. Существуют как положительно, так и отрицательно заряженные мюоны. Мюон обладает массой, ее значение

$$m_{\mu} c^2 \approx 105,659 \text{ МэВ.}$$

Собственное время жизни мюона

$$\tau_{\mu} \approx 2,197 \cdot 10^{-6} \text{ с}$$

достаточно велико и позволяет использовать мюон в качестве пробной частицы для изучения структуры вещества. Электромагнитное взаимодействие мюона с веществом обусловлено как его электрическим зарядом, так и магнитным моментом:

$$\mu_{\mu} = \frac{m_e}{m_{\mu}} \cdot \mu_B, \quad (11.1)$$

где m_e — масса электрона.

Мюоны активно взаимодействуют с электронами, атомами и молекулами вещества. Характеристики их превращений несут информацию об электронных оболочках атомов и молекул, о кристаллической и магнитной структуре вещества, скоростях химических реакций, элементном составе материалов, виде химических соединений. Методы исследования вещества, основанные на применении мюонов, составляют важнейший раздел так называемой "мезонной химии".

Мезонная химия использует и "настоящие" мезоны. Наибольшие прикладные результаты получены с помощью отрицательных пионов (пи-мезонов). Эта частица принадлежит к семейству наиболее легких адронов. Ее масса

$$m_{\pi} c^2 \approx 139,567 \text{ МэВ,}$$

время жизни

$$\tau_{\pi} \approx 2,603 \cdot 10^{-8} \text{ с,}$$

спин пиона равен нулю.

Особенно велика роль отрицательных пионов в изучении структуры атомных ядер. С их помощью обнаружен зернистый характер распределения ядерного вещества. В химических ис-

следованиях отрицательные пионы дают уникальные возможности для анализа водородосодержащих веществ.

Таким образом, ядерные методы исследования вещества представляют собой обширную область приложений ядерной физики и физики элементарных частиц, в которой можно выделить следующие основные направления:

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В методе ЯМР используются магнитные свойства ядер. К этому же направлению относятся также метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и метод акустического парамагнитного резонанса (АПР).

Метод резонансной гамма-флюоресценции (эффект Мессбауэра). Электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА). Применение синхротронного излучения.

Электронный структурный анализ. Электронография.

Нейтроннография, нейтроноскопия.

Метод аннигиляции позитронов в веществе, химия позитрония.

Мезонная химия.

Глава 2

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯМР). ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Определить ядерный магнитный резонанс (ЯМР) до того как будет рассмотрена физика этого явления (и как это нередко делается в специальных курсах) не представляется оправданным. Рассмотрим вначале его физическое содержание. Удобнее это сделать на примере отдельной частицы или ядра, обладающих спином $\vec{I}$. Для конкретности далее будем иметь в виду атомное ядро.

Как известно, внутреннему моменту количества движения ядра $\vec{I} \hbar$ отвечает магнитный момент:

$$\vec{\mu}_I = \gamma_I \cdot \hbar \cdot \vec{I}. \quad (1.2)$$

Величина γ_I называется гироманетным отношением ядра. Если за единицу измерения магнитного момента ядра по аналогии с магнитным моментом электрона принять величину, называемую ядерным магнетоном μ_B

$$\mu_B = e\hbar / 2Mc = 5,05 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/Гс}, \quad (2.2)$$

где e — заряд электрона, M — масса протона, то

$$\vec{\mu}_I = g_I \cdot \mu_B \vec{I}, \quad (3.2)$$

где g_I — g -фактор атомного ядра. Явно подчеркнем параллельность векторов спина ядра $\vec{I}$ и магнитного момента $\vec{\mu}_I$.

Обладая магнитными свойствами, ядро взаимодействует с внешними по отношению к нему полями. Такими полями могут быть атомные и молекулярные магнитные поля и магнитное поле $\vec{H}_0$, приложенное извне к образцу, содержащему интересующее нас ядро. При этом, как известно из теории электричества, энергия взаимодействия выражается как:

$$\mathcal{H} = -(\vec{\mu} \cdot \vec{H}), \quad (4.2)$$

где $\vec{H}$ — суммарное магнитное поле, действующее на ядро.

Дополнительная энергия (4.2), приобретаемая ядром в приложенном извне поле H_0 , называется зеemanовской.

Таким образом, приложенное к атомному ядру магнитное поле создает структуру дополнительных энергетических уровней, между которыми ядро может совершать переходы. В постоянном поле H_0 :

$$\mathcal{H} = -\mu_z \cdot H_0 = -\gamma_I \cdot \hbar \cdot H_0 \cdot I_z = -\gamma_I \cdot \hbar \cdot H_0 \cdot m, \quad (5.2)$$

где I_z — проекция спина ядра на направление внешнего поля H_0 , m — магнитное квантовое число, $m = I, I-1, \dots, -I$. Для магнитного взаимодействия вида (4.2) квантовая механика разрешает переходы только между уровнями с $\Delta m = \pm 1$. Поэтому переход ядра с нижележащих на более высокие энергетические уровни возможен лишь при условии передачи ядру порции энергии, строго определенной величины, соответствующей разнице в энергиях уровней, между которыми совершается переход

$$\Delta \mathcal{H} = \gamma_I \cdot \hbar \cdot H_0 = \hbar \omega, \quad (6.2)$$

где ω — частота кванта энергии возбуждения определяется

$$\omega = \gamma_I \cdot H_0. \quad (7.2)$$

Итак, если тем или иным способом сообщать атомному ядру, находящемуся в магнитном поле, энергию, то имеет место избирательное поглощение энергии в соответствии с (6.2) и (7.2)

или иными словами резонансное поглощение, или резонансные ядерные переходы. В этом заключается физическое содержание понятия ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Выше для определенности рассматривался лишь случай возбуждения атомного ядра. Однако, очевидно, что возможен и обратный эффект резонансного излучения энергии возбужденным ядром, что полностью соответствует вынужденному излучению, известному из атомной физики.

Явление ядерного магнитного резонанса допускает и более последовательное классическое описание, которое оказывается также весьма полезным при разработке практических приемов метода ЯМР и в частности способов передачи энергии ядру.

Из механики известно, что изменение во времени момента количества движения системы вызывается моментом приложенных извне сил

$$\frac{d}{dt} \vec{J} = M_F. \quad (8.2)$$

В рассматриваемом случае, если на ядро со спином $\vec{I} = \frac{\vec{J}}{\hbar}$ действует внешнее постоянное магнитное поле $\vec{H}_0$, как известно из теории электричества

$$M_F = [\vec{\mu} \times \vec{H}_0]. \quad (9.2)$$

Следовательно

$$\frac{d}{dt} \vec{J} = [\vec{\mu} \times \vec{H}_0] = \gamma_I [\vec{J} \times \vec{H}_0]. \quad (10.2)$$

Момент силы, действующий на вектор $\vec{J}$ перпендикулярен $\vec{H}_0$, следовательно то же самое имеет место и для изменения вектора $\vec{J} - \Delta \vec{J}$ (рис. 1)

$$\Delta \vec{J} = [\vec{J} \times \Delta \vec{\varphi}], \quad (11.2)$$

где $\Delta \vec{\varphi}$ — вектор, параллельный $\vec{H}_0$ (см. рис. 1).

Из (10.2) и (11.2):

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{J}}{dt} &= [\vec{J} \times \frac{d\vec{\varphi}}{dt}] = [\vec{J} \omega] = \\ &= \gamma_I [\vec{J} \times \vec{H}_0] = [\vec{J} \times \gamma_I \vec{H}_0] \end{aligned}$$

откуда получается уже известное соотношение (7.2) ($\omega = \gamma H_0$).

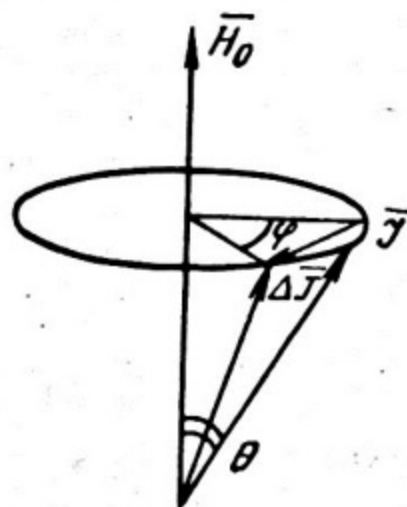


Рис. 1. Вращение вектора момента количества движения $\vec{J}$ в постоянном магнитном поле $\vec{H}_0$

Как и следовало ожидать, подобно известным из механики гироскопам, спин ядра и вместе с ним его магнитный момент под действием приложенного со стороны поля $\vec{H}_0$ механического момента описывают прецессию относительно направления $\vec{H}_0$ с угловой частотой $\omega = \gamma H_0$. Эта частота называется лармовской частотой ($\omega \equiv \omega_L$).

Изменение ядерного состояния связано с изменением взаимной ориентации векторов поля $\vec{H}_0$ и магнитного момента ядра $\vec{\mu}$. Рассмотренная классическая картина подсказывает способ изменения направления вектора $\vec{\mu}$. Если на ядро наложить внешнее магнитное поле $\vec{H}_1$, перпендикулярное полю $\vec{H}_0$ и сохраняющее свое направление относительно вектора $\vec{\mu}$ в пространстве (это значит, что поле $\vec{H}_1$ вращается вокруг направления $\vec{H}_0$ с угловой скоростью ω), то вектор $\vec{\mu}$ начнет прецессировать вокруг направления поля $\vec{H}_1$ с угловой скоростью ω :

$$\omega = \gamma_I \cdot H_1 \quad (12.2)$$

меняя т.о. свое направление в пространстве. Резонансный характер такого процесса проявляется если рассмотреть его в системе координат, вращающейся относительно направления $\vec{H}_0$ с угловой скоростью ω_k . Пусть скорость изменения момента количества движения ядра в этой системе $\partial \vec{J} / \partial t$. Тогда в лабораторной системе координат:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + [\vec{\omega}_k \times \vec{J}]. \quad (13.2)$$

С учетом соотношения (10.2) уравнение движения момента $\vec{J}$ во вращающейся системе координат

$$\frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = [\gamma_I \cdot \vec{J} \times (\vec{H}_0 + \frac{\vec{\omega}_k}{\gamma_I})]. \quad (14.2)$$

Уравнение (14.2) аналогично уравнению (10.2) при условии, что во вращающейся системе координат на ядро действует эффективное магнитное поле

$$\vec{H}_{\text{эфф}} = \vec{H}_0 + \frac{\vec{\omega}_k}{\gamma_I}, \quad (15.2)$$

где направления $\vec{H}_0$ и $\vec{\omega}_k$ коллинеарны. Если к ядру приложить магнитное поле $\vec{H}_1$, перпендикулярное $\vec{H}_0$ и вращающееся относительно него с угловой скоростью $\vec{\omega}_k$ (т.е. покоящееся во вращающейся системе координат), то (рис. 2):

$$\vec{H}_{эфф} = \left(\vec{H}_0 + \frac{\vec{\omega}_k}{\gamma_I} \right) + \vec{H}_1.$$

Учитывая коллинеарность векторов $\vec{H}_0$ и $\vec{\omega}_k$, при условии

$$\vec{H}_0 = -\frac{\vec{\omega}_k}{\gamma_I}, \quad |\omega_k| = \gamma_I \cdot H_0 \quad (16.2)$$

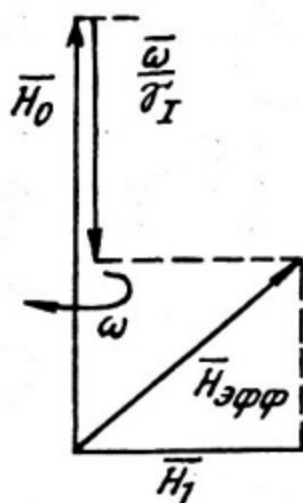


Рис. 2. Эффективное магнитное поле во вращающейся системе координат

во вращающейся системе координат на момент ядра действует только поле $\vec{H}_1$, вызывая прецессию спина относительно своего направления и изменяя взаимную ориентацию $\vec{H}_0$ и $\vec{\mu}$. Равенство (16.2) означает, что спин опрокидывается при совпадении угловой скорости вращения поля $\vec{H}_1$ с частотой ларморовской прецессии в поле $\vec{H}_0$. При отсутствии резонанса частот спин ядра, прецессируя вокруг $\vec{H}_{эфф}$ часть времени сохраняет общую первоначальную ориентацию относительно вектора $\vec{H}_0$.

Если под частотной зависимостью понимать зависимость от частоты ω_k вероятности P для спина ядра иметь преимущественную ориентацию относительно направления поля $\vec{H}_0$, то с помощью рис.2. можно оценить ширину этой зависимости — резонансной кривой. Для спина, ориентированного вдоль $\vec{H}_0$ в отсутствие поля $\vec{H}_1$ — $P=1$. В точке резонанса $\omega_k = \omega_L$ вероятность $P=0$, так как спин ядра равные доли времени имеет ориентацию вдоль и против поля $\vec{H}_0$. Полувысота распределения $P=0,5$ отвечает, очевидно, (рис. 2) случаю, когда угол между $\vec{H}_{эфф}$ и $\vec{H}_0$ составляет 45° , т.е.

$$H_0 - \frac{\omega_k}{\gamma_I} = H_1. \quad (17.2)$$

С учетом (7.2), (12.2) это дает полуширину на полувысоте:

$$\omega_L - \omega_k = \gamma_I \cdot H_1 = \frac{\omega_L \cdot H_1}{H_0}, \quad (18.2)$$

Технически вращающееся опрокидывающее поле H_1 осуществляется, если создать осциллирующее по величине поле, направленное по оси перпендикулярной полю $\vec{H}_0$ (рис. 3)

$$H_x = 2H_1 \cdot \cos \omega t. \quad (19.2)$$

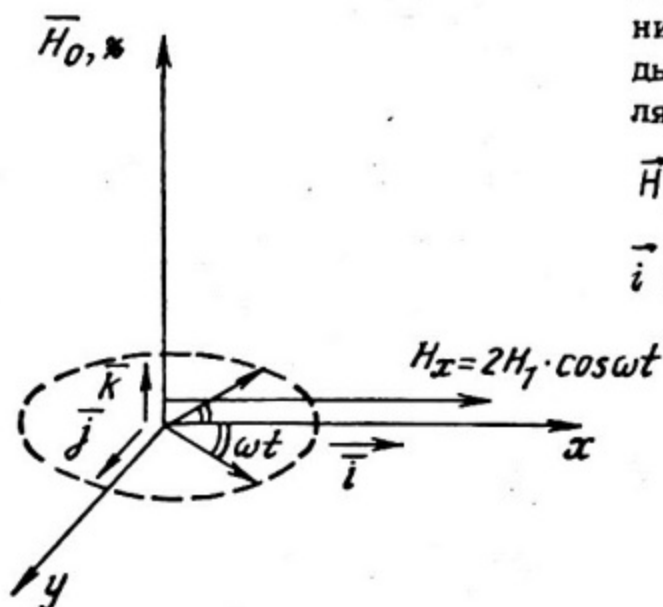


Рис. 3. Схема формирования эффективного опрокидывающего магнитного поля $\vec{H}_1$. $H_x = 2H_1 \cdot \cos \omega t$;
 $\vec{H}_1 = H_1 \cdot \cos \omega t \cdot \vec{i} - H_1 \cdot \sin \omega t \cdot \vec{j}$
 $\vec{i} ; \vec{j} ; \vec{k}$ - направляющие орты

Такое поле представляет собой сумму двух полей, вращающихся с частотой ω навстречу друг другу. Эффективной оказывается составляющая, вращающаяся в направлении ларморовой прецессии $\vec{H}_1$ (рис. 3). Для положительного магнитного момента:

$$\vec{H}_1 = H_1 \cdot \cos \omega t \cdot \vec{i} - H_1 \cdot \sin \omega t \cdot \vec{j}. \quad (20.2)$$

Действие поля, вращающегося против направления ларморовой прецессии в среднем близко к нулю.

Осциллирующее магнитное поле — наиболее распространенный способ переориентации магнитных моментов ядер (передачи им энергии). Однако возможны и другие способы (см. ниже).

До сих пор условия ядерного магнитного резонанса рассматривались на примере отдельного ядра. В условиях реального эксперимента этому наиболее полно отвечает случай молекулярных или атомных пучков. Однако, если не принимать специальных мер, обнаружить переориентацию моментов частиц в пучке нельзя, так как моменты ориентированы произвольно. С целью упорядочивания моментов используется неоднородное магнитное поле, механическое действие которого на магнитный момент определяется взаимной ориентацией момента и градиента магнитного поля

$$\vec{F} = (\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla}) \cdot \vec{H}. \quad (21.2)$$

Таким образом можно отобрать в пучке частицы с определенным направлением спина, т.е. создать не равную нулю общую намагниченность пучка и затем уже исследовать его методом ядерного магнитного резонанса. Известны и другие способы магнитной поляризации пучка. Подобным способом были измерены магнитные моменты протонов и нейтронов, а также многих ядер [1].

Очевидно, что для измерения магнитных моментов ядерных частиц методом ЯМР молекулярных пучков удобнее выбирать молекулы и атомы, у которых магнитный момент электронной оболочки равен нулю. Однако, это условие необязательное, так как магнитный момент ядра можно измерить, изучая резонансные переходы между уровнями сверхтонкой структуры атомных энергетических спектров.

Рассмотренная классическая картина прецессии спина в магнитном поле ввиду своей наглядности позволяет легко увидеть практические способы переориентации момента, а также наблюдения этого явления. Как мы уже видели, при точном выполнении условия резонанса спин, первоначально ориентированный параллельно полю $\vec{H}_0$, во вращающейся системе координат прецессирует вокруг поля $\vec{H}_1$. При этом его ориентация относительно $\vec{H}_0$ меняется периодически. Если же поле $\vec{H}_1$ включить на ограниченное время t_k , то спин повернется вокруг $\vec{H}_1$ на угол $\varphi_k = \gamma_I \cdot H_1 \cdot t_k$. Если выполнить условие $\varphi_k = \pi$, ($t_k = \pi / \gamma_I \cdot H_1$), то спин принимает ориентацию, антипараллельную $\vec{H}_0$. Это так называемый π -импульс поля H_1 (180-градусный импульс). Соответственно $\pi/2$ - импульс ориентирует спин перпендикулярно полю $\vec{H}_0$. По окончании импульса поля H_1 спин продолжает вращение в л.с.к., оставаясь ориентированным перпендикулярно полю $\vec{H}_0$.

Факт переворота спина после $\pi/2$ импульса можно наблюдать, регистрируя в проводящем контуре индуцируемую прецессией спина электродвижущую силу. Таким контуром может быть катушка, используемая для создания импульса $\vec{H}_1$ (рис. 4). Наблюдение свободной индукции (в отсутствии $\vec{H}_1$) является одним из основных способов наблюдения ЯМР (более подробно см. в следующей лекции).

Очевидно, метод ядерного магнитного резонанса применим только к ядрам, обладающим спином. Это означает, что ЯМР принципиально отсутствует для так называемых четно-четных ядер, т.е. таких, у которых четно как число протонов, так и

нейтронов. Из ядерной физики известно, что спин таких ядер равен нулю. Поэтому для изучения поведения соответствующих элементов методом ЯМР в химических соединениях, жидкостях, твердом теле и т.д. необходимо использовать изотопы этих элементов, имеющие спин. Так, например, поведение углерода можно изучать, применяя изотоп $^{13}\text{C}_6$.

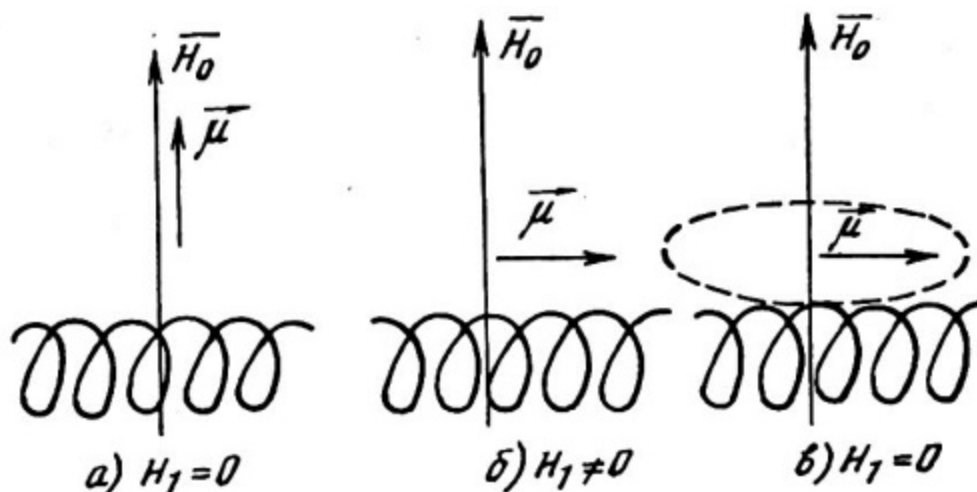


Рис. 4. Наблюдение переориентации магнитного момента $\vec{\mu}$ в результате воздействия 90-градусного импульса поля $\vec{H}_1$; а - тепловое равновесие в отсутствие поля $\vec{H}_1$, б - включение поля $\vec{H}_1$, в - свободная прецессия $\vec{\mu}$ при выключенном поле $\vec{H}_1$.

Глава 3

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ВЕЩЕСТВЕ

Метод ядерного магнитного резонанса, разработанный и первоначально применявшийся как средство исследования собственно в ядерной физике, вскоре сделался одним из наиболее эффективных методов при изучении строения молекул, жидкости, твердого тела, химических реакций, в биофизике. Область его применения в настоящее время охватывает технические и технологические приложения. Такая распространенность метода определяется двумя основными причинами. Первая - это принципиальная возможность наблюдения ЯМР в веществе, т.е. не на

отдельном ядре, а в системе взаимодействующих моментов. Вторая причина заключается в высокой чувствительности метода ЯМР, которая позволяет наблюдать изменения в ядерных характеристиках, вызванные атомными, молекулярными явлениями, кристаллической структурой образца, химическими реакциями и т.д. Метод ЯМР дает возможность наблюдать тонкие изменения ядерных характеристик, обусловленные неядерными воздействиями. Рассмотрим эти особенности метода ЯМР.

В макроскопическом образце вещества, вообще говоря, спины ядер направлены произвольно по отношению друг к другу (особый случай ферромагнетиков не рассматривается). Во внесенном в постоянное магнитное поле $\vec{H}_0$ образце устанавливается структура энергетических уровней, отвечающая выражению (4.2). В соответствии со сказанным выше и если не учитывать взаимодействия ядер числа ядер на каждом из этих уровней одинаковы. Иначе говоря, заселенности зеемановских уровней равны, если не учитывать взаимодействия ядер в образце. Если воздействовать на такой образец переменным магнитным полем $\vec{H}_1$, то ядра будут совершать вынужденные переходы между уровнями энергии. Ядра со спинами, близкими по направлению к $\vec{H}_0$, занимающие нижние уровни будут возбуждаться и, следовательно, поглощать энергию переменного поля. Ядра со спинами, противоположными по направлению полю $\vec{H}_0$ занимают верхние уровни. Под действием поля $\vec{H}_1$ они будут вынужденно излучать, возвращая энергию полю. В целом поглощенная энергия компенсируется энергией вынужденного излучения и проявление ядерного магнитного резонанса в образце должно отсутствовать. Тем не менее ядерный магнитный резонанс в веществе наблюдается. Это означает, что населенность нижних уровней выше, чем верхних и образец в целом приобретает намагниченность, параллельную полю $\vec{H}_0$.

Поведение образца в магнитных полях $\vec{H}_0$ и $\vec{H}_1$ удобно рассмотреть на примере простой двухуровневой системы, которой отвечает ядро со спином $I = 1/2$. Пусть населенность нижнего уровня с положительной проекцией спина на поле $\vec{H}_0$ — N_+ (магнитное квантовое число $m = +1/2$), населенность верхнего уровня — N_- ($m = -1/2$)

$$N_+ + N_- = N, \quad (1.3)$$

где N — полное число ядер в образце.

Под действием поля $\vec{H}_1$ населенности N_+ , N_- изменяются во времени, так, что можно написать:

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- \cdot W_{(-) \rightarrow (+)} - N_+ \cdot W_{(+ \rightarrow (-))}, \quad (2.3)$$

где $W_{(+ \rightarrow (-))}$ — вероятность перехода в единицу времени с нижнего на верхний уровень, $W_{(-) \rightarrow (+)}$ — вероятность обратного перехода, т.е. вероятность вынужденного излучения.

Из квантовой механики известно, что эти вероятности переходов (коэффициенты Эйнштейна) равны между собой:

$$W_{(-) \rightarrow (+)} = W_{(+ \rightarrow (-))} \equiv W. \quad (3.3)$$

Следовательно

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+) = W \cdot n \quad (4.3)$$

$$n = N_- - N_+.$$

Из равенств (1.3) и (4.3) следует

$$\frac{dn}{dt} = -2 \cdot W \cdot n. \quad (5.3)$$

Отсюда для разности населенности уровней n получается

$$n = n(0) \cdot e^{-2W \cdot t}, \quad (6.3)$$

где $n(0)$ — значение n при $t=0$. Решение (6.3) означает, что если вначале населенности уровней были различны, то под воздействием переходов они с течением времени выравниваются. Так как энергия, поглощенная в единицу времени

$$\frac{dE}{dt} = N_+ \cdot W \cdot \hbar \omega - N_- \cdot W \cdot \hbar \omega = \hbar \omega \cdot W \cdot n, \quad (7.3)$$

то со временем должно иметь место прекращение поглощения энергии переменного поля H_1 . Это явление называется насыщением. Рассмотренная упрощенная ситуация не соответствует действительности, так как затухание сигнала ЯМР со временем в макроскопическом образце противоречит опыту. Это означает что в реальном образце вероятность перехода с возбуждением спиновой системы меньше вероятности обратного перехода. Помимо возмущения переменным полем $\vec{H}_1$ существует дополнительный механизм, который снимает возбуждение, или иначе говоря, обеспечивает отвод тепла. Этот механизм должен быть, естественно, связан с самим образцом. В физике ЯМР дополнительный механизм отбора энергии от системы ядер

ных спинов в макроскопическом образце называют взаимодействием спинов с "решеткой", под которой понимается собственно вещество образца.

С учетом спин-решеточного взаимодействия для двухуровневой системы:

$$W_{\downarrow} > W_{\uparrow}, \quad (8.3)$$

где $W_{\downarrow}$ – вероятность перехода в единицу времени с верхнего на нижний уровень, $W_{\uparrow}$ – вероятность перехода с возбуждением. В отсутствие высокочастотного поля можно записать:

$$\frac{dN_{\pm}}{dt} = N_{\pm} W_{\downarrow} - N_{\pm} W_{\uparrow}. \quad (9.3)$$

Вводя переменные n (4.3) и N (1.3) получаем

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\downarrow} - W_{\uparrow}) - n(W_{\downarrow} + W_{\uparrow}) \quad (10.3)$$

Обычно его представляют в виде

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1}, \quad (11.3)$$

где
$$n_0 = N \left(\frac{W_{\downarrow} - W_{\uparrow}}{W_{\downarrow} + W_{\uparrow}} \right); \quad \frac{1}{T_1} = (W_{\downarrow} + W_{\uparrow}). \quad (12.3)$$

Решением уравнения (11.3) является

$$n = n_0 + A \cdot e^{-t/T_1}, \quad (13.3)$$

где A – постоянная интегрирования.

Таким образом, n_0 является предельной при $t \rightarrow \infty$, т.е. равновесной разностью населенностей. Скорость достижения равновесного значения n_0 задается временем T_1 , которое называется "временем спин-решеточной релаксации". По закону (13.3) происходят намагничивания образца в поле H_0 , время T_1 характеризует время намагничивания.

Если включить высокочастотное поле, то действие двух механизмов обмена энергией приводит к

$$\frac{dn}{dt} = -2 \cdot W \cdot n + \frac{n_0 - n}{T_1}. \quad (14.3)$$

В стационарном состоянии $\frac{dn}{dt} = 0$ и следовательно

$$n = \frac{n_0}{1 + 2W \cdot T_1}. \quad (15.3)$$

Скорость поглощения энергии dE/dt получается из (15.3) умножением на энергию перехода $\hbar\omega$ с возбуждением спина и его вероятность

$$dE/dt = n \cdot \hbar\omega \cdot W = n_0 \cdot \hbar\omega \cdot \frac{W}{1+2WT_1} \quad (16.3)$$

Поглощаемая ядрами образца мощность можно увеличивать, пока $2WT_1 \ll 1$. Если $2WT_1 \gg 1$, то поглощаемая мощность остается постоянной. Это эффект насыщения с учетом спин-решеточного взаимодействия. Наблюдая эффект насыщения можно измерять время спин-решеточной релаксации T_1 .

Из предшествующих рассуждений следует, что в макроскопическом образце сигнал ЯМР определяется не поведением моментов отдельных ядер, а вектором суммарной намагниченности образца $\vec{M}$. Рассмотрим его изменение во времени.

При включении магнитного поля $\vec{H}$, вектор намагниченности оказывается, вообще говоря, в неравновесном состоянии. За счет обмена энергией с решеткой вектор $\vec{M}$ стремится к равновесному значению, характеризуемому следующими компонентами:

$$M_{z(\text{равнов})} = M_0; M_{x(\text{равнов})} = M_{y(\text{равнов})} = 0, \quad (17.3)$$

где M_0 — равновесное значение намагниченности, в теории магнетизма оно выражается через магнитную восприимчивость образца χ_0 и амплитуду постоянного ориентирующего поля H_0

$$M_0 = \chi_0 \cdot H_0. \quad (18.3)$$

Так как намагниченность в данный момент времени $M_x(t)$ определяется разностью населенностей уровней энергии, то по аналогии с (11.3) полагают

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (19.3)$$

Здесь учитывается релаксация намагниченности только за счет взаимодействия с решеткой.

Подобно этому

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}; \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}, \quad (20.3)$$

где T_2 — время релаксации для поперечных компонент вектора намагниченности. Вообще говоря, оно отличается от T_1 , так как механизм поперечной релаксации другой. Вспоминая

связь энергии магнитного момента с величиной ориентирующего магнитного поля, можно сказать, что релаксации M_x и M_y не сопровождаются ее изменением, а стало быть нет и передачи энергии решетке. Поэтому к поперечной релаксации может приводить и взаимодействие между магнитными моментами внутри системы спинов – так называемое “спин-спиновое взаимодействие”. С учетом внешнего магнитного поля $\vec{H}$ суммарное изменение во времени вектора намагниченности $\vec{M}$ определяется тремя причинами – действием поля, продольной и поперечной релаксациями и имеет вид (в л.с.к.):

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_I (\vec{M} \times \vec{H}) + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \vec{k} - \frac{M_x}{T_2} \vec{i} - \frac{M_y}{T_2} \vec{j}. \quad (21.3)$$

Это векторное уравнение представляет собой систему уравнений для соответствующих компонент и называется уравнениями Блоха. Физическая картина, заложенная в них, очень наглядна и в этом заключается достоинство уравнений Блоха. Однако область их применимости ограничена.

Если поле $\vec{H}$ содержит опрокидывающее осциллирующее поле

$$H_x = 2H_1 \cdot \cos \omega t ; H_y = 0, \quad (22.3)$$

то эффективное значение магнитного поля, меняющего намагниченность:

$$\vec{H}_{\text{eff}} = H_1 \cdot \cos \omega t \cdot \vec{i} - H_1 \cdot \sin \omega t \cdot \vec{j}. \quad (23.3)$$

Величина полного магнитного поля $\vec{H}$, действующего на вектор намагниченности $\vec{M}$ имеет вид

$$\vec{H} = H_0 \cdot \vec{k} + H_1 \cdot \cos \omega t \cdot \vec{i} - H_1 \cdot \sin \omega t \cdot \vec{j}. \quad (24.3)$$

Решение системы уравнений (21.3) и (24.3) для стационарного состояния имеет вид (в л.с.к.):

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{M_0(\omega_0 H_1 / H_0) [(\omega_0 - \omega) \cdot \cos \omega t + (1/T_2) \cdot \sin \omega t]}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/T_2^2 + (\omega_0 \cdot H_1 / H_0)^2 (T_1 / T_2)}; \\ M_y &= \frac{M_0(\omega_0 \cdot H_1 / H_0) [1/T_2 \cdot \cos \omega t - (\omega_0 - \omega) \cdot \sin \omega t]}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/T_2^2 + (\omega_0 \cdot H_1 / H_0)^2 (T_1 / T_2)}; \\ M_z &= \frac{M_0 [(\omega - \omega_0)^2 + (1/T_2^2)]}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/T_2^2 + (\omega_0 \cdot H_1 / H_0)^2 (T_1 / T_2)}, \end{aligned} \quad (25.3)$$

где $\omega_0 = \gamma_I \cdot H_0 = \gamma_I \mu_B \cdot \frac{H_0}{\hbar}$ — угловая частота ларморовой прецессии. Сигнал магнитного резонанса можно регистрировать, измеряя мощность, отбираемую от переменного поля H_1 для изменения намагничивания (т.е. мощность, отбираемую от катушки, создающей поле H_1). Мощность, поглощаемая в единице объема с учетом (22.3) записывается в виде:

$$P(\omega) = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \frac{d}{dt} (M_x) \cdot H_1 dt = \frac{M_0 \cdot \omega_0 \cdot \omega \cdot H_1^2 / H_0 \cdot T_2}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2} + (\omega_0 \cdot \frac{H_1}{H_0})^2 \cdot \frac{T_1}{T_2}} \quad (26.3)$$

Другой способ регистрации резонанса — наблюдение ЭДС индукции, наводимой в приемной катушке вращающейся поперечной составляющей вектора намагниченности $\vec{M}$. Чтобы исключить влияние осциллирующего поля H_1 удобно расположить ось приемной катушки вдоль оси y в л.с.к. (рис. 5). В этом случае ЭДС индукции V определяется изменением величины потока Φ индукции магнитного поля $B_y = 4\pi \cdot M_y$; ($H_y = 0$). Для катушки с площадью витка A и числом витков N наводимая ЭДС V имеет вид:

$$V = -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\frac{1}{c} \cdot \dot{B}_y \cdot NA = -\frac{4\pi}{c} NAM \dot{M}_y = \\ = \frac{\frac{4\pi}{c} \cdot NAM (\omega_0 \cdot \omega \cdot H_1 / H_0) [(\omega_0 - \omega) \cdot \cos \omega t + \frac{1}{T_2} \cdot \sin \omega t]}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{T_2^2} + (\omega_0 \cdot H_1 / H_0)^2 (T_1 / T_2)} \quad (27.3)$$

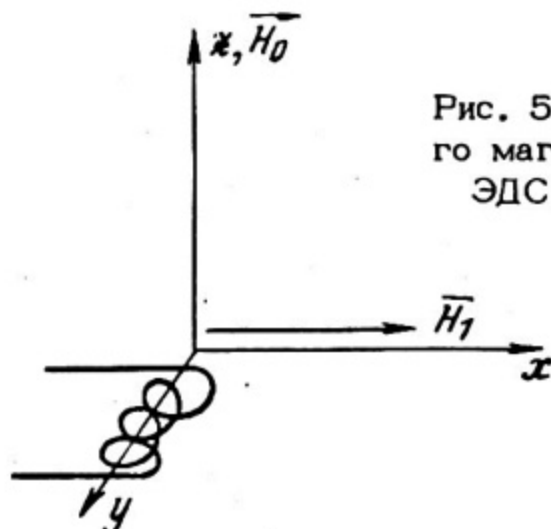


Рис. 5. Регистрация ядерного магнитного резонанса по ЭДС индукции в катушке

Если менять сдвиг фаз между регистрируемой ЭДС индукции и осциллирующим полем H_1 , то в (27.3) можно выделить составляющие с $\sin \omega t$ или $\cos \omega t$. Первая пропорциональна поглощению (26.3), вторая — дисперсии (рис. 6). На прак-

тике пользуются нормированной кривой поглощения — так называемая нормализованная функция формы линии:

$$g(\omega) \sim P(\omega); \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega = 1. \quad (28.3)$$

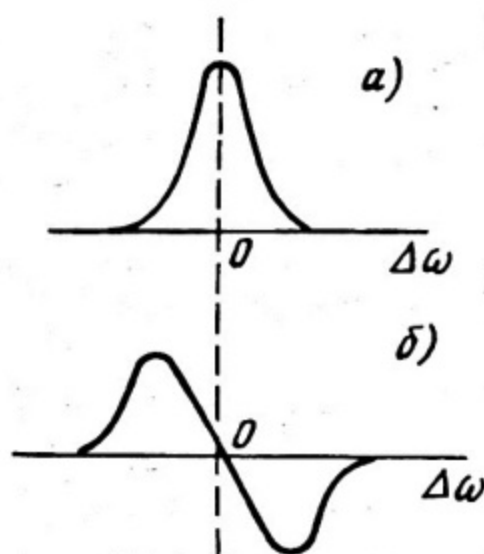


Рис. 6. Кривые поглощения (а) и дисперсии (б) электромагнитного сигнала

Описанные выше методы наблюдения сигнала ЯМР не являются единственными. В настоящее время распространены также импульсные методы, упоминавшиеся в предшествующей главе. С учетом накопленного материала можно уточнить их физическое содержание. Мы видели, что высокочастотный импульс, опрокидывает магнитный момент, который затем свободно прецессирует вокруг поля H_0 . Уточнение этой картины следует из уравнений Блоха.

Оказывается, что свободная прецессия, а значит и сигнал свободной индукции должны затухать с постоянной времени T_2 .

Кроме этого на длительности сигнала сказывается неоднородность постоянного поля в объеме образца. Вызванное только этой причиной, затухание сигнала идет с постоянной времени T_2'' , по порядку величины:

$$T_2'' \approx \frac{1}{\gamma \cdot \Delta H}, \quad (29.3)$$

где ΔH — неоднородность постоянного поля по образцу. Таким образом из-за взаимодействия с веществом образца и неоднородности внешнего поля магнитные моменты ядер образца прецессируют с различными скоростями. В результате различные магнитные моменты выходят из синхронной прецессии и сигнал затухает. Суммарное затухание происходит в соответствии с

зависимостью $M_1 = M_0 \cdot e^{-t/T_2'}$, где T_2' — эффективное время релаксации, определяемое выражением

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2} \pi = \frac{1}{T_2} + \gamma_I \cdot \Delta H. \quad (30.3)$$

Импульсная переориентация магнитных моментов позволяет восстановить синхронность прецессии, а следовательно и сигнал свободной индукции. Это явление называется "спиновое эхо". Оно было открыто Э. Ханом в 1950 г. Рассмотрим его подробнее (рис. 7).

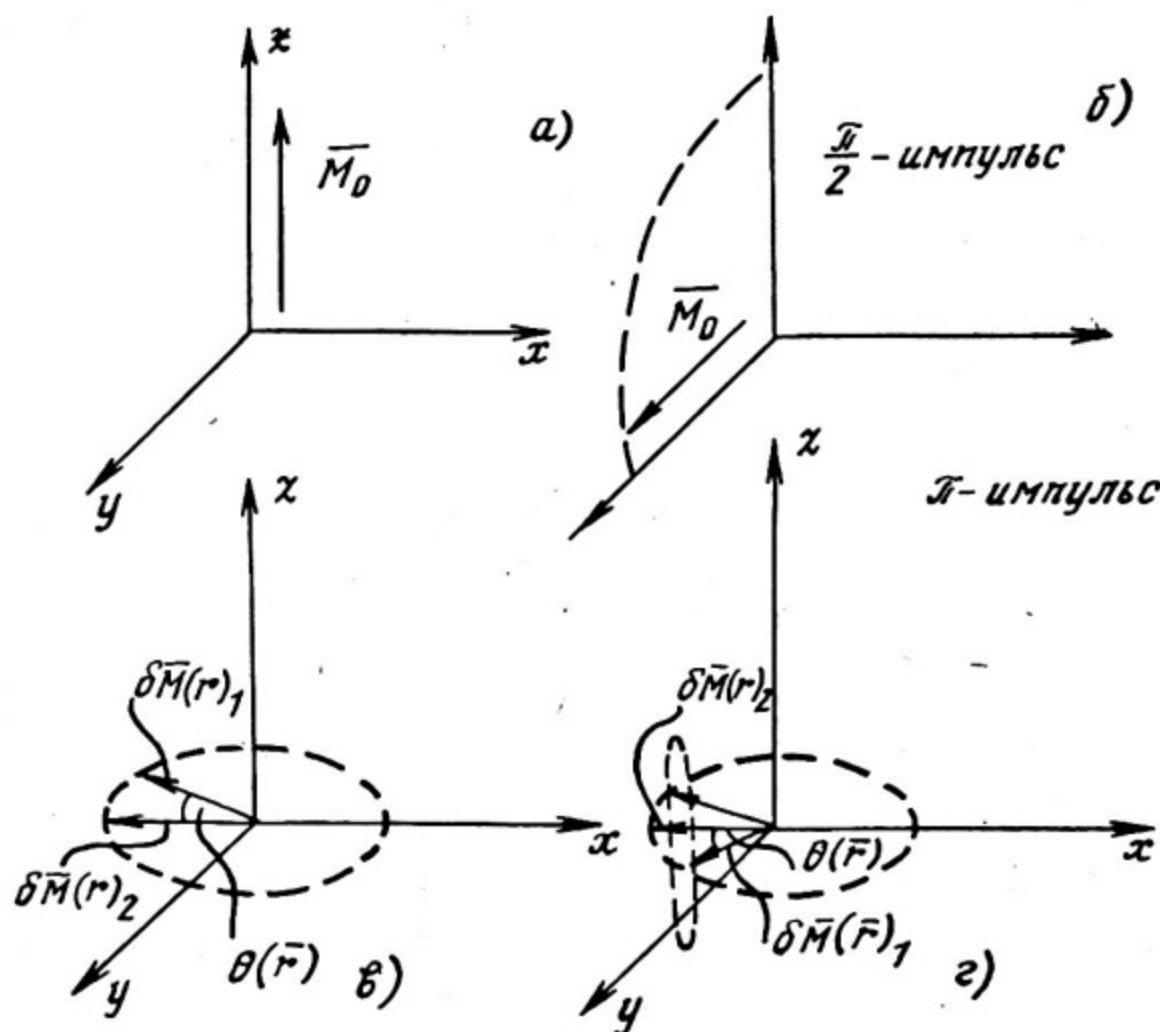


Рис. 7. Схема формирования спинового эха; $\omega_{1,2}$ — угловая скорость прецессии вектора намагниченности произвольного участка образца $\delta \vec{M}(r)_1$, $\delta \vec{M}(r)_2$ соответственно, $\omega_2 \tau = \frac{\pi}{2}$; $\omega_1 \tau = \frac{\pi}{2} + \theta(r)$

Пусть начальная равновесная намагниченность образца $\vec{M}_0$ ориентирована параллельно оси z . Высокочастотный $\pi/2$ -импульс поля $\vec{H}_1$, ориентированного вдоль оси x в л.с.к. поворачивает вектор $\vec{M}_0$ вдоль оси y . Вектор намагниченности прецессирует в плоскости xy , при этом возникает расфазировка намагниченностей $\delta\vec{M}(\vec{r})$ отдельных частей образца ($\vec{r}$ -координата). Через время τ появляется угловое расхождение между отдельными намагниченностями $\delta\vec{M} - \theta(\vec{r})$ (рис. 7, в). Если теперь подать короткий π -импульс поля $\vec{H}_1$, то вектора $\delta\vec{M}(\vec{r})$, совершив поворот вокруг оси x , вновь оказываются в плоскости xy . При этом меняется их взаимное положение. Наиболее медленно прецессирующие $\delta\vec{M}(\vec{r})$ оказываются впереди (по отношению к направлению ларморовской прецессии), наиболее быстрые — сзади (рис. 7, г). Через время τ после π -импульса прецессирующие векторы $\delta\vec{M}(\vec{r})$ "выбирают" угловое расхождение $\theta(\vec{r})$ и вновь ориентируются вдоль оси y . Вновь возникает сигнал свободной индукции — сигнал спинового эха. Его амплитуда определяется выражением

$$\vec{M}(2\tau) = M_0 \cdot e^{-2\tau/T_2} \quad (31.3)$$

Наблюдение сигнала спада свободной прецессии после высокочастотного $\pi/2$ -импульса полностью эквивалентно наблюдению ЯМР с помощью непрерывного изменения частоты. Это следует из того, что прецессия намагниченности после $\pi/2$ -импульса определяется распределением частот $g(\omega)$ (28.3):

$$M(t) = M_0 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) \cdot e^{i\omega t} \cdot d\omega = M_0 G(t), \quad (32.3)$$

где $G(t)$ — по определению является фурье-преобразованием функции формы линии $g(\omega)$, она называется функцией релаксации.

Если известен сигнал свободной прецессии $M(t)$ или, что то же самое — функция релаксации $G(t)$, то функция формы линии находится обратным фурье-преобразованием

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi M_0} \int_{-\infty}^{\infty} M(t) \cdot e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt \quad (33.3)$$

В заключение материала этой лекции кратко рассмотрим схему экспериментальной аппаратуры, применяемой для исследования ЯМР. Она определяется физическим содержанием этого

явления и, следовательно, содержит блоки, представленные на рис. 8. Кроме этого в установку включаются узлы, обеспечивающие автоматизацию процесса измерений, управления им и предварительной обработки информации.

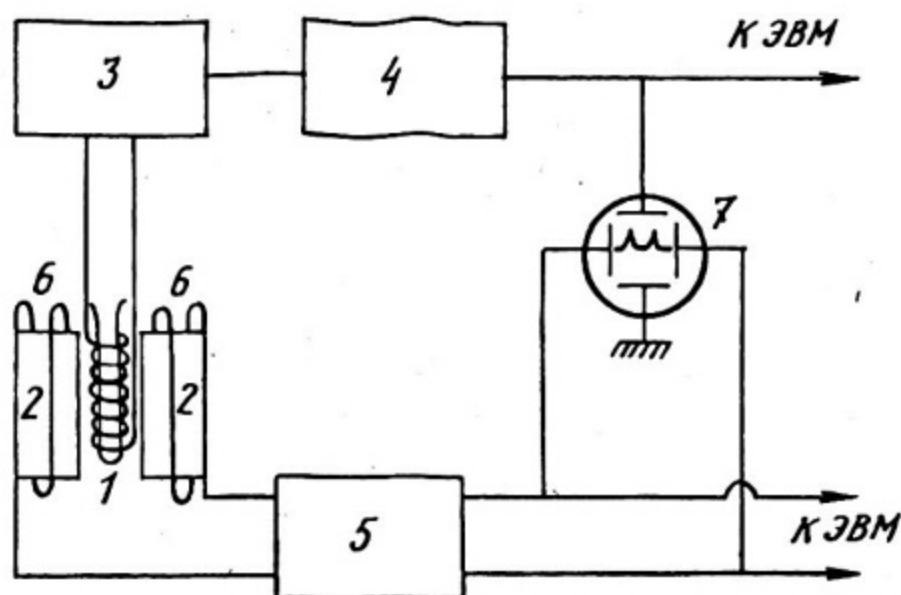


Рис. 8. Схема установки для исследований методом ядерного магнитного резонанса:

1 - образец и ВЧ-катушка; 2 - полюс магнита; 3 - ВЧ-генератор; 4 - усилитель и детектор; 5 - генератор модулированного напряжения; 6 - катушка модуляции поля H_0 ; 7 - осциллограф.

Глава 4

ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

Выше мы выяснили, что измеряемыми характеристиками явления ЯМР оказываются форма сигнала поглощения электромагнитной энергии - функция формы линии, и ее параметры - средняя частота, интенсивность, дисперсия. В более широком смысле следует в качестве параметров рассматривать моменты распределения $g(\omega)$, где под n -м моментом понимается, как обычно, величина

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \omega^n \cdot g(\omega) \cdot d\omega}{\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega} \quad (1.4)$$

$$\langle \Delta \omega^h \rangle = \frac{\int_0^\infty (\omega - \langle \omega \rangle)^h \cdot f(\omega) \cdot d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) \cdot d\omega}$$

Прикладное (по отношению к ядерной физике) значение метода ЯМР определяется тем, что указанные характеристики зависят не только от свойств приложенных извне полей $\vec{H}_0$ и $\vec{H}_1$, но и от внутренних свойств исследуемого вещества. Принципиально важно то, что чувствительность метода позволяет наблюдать влияние не только ядерных свойств, но и атомных и молекулярных характеристик, а также структурных свойств образца. Существо дела заключается в электрическом и магнитном воздействии на заряды и магнитные моменты ядер со стороны других ядер, атомов и молекул. В результате эффективно действующие на магнитные моменты поля отличаются от приложенных извне полей $\vec{H}_0$ и $\vec{H}_1$, изменяется структура энергетических уровней, между которыми происходят резонансные переходы. Рассмотрим влияние этих причин на характеристики ЯМР.

Диполь - дипольное взаимодействие между магнитными моментами ядер. В веществе ядра, обладающие магнитным моментом, окружены магнитным полем, обусловленным этими моментами. Для магнитного момента величины $\vec{\mu}$ на расстоянии $\vec{r}$ от него теория магнетизма дает:

$$\vec{H} = \text{rot} \frac{[\vec{\mu} \times \vec{r}]}{r^3} \equiv - \frac{\text{grad}(\vec{\mu} \cdot \vec{r})}{r^3}, \quad (2.4)$$

где $\vec{H}$ - вектор магнитного поля. Выполнив дифференциальные операции в (2.4), получим

$$\vec{H} = \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}}{r^3}. \quad (3.4)$$

Таким образом, каждое ядро создает в месте расположения соседнего, удаленного от него на расстояние $\vec{r}_{ij}$ (i, j - произвольные номера соседствующих ядер) магнитное поле, дополнительное к внешнему полю $\vec{H}_0$. Статическая составляющая дополнительного поля, параллельная H_0 имеет вид

$$h_{\text{ст}} = \frac{\mu_i}{r^3} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1). \quad (4.4)$$

Здесь μ_i'' — составляющая магнитного момента ядра, параллельная полю H_0 , θ_{ij} — угол между векторами $\vec{r}_{ij}$ и $\vec{H}_0$. Так как μ_i'' может иметь как положительные, так и отрицательные проекции на поле $\vec{H}_0$, то эффективное магнитное поле, действующее на магнитный момент другого ядра $\vec{\mu}_j$, приобретает разброс значений:

$$H_0 - h_{\text{лок}} \leq H_{\text{эфф}} \leq H_0 + h_{\text{лок}}. \quad (5.4)$$

И в соответствии с этим появляется уширение кривой поглощения ЯМР, пропорциональное $2h_{\text{лок}}\gamma_I$. В реальном образце могут взаимодействовать несколько магнитных моментов близлежащих ядер. В этом случае оценкой локального дополнительного магнитного поля будет величина

$$H_{\text{лок}} \sim \frac{\mu}{r^3}, \quad (6.4)$$

где μ — усредненное значение магнитного момента отдельного ядра, r — усредненное расстояние между взаимодействующими ядрами. В веществе $r \approx 2 \text{ \AA}$, $\mu \approx 10^{-23} \text{ эр/Гс}$, откуда следует, что $H_{\text{лок}} \sim 1 \text{ Гс}$. Такова оценка уширения линии ЯМР из-за магнитного диполь-дипольного взаимодействия ядер.

Если взаимодействующие ядра одинаковые, то имеется еще один фактор, влияющий на ширину линии. Прецессирующие вокруг направления H_0 магнитные моменты создают высокочастотное поле, вращающееся с ларморовой частотой, приблизительно одинаковой для всех ядер. Это поле может вызвать взаимный переворот спинов. Такие перевороты уменьшают время жизни спина в данном энергетическом состоянии, что эквивалентно уширению линии ЯМР.

Как видно из (4.4) и (5.4), анализируя форму (ширину) линии поглощения, можно определить расстояния между ядрами r_{ij} и ориентацию меядерных расстояний т.е. θ_{ij} . Конечно, все предшествующие рассуждения применимы в том случае, когда $\vec{r}_{ij}$, θ_{ij} , μ_i'' являются достаточно устойчивыми величинами, т.е. для жесткой решетки. Таким образом, рассмотренная выше картина представляет собой механизм уширения линии ЯМР в твердом теле (в частности, в кристалле) за счет диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов ядер.

Анализ характеристик кривой поглощения в общем случае основан на определении ее моментов (1.4) и в конечном итоге сводится к поиску модели структуры исследуемого вещества, удовлетворяющей экспериментальным данным. Это так называ-

емый метод моментов. Необходимо отметить, что в отличие от других способов исследования структуры вещества, например, рентгенографии, ЯМР позволяет определять именно координаты ядер, а не центров тяжести атомов. Это качество является основой применения ЯМР в структурных исследованиях.

Влияние движения ядер, атомов и молекул на характеристики спектров ЯМР. Форма и ширины линий ЯМР, их временная зависимость существенным образом зависят от подвижности ядер. Таким образом, оказывается, что с помощью явления ядерного магнитного резонанса можно изучать колебания, внутренние вращения, диффузию ядер в твердых телах, то есть вопросы, представляющие фундаментальный интерес для физики твердого состояния. Существо рассматриваемого эффекта сводится к следующему. Выше мы видели, что на магнитный момент ядра действует локальное поле, приводящее к уширению линии ЯМР. При этом предполагалось, очевидно, что ядро сохраняет свое положение достаточно долго для того, чтобы локальное поле могло внести свой вклад в прецессию спина. В действительности в твердых телах атомы или молекулы сохраняют свое положение в среднем, совершая колебательные движения внутри потенциальной ямы. С повышением температуры увеличивается энергия колебаний и вместе с этим увеличивается вероятность для атома или молекулы преодолеть потенциальный барьер и переместиться в другое равновесное состояние с другим ядерным окружением. Точнее следует говорить об изменении окружающей системы магнитных моментов. Среднее время локализации (пребывания в потенциальной яме) ядра, обладающего энергией порядка величины потенциального барьера V_0 , определяется числом таких ядер при данной температуре T и может быть записано как:

$$\tau_c = \frac{\int_0^{\infty} e^{-t/\tau_c} \cdot \lambda \cdot t \cdot e^{-V_0/kT} \cdot dt}{\int_0^{\infty} \lambda \cdot e^{-t/\tau_c} \cdot e^{-V_0/kT} \cdot dt}, \quad (7.4)$$

где λ — вероятность выхода из ямы, $e^{-V_0/kT}$ — вероятность для ядра иметь энергию порядка V_0 .

Из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} \lambda \cdot e^{-t/\tau_c} \cdot e^{-V_0/kT} \cdot dt = 1$$

находим $\tau_c = 1/\lambda \cdot e^{-\frac{V_0}{kT}}$ или, полагая $\lambda = \frac{1}{\tau_0}$,

$$\tau_c = \tau_0 \cdot e^{(V_0/kT)}. \quad (8.4)$$

Величину τ_c называют временем корреляции, соответственно величина

$$\nu_c = 1/2\pi \cdot \tau_c \quad (9.4)$$

называется корреляционной частотой. В соответствии со сказанным выше, влияние локального поля ΔH_0 становится неощутимым, когда

$$\tau_c \leq \Delta \tau_\lambda \quad \text{или} \quad \nu_c \geq \Delta \nu_\lambda, \quad (10.4)$$

где $\Delta \nu_\lambda = \gamma \cdot \Delta H_0 \cdot \frac{1}{2\pi}$; $\Delta \tau_\lambda$ — неопределенность времени ларморовской прецессии спина ядра в потенциальной яме. Таким образом, при достаточно высокой подвижности ядро перемещается в область с другим локальным полем, которое, вообще говоря, ориентировано по-другому, нежели первоначальное. В результате на ядро действует усредненное локальное поле, меньшее по величине, чем поле в жесткой решетке и линия спектра ЯМР сужается. Сужение линии является мерой переориентации момента или его перемещения — диффузии.

Внутренняя подвижность ядер, атомов и молекул определяет также и характер спин-решеточной релаксации, что проявляется в изменении времен продольной и поперечной релаксации T_1 , T_2 . Качественно механизм релаксации, обусловленный подвижностью, выглядит следующим образом. Общее движение молекул с ядрами, обладающими магнитными моментами, приводит к тому, что каждое из них оказывается в переменном внутреннем магнитном поле. Если это поле содержит частоты, близкие к резонансной частоте ларморовской прецессии ω_0 , то оно будет вызывать переходы между энергетическими состояниями ядер, т.е. повороты их спинов. Вспоминая модель вращения моментов в магнитных полях, можно видеть, что наибольшее опрокидывающее воздействие внутреннего переменного поля будет иметь место при равенстве времени локализации — времени корреляции τ_c с периодом ларморовской резонансной прецессии, т.е.

$$\omega_0 \cdot \tau_c \approx 1. \quad (11.4)$$

При этом условии релаксация идет наиболее быстро и τ_c — наименьшее. Вывод, полученный здесь чисто качественно, следует и из количественной теории явления.

Так как имеется температурная зависимость времени релаксации (8.4), то соотношение (11.4) выполняется лишь при одном определенном значении температуры и, следовательно, температурная зависимость продольного времени релаксации T_1 имеет минимум. Таким образом, оказывается, что имеется еще одна возможность изучения внутренних движений с помощью измерения T_1 вблизи температурного минимума. С помощью этого способа можно исследовать сравнительно быстрые движения, при которых τ_c мало.

Рассмотренный механизм релаксации является главным в чистых жидкостях ввиду сравнительно слабой связи между молекулами; в твердых телах он также часто имеет большое значение.

Магнитные взаимодействия ядер и электронов. Электроны в веществе движутся. Движение электрических зарядов приводит к возникновению магнитных полей, которые воздействуют на магнитные моменты ядер. Кроме этого, сами электроны обладают магнитными моментами, обусловленными наличием у них спина. Магнитные моменты электронов являются еще одним источником магнитного поля, воздействующего на ядра. Эти общие соображения следует уточнить применительно к конкретному веществу. В диамагнетиках и парамагнетиках при отсутствии внешнего поля $\vec{H}$ отсутствует и внутреннее магнитное поле электронных оболочек. Это поле появляется лишь после включения внешнего поля $\vec{H}_1$, в результате воздействия которого электроны поляризуются. Следовательно, появляется косвенное взаимодействие внешнего поля и магнитных моментов ядер, переносчиком которого являются электроны вещества.

В ферромагнитном веществе полный магнитный момент электронов отличен от нуля даже при $H = 0$. В них и при этих условиях имеется магнитное взаимодействие электронов с ядрами.

Магнитные поля, обусловленные орбитальным движением электронов, приводят к тому, что возникают изменения резонансных частот ядер в зависимости от их химического окружения. Действующее на ядро эффективное поле $H_{эфф}$ отличается, как уже говорилось, от поля H_0 так, что

$$H_{эфф} = H_0 (1 - \delta). \quad (12.4)$$

Можно считать, что выражение (12.4) является следствием экспериментальных фактов. Однако, его легко понять, если припом-

нить возникновение индуцированного внутреннего магнитного поля в диа- и парамагнетиках.

Величина δ называется постоянной магнитного экранирования.

Поскольку в твердых телах векторы $\vec{H}_{эфф}$ и $\vec{H}_0$ могут быть неколлинеарны, величина δ , вообще говоря является тензором.

Сдвиги резонансных частот химического происхождения называются химическими сдвигами. Если имеются два ядра, отличающиеся только химическим окружением, то химический сдвиг

$$\delta_{ij} = \frac{H_i - H_j}{H_0} = \delta_j - \delta_i, \quad (13.4)$$

где i, j — произвольные номера ядер.

Красивым примером химических сдвигов служат сдвиги резонансных частот протонов в этиловом спирте $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Кривая поглощения в этом случае состоит из трех линий, интенсивности которых относятся друг к другу как 3:2:1 (рис.9). Видны сигналы от протонов трех типов, на которые действуют различные локальные магнитные поля, обусловленные различным молекулярным окружением.



Рис. 9. Кривая ЯМР для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Выше уже отмечалось, что другим видом магнитного взаимодействия между ядрами и электронами является взаимодействие их магнитных моментов. Такое взаимодействие существует в парамагнитных и ферромагнитных веществах, где спины отдельных атомов не равны нулю. Оно приводит к изменению резонансных частот ядер, находящихся в составе металлов, по сравнению с резонансными частотами тех же ядер в изоляторах. Этот сдвиг называется найтовским сдвигом (сдвиг Найта). Качественно сдвиг Найта объясняется следующим образом. В металле ядра магнитным образом взаимодействуют с электронами проводимости. Электроны перемещаются от атома к атому, при этом в отсутствие внешнего магнитного поля их спины ориентированы хаотически. Эффективное магнитное поле на ядре

равно нулю. При включении внешнего поля $\vec{H}_0$ спины электронов поляризуются, возникает суммарный магнитный момент, отличный от нуля и направленный параллельно полю $\vec{H}_0$. Таким образом, на ядре появляется эффективное дополнительное поле, тоже параллельное $\vec{H}_0$: $\vec{H}_{эфф} = \vec{H}_0 + \Delta\vec{H}_0$. Приведенное качественное рассуждение показывает, что переход от изолятора (диамагнетика) к металлу должен сопровождаться увеличением резонансной частоты, т.е. положительным найтовским сдвигом. Этот вывод подтверждается экспериментально. Из предшествующих рассуждений ясно также, что найтовский сдвиг должен быть пропорционален плотности электронов вблизи ядра. Значит, он может быть использован для определения этой важной характеристики твердого тела.

Электрические квадрупольные взаимодействия. Ориентация момента ядра в пространстве определяется не только магнитным взаимодействием. Если ядро несферическое, то в ориентации принимает участие и внутренние электрические поля в веществе. Возникают устойчивые энергетические состояния, зависящие от направления осей ядра в пространстве. Если электрический заряд распределен по объему ядра с плотностью ρ , то во внешнем электрическом поле с потенциалом $V(\vec{r})$ энергия ядра имеет вид

$$E = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau. \quad (14.4)$$

Используя разложение потенциала $V(r)$ в ряд Тейлора относительно начала координат, получим

$$E = V(0) \int \rho(\vec{r}) d\tau + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_{r=0} \int x_{\alpha} \rho d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_{r=0} \times \\ \times \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho d\tau + \dots \quad (15.4)$$

Здесь индекс $\alpha, \beta = 1, 2, 3$; $x_1 \equiv x$; $x_2 \equiv y$; $x_3 \equiv z$ — координаты точки в ядре.

Первый член представляет собой электростатическую энергию точечного ядра и с точки зрения ориентации интереса не представляет. Второй член, соответствует электрическому дипольному моменту. Он обращается в нуль, поскольку ядра обладают определенной четностью, а значит под интегралом во втором члене (15.4) стоит нечетная функция. Третий член раз-

ложения – так называемый электрический квадрупольный член, который можно представить в виде

$$E^{(2)} = \frac{eQ \cdot eq}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - (I+1)I]. \quad (16.4)$$

Величина Q называется электрическим квадрупольным моментом ядра. Градиент электрического поля

$$eq = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}, \quad (17.4)$$

I_z – проекция спина ядра на направление наибольшего изменения электрического поля. В выражении (16.4) предполагается, что градиент электрического поля симметричен.

Таким образом для ядер, обладающих квадрупольным моментом, изменяется структура уровней, зависящих от ориентации ядер. Как известно из ядерной физики, квадрупольные моменты имеют ядра со спином $I > 1/2$. Поэтому для таких ядер, вообще говоря, изменяются основные резонансные частоты в магнитном поле H_0 и появляются новые.

Очевидно, что квадрупольные поправки к уровням энергии зависят от взаимной ориентации поля H_0 и направления наибольшего изменения электрического поля внутри кристалла. Измеряя спектры ЯМР при разных ориентациях кристалла в поле H_0 , можно определить геометрические характеристики тензора градиента электрического поля – положение его главных осей в пространстве, параметр асимметрии

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (18.4)$$

и величину $eq = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$.

Квадрупольные искажения спектров ЯМР позволяют изучать примеси и дефекты кристаллов. Ишородные для кристалла атомы – примеси и дефекты кристаллической решетки т.е. вакансии дислокации создают в кристалле локальные градиенты электрических полей, которые изменяют спектр ЯМР по сравнению со случаем кристалла без дефектов, так называемым совершенным кристаллом.

Выше мы рассмотрели явление переориентации ядерных спинов за счет избирательного поглощения энергии высокочастотного магнитного поля. Сильное взаимодействие системы спинов с "решеткой" твердого тела в некоторых случаях позволяет

использовать энергию возбуждения решетки, а точнее энергии акустических колебаний — фононов для переориентации намагниченности образца. Резонансное поглощение энергии фононов имеет место, когда энергия фонона равна разности энергий между уровнями ядра в магнитном поле (рис. 10). Это так называемый акустический ядерный магнитный резонанс (АЯМР). Он проявляется в виде добавочного поглощения ультразвука в твердом теле. В отличие от явления чисто магнитного резонанса в АЯМР разрешены переходы с магнитными квантовыми числами $\Delta m = \pm 1, \pm 2$ (см. рис. 10).

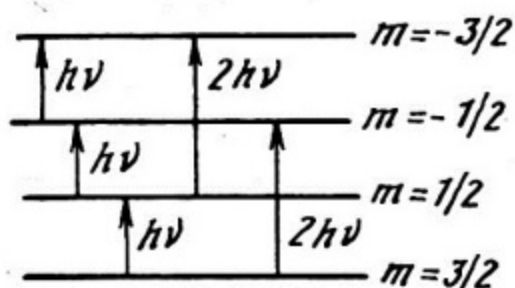


Рис. 10. Пример переходов АЯМР в постоянном магнитном поле. Ядро со спином $I = 3/2$

АЯМР как метод исследования вещества удобен тем, что позволяет изучать внутреннюю структуру проводящих материалов, где применение обычного ЯМР затруднено вследствие скин-эффекта.

Глава 5

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА, ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Характеристики энергетических состояний атомных ядер определяются совокупностью взаимодействий, в которых ядра участвуют. На материале предыдущих лекций мы видели, что на ядра заметное воздействие оказывают атомные и молекулярные поля, а также поля, обусловленные структурой вещества, в котором ядра находятся. Сказанное относится и к основным состояниям ядер и к возбужденным уровням энергии. Рассмотренный метод ядерного магнитного резонанса является методом извлечения неядерной информации из характеристик основных состояний ядер. С теми же целями используются и возбужденные ядра. Методическим средством в этом случае является эффект Мессбауэра. Он проявляется в γ -излучении возбужденных ядер, находящихся в специальных условиях, которые

будут уточнены ниже.

Энергия γ -излучения конкретного ядра, вообще говоря, должна нести в себе сведения о воздействиях, внешних по отношению к ядру, так как эти воздействия участвуют в формировании структуры ядерных уровней. Поэтому, если обеспечить условия, в которых энергия γ -квантов не искажалась бы в ходе излучения и измерения, то их спектр мог быть использован для исследования неядерных явлений. Однако, в общем случае таких условий нет. При излучении γ -кванта возбужденным ядром, последнее испытывает отдачу. Энергетический баланс

$$E_0 = E_\gamma + T_{\text{ядр}}; \quad E_\gamma = E_0 - T_{\text{ядр}}, \quad (1.5)$$

где E_0 — энергия перехода, приводящего к высвечиванию γ -кванта, E_γ — энергия γ -кванта, $T_{\text{ядр}}$ — кинетическая энергия ядра отдачи показывает, что энергия γ -кванта меньше энергии перехода. Разницу можно подсчитать, учитывая сохранение импульса

$$T_{\text{ядр}} = P_{\text{ядр}}^2 / 2M_{\text{ядр}} = P_\gamma^2 / 2M_{\text{ядр}} = E_\gamma^2 / 2M_{\text{ядр}} \cdot c^2 \approx E_0^2 / 2M_{\text{ядр}} c^2, \quad (2.5)$$

где $P_{\text{ядр}}$; P_γ — импульсы ядра и γ -кванта, $M_{\text{ядр}}$ — масса ядра.

Другой причиной, приводящей к искажению спектра γ -излучения, является тепловое движение ядер в веществе. Это движение вызывает дополнительный сдвиг E_γ благодаря эффекту Допплера. Допплеровское уширение линии спектра можно оценить, рассматривая граничные случаи излучения γ -кванта вдоль направления движения ядра. Если скорость конкретного излучающего ядра $\vec{V}$, то

$$E_\gamma = E_\gamma^0 (1 \pm \beta) = E_\gamma^0 (1 \pm \frac{V}{c}) \text{ и } \Delta E_\gamma = \pm E_\gamma^0 \cdot \frac{V}{c}, \quad (3.5)$$

где E_γ^0 — энергия γ -кванта в системе координат, где ядро покоится. Используя связь относительной скорости ядра с его полной энергией $E_{\text{ядр}}^T$ ($E_{\text{ядр}}^T = M_{\text{ядр}} \cdot c^2 + E_{\text{ядр}}^k$, где $E_{\text{ядр}}^k$ — кинетическая энергия теплового движения

$$E_{\text{ядр}}^T = \frac{M_{\text{ядр}} \cdot c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (4.5)$$

получаем

$$\Delta E_{\gamma} = \pm E_0 \frac{\sqrt{E_{\gamma\Delta}^2 - (M_{\gamma\Delta} \cdot c^2)^2}}{E_{\gamma\Delta}} \approx$$

$$\approx \pm E_0 \sqrt{2 \frac{E_{\gamma\Delta}^2}{M_{\gamma\Delta} \cdot c^2}} = \pm 2 \sqrt{T_{\gamma\Delta} \cdot E_{\gamma\Delta}^k} \quad (5.5)$$

Если вспомнить, что $E_{\gamma\Delta}^k = kT^0$, где k – постоянная Больцмана, T^0 – абсолютная температура, то

$$\Delta E_{\gamma} = \pm 2 \sqrt{T_{\gamma\Delta} \cdot kT^0} \quad (6.5)$$

Процесс, обратный излучению γ -кванта, т.е. возбуждение ядра, находящегося в основном состоянии, может быть использован для измерения энергии кванта. В том случае, если она равна энергии переходов жестко закрепленного ядра, γ -квант резонансно поглощается или резонансно рассеивается. Это явление называется резонансной гамма-флуоресценцией. По резкому изменению потока γ -квантов или усилению рассеяния можно определить их энергию, при этом, конечно, энергия перехода должна быть известна. Однако, те же причины, которые привели к сдвигу и размытию линии испускания, искажают и линию поглощения ядерного γ -излучения. Из сохранения энергии следует, что из-за отдачи поглощающего ядра энергия γ -кванта должна превосходить энергию перехода

$$E_{\gamma} = E_0 + T_{\gamma\Delta}, \quad (7.5)$$

где $T_{\gamma\Delta} \approx \frac{E_0^2}{2M_{\gamma\Delta} \cdot c^2}$. Кроме этого линия поглощения приобретает доплеровское уширение (6.5).

Вообще говоря, было бы удобно в качестве анализатора использовать вещество с теми же ядрами, что и излучатель. Посмотрим, как влияют указанные выше процессы на возможность резонансной гамма-флуоресценции.

Из ядерной физики известно, что возбужденное состояние ядра существует конечное время $\Delta \tau$, что в соответствии с соотношением неопределенности для времени-энергии приводит к конечной ширине возбужденного энергетического уровня – Γ . Распределение вероятности излучения γ -кванта имеет вид (рис. 11)

$$W_{\gamma}(E_{\gamma}) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E_{\gamma} - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (8.5)$$

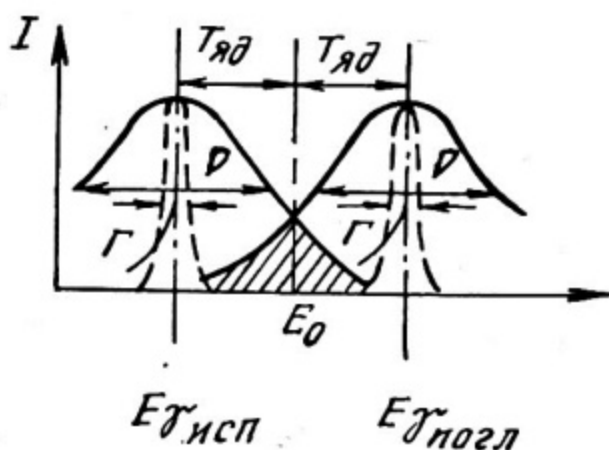


Рис. 11. Распределение вероятности излучения и поглощения γ -квантов с учетом отдачи ядра (пунктир), а также его теплового движения (сплошные линии)

Так как типичные значения средних времен жизни возбужденных состояний ядер составляют $\sim (10^{-10} \div 10^{-7})$ с, то соответствующие ширины ядерных уровней $\Gamma \sim (10^{-8} \div 10^{-6})$ эВ. Если учесть, что энергии ядерных переходов составляют $\sim (10^4 \div 10^5)$ эВ, то оказывается, что в отсутствие искажений энергии γ -квантов резонансная флуоресценция обладает относительным энергетическим разрешением $\Gamma/E_{\gamma} \approx 10^{-12} \div 10^{-13}$, и может служить, таким образом, очень тонким средством исследования слабых воздействий на уровни энергии ядер.

Однако, отдача ядер при излучении и поглощении приводит к раздвижке линий излучения и поглощения на энергетический интервал $2T_{яд}$ (рис. 11). Для ядер эта величина составляет сотые доли эВ, что во много раз больше естественной ширины линии Γ . Поэтому, если принимать во внимание только эффект отдачи, резонансная гамма-флуоресценция становится полностью невозможной. Тепловое движение существенно уширяет линии испускания и поглощения. При температурах, близких к комнатной ($T^0 \approx 300^\circ\text{K}$, $kT^0 \approx 0,025$ эВ), доплеровское уширение $D \approx T_{яд}$ (9.5).

Таким образом, тепловое движение приводит к частичному перекрытию линий (рис. 11) и резонансная флуоресценция становится возможной. В ней участвует только небольшая доля излученных гамма-квантов и кроме этого, резко ухудшается энергетическое разрешение, которое по порядку величины составляет теперь $\delta = D/E_0 \sim 10^{-6} \div 10^{-7}$. Восстанавливая резонансную флуоресценцию, доплеровское уширение резко сни-

жает аналитические возможности метода. Из сказанного выше следует, что можно ожидать усиления резонансной гамма-флуоресценции в двух случаях: 1. Нагревание образца-излучателя и поглотителя, что приведет к увеличению области перекрытия линий излучения и поглощения. 2. Компенсация энергии отдачи с помощью относительного движения источника и поглотителя. Последний способ требует весьма высоких скоростей относительного движения порядка $\sim 10^5$ см/с.

Тем неожиданнее оказалось открытие Р. Мессбауэра который в 1957 г. обнаружил, что в металлическом ^{191}Ir резонансная флуоресценция при охлаждении усиливается. Более того, линии резонансного поглощения γ -квантов имели естественную ширину и не были смещены за счет отдачи.

Рассмотрим качественно физическую основу этого явления. Пусть излучающее или поглощающее ядро находится в кристаллической решетке твердого тела. При этом в процессе излучения или поглощения γ -кванта из-за связи ядра с решеткой последняя тоже принимает участие в распределении энергии и импульса. Если энергия отдачи ядра меньше энергии связи атома в решетке, то часть этой энергии расходуется на возбуждение решетки. В кристалле возникают колебания — возбуждаются фононы. Оставшаяся доля энергии и импульс отдачи передается всей решетке, как одному целому. Для очень жесткой решетки, в которой не возбуждаются колебания при излучении или поглощении γ -кванта с данной энергией, всю энергию и импульс отдачи воспринимает решетка как единый объект. Баланс энергии-импульса в этом случае показывает, что энергия отдачи близка к нулю

$$T = E_0^2 / 2Mc^2 = E_0^2 / 2M_{\text{яд}} \cdot c^2 \cdot 10^8 \approx 10^{-10} \text{ эВ} \ll \Gamma, \quad (10.5)$$

где M — масса кристалла, обычно $M \approx 10^8 M_{\text{яд}}$. Поэтому сдвиг линий излучения и поглощения практически отсутствует и появляется возможность наблюдения гамма-резонансной флуоресценции. Соответствующий энергетический переход, при котором состояние решетки не меняется, и гамма-квант получает всю энергию перехода, называется мессбауэровским переходом. С увеличением температуры кристалла вероятность возбуждения фононов за счет энергии отдачи возрастает, соответственно уменьшается доля процессов излучения и поглощения без отдачи. Конкретно в эксперименте Мессбауэра источник и погло-

титель поддерживались при температуре $T^0 = 88^\circ\text{K}$. Соответствующее этой температуре доплеровское уширение $D(88^\circ\text{K}) = 2\sqrt{T \cdot K \cdot 88^\circ} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ эВ} \approx \Gamma$. Таким образом линия резонансной гамма-флуоресценции оказывается неуширенной. Наблюдается острый резонанс с шириной линий, близкой к естественной ширине возбужденного уровня, а следовательно, появляется возможность изучения его малых возмущений за счет взаимодействия ядра с окружающим веществом.

Вероятность излучения или поглощения гамма-квантов в твердых телах без возбуждения фононов (а значит, без отдачи ядер) называется коэффициентом Мессбауэра и обозначается соответственно как f и f' . Оценку этой величины можно получить с помощью следующих полукачественных рассуждений. Гамма-квант, излучаемый с импульсом $\vec{P}$, вне ядра описывается волновой функцией $\psi_{\vec{P}} \approx e^{i\vec{P}\vec{x}/\hbar} = e^{i\vec{k}\vec{x}}$, где $\vec{k} = \vec{P}/\hbar$ — волновой вектор гамма-кванта, $\vec{x}$ — вектор координаты точки пространства. Вероятность излучения гамма-кванта в соответствии с квантовой механикой, определяется абсолютной величиной квадрата этой волновой функции. Учитывая, что гамма-кванты излучаются из ядра изотропно, а также принимая во внимание короткодействующий характер ядерных сил, можем написать волновую функцию гамма-кванта, усредненную по направлениям, как $\psi_{\vec{P}} \approx e^{i\vec{k}\vec{x}_J}$, где $\vec{x}_J$ — вектор координаты центра тяжести излучающего ядра. Наконец, необходимо усреднить эту волновую функцию по состояниям решетки твердого тела, в которой находится излучающее ядро. Так как нас интересует вероятность процесса без отдачи ядра, т.е. такого излучения, когда кристалл остается в исходном состоянии, то суммируя все вышесказанное, можем записать выражение для этой вероятности т.е. коэффициента Мессбауэра f в виде:

$$f = \left| \int |\varphi(\vec{x})|^2 e^{i\vec{k}\vec{x}} d\vec{x} \right|^2, \quad (11.5)$$

где $\varphi(\vec{x})$ — волновая функция, описывающая исходное (и конечное) основное состояние решетки, ее вид зависит от принимаемой модели твердого тела. Простейшей моделью является модель Эйнштейна, которая представляет твердое тело, состоящее из N атомов как совокупность $3N$ гармонических линейных осцилляторов, обладающих единственной частотой ω_E . Волновая функция основного состояния такого осциллятора с массой M_J (т.е. излучающего ядра) имеет вид:

$$\varphi_0(x) = \sqrt{\frac{M_d \cdot \omega_E}{\pi \hbar}} \cdot e^{-\frac{M_d \cdot \omega_E \cdot x^2}{2\hbar}} \quad (12.5)$$

Подставляя это выражение в (11.5) и учитывая линейность $\hbar \bar{x} \rightarrow \hbar x$ получим:

$$f = \exp(-\hbar^2 k^2 / 2M_d \cdot \hbar \omega_E) = \exp(-p^2 / 2M_d \cdot \hbar \omega_E) \quad (13.5)$$

Если использовать дебаевскую модель твердого тела, в которой осцилляторы обладают спектром частот, следующих квадратичному закону $\sim \omega^2$, то

$$f = e^{-2W} \quad (14.5)$$

и

$$W = \frac{3T_d}{k\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta/T} \frac{x \cdot dx}{e^x - 1} \right], \quad (15.5)$$

где θ_D — дебаевская температура, характеризующая упругость кристалла и определяющая максимальную частоту спектра осциллятора: $\hbar \omega_{\text{макс}} = \hbar \theta_D$; k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Следует учитывать, что и (15.5) является лишь оценкой, так как дебаевская модель не всегда применима к реальным кристаллам.

Мессбауэровский коэффициент для поглощения f' получается с помощью аналогичных рассуждений. Он имеет вид (11.5); (13.5); (14.5). Выражением (13.5) можно воспользоваться с тем, чтобы установить свойства веществ, пригодных для наблюдения эффекта Мессбауэра. Для этого преобразуем (13.5) с помощью соотношения неопределенностей для импульса и координаты квантового гармонического линейного осциллятора в основном состоянии:

$$\overline{\Delta x^2} \cdot \overline{\Delta p^2} = \overline{x^2} \cdot \overline{p^2} = \hbar^2 / 4, \quad (16.5)$$

где $\overline{\Delta x^2} = \overline{x^2}$ — средний квадрат смещения атома из положения равновесия.

Учитывая, что $\hbar \omega_E = 2E_{\text{осц}}^0 = 4E_{\text{осц}}^{\text{кин}} = \frac{2\overline{p^2}}{M_d}$ и (16.5), получаем

$$f = f' = \exp(-\overline{x^2} / \lambda^2). \quad (17.5)$$

Отсюда видно, что для того чтобы вероятность мессбауэровского процесса была велика, $f \rightarrow 1$, необходимо выполнение следующих условий: 1. Малая амплитуда колебаний атомов. 2. Большая длина волны гамма-излучения.

Первое условие выполняется в кристаллах и при низких температурах. Для выполнения второго условия необходимо выбирать ядра с небольшой энергией перехода E_0 . Наконец из самого смысла коэффициента Мессбауэра следует, что в кристаллах должно быть затруднено возбуждение фононов, т.е. кристаллы должны обладать большой жесткостью.

Последнее означает, что энергия отдачи отдельного ядра должна быть меньше энергии, необходимой для возбуждения колебаний решетки, т.е. $T_{яд} < \hbar \omega_{\varphi}$, где ω_{φ} — средняя частота характеристического спектра кристалла. С уменьшением массы ядер энергии гамма-переходов, а значит и $T_{яд}$ растут. Поэтому в легких ядрах вероятность эффекта Мессбауэра мала.

В настоящее время известно около сорока элементов для которых наблюдается эффект Мессбауэра. Сюда входят K_{19} ; Fe_{26} ; Ni_{28} ; Zn_{30} ; Ge_{32} ; Kr_{36} ; Ru_{44} ; Ag_{47} ; Sn_{50} ; Sb_{51} ; Te_{52} ; I_{53} ; Xe_{54} ; Cs_{55} ; Hf_{72} ; Ta_{73} ; W_{74} ; Re_{75} ; Os_{76} ; Ir_{77} ; Pt_{78} ; Au_{79} ; а также лантаноиды и некоторые актиноиды. Отсюда видно, какие широкие возможности исследования различных веществ содержатся в эффекте Мессбауэра.

В заключение этой лекции рассмотрим принципы экспериментального наблюдения резонансной гамма-флуоресценции. Возможны эксперименты двух типов. В эксперименте на пропускание гамма-кванты из мессбауэровского излучателя, т.е. образца с возбужденными мессбауэровскими ядрами, пропускаются через поглотитель, содержащий точно такие же невозбужденные ядра (последнее — необязательно). В этом случае измеряется интенсивность гамма-квантов, прошедших через поглотитель (рис. 12,а), максимум резонансного поглощения, соответствует минимальной интенсивности гамма-квантов, прошедших через поглотитель.

В опытах по рассеянию (рис. 12,б) измеряется интенсивность гамма-квантов, рассеянных от мессбауэровского анализатора.

Главным и уникальным достоинством эффекта Мессбауэра, как средства исследования вещества, является то, что он дает гамма-излучение с предельно точной длиной волны и одновременно позволяет регистрировать очень малые ее изменения. Контролируемое изменение энергии гамма-излучения осуществ-

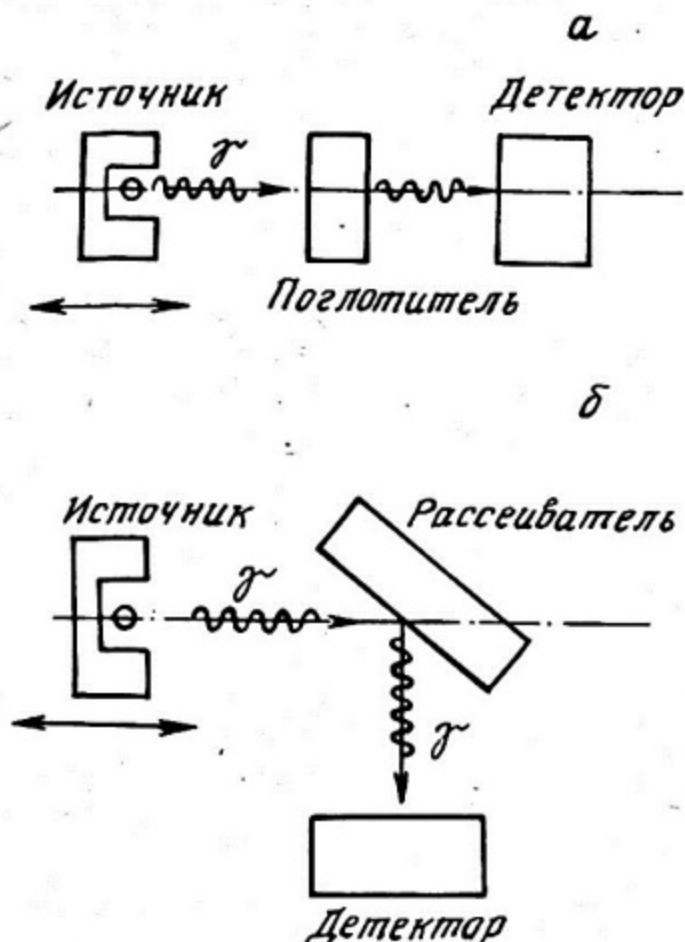


Рис. 12. Схема опыта для наблюдения резонансного поглощения гамма-квантов (а), схема опыта для наблюдения резонансного рассеяния γ -квантов (б)

ляется с помощью относительного движения источника и поглотителя (рассеивателя). При этом используется сдвиг волны за счет доплер-эффекта. Схема мёссбауэровской установки представлена на рис. 13. Относительное движение источника и анализатора обеспечивается механическими и электромеханическими устройствами различного типа. В первых опытах Мёссбауэра использовалось вращающееся устройство. Широко применяются электромеханические преобразователи типа радиотехнических репродукторов в звуковоспроизводящих системах. Они обеспечивают необходимую переменную скорость относительного движения за счет осцилляций с частотой ~ 5 Гц. Экспериментальными характеристиками эффекта Мёссбауэра, которые содержат информацию об исследуемом веществе, являются величина поглощения или рассеяния, положение и ширина резонансной линии.

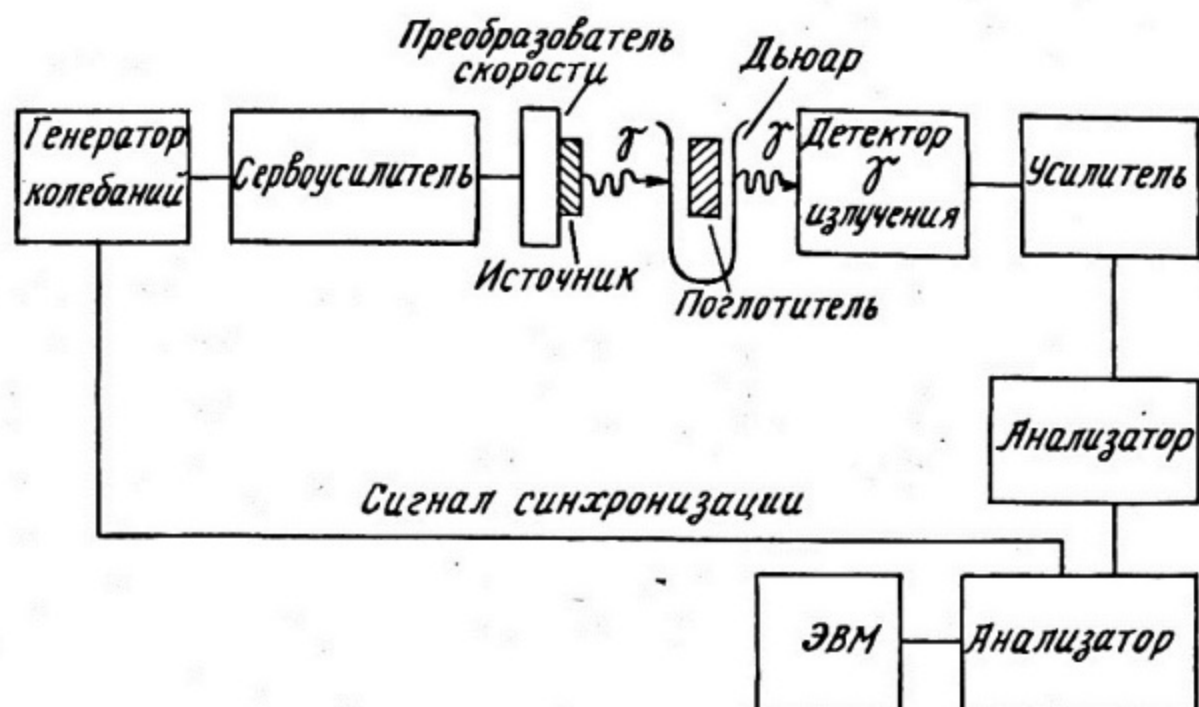


Рис. 13. Схема установки для исследований с помощью наблюдения эффекта Мёссбауэра

Глава 6

ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЯДЕРНОГО ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ И СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА

Существо применения эффекта Мёссбауэра для исследования вещества заключается в том, что он позволяет заметить предельно малые изменения энергетических состояний атомных ядер под влиянием электронов атома, содержащего данное ядро, расположенных вблизи атомов и молекул. Таким образом, резонансная гамма-флуоресценция несет в себе информацию о строении вещества, окружающего ядро и об изменениях этого вещества, т.е. информацию химического характера. Рассмотрим воздействие окружения на энергетические уровни ядра, а следовательно и на энергию гамма переходов.

Изомерный или химический сдвиг. Ядро в атоме окружено электронным облаком, поле которого для ядра является внеш-

ним. Поэтому ядро приобретает дополнительную электростатическую энергию $E_J(R)$

$$E_J(R) = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) \cdot dV, \quad (1.6)$$

где R — радиус ядра, $\rho(\vec{r})$ — плотность распределения ядерного электрического заряда, $V(\vec{r})$ — потенциал электрического поля, внешнего по отношению к ядру.

С учетом того, что размер ядра мал по сравнению с размерами электронных оболочек, как мы знаем (см. главу 4) энергию можно записать в виде:

$$E_J(R) = eZ \cdot V(0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha}^2} \right) \int \rho(\vec{r}) \cdot x_{\alpha}^2 \cdot dV, \quad (2.6)$$

где Ze — электрический заряд ядра.

В этом же приближении можно выразить градиент электрического поля $\partial^2 V / \partial x^2$ через волновую функцию электронов внутри ядра $\psi(0)$:

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha}^2} = 4\pi e |\psi(0)|^2. \quad (3.6)$$

Здесь использовано то, что величина $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ представляет собой скачок напряженности электрического поля, который, как известно из электростатики, определяется плотностью электрических зарядов в той же точке. Наконец, выделив часть взаимодействия, не зависящую от направления внутри ядра, получим:

$$E_J(R) = e \cdot Z \cdot V(0) + \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot e |\psi(0)|^2 \int \rho(\vec{r}) r^2 \cdot dV + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \times \\ \times \int \rho(\vec{r}) \cdot (x_{\alpha}^2 - r^2/3) dV. \quad (4.6)$$

Первый член в этом выражении представляет собой электростатическую энергию точечного ядра во внешнем поле с потенциалом $V(0)$ в точке расположения ядра. Второй член описывает взаимодействие ядерного электрического заряда с электронным

облаком, проникающим в ядро. Обусловленный им сдвиг энергетического уровня ядра называется изомерным или химическим сдвигом уровня.

Энергия излучаемого гамма-кванта в источнике излучения ϵ_{γ} с помощью (4.6), если пренебречь несферичностью ядра, записывается в виде:

$$\epsilon_{\gamma}^{из} = (E_{\gamma 03\delta} + W_{\gamma 03\delta}^{из}) - (E_{осн} + W_{осн}^{из}) = E_0 + \frac{2\pi \cdot e^2 \cdot Z}{3} \times \\ \times |\psi(0)|_{из}^2 [\langle r^2 \rangle_{осн} - \langle r^2 \rangle_{\gamma 03\delta}] \quad (5.6)$$

В этом выражении:

$$W^{из} = \frac{2}{3} \pi \cdot e |\psi(0)|^2 \cdot \int \rho(\vec{r}) \cdot r^2 \cdot dV,$$

где $E_{осн}$; $E_{\gamma 03\delta}$ — энергия ядерного уровня, без учета влияния электронов, после и до излучения соответственно, E_0 — энергия ядерного перехода в свободном ядре. Величина $\langle r^2 \rangle$ — представляет собой среднеквадратичный радиус распределения электрического заряда по объему ядра.

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int \rho(\vec{r}) r^2 \cdot dV}{\int \rho(\vec{r}) \cdot dV} \quad (6.6)$$

Для энергии ядерного перехода в ядре-поглотителе аналогично:

$$\epsilon_{\gamma}^{погл} = E_0 + \frac{2\pi \cdot e^2 \cdot Z}{3} |\psi(0)|_{погл}^2 [\langle r^2 \rangle_{\gamma 03\delta} - \langle r^2 \rangle_{осн}]. \quad (7.6)$$

Если в излучателе и поглотителе химическое окружение одинаковых ядер — различное, т.е. $\psi_{погл} \neq \psi_{изл}$, и кроме этого различны среднеквадратичные радиусы возбужденного и основного состояния ядер, то:

$$\delta = \epsilon_{\gamma}^{погл} - \epsilon_{\gamma}^{изл} = \frac{2\pi e^2 Z}{3} [\langle r^2 \rangle_{\gamma 03\delta}^2 - \langle r^2 \rangle_{осн}^2] \left[\frac{|\psi(0)|_{погл}^2}{|\psi(0)|_{изл}^2} - 1 \right] \quad (8.6)$$

Величина δ называется изомерным или химическим сдвигом спектральной линии поглотителя относительно излучателя (рис.14). Измеряя δ , можно получить информацию о форме распределения электронного заряда вокруг ядра, о строении и симметрии

молекул. Здесь следует указать на то, что отличными от нуля волновыми функциями в области ядер являются, в основном, волновые функции S -электронов атома, однако на изомерный сдвиг оказывают влияние и другие электронные оболочки, поскольку они могут изменять экранировку S -электронов, вызывать их смещение и тем самым изменять распределение плотности. Если рассматривать изомерный сдвиг применительно к задачам ядерной физики, то очевидно, что с его помощью можно измерять разницу радиусов ядра в основном и возбужденном состоянии.

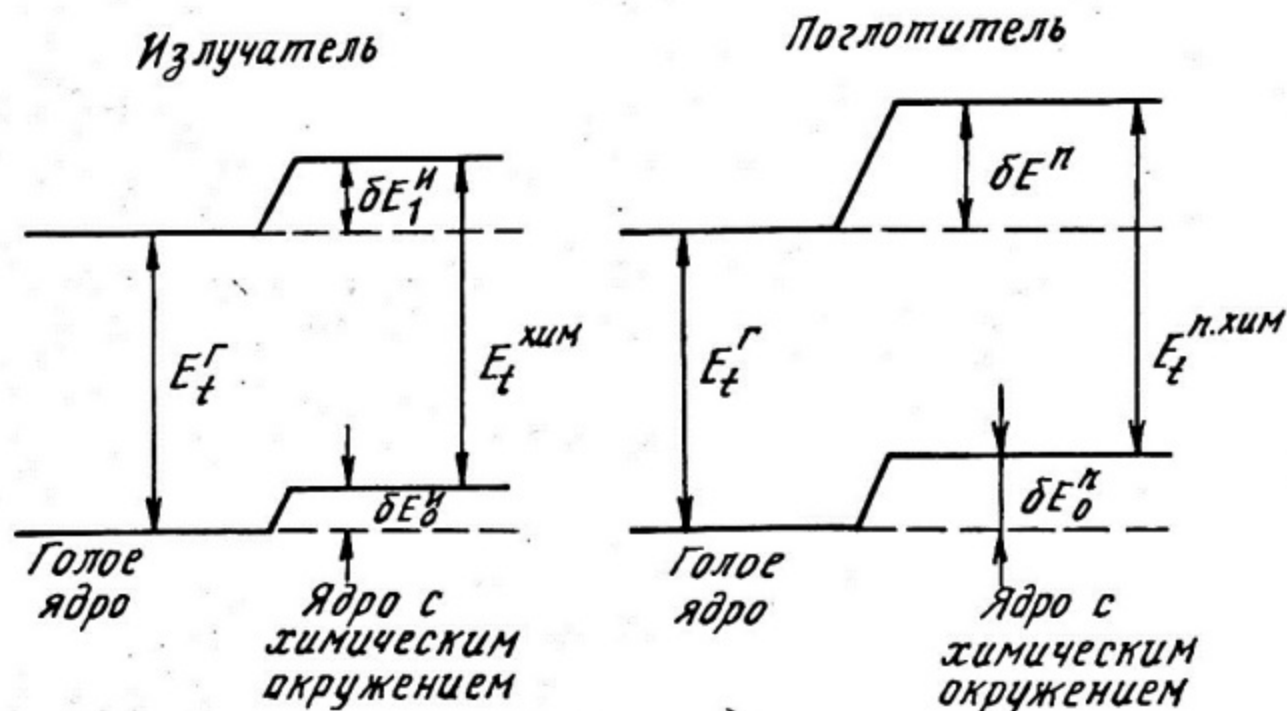


Рис. 14. Изомерный сдвиг

Квадрупольное взаимодействие. Рассмотрим последний член в выражении для сдвига энергетического уровня ядра (4.6). Как мы уже знаем (см. лекцию 4), он описывает дополнительную энергию уровня, возникающую за счет взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля.

$$E_{кв} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) \left(x_{\alpha}^2 - \frac{1}{3} r^2 \right) d\tau. \quad (9.6)$$

Напоминаем, что здесь интеграл представляет собой компоненту квадрупольного момента ядра вдоль оси x_{α} . Для сферически симметричных ядер эта добавка к электростатической энергии

ядерного уровня отсутствует. Из (9.6) следует также, что в случае равенства компонент градиента электрического поля: $V_{11} = V_{22} = V_{33}$, т.е. если поле обладает кубической симметрией, энергия квадрупольного взаимодействия также равна нулю.

Градиент поля, внешнего по отношению к ядру, создается несимметрично расположенными электрическими зарядами в атоме (ионе) и его ближайшем окружении. При этом очевидно, что это окружение должно состоять из ионов. Если на атом, содержащий данное ядро не действует внешнее электрическое или магнитное поле, то атомные электроны не создают в месте расположения ядра градиента электрического поля. Однако, если атом находится в неоднородном электрическом поле, создаваемом внешними ионами — лигандами, то это поле вызывает искажение распределения электрического заряда во внешних оболочках атома. Появляется пространственная асимметрия распределения электронного заряда, ближайшего к ядру, т.е. электронного остова, а следовательно на ядре возникает индуцированный градиент электрического поля. Это так называемый эффект экранирования Штернхаймера. Прямой градиент поля от лигандов мал по сравнению с величиной собственного поля атома. Экранирование Штернхаймера существенно увеличивает градиент. Это усиление составляет один-два порядка.

За счет квадрупольного взаимодействия энергетические уровни ядра расщепляются, при этом число подуровней соответствует (но не равно) числу различных ориентаций электрического квадрупольного момента относительно направления градиента электрического поля. Для поля, обладающего осевой симметрией величина квадрупольного взаимодействия определяется абсолютной величиной проекции спина ядра на ось поля, т.е. $E_{KB} = E_{KB}(m^2)$ (m — проекция спина ядра на ось поля). Схема квадрупольного расщепления для распространенного мёссбауэровского ядра ^{57}Fe представлена на рис. 15.

Из ядерной физики известно, что отличным от нуля квадрупольным моментом обладают ядра (состояния ядра) со спином $I \geq 1$. Поэтому для основного состояния ядра ^{57}Fe , спин которого равен $1/2$, квадрупольной добавки к энергии уровня нет. Возбужденный мёссбауэровский уровень рассматриваемого ядра имеет спин, равный $3/2$. В соответствии со сказанным выше этот уровень расщепляется на два подуровня. Верхний отвечает проекции спина с $|m| = 3/2$, нижний — $|m| = 1/2$. Таким образом, с учетом правила отбора для магнитных дипольных переходов по магнитному квантовому числу $\Delta m = 0, +1$, спектр

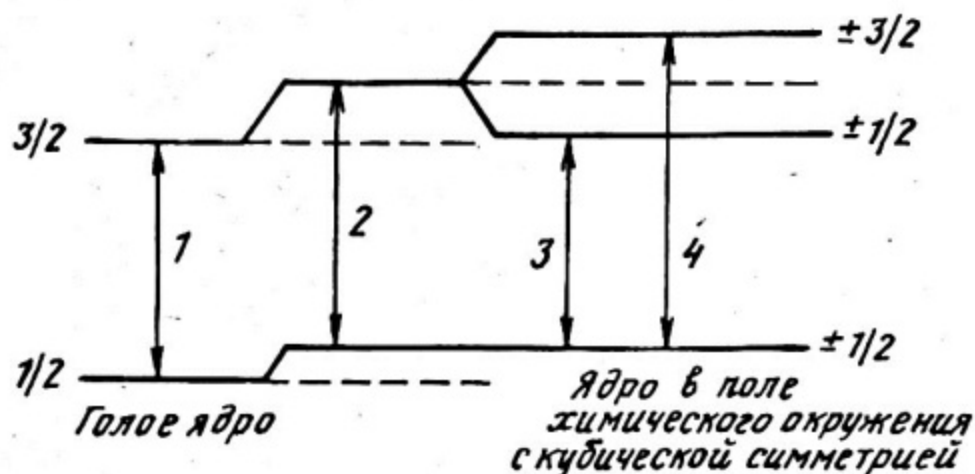


Рис. 15. Квадрупольное расщепление энергетического уровня ядра ^{57}Fe

такого излучателя должен состоять из двух линий, соответствующих переходам $m = \pm 3/2 \rightarrow m = 1/2$ и $m = \pm 1/2 \rightarrow m = 1/2$ (рис. 15).

Измерение квадрупольного расщепления с помощью гамма-резонансной флуоресценции, как следует из вышесказанного, дает информацию, относящуюся непосредственно к ядру — это величина квадрупольного момента, а также характеризующую атом (ион), содержащий ядро, и его окружение (V_{zz}). Последнее имеет важное значение для изучения структуры молекул, в химических исследованиях, при изучении твердого тела. Важным достоинством мёссбауэровского метода является возможность определения квадрупольного момента возбужденных, короткоживущих ядер. В этом метод резонансной гамма-спектроскопии существенно дополняет метод ядерного квадрупольного резонанса, возможности которого ограничиваются ядрами, находящимися в основном состоянии.

Гамма-резонансная спектроскопия и ядерный эффект Зеемана. Как известно, ядро, обладающее магнитным моментом $\vec{\mu}$, приобретает в постоянном магнитном поле $\vec{H}$ дополнительную энергию E

$$E_{\text{магн}} = -(\vec{\mu} \vec{H}) = -\frac{\mu}{I} \cdot mH, \quad (10.6)$$

В рассматриваемом случае необходимо учитывать магнитное расщепление не только основного, но и возбужденного состояния ядра.

Магнитное поле $\vec{H}$ на ядре в общем случае складывается из внешнего поля $\vec{H}_{вн}$, которое может налагаться на образец, и поля $\vec{H}_{внутр}$, определяемого веществом образца:

$$\vec{H} = \vec{H}_{вн} + \vec{H}_{внутр} = \vec{H}_{вн} + H_n \cdot \vec{i}, \quad (11.6)$$

где $\vec{i}$ — единичный вектор в направлении намагниченности, H_n — абсолютная величина внутреннего магнитного поля.

Так как (10.6) определяет энергии переходов ядер, с помощью эффекта Мёссбауэра можно определять величины внутренних магнитных полей, действующих на ядра, а также магнитные моменты мёссбауэровских ядер. Внутреннее магнитное поле определяется пространственным распределением электронной плотности в атоме и ее магнитным моментом. Отсюда следует, что внешнее окружение атома, воздействуя на распределение электронов, поляризует их и тем самым влияет на величину магнитного поля в области ядра. Таким образом, строение вещества, окружающего ядро, проявляется в величине внутреннего магнитного поля. В диамагнитных веществах это поле равно нулю, так как отсутствует суммарный магнитный момент электронных оболочек. В пара-, ферро- и ферримагнетиках магнитное поле на ядре возникает вследствие упорядочения магнитных моментов атомов при достаточно низких температурах. Внутренние магнитные поля достигают весьма большой величины. Так при комнатной температуре величина поля в атоме железа оказалась равной ~ 330 кЭ.

Необходимо учитывать, что атомные магнитные моменты, а следовательно и внутреннее магнитное поле изменяют свою ориентацию с течением времени. Это происходит вследствие релаксации спинов электронов, которая возникает из-за взаимодействия между спинами электронов — спин-спиновая релаксация и взаимодействия спинов электронов с решеткой твердого тела — спин-решеточная релаксация. Последняя представляет собой обмен энергией между магнитными моментами атомов и тепловыми колебаниями атомов кристаллической решетки. Отсюда можно заключить, и это оправдывается при подробном анализе, что время электронной спин-решеточной релаксации определяется температурой твердого тела. Таким образом, внутренние магнитные поля зависят не только от внутреннего электронного строения вещества, но и от его температуры. Исследование температурной зависимости внутренних магнитных полей имеет большое значение для выяснения природы магнетизма различных веществ.

Применения эффекта Мессбауэра. Измерения гамма-резонансной флуоресценции позволяет получать информацию двух уровней. Первый охватывает сведения о характеристиках атомных ядер, второй уровень представляет сведения неядерного характера, который иначе можно было определить как "химический". Ориентация исследований на тот или иной уровень проявляется в обработке экспериментальных результатов, так как основные характеристики, получаемые с помощью эффекта Мессбауэра:

- изомерный сдвиг;
- квадрупольное расщепление, магнитное дипольное расщепление (эффект Зеемана), содержат одновременно и ядерную и "химическую" части.

Задачи, решаемые с помощью эффекта Мессбауэра в этих двух основных направлениях

Ядерная физика. В своей физической основе эффект Мессбауэра является процессом, в котором принципиально важны (и принципиально участвуют) как ядерные, так и атомно-молекулярные свойства, выступающие в единстве. На первом этапе работ с применением эффекта Мессбауэра он в основном использовался как средство исследования ядерных характеристик. Перечислим задачи, которые могут быть решены с помощью эффекта Мессбауэра в ядерной физике.

1. Измерение времени жизни возбужденных состояний ядер и коэффициента (вероятности) внутренней конверсии.

Эту возможность легко видеть на примере резонансного поглощения гамма-квантов ядром с изолированным возбужденным уровнем. В этом случае сечение поглощения имеет вид:

$$\sigma(E) = \sigma(E_0) \cdot W_{\text{полн}}(E), \quad (12.6)$$

где $\sigma(E_0)$ - сечение поглощения для гамма-кванта с энергией, соответствующей переходу между ядерным основным и возбужденным состояниями в резонансе:

$$\sigma_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{h^2 c^2}{E_0^2} \cdot \frac{2I_{\text{возд}} + 1}{2I_{\text{осн}} + 1} \cdot \frac{1}{1 + \alpha} = 2\pi \lambda^2 \frac{2I_{\text{возд}} + 1}{2I_{\text{осн}} + 1} \cdot \frac{1}{1 + \alpha}, \quad (13.6)$$

где $I_{\text{осн}}$; $I_{\text{возд}}$ - полные моменты ядра в основном и возбужденном состоянии; E_0 - энергия перехода в резонансе; $\lambda_0 = \frac{hc}{E_0}$; α - коэффициент внутренней конверсии. Он характеризует относительную вероятность того, что переход из возбужденного

состояния ядра осуществится посредством внутренней конверсии, т.е. процесса передачи энергии возбуждения ядра электронным оболочкам атома. В результате внутренней конверсии электроны вырываются из оболочки. Если обозначить вероятность внутренней конверсии как $W_k = \frac{\Gamma_k}{\Gamma_\gamma}$, (Γ_k — соответствующая парциальная ширина ядерного уровня), то

$$\alpha = \frac{\Gamma_k}{\Gamma_\gamma} \quad (14.6)$$

и

$$\frac{1}{1+\alpha} = \frac{\Gamma_\gamma}{\Gamma} \quad (15.6)$$

Таким образом, множитель $\frac{1}{1+\alpha}$ характеризует вероятность того, что возбуждение ядра снимается посредством излучения гамма-кванта.

Учитывая энергетическую зависимость вероятности $W_\gamma(E)$, можем записать

$$\delta(E) = \delta(E_0) \left[1 + 4(E - E_0)^2 \cdot \frac{1}{\Gamma^2} \right]^{-1}, \quad \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (16.6)$$

Это так называемая Лоренцова форма линии.

τ — время жизни возбужденного состояния ядра-поглотителя. В эксперименте с одинаковыми ядрами — излучателями и поглотителями наблюдаемая ширина линии составляет $\sim 2\Gamma$, так как излучающие и поглощающие ядра имеют свои ширины возбужденных уровней. В качестве примера использования эффекта Мёссбауэра для временных ядерных измерений можно назвать опыт Мёссбауэра и Видемана, в котором было измерено время жизни возбужденного состояния ядра ^{187}Re ($E_0 = 134 \text{ кэВ}$) с высокой точностью: $\tau_{\text{Re}}(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ с}$.

2. Измерения спинов и квадрупольных моментов ядер. Зеемановское расщепление ядерных уровней весьма мало. По порядку величины оно составляет $\Delta E \approx \mu_J \langle H \rangle_{\text{внутр}}$, где (μ_J — магнитный момент ядра, $\langle H \rangle_{\text{внутр}}$ — среднее магнитное поле, создаваемое электронной оболочкой на ядре, $\langle H \rangle_{\text{внутр}} \sim 10^{5-7} \text{ Гс}$):

$$\Delta E \approx (5 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/Гс}) \cdot 10^{5-7} \text{ Гс} \approx (10^{-7} \div 10^{-4}) \text{ эВ}.$$

Так как энергия ядерных переходов составляет десятки и сотни КэВ, такую сверхтонкую структуру можно разрешить только с помощью эффекта Мёссбауэра. Таким образом был измерен магнитный момент ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии, который

оказался равным $\mu_{Fe}^{возд} = -0,153 \mu_B$ (μ_B — ядерный магнетон).

Эффект Мёссбауэра является уникальным средством измерения квадрупольных моментов возбужденных ядер. В табл., заимствованной из [8], приведены для ориентировки значения квадрупольных моментов возбужденных состояний некоторых ядер, полученные гамма-резонансным методом.

Таблица

Экспериментальные значения квадрупольных моментов
возбужденных мёссбауэровских ядер

Ядро	Энергетич. уровень, кэВ	eq , барн
$^{57}\text{Fe}_{26}$	14,4	0,18
$^{119}\text{Sn}_{50}$	23,8	-0,08
$^{129}\text{I}_{53}$	26,8	-0,68
$^{151}\text{Eu}_{63}$	21,6	1,2
$^{166}\text{Er}_{68}$	80,6	-1,6

3. Определение радиуса возбужденных ядер. С этой целью измеряется изомерный сдвиг см. формулу (8.6). Если структура электронной плотности на ядрах излучателя и поглотителя известна (в частности, может быть рассчитана теоретически), то изомерный сдвиг позволяет определять разницу радиусов ядра в основном и возбужденном состоянии. Так как радиус основного состояния ядра может быть определен другими ядерными методами, то эффект Мёссбауэра дает радиус возбужденного ядра.

Для полноты перечисления возможностей эффекта Мёссбауэра необходимо отметить, что он является эффективным средством проверки некоторых фундаментальных вопросов, таких как сохранение четности в электро-магнитных взаимодействиях и положений общей теории относительности. Так в известном опыте Паунда и Ребки измерено красное смещение длины волны гамма-кванта в гравитационном поле, предсказываемое ОТО. Из результатов этого опыта следует, что частицы и античастицы обладают одинаковым по величине и знаку гравитационным взаимодействием.

физика твердого тела. В последнее время эффект Мёссбауэра, являясь по применяемым техническим средствам, ядерным методом, стал эффективным методом исследований в области физики твердого тела. Достоинства этого метода, помимо высокой точности, заключаются в том, что он позволяет проводить исследования при самых разнообразных условиях, в широких диапазонах изменения внешних параметров: давления, температуры, величины и структуры внешних полей. Управляемое внедрение мёссбауэровских ядер в различные вещества, позволяет изучать кристаллическую структуру этих веществ. Перечислим некоторые проблемы физики твердого тела, решаемые с помощью метода резонансной гамма-спектроскопии:

1. Свойства кристаллической решетки. Измерения коэффициента Мёссбауэра позволяют получить величины среднеквадратичных смещений мёссбауэровских атомов из положения равновесия в тепловых колебаниях. Действительно, как мы видели, величину этого коэффициента можно представить в виде:

$$f = \exp \left(- 4\pi \langle x^2 \rangle \cdot \frac{1}{\lambda^2} \right).$$

Определяемая экспериментально температурная зависимость величины f (а значит и величины $\langle x^2 \rangle$) позволяет получить такие характеристики кристаллической решетки, как жесткость или связанный с ней фононный спектр кристалла, определяемый для некоторых веществ его дебаевской температурой θ_D . Задача решается сравнением экспериментальных значений f с расчетами на основе моделей, описывающих кристаллическую структуру исследуемого вещества. Для дебаевской модели:

$$f = e^{-2W}; \quad (17.6)$$

$$W = \frac{6E_0}{k\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right], \quad (18.6)$$

где T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана.

Внутренние электрические и магнитные поля. Для исследования этих характеристик кристалла необходимо, чтобы ядерные свойства, т.е. величины и знаки ядерных моментов были известны. Основные состояния исследуются обычными методами, а свойства возбужденного уровня определяются с помощью эффекта Мёссбауэра.

Исследование примесей и дефектов в кристалле. Подобные исследования основаны на том, что любое нарушение зарядовой структуры кристалла — дефект или инородный ион (примесь) создает градиент электрического поля, по порядку величины равный $\sim \frac{e}{r^3}$ (e — заряд, r — расстояние до дефекта от точки в кристалле, где измеряется градиент поля). В результате возникает квадрупольное расщепление ядерного уровня, несущее в себе информацию о свойствах дефекта или примеси.

Если примесные центры являются магнитными ионами, то возникает поляризация электронов проводимости, за счет которой создается значительное внутреннее магнитное поле на мёсбауэровском ядре и возникает зеемановская структура мёсбауэровских спектров.

Эффект Мёсбауэра нашел широкое применение в биологии. Это объясняется тем, что за небольшим исключением в мире бактерий, железо так или иначе участвует в процессах, обеспечивающих жизнедеятельность живых организмов. Для проведения биологических исследований с помощью эффекта Мёсбауэра, мёсбауэровские атомы ^{57}Fe в качестве меченых атомов включаются в биологические структуры вместо природного железа. Таким образом, оказывается возможным следить за перемещением железа в организме, что является принципиально важным в изучении важнейших биологических процессов.

ВОПРОСЫ. ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

ГЛАВА 1

1. Какова физическая основа возможности применения ядерно-физических методов для исследования вещества?
2. Перечислить ядерно-физические методы исследования вещества. Назвать частицы, используемые для этих целей.
3. На примере одноступенчатого радиоактивного распада показать принцип метода изотопной хронологии.
4. Назвать характеристики атомных ядер и частиц, используемые в ядерно-физических методах исследования вещества.

ГЛАВА II

1. Какова физическая основа метода ядерного магнитного резонанса? Дать классическое и квантово-механическое описание для отдельного ядра.

2. Укажите различия метода ЯМР для пучков невзаимодействующих частиц и для исследования вещества.

3. Каковы практические способы переориентации спинов ядер?

4. Как экспериментально зарегистрировать факт переворота спина атомного ядра?

ГЛАВА III

1. Возможно ли затухание сигнала ЯМР в макроскопическом образце со временем? Каков физический механизм, определяющий поведение сигнала ЯМР во времени.

2. Как происходит намагничивание образца в постоянном магнитном поле?

3. Как можно измерить время спин-решеточной релаксации.

4. Проанализировать с помощью уравнений Блоха изменение вектора намагниченности образца во времени.

5. Способы регистрации сигнала ЯМР.

6. Каковы физические основы явления "спинового эха".

7. Опишите основные узлы экспериментальной установки для исследований методом ЯМР.

ГЛАВА IV

1. Назовите физические причины, воздействующие на структуру энергетических уровней атомного ядра в веществе.

2. Оцените по порядку величины локальное магнитное поле в веществе.

3. Как влияют на линию ЯМР: диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов ядер, подвижность ядер в веществе?

4. Проанализируйте эффект химического сдвига на примере молекулы этилового спирта C_2H_5OH .

5. Какова физическая основа возможности изучения методом ЯМР примесей и дефектов в кристаллах?

ГЛАВА V

1. Назовите физические причины, влияющие на спектр гамма-излучения ядер в веществе.

2. Возможна ли резонансная гамма-флуоресценция в обычных условиях? Как усилить вероятность флуоресценции?

3. Каковы физические основы эффекта Мёссбауэра?

4. Каково физическое содержание коэффициента Мёссбауэра?
5. Каковы условия увеличения вероятности эффекта Мёссбауэра?
6. Опишите основную схему установки для исследований вещества с помощью эффекта Мёссбауэра.

ГЛАВА У1

1. Укажите физическую причину возникновения изомерного сдвига.
2. Какая информация содержится в квадрупольном расщеплении ядерных уровней?
3. Назовите области применения эффекта Мёссбауэра и характеристики вещества, определяемые с его помощью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К главе 1

1. Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика: Т.1. Физика атомного ядра. М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика: Т. II. Физика элементарных частиц. М.: Энергоатомиздат, 1983.
3. Гольданский В.И., Фирсов В.Г. "Химия новых атомов", Успехи химии 1971, т. 40, в. 8.
- Гербер Р. "Мёссбауэровская спектроскопия" Успехи физических наук 1972. т. 107, в. 2.

К главам П - 1У

4. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963.
5. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981.
6. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986.

К главам У - У1

7. Фрауенфельдер Г. Эффект Мёссбауэра. М.: Атомиздат, 1964.
8. Химическое применение мёссбауэровской спектроскопии. Сб. статей под ред. В.И. Гольданского и др. Пер. с англ. М.: Мир, 1970.
9. Медведева Н.С. Мёссбауэровская спектроскопия в задачах ядерной физики и техники. Лабораторный практикум. М.: МИФИ, 1985.