

УДК 539.106:541.28

ВЛИЯНИЕ ЗАХВАЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ЭМИССИОННЫЕ МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ

Ю.Д. Перфильев, В.С. Русаков*, Л.А. Куликов

(кафедра радиохимии)

Уширение линий эмиссионных мессбауэровских спектров ^{57}Co , вводимого в комплексные соединения, трактуется как следствие захвата электронов, образующихся при авторадииолизе под действием электронов Оже после радиоактивного превращения материнского изотопа. Асимметричное распределение значений квадрупольного расщепления для стабилизировавшихся состояний железа свидетельствует о том, что захваченные электроны могут находиться на различных расстояниях от дочернего атома. Оценка влияния захваченных электронов на величину квадрупольного расщепления подтверждает сделанное предположение.

Известно, что резонансные линии эмиссионных мессбауэровских спектров по сравнению с абсорбционными могут быть сильно уширены. Уширение линий наблюдали на многих изотопах, но чаще всего и с наибольшей точностью в экспериментах с инкорпорированными в твердые тела изотопами ^{57}Co [1–3] и $^{119\text{m}}\text{Sn}$ [4]. Изотоп ^{57}Co распадается путем электронного захвата, а изотоп $^{119\text{m}}\text{Sn}$ – путем конвертированного изомерного перехода. Общим для этих двух типов распада является образование электронной вакансии на внутренней оболочке дочернего атома. Заполнение этой вакансии происходит с испусканием рентгеновского излучения или электронов вследствие эффекта Оже. В последнем случае атом ионизируется в тем большей степени, чем больше оже-переходов может произойти по мере выхода электронной дырки на внешние уровни. Ионизация и испущенные электроны являются причиной многочисленных физико-химических процессов в локальной области стабилизации дочернего атома [5, 6], приводящих к уширению резонансных линий. Особенно это характерно для молекулярных и некристаллических соединений. Причину уширения чаще всего связывают с возникающими после ядерных превращений состояниями дочерних атомов в разных, но мало отличающихся друг от друга, окружениях [7]. В чем состоят эти отличия обычно не объясняется. Один из возможных путей их возникновения, описанный для ^{57}Co в CoO [1], это образование наряду с ионами железа ионов трехвалентного кобальта (следствие нейтрализации высокоионизированных состояний электронами, захваченными с

двухвалентного кобальта). Последующие исследования показали [8], что уширение вызвано наличием дефектов в исходном оксиде кобальта. Очевидно, что описанный механизм уширения не может быть перенесен на более сложные молекулярные соединения.

Испускание электронов Оже и Костера–Кронига должно неминуемо приводить к ионизации окружающих атомов и молекул, а также к образованию вторичных электронов. При распаде ^{57}Co образуются три группы электронов [9], обладающих энергией (эВ): ниже 130 (28%), 410–700 (45%) и 5130–7050 (27%). Вероятно, только электроны первой и второй групп оказывают влияние на валентное состояние [10], так как они имеют малые пробеги и образуют вторичные электроны в непосредственной близости от места испускания. Электроны с энергией порядка 500 эВ образуют глобу-скопление ион-электронных пар (два–три десятка). Электроны, как известно, в неупорядоченных аморфных или стеклообразных средах легко захватываются средой. В частности, в стеклообразных замороженных растворах они образуют сольватированные электроны, время жизни которых превышает время жизни мессбауэровского уровня для ^{57}Fe или ^{119}Sn . В настоящей работе сделана попытка обнаружить проявление этих электронов путем более тщательного анализа эмиссионных мессбауэровских спектров.

В качестве изучаемых объектов были выбраны комплексные соединения, замороженные растворы и сухие комплексы кобальта (образцы № 1–3). Образец № 1 представлял собой комплекс антралиновой кислоты с $3,7 \times 10^{-7}$ Бк $^{57}\text{Co}^{2+}$ без носителя, образец

*Физический факультет МГУ, кафедра общей физики.

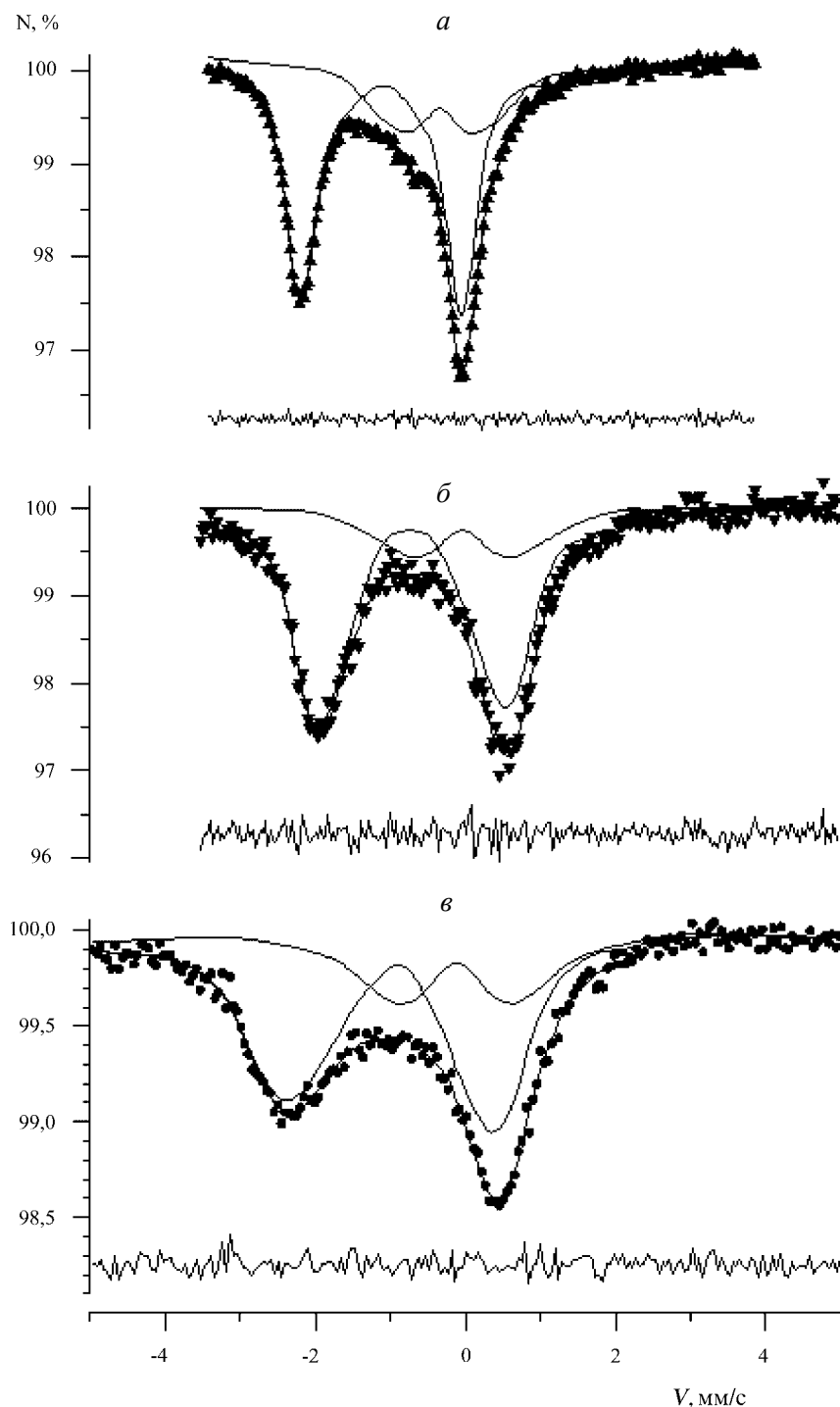


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ядер Fe^{57} исследованных образцов: а – № 1, б – № 2, в – № 3 ($T = 80 \text{ K}$)

№ 2 – комплекс индолил-3-уксусной кислоты с $^{57}\text{Co}^{2+}$ также без носителя и образец № 3 – раствор хлористого кобальта в этаноле.

Мессбауэровские спектры исследованных образцов, измеренные при температуре жидкого азота, приведены на рис. 1. Они представляют собой суперпозицию двух парциальных спектров, относящихся к двух- и трехвалентным ионам железа, в соответствии с вышеизложенными представлениями о возникнове-

нии этих ионов из материнского иона Co^{2+} вследствие конкурентных реакций слабосвязанных электронов в среде. Поскольку компоненты спектров оказались заметно уширенными и являются типичными для локально неоднородных систем [12], обработку и анализ спектров проводили путем восстановления двух независимых функций распределения $p(\epsilon)$ квадрупольного смещения ϵ компонент парциальных спектров, равных смещению возбужденных ядерных

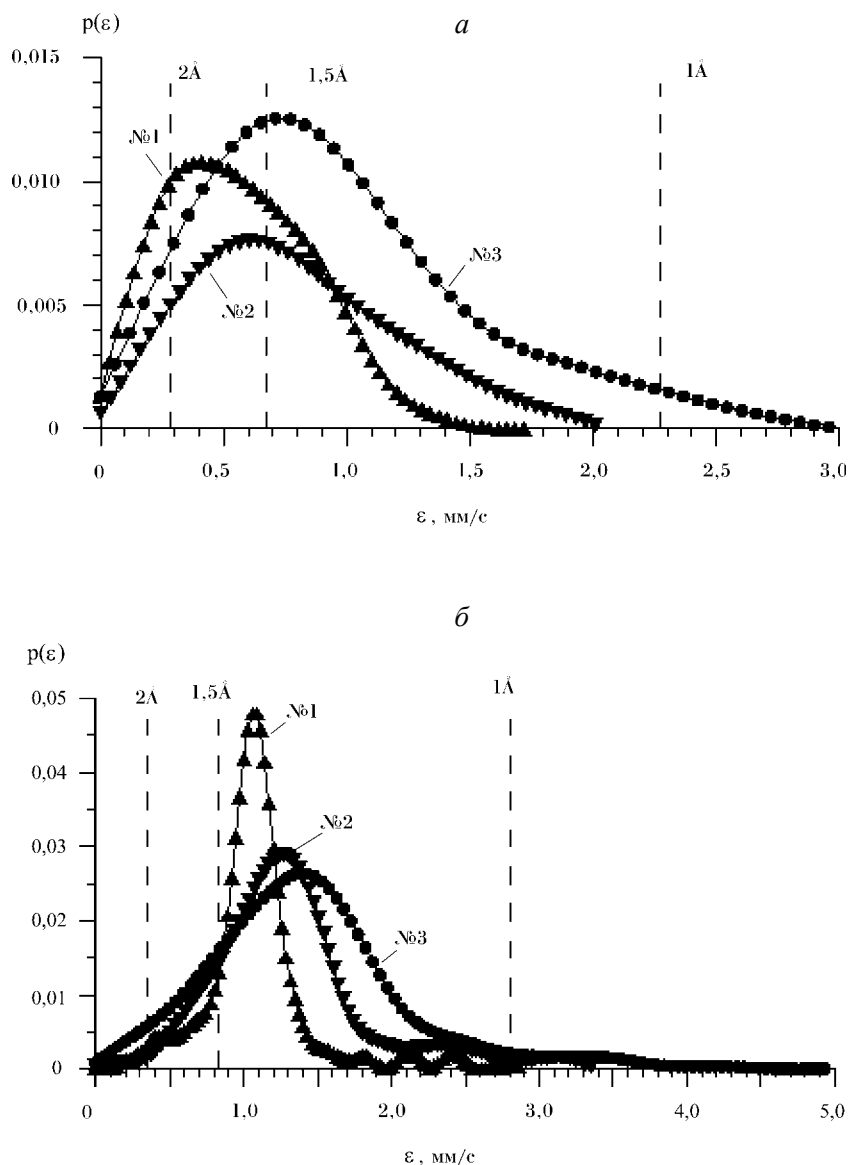


Рис. 2. Результат восстановления функций распределения $p(\epsilon)$ квадрупольных смещений ϵ компонент частичных мессбауровских спектров ядер Fe^{57} , соответствующих Fe^{3+} (а) и Fe^{2+} (б) в исследованных образцах: 1 – № 1, 2 – № 2, 3 – № 3

уровней ядра ^{57}Fe со спином $3/2$, происходящему вследствие квадрупольного взаимодействия [11]. При этом использовали программу DISTRI из программного комплекса MStools [12].

На рис. 2 представлены результаты восстановления функций распределения $p(\epsilon)$, соответствующих двух- и трехвалентным ионам железа.

Как легко видеть, распределения характеризуются асимметричной куполообразной кривой с более пологим склоном при больших значениях ϵ , более выраженных в случае трехвалентных ионов железа. Такой вид функции распределения могут иметь, если предположить, что вблизи дочерних атомов железа на разных расстояниях от них находятся заряженные

частицы. С учетом процессов послераспадной релаксации системы можно предположить, что самой вероятной частицей для создания больших градиентов электрического поля является электрон. Возможность этой интерпретации подтверждается оценкой квадрупольного смещения ϵ , создаваемого единичным электроном, находящимся на трех произвольно выбранных расстояниях от ионов железа. Расчет градиента электрического поля проведен в предположении о точечной локализации зарядов по программе LATTICE [12]. При этом использовали величину квадрупольного момента ядра Fe^{57} в возбужденном состоянии $Q = 0,146$ б [13] и параметры антиэкранирования Штернхеймера: $\gamma_{\infty} = -9,14$ (Fe^{3+}) и $\gamma_{\infty} = -11,5$ (Fe^{2+})

[14]. Величины возможных значений ϵ отмечены на рис. 2 вертикальными штриховыми линиями с указанием расстояния от локализованного электрона до иона железа.

Альтернативой для наблюдаемых асимметричных распределений может служить образование вблизи атомов железа радикалов или ионов радикалов, сильнее влияющих на градиент электрического поля. Однако это кажется менее вероятным. Во-первых, эти радикалы образуются далеко не во всех системах, во-

вторых, электроны в них являются валентными, имеют более размазанную волновую функцию и создают поэтому малые градиенты электрического поля.

Следует заметить, что в абсорбционных спектрах изученных комплексов, содержащих в своем составе ионы двух и (или) трехвалентного железа [15], линии поглощения с учетом толщины образца могут считаться нормальными по ширине, а распределение квадрупольных расщеплений в них является симметричным.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект №01-03-32407).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wertheim G.K. // Phys. Rev. 1961. **124**. № 3. P. 764.
2. Fenger J., Maddock A.G. // J. Chem. Soc. (A). 1970. P. 3261.
3. Ladrier J., Apers D.J. // J. Phys. 1976. **37**. P. 913.
4. Ishiba S., Yamada M., Negita H. // J. de Physique. Colloque C2. 1979. **40**. P. C. 428.
5. Friedt J.M., Danon J. // Atom Energy Rev. 1980. **184**. N 4 P. 893.
6. Перфильев Ю.Д. // Изв. РАН. сер. физ. 1999. **63**. С. 1383.
7. Fenger J., Olsen J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. №3. P. 319.
8. Перфильев Ю.Д. // ЖФХ. 1986. **40**. С. 1057.
9. Perfiliev Yu.D., Afanasov M.I., Guenther P.P., Babeshkin A.M. // J. Radioanal. Chem. 1978. **43**. С. 15.
10. Becze-Deák T., Botyán L., Corradi G., Korecz L., Nagy D.L., Polgár K., Sayed S., Spiering H. // J. Phys. Condens. Matter. 1999. **11**. P. 6239.
11. Русаков В.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 1999. **63**. С. 1389.
12. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алмата, 2000.
13. Русаков В.С., Храмов Д.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 1992. **56**. С. 201.
14. Marathe V.R., Trautwein A. // Advances in Mössbauer Spectroscopy. Amsterdam, 1983. P. 398.
15. Камнев А.А., Перфильев Ю.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 205.

Поступила в редакцию 04.02.03

EFFECT OF THE CAPTURED ELECTRONS ON THE EMISSIVE MÖSSBAUER SPECTRA

Yu.D. Perfiliev, V.S. Rusakov, L.A. Kulikov

(Division of Radiochemistry)

The resonance lines observed in source experiments are significantly broader than in the corresponding absorber experiments. To explain this phenomenon the model of trapped electron was proposed. Auger electrons emitted after electron capture of Co57 and also secondary electrons may be trapped in the vicinity of the nucleogenic iron. Asymmetrical distribution of quadrupole splittings in emission Mössbauer spectra is result of electron capture by lattice traps situated at different distances from the iron ion. The estimates of quadrupole splitting due to trapped electrons support the above-mentioned model.