

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Спектроскопічні методи аналізу”

Лабораторна робота №3

Ознайомлення з принципом роботи месбауерівського
спектрометра MS1104 Em та визначення основних
параметрів месбауерівського спектру за допомогою
програми для розшифровки UnivemMS 701

Затверджено на засіданні кафедри хімії

(протокол № 1 від “25” серпня 2020 р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготувала _____ Федорченко С.В.

Івано-Франківськ
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

1. ТЕМА: Ознайомлення з принципом роботи месбауерівського спектрометра MS1104_Em та визначення основних параметрів месбауерівського спектра за допомогою програми для розшифровки UnivemMS_701.

2. МЕТА: 1) ознайомитись із будовою та принципом дії месбауерівського спектрометра MS1104Em, а також управляючою програмою месбауерівського спектрометра MS1104Em–S1104_Em_721U(z3-2). Оволодіти навичками приготування експериментальних зразків; 2) ознайомитись із методиками калібрування та розшифровки месбауерівських спектрів, а також навчитись користуватись універсальною месбауерівською програмою UnivemMS_701.

3. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Основи месбауерівської спектроскопії. Спектроскопія ядерного γ -резонансу (месбауерівська спектроскопія, МС) базується на ефекті Месбауера, який полягає у резонансному поглинанні γ -квантів ядрами заліза в структурі матеріалу. Необхідною умовою резонансу є випускання і поглинання γ -квантів без віддачі.

Месбауерівська спектроскопія дозволяє проводити діагностику кристалічної та магнітної структури матеріалів та визначати їх фазовий склад.

До основних параметрів месбауерівського спектру відносяться перш за все: площа спектру S (і фактор f), зсув месбауерівської лінії δ , ефективне магнітне поле в області розміщення ядра $H_{\text{еф}}$, квадрупольне зміщення компонент надтонкої структури Δ , ширина компонент спектру Γ . Всі вони можуть бути використані для одержання інформації про особливості кристалічної і магнітної структури речовини.

Картина, що спостерігатиметься, буде залежати від взаємодії ядер, які знаходяться в основному та збудженому станах, з електричними та магнітними полями у речовині, що приводить до зміщення енергетичних рівнів цих станів. Розглянемо основні параметри месбауерівського спектру. Такими параметрами є: ширина експериментальної смуги поглинання, ізомерний хімічний зсув, квадрупольне розщеплення, магнітне (зеєманівське) надтонке розщеплення та ймовірність ефекту.

Ширина лінії месбауерівського спектру. Кінцева ширина лінії Γ виникає внаслідок скінченного часу переходу ядра із збудженого стану в основний в результаті співвідношення невизначеності для енергії та часу:

$$\Gamma\tau = \hbar \quad (1)$$

τ – середній час життя збудженого стану ядра, що відповідає невизначеності по часу. Як правило, час життя збудженого стану ядра

характеризується періодом піврозпаду $\tau_{1/2}$, а сам процес переходу ядра із збудженого стану в основний описується рівнянням:

$$N_t = N_0 e^{-\pi t} \quad (2)$$

де N_t , – кількість активних ядер в момент часу t . Тоді $\tau_{1/2} = 0.693\pi$, і, отже, ширина лінії випромінювання буде рівна:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{0.693\pi}{\tau_{1/2}} \quad (3)$$

Так як для Fe^{57} $\tau_{1/2} = 1.4 * 10^{-9} \text{с}$, то ширина лінії в цьому випадку $\approx 10^{-7} \text{eV}$.

Експериментальне вимірювання ширини $\Gamma_{\text{експ}}$ для лінії лоренцівської форми проводять на половині глибини максимуму поглинання.

Ізомерний зсув. Якщо джерело і поглинач знаходяться в однакових фізичних умовах і хімічно тотожні, то максимум лінії поглинання знаходиться на шкалі швидкостей в положенні $V=0$, якщо ж хоча б одна з умов порушується, то максимальне перекриття ліній випромінювання і поглинання відбуваються вже при деякому значенні відносної швидкості $V=V_0$. Значення $V_1 - V_0$ називається ізомірним (хімічним) зсувом лінії поглинання відносно лінії випромінювання. Експериментальне значення δ визначається як різниця між положенням центра ваги лінії поглинання і нульовим значенням швидкості V_0 на шкалі швидкостей. Теоретично δ визначається формулою:

$$\delta = \frac{4}{3} \pi c^2 z \frac{\Delta R}{R} R^2 \left[|\psi_{\text{погл}}(0)|^2 - |\psi_{\text{випр}}|^2 \right] \quad (4)$$

де $\Delta R/R$ – зміна зарядового радіуса ядра при переході його із збудженого стану в основний, величина постійна для даного ізотопу.

Таким чином ізомерний зсув лінії спектра визначається різницею електронної густини на ядрах джерела і поглинача.

Квадрупольне розщеплення. Квадрупольне розщеплення ΔE є наступним важливим параметром месбауерівського спектру. Воно визначається як різниця між координатами центрів ваги ліній дублета і характеризує взаємодію електричних квадрупольних моментів ядер з електричними полями всередині кристалу, що видно із формули:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4J(2J-1)} [3m_j^2 - J(J+1)] \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (5)$$

де $m_j = J, J-1, \dots, -J$ – магнітне квантове число, q – градієнт електричного поля, η – параметр асиметрії.

Магнітне зееманівське надтонке розщеплення месбауерівських ліній дозволяє експериментально виміряти величину внутрішнього ефективного магнітного поля H_{ef} на резонансних ядрах.

В результаті магнітних взаємодій виникає надтонка магнітна структура месбауерівського спектра, що складається із декількох спектральних ліній поглинання.

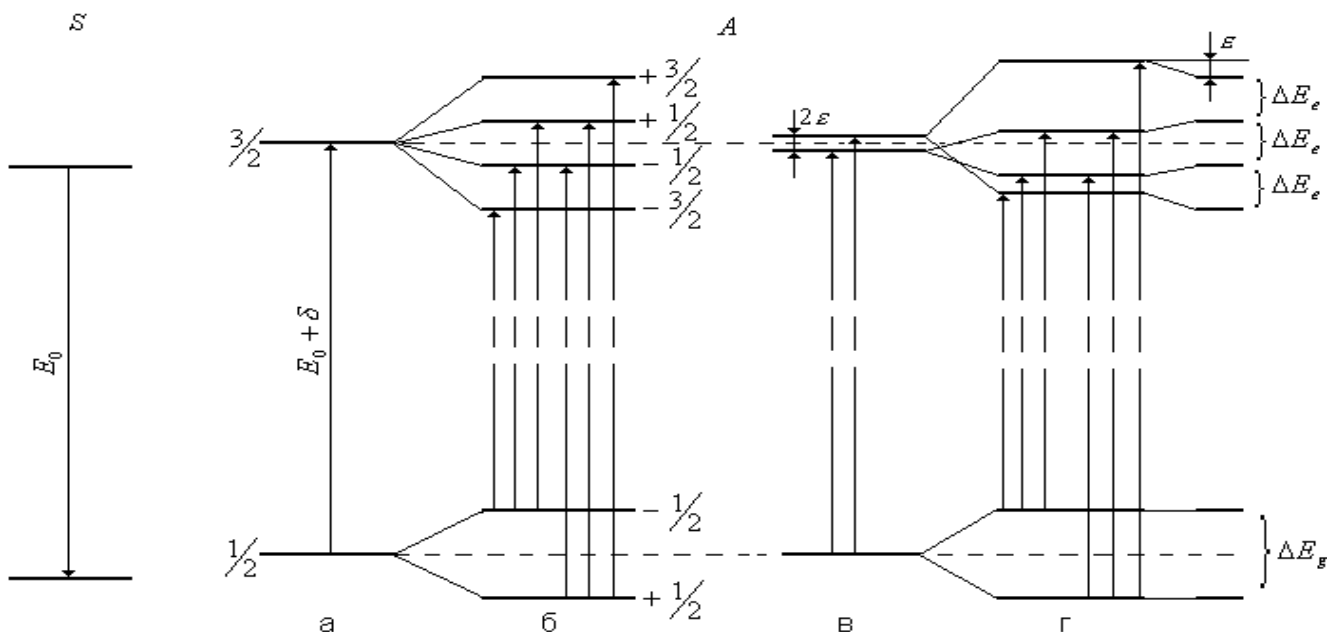


Рис.1. Характерні випадки взаємного розміщення енергетичних рівнів ядер Fe^{57} для джерела S та поглиначя A:

- а – випадок нерозщепленої лінії поглиначя; б – ядерний ефект Зеемана; в – квадрупольне розщеплення; г – магнітне розщеплення при наявності квадрупольної взаємодії.

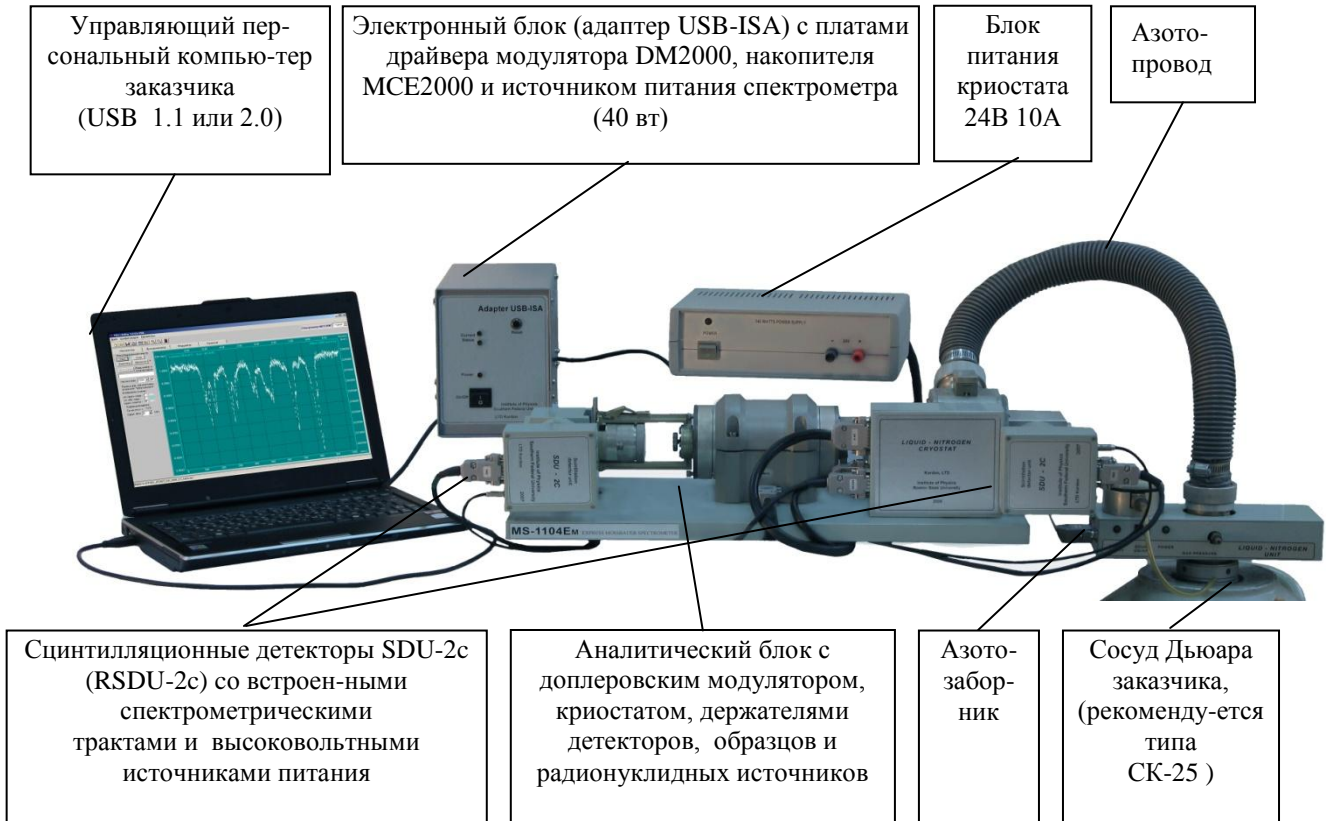
Величина внутрішнього ефективного поля визначається із різниці в положенні центрів ваги крайніх піків розщеплення.

$$\Delta E_{6,1} = 2H_{ef} (\mu^* + \mu_0) \quad (6)$$

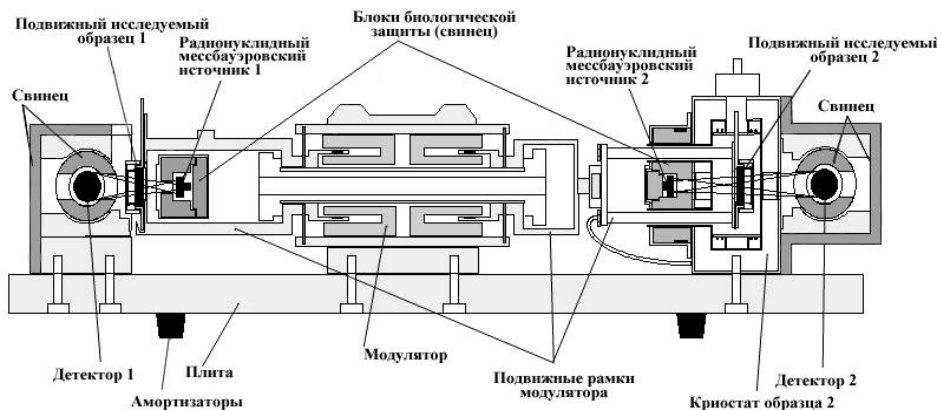
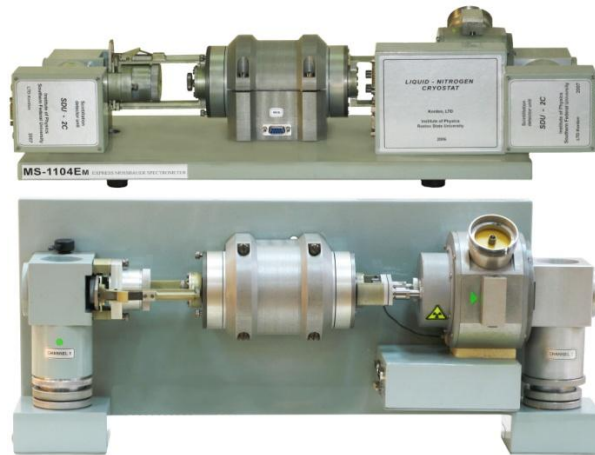
де $\Delta E_{6,1} = E_6 - E_1$, для Fe^{57} $\mu^* = 0.153 \cdot \mu_B$ – величина магнітних моментів ядра в збудженому стані; $\mu_0 = 0.09 \cdot \mu_B$ – величина магнітних моментів ядра в основному; $\mu_B = e\hbar/2m$ – ядерний магнетон Бора, H_{ef} – величина внутрішнього магнітного поля на ядрах.

Ймовірність ефекту f експериментально визначається як площа спектру поглинання, тобто як інтегральна інтенсивність спектральних ліній. Величина залежить від динаміки руху випромінюючих і поглинаючих резонансних ядер у кристалі, тобто залежить від температури джерела і поглиначя. По характеру температурної залежності величини f можна дослідити динамічні властивості речовини, одержувати інформацію про силові константи міжатомних взаємодій в кристалах.

Функціональна схема мессбауерівського спектрометра MS-1104Em

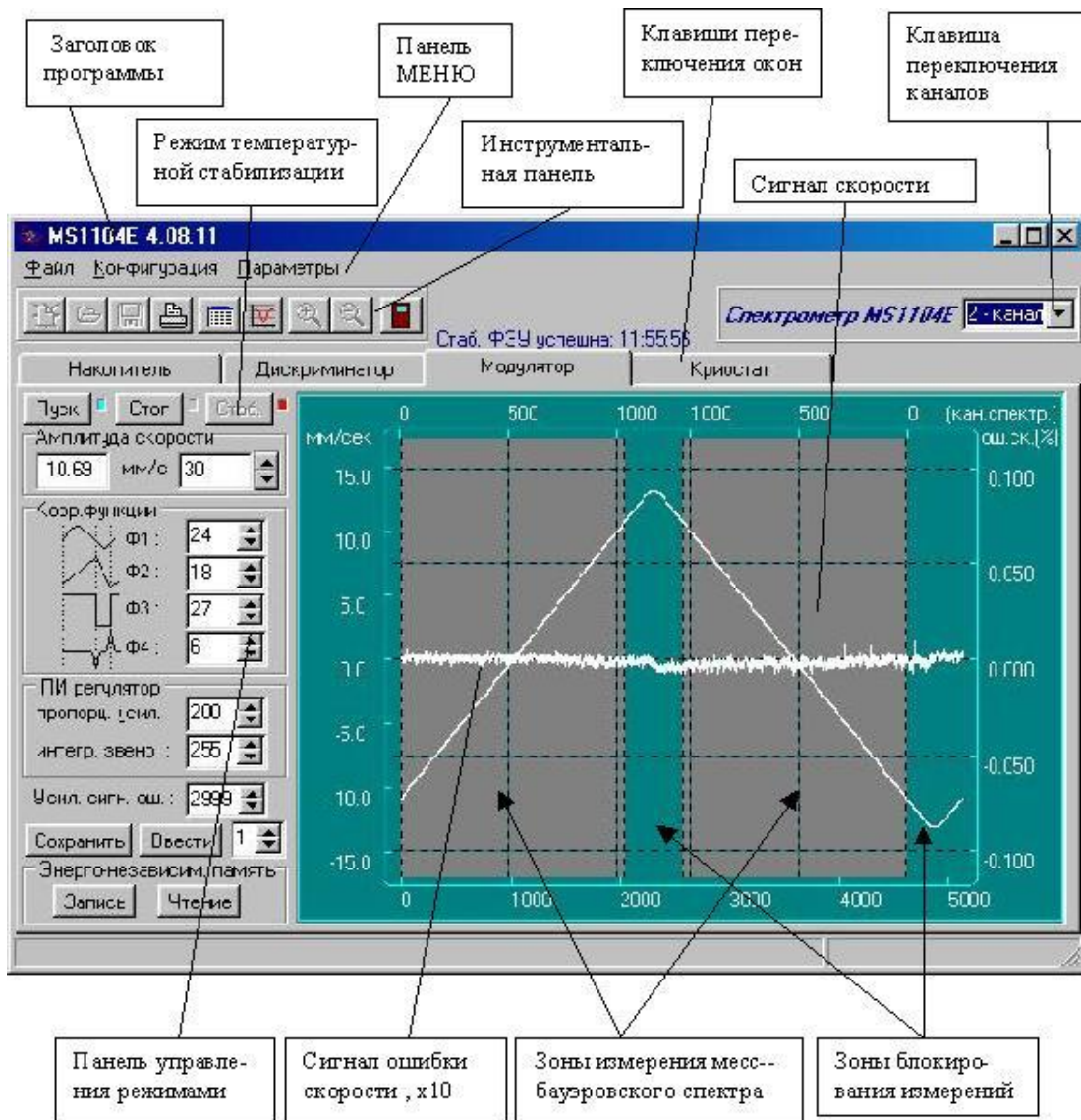


Будова аналітичного блоку мессбауерівського спектрометра MS-1104Em



Управляюча програма месбауерівського спектрометра MS1104_Em – MS1104_Em_721U(z3-2)

Вікно модулятора



Управляюча програма месбауерівського спектрометра MS1104_Em – MS1104_Em_721U(z3-2)

Вікно дискримінатора

Создать, открыть или сохранить файл спектра

Вкл/Выкл режима автостаб. параметров ФЭУ (см рис. 5.6)

Информация о работе прог

Закреть MS1104E

Напечатать график

Параметры ФЭУ (тракта, детектора)

Отн. единицы

Границы окна дискр.

Положение маркера

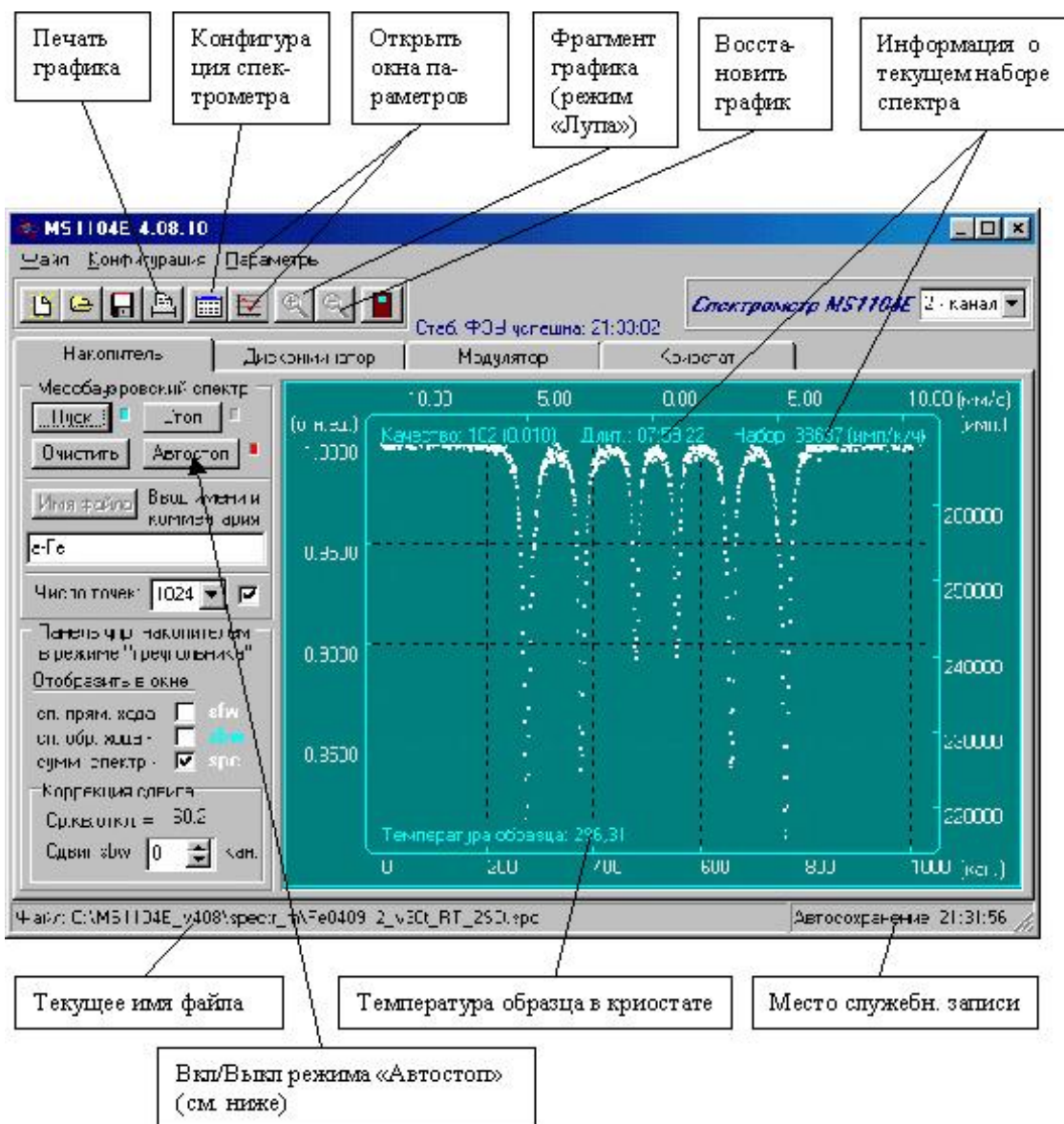
Каналы дискриминатора

Шкала импульсов

Служб. записи

Управляюча програма месбауерівського спектрометра MS1104_Em – MS1104_Em_721U(z3-2)

Вікно накопичувача



Визначення основних параметрів месбауерівських спектрів. Обробка експериментальних даних ядерного гамма-резонансу можлива лише в тому випадку, якщо проведена калібровка месбауерівського спектрометра за швидкостями, здійснена за лініями резонансного поглинання речовин, вибраних як еталони. Зразок калібровки представлено в табл.1. Калібровка передбачає знаходження «ціни поділки» каналу швидкості, значення «нуля» швидкості і перерахунок спектру з залежності (канал; інтенсивність) в залежність (відносна швидкість; інтенсивність). Для цього отримують месбауерівський спектр від еталонного зразка (в нашому випадку металічне α -Fe або натрій нітропрусид).

4. ЗМІСТ РОБОТИ

Порядок виконання роботи

I етап. Ознайомлення з роботою спектрометра.

1. Ознайомитись із функціональними блок-схемами месбауерівського спектрометра.
2. Ознайомитись із принципами реєстрації месбауерівських спектрів.
3. Ознайомитись із програмою управління месбауерівського спектрометра MS1104_Em – MS1104_Em_721U(z3-2).
4. Під наглядом викладача оволодіти навичками приготування експериментальних зразків.
5. Провести пробний запуск програми управління, отримати амплітудний спектр, провести вибір вікна дискримінатора.
6. Вивести спектрометр на режим із кодом швидкості «35» і за допомогою коефіцієнтів Ф1-Ф4 досягти лінійного сигналу похибки швидкості.

II етап. Калібрування спектрів.

1. Отримати спектри калібровочних сполук (нітропрурид, α -Fe, Fe₂O₃) для різних еталонів та кодів швидкостей.

З експериментального спектру отримують пари значень (канал швидкості, що відповідає максимуму поглинання; номер максимуму поглинання) Використовуючи відомі значення параметрів месбауерівського спектру (значення швидкостей, що відповідають усім максимумам поглинання) заповнюють таблицю 1 (стовпчик К). Потрібно поставити у відповідність відомим значенням швидкості для конкретного еталона розраховані вами номери каналів, в яких знаходились вершини піків спектру еталону.

Таблиця 1.

Калібровка месбауерівського спектру за спектром металічного заліза α -Fe, оксиду заліза α -Fe₂O₃, нітропруриду натрію.

Fe ⁵⁷ , V,мм/с	К	Fe ₂ O ₃ , V,мм/с	К	Нітропрурид натрію, V,мм/с	К
-5.051	72	-7.785	43	–	–
-2.816	93	-4.068	82	-0,85	208
-0.582	113	-0.563	116	–	–
1.100	132	2.051	143	–	–
3.336	154	5.557	173	+0,85	293
5.572	176	8.836	206	–	–

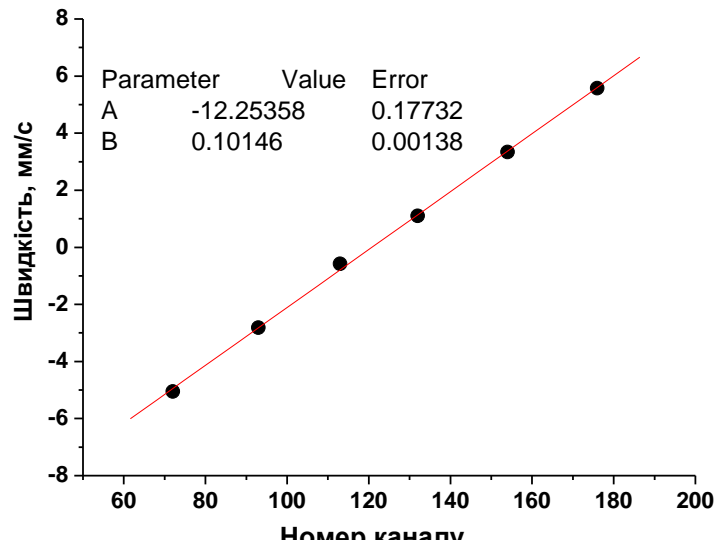


Рис.1. Калібровка месбауерівського спектру використовуючи як еталон металічне залізо (α -Fe).

Будуємо графік залежності величини швидкості від номера каналу, всі точки якого при незмінності прискорення руху вібратора на всій ділянці, повинні лежати на прямій. Використовуючи пакет аналізу Origin 6.1 апроксимуємо отриману залежність лінійною функцією типу $y=A+B \cdot x$. Нуль швидкості (нульовий канал) знаходимо як відношення A до B , ціна каналу дорівнює B .

III етап. Аналіз месбауерівського спектру

1. Отримати експериментальний месбауерівський спектр.
2. Ознайомитись із програмою UnivemMS_701 для розшифровки месбауерівських спектрів.
3. Провести калібровку отриманого МС.
4. Виконуючи вказівки викладача здійснити аналіз спектру за допомогою програми UnivemMS_701 (знайти квадрупольне розщеплення, ізомерний зсув, величину магнітного поля на ядрах для кожної з компонент спектру).

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Метод месбауерівської спектроскопії: принцип методу та його застосування, переваги і недоліки.
2. Які повинні виконуватися умови, щоб для певних ядер хімічних елементів спостерігався ефект Месбауера?
3. Чим обумовлене явище месбауерівської електронної конверсії і чим воно відрізняється від фотоелектронного ефекту?

4. Які головні фактори визначають ізомерний (хімічний) зсув при ефекті Мессбауера?

5. Які головні фактори визначають квадрупольне розщеплення месбауерівських спектрів?

6. Які головні фактори визначають надтонку структуру месбауерівських спектрів?

7. В чому полягає ефект Доплера і як він впливає на характер месбауерівських спектрів?

Література

1. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Пер. с англ. Под ред. Гольданского В.И. – М.: Мир, 1970. – 502 С.

2. Программа MS1104_Em–MS1104_Em_721U(z3-2). Инструкция пользователя. Научно-исследовательский институт физики Ростовского-на-Дону государственного университета, 2003.

3. Вертгейм Г. Эффект Мессбауэра. – М.: Мир, 1966. – 172с.

4. Белозерский Г.Н. Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности. – М.: Энергоиздат, – 1990. – 352 С.

5. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Пер. с англ. Под ред. Гольданского В.И. – М.: Мир, 1970. – 502 С.

6. Николаев В.И., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования ферритов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 224 С.

7. Программа Univem MS версия 2.07. Инструкция пользователя. Научно-исследовательский институт физики Ростовского-на-Дону государственного университета, 2003.

