

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ И ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

С 342
А-941

На правах рукописи

А.М.Афанасьев

ТЕОРИЯ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНИИ МЕССБАУЭРА
В ВЕЩЕСТВЕ

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических
наук профессор Ю.М.КАГАН

Москва
1965

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ И ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

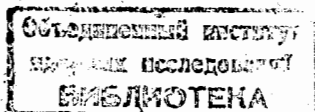
На правах рукописи

А.М. Афанасьев

ТЕОРИЯ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНИИ МЕССБАУЭРА
В ВЕЩЕСТВЕ

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических
наук профессор П.М. КАГАН



Москва
1965

38669

Работа выполнена в Институте атомной энергии
им. И.В. Курчатова

Открытие Р.Мессбауэром /1/ резонансного поглощения и испускания γ -квантов без отдачи ядрами, находящимися в кристаллической решетке, положило начало большому числу работ как по изучению самого эффекта, так и различным его применениям. Необычайно высокая разрешающая способность метода, а также сравнительная легкость получения источников, имеющих заметную интенсивность несмещенной линии в широком интервале температур, открыли широкие перспективы для применения эффекта в различных областях науки. При этом особенно широко в последние годы эффект Мессбауэра использовался в физике твердого тела и физической химии.

С одной стороны изучение самого явления резонансного излучения (поглощения) ядер без отдачи, вероятность и температурная зависимость которого определяются характером связи ядра с кристаллической решеткой, открывает большие возможности для исследования динамики различных кристаллических систем.

С другой стороны узость мессбауэровских линий делает спектр излучения (поглощения) чувствительным к очень малым (порядка естественной ширины линии) энергетическим изменениям в ядерных уровнях. Действующие на ядро в кристалле внутренние электрические и магнитные поля оказываются в ряде случаев достаточными, чтобы вызвать расщепление на много превосходящее естественную ширину линии и, следовательно, легко фиксируемое. Эти поля обусловлены в основном взаимодействием ядра с нескомпенсированной электронной оболочкой окружающего ядра иона, ко-

торое приводит к сверхтонкой структуре атомных спектров. В силу этого обстоятельства расщепление мессбауэровской линии обычно называют сверхтонким, хотя в некоторых случаях механизм возникновения поля может быть совершенно иным, и определяется полностью кристаллическим окружением, а не собственной электронной оболочкой.

Структура мессбауэровской линии резко отличается от сверхтонкой структуры атомных уровней, и зависит от многих факторов, связанных со средой, таких как температура, характер магнитного упорядочения (структура линии в парамагнетике резко отличается от структуры в ферромагнетике), электрические свойства вещества (металл, диэлектрик), взаимодействие магнитного иона с внутрикристаллическими полями и ряд других. Поэтому измерение сверхтонкой структуры является в настоящее время мощным средством изучения различных свойств вещества и в первую очередь магнитных.

Теоретическое исследование сверхтонкой структуры линии мессбауэра в веществе предполагает решение целого ряда задач.

Прежде всего возникает вопрос о непосредственном вычислении электрических и магнитных полей, действующих на ядро, с учетом распределения магнитных, валентных электронов, электронов проводимости в кристалле, поляризации внутренней оболочки иона и ряда других факторов. В этой области большая работа была проделана Фрименом и Ватсоном /2/, проведшими большую вычислительную работу по определению роли поляризации внутренних электронных оболочек в ионах группы железа.

Второй круг задач связан с вопросом о формировании сверхтонкой структуры мессбауэровской линии в веществе, когда сверхтонкое взаимодействие обусловлено собственной электронной оболочкой, а среда воздействует лишь на электронный спин за счет обменного взаимодействия в ферромагнетике, различных релаксационных процессов в парамагнитных веществах и т.д. Среди задач этого типа определение структуры мессбауэровской линии в парамагнетиках представляет собой наиболее интересную и сложную проблему, так как характер проявления сверхтонкой структуры и изменения ее с температурой, как было впервые показано в работе /3/, а позднее обнаружено на ряде экспериментов /4,5/, может

оказаться чрезвычайно разнообразным в зависимости от параметров задачи.

Наконец, третий, весьма интересный круг задач связан с анализом уширения компонент ядерной линии в веществе. Флуктуации сверхтонкого магнитного и квадрупольного взаимодействий в ферромагнетиках и диамагнетиках и релаксация электронного момента в парамагнетиках приводит к тому, что компоненты структуры в некоторых случаях, могут иметь ширину большую естественной. Очевидно, значение уширения и характер его температурной зависимости несут информации о спектрах возбуждения в кристалле и его релаксационных свойствах. С другой стороны, общий анализ уширения очень важен для проблемы получения и наблюдения сверхузких линий.

Диссертация посвящена исследованию двух последних вопросов из очерченного выше круга задач, т.е. анализируется не механизм возникновения, а различные способы проявления сверхтонкой структуры в различных веществах и в том числе вопрос о форме линий отдельных компонент. При этом необходимо было решить не только те или иные конкретные задачи о структуре мессбауэровской линии, но и встал вопрос о создании общего метода рассмотрения задач подобного типа.

Диссертация состоит из 5 глав. В первой главе дан краткий обзор основных направлений использования эффекта Мессбауэра в физике твердого тела, а также обзор ряда экспериментальных и теоретических работ, касающихся сверхтонкой структуры мессбауэровской линии.

В главе II представлен общий метод определения спектра поглощения (испускания) мессбауэровского излучения в веществе, в основе которого лежит диаграммная техника вычисления специального типа коррелятивных функций.

На основе этого метода в главах III, IV и V рассматриваются соответственно задачи о структуре мессбауэровской линии в ферромагнитных веществах, в парамагнетиках, а также уширение линий мессбауэровского спектра за счет флуктуаций градиента электрического поля на ядре.

Диаграммная техника

Спектр поглощения мессбауэровского излучения в веществе однозначно определяется фурье компонентой коррелятивной функции

$$\bar{\Phi}(t) = -i\theta(t) S_p \hat{\rho} \hat{d}(t) \hat{d} \quad (1)$$

связанной только с поглощающей системой.

Здесь $\hat{\rho}$ - матрица плотности системы, \hat{d} - оператор, определяющий взаимодействие мессбауэровского ядра с веществом,

$\hat{d}(t)$ - гейзенберговский оператор:

$$\hat{d}(t) = e^{i\hat{H}t} \hat{d} e^{-i\hat{H}t}$$

\hat{H} - полный гамильтониан системы, который обычно представляется в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2)$$

где \hat{H}_1 - описывает уровни ядра с учетом сверхтонкого взаимодействия, \hat{H}_0 - гамильтониан окружающей ядро системы, \hat{V} - осуществляет связь между системами I и O, вызывая релаксацию либо ядерного спина, либо момента электронной оболочки мессбауэровского иона.

В общем случае вычисление коррелятивной функции $\bar{\Phi}(t)$ представляет собой довольно сложную задачу. Если несколько ограничить класс релаксационных механизмов, а именно, рассмотреть релаксацию, связанную с испусканием (поглощением) квазिवозбуждений в кристалле (например, электронов, фононов, спиновых волн и т.д.), образующих непрерывный спектр, а также предположить, что характерное время релаксации τ_p , определяемое взаимодействием \hat{V} , не слишком мало, так что выполняется условие

$$\tau_p T \gg 1 \quad (3)$$

(Здесь T - температура в энергетических единицах), то для вычисления коррелятивной функции (1), а также ее фурье компоненты $\Psi(\omega)$ можно развить последовательную диаграммную технику:

$\Psi(\omega)$ разбивается на сумму членов, каждому из которых можно сопоставить график определенного вида. Структура графиков до-

вольно проста, и внешне графики напоминают фэймановские диаграммы в квантовой электродинамике. При этом условие (3), как правило, выполняется в широком интервале температур, и диаграммный метод оказывается применимым практически при любых температурах.

Наличие диаграммной техники существенно облегчает анализ задачи. Простота написания графиков позволяет в каждом конкретном случае проанализировать практически все типы диаграмм, выделить графики дающие основной вклад в искомую функцию и просуммировать их.

Уширение и сдвиг линии Мессбауэра в ферромагнетике /6/

Возможность суммирования диаграмм в этом случае связана с наличием малого параметра $\epsilon/\theta_K \Delta$ (а не ϵ/θ_K , как это могло бы показаться на первый взгляд), где ϵ - характерная энергия сверхтонкого взаимодействия, θ_K - температура Кюри в энергетических единицах, Δ - щель в спектре спиновых волн.

Изменение ширины линии по сравнению с естественной Γ_0 складывается из двух частей: первая связана с флуктуацией X^{00} и Y^{00} , а вторая - Z^{00} компонент электронного спина. Уширение первого типа связано с релаксацией спина ядра в основном и возбужденном состояниях, обусловленной испусканием или поглощением спиновой волны. Очевидно, что уширение этого типа возникает только в том случае, когда в спектре спиновых волн имеется возбуждения с энергией порядка ϵ , т.е. щель в спектре спиновых волн $\Delta < \epsilon$. Уширение, связанное с флуктуацией Z^{00} компонента, существует всегда (при $T \neq 0$) и определяется выражением:

$$\Gamma_1(m, M) = \frac{1}{\pi^3} (A_1 m - A_0 m)^2 \frac{T^2}{Q_K} \ln \frac{T}{\Delta} \quad (4)$$

Здесь m, M - проекции спина ядра на ось намагничивания, A_0, A_1 константы сверхтонкого взаимодействия соответственно в основном и возбужденном состояниях. Это уширение связано с тем, что флуктуации S^z смещают одновременно все подуровни сверхтонкой структуры, но для основного и возбужденных состояний эти смещения различны, в первую очередь, за счет различия g -фак-

торов, приводящих к различным константам сверхтонкого взаимодействия. Ясно, что при прочих равных условиях уширение будет наибольшим в тех случаях, когда g -факторы основного и возбужденного состояний (а, следовательно, A_0 и A_1), будут иметь разные знаки. В формуле (4) это отражено множителем $(A_1 M - A_0 m)^2$.

Кроме того, рассматриваемое уширение обусловлено в основном низкочастотной частью спектра спиновых волн (множитель $\ln T/\Delta$). Γ_1 по отношению к величине сверхтонкого взаимодействия содержит малый множитель порядка ϵ/α_K и практически во всех случаях остается величиной, малой по сравнению с величиной сверхтонкого взаимодействия. Однако для эффекта Мессбауэра интерес представляет не только отношение Γ_1/ϵ , но и Γ_2/Γ_0 , которое может быть произвольным.

Как показывает расчет, отношение Γ_2/Γ_0 для мессбауэровских изотопов редких земель, для которых характерно большое значение величины магнитного сверхтонкого взаимодействия, в ряде случаев может оказаться порядка единицы. Для мессбауэровского изотопа Fe^{57} уширение в обычных условиях оказывается малым, что связано в первую очередь с малой величиной магнитных моментов ядра железа. Наряду с уширением будет существовать сдвиг линий с температурой иной, чем обусловленный просто зависимостью $H_{eff}(T)$. Сдвиг этого типа можно определить, если проследить изменение с температурой отношения двух расстояний Ω_{12} и Ω_{34} между произвольными парами компонент сверхтонкой структуры. Если сдвиг линий определяется только $H_{eff}(T)$, то $\frac{\Omega_{12}}{\Omega_{34}} = \frac{\Omega_{12}^0}{\Omega_{34}^0}$ есть постоянная, не зависящая от температур. Флуктуаций сверхтонкого взаимодействия приводят к температурной зависимости отношения Ω_{12}/Ω_{34} :

$$\Omega_{12}/\Omega_{34} = \Omega_{12}^0/\Omega_{34}^0 (1 - \alpha T/\theta_K)$$

При этом α в случае редкоземельных элементов в подходящих условиях может составлять $\sim 0,01$.

Ввиду чувствительности конечных результатов к характеру спектра спиновых волн на низких частотах особый интерес представляет случай, когда щель в спектре спиновых волн Δ мала.

В диссертации анализируется вопрос о возможных способах уменьшения Δ . При $\Delta \rightarrow 0$ необходимо использовать точное

выражение для закона дисперсии спиновых волн при малых q , учитывающее зависимость энергии спиновой волны ω_q от направления волнового вектора q . При этом щель в спектре спиновых волн становится анизотропной, и обратится в нуль лишь при минимальном значении щели. Это приводит к тому, что $\ln T/\Delta$ в формуле (4) не превышает величины $\ln T/\gamma$, где $\gamma = 4\pi M_0$ (M — магнитный момент электронной оболочки). Уменьшение щели до нуля хотя бы по одному направлению приводит к релаксации спина ядра, обусловленной поглощением (испусканием) спиновой волны, и, следовательно, к дополнительному уширению. Величина этого уширения в обычных условиях оказывается того же порядка, что и уширение за счет флуктуации S^z -компонент. Однако в силу того, что уширение этого спина оказывается обратно пропорциональным γ (т.е. среднему магнитному моменту образца M_0), то это механизм может оказаться основным для примесных ферромагнетиков, где значение M_0 невелико.

В образцах с заметной концентрацией мессбауэровских ядер имеет место уширение и сдвиг линий, обусловленные косвенным взаимодействием ядер между собой за счет обмена спиновыми волнами, известным в связи с явлениями ядерного магнитного резонанса [7]. Анализ этой части задачи проводился с помощью метода моментов. При этом было получено, что при достаточно высокой концентрации мессбауэровских ядер уширение имеет тот же порядок, что и уширение за счет флуктуаций S^z компоненты спина. Сдвиг линии оказывается малым во всем интервале температур. (В я.м.р. при низких температурах сдвиг линии, обусловленный этим механизмом на много превосходит уширение).

Структура мессбауэровской линии в парамагнетике [3].

В данном случае спектр поглощения в значительной степени определяется соотношением между характерной энергией сверхтонкого взаимодействия ϵ и временем релаксации электронного спина τ_p . Предельный случай $\epsilon\tau_p \gg 1$ соответствует свободному атому, и спектр будет обладать сверхтонкой структурой, линии которой характеризуются значением полного сохраняющегося момента. В обратном предельном случае $\epsilon\tau_p \ll 1$ связь между моментом электронной оболочки и спином ядра разрывается и сверх-

тонкая структура (более точно ее магнитная часть) полностью исчезает. Положение усложняется тем обстоятельством, что уровни мена как правило расщепляются внутренними кристаллическими полями (штарковское расщепление). При этом релаксация электронного спина описывается уже набором параметров τ_{ij} , которые ответственны за релаксацию между определенными штарковскими уровнями. Так как соотношение между τ_{ij} , а также между τ_{ij} и ϵ могут быть самым произвольным, то возникает большое число качественно различных проявлений сверхтонкого взаимодействия в спектре мессбауэровской линии.

С помощью диаграммной техники в предположении, что релаксация носит спинрешеточный характер, задача решается в общем случае. Для суммирования диаграмм наряду с условием (3) требуется выполнение неравенств:

$$\begin{aligned} \epsilon &\ll \Delta, \omega_0, T \\ \Delta \tau_p, \omega_0 \tau_p &\gg 1 \end{aligned}$$

Δ - характерное расстояние между штарковскими уровнями,
 ω_0 - характерная частота фононного спектра.

Однако, при этом соотношение между параметрами τ_{ij} и ϵ может быть произвольным. Получено общее выражение для формы спектра поглощения. Процессы релаксации носят более сложный характер и не описываются просто временами релаксации. Предельные случаи медленной и быстрой релаксации можно проанализировать точно. Наиболее интересные промежуточные случаи анализируются на упрощенных моделях. Анализ полученных формул дал следующие возможные картины сверхтонкой структуры:

1). Случай медленной релаксации.

Пусть температура $T \ll \Delta$, и, следовательно, заселен только первый электронный уровень. При этом сверхтонкая структура представляет собой одну "гребенку" с числом линий, равным числу разрешенных переходов. По мере повышения температуры начинает прорабатываться вторая гребенка, соответствующая следующему штарковскому уровню, и так постепенно с температурой выявляются одна за другой все гребенки сверхтонких линий, отвечающие различным электронным уровням.

Ширинны линий в каждой гребенке будут определяться временем жизни соответствующего штарковского уровня (либо естественной шириной линии, если последняя оказывается большой). Сдвиг линий оказывается незначительным.

2). Случай быстрой релаксации.

Магнитная часть сверхтонкого взаимодействия усредняется полностью, квадрупольное взаимодействие усредняется по штарковским уровням с учетом бoльшмановского фактора.

3). На примере двух уровней электронной системы можно легко проследить характер схлопывания сверхтонкой структуры. (Здесь и ниже мы будем иметь в виду только магнитную часть сверхтонкой структуры).

По мере уменьшения времени релаксации τ_p происходит уширение отдельных компонент без существенного сдвига. При $\tau_p \sim \frac{1}{\epsilon}$ образуется широкая линия, которая затем стягивается в одну узкую с шириной

$$\Gamma \sim \epsilon (\epsilon \tau_p)$$

Нарисованная выше картина является весьма характерной и в системах более сложных, чем двухуровневая. (5)

4. Возможности проявления сверхтонкой структуры чрезвычайно возрастает при переходе к более сложным случаям, и в частности к четырехуровневой системе. На рис. I представлены две группы двукратно вырожденных штарковских уровня. Будем предполагать, что $T \approx \Delta$, так что можно ограничиться лишь рассмотрением этих уровней. При этом возможны следующие ситуации:

а) Все времена релаксации за исключением τ_{23} оказываются большими по сравнению с $\frac{1}{\epsilon}$. Тогда при температурах $T \ll \Delta$ будет место четкая гребенка сверхтонкой структуры, соответствующая основному штарковскому уровню. По мере повышения температуры начинает заселяться второй уровень (состояния 2,3). Однако при этом сверхтонкая структура соответствующая этому уровню в силу (5) будет проявляться в виде узкой одиночной линии.

б) Пусть теперь $\tau_{12} \ll \frac{1}{\epsilon}$, а все остальные времена перехода много больше $\frac{1}{\epsilon}$.

Тогда при низких температурах мы будем иметь одиночную линию, а при температурах $T \sim \Delta$ начинает прорабатываться гребенка линий, соответствующая второму штарковскому уровню.

в) Если же ситуация складывается таким образом, что

$$T_{12} = T_{43} \ll \nu_E,$$

а все остальные времена снова много больше ν_E , то мы будем иметь четкую сверхтонкую структуру, положение линий в которой будет определяться средним по температуре от сверхтонких взаимодействий соответственно в состояниях 1 и 2 (или 4 и 3) и, следовательно, зависеть от температуры.

5. Особый интерес представляет случай большого момента электронной оболочки J , как это имеет место для ряда ионов редкоземельных элементов.

Рассмотрим ионы с полуцелым J , и предположим, что кристаллическое поле обладает достаточно низкой симметрией, так что всякое случайное выражение снимается. В этом случае штарковские уровни будут представлять из себя группу дублетов. Может оказаться, что нижним состоянием соответствуют большие проекции J_z , так что релаксация между правой и левой группой уровней осуществляется только через верхние состояния. При этом мы будем иметь четкую сверхтонкую структуру, линий которой сильно сдвигаются с температурой без уширения.

Кроме нарисованных выше общих картин сверхтонкой структуры возникают еще различные варианты температурного поведения ширины отдельных компонент.

Работе /3/, в которой впервые был проведен теоретический анализ рассматриваемой проблемы, предшествовала серия экспериментальных работ. Однако все эксперименты имели дело с ситуацией, когда времена релаксации оказывались предельно малыми, и наблюдаемая сверхтонкая структура соответствовала усредненному квадрупольному взаимодействию. Магнитная часть сверхтонкого взаимодействия полностью высреднялась.

Недавно появились два небольших сообщения /4,5/ о наблюдении четкой магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровской линии в парамагнетиках. При этом в работе /4/ наблюдалось наложение гребенки от различных штарковских уровней в соответствии с картиной, нарисованной в пункте I. В работе /5/ структура линии

измерялась в широком интервале температур. При низких температурах наблюдалась четкая структура, которая затем исчезала с повышением температуры в соответствии с описанием, представленным в пункте 3).

Уширение линий мессбауэровского спектра за счет флуктуаций градиента электрического поля на ядре.

Исследование диаграммной техники дало возможность сравнительно легко проанализировать эту задачу. Как и в случае ферромагнетика уширение складывается из двух частей: первая часть обусловлена релаксацией спинов ядер в основном и возбужденном состояниях, а вторая - есть следствие флуктуации диагональной части сверхтонкого взаимодействия, приводящей к сдвигу уровней сверхтонкой структуры. Однако сдвиг оказывается различным для разных подуровней (в первую очередь за счет различия квадрупольных моментов ядра в основном и возбужденном состояниях), что приводит к уширению линий. Оба механизма дают уширение одного порядка и имеют одинаковую температурную зависимость. При низких температурах $T \ll \Theta_D$ $\Delta T \sim T^3$, а при высоких $T \approx \Theta_D$ — $\Delta T \sim T^2$.

Численные оценки показывают, что это уширение необходимо учитывать для сверхузких линий, а по отношению к естественной ширине большинства используемых мессбауэровских изотопов уширение оказывается малым.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах /3/ /6/ и докладывались на Всесоюзной конференции по теории твердого тела. (Москва, декабрь 1963 г.).

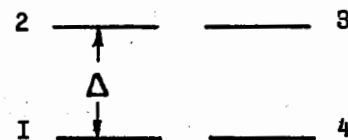


Рис. I.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Mossbauer R.L. Zs.f.Phys. 151,124,1958; Zs.Naturforsch. 14a;2II,1959.
2. Freeman A.J.,R.E.Watson.Phys.Rev.Lett.5,498,1960; Phys.Rev.Lett. 6,217,1961; Phys.Rev. 123,2027,1961.
3. Афанасьев А.М.,Ю.Каган. ЖЭТФ,45,1660,1963.
4. Wertheim G.K.,J.P.Remeika. Phys.Lett. 10,143,1964.
5. Offer S. и др. Phys.Lett. 11,205,1964.
6. Каган Ю.,А.М.Афанасьев. ЖЭТФ,47,1108,1964.
7. Gennes P.G. и др.Phys.Rev. 129,1105,1963.