

Zjawisko Mössbauera

Dr Andrzej KOTLICKI

Metoda pomiarowa, z którą chcę zapoznać Czytelników, została odkryta w 1958 roku przez Rudolfa Mössbauera i doczekała się w chwili obecnej kilkudziesięciu monografii, własnego czasopisma naukowego oraz wielu poświęconych jej kongresów naukowych. Sam zbiór streszczeń prac mössbauerowskich, wydawany najpierw co kilka lat, a obecnie co miesiąc, to już kilkanaście grubych tomów.

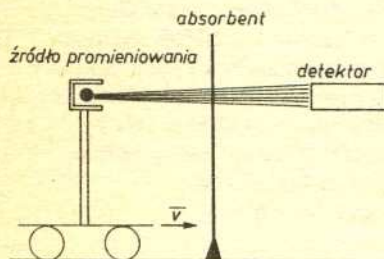
Poza fizyką spektroskopia mössbauerowska znalazła zastosowanie w chemii, biologii, geologii, archeologii, geofizyce i innych dziedzinach badań podstawowych, a także w technice. Emisja kwantu gamma o energii E związana jest, ze względu na prawo zachowania pędu, z odrzutem emitującego obiektu, w tym przypadku jądra atomowego. Ponieważ dla fotonu $E_\gamma = p_\gamma c$, gdzie p_γ jest pędem fotonu, prosty rachunek wykazuje, że energia odrzutu wynosi $\frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$ (M masa jądra). W przypadku emisji energia kwantu musi być o tę wartość mniejsza od różnicy energii wzbudzonych poziomów jądrowych, między którymi nastąpiło przejście. Analogiczne rozumowanie wskazuje, że absorpcja może zajść, gdy energia jest o $\frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$ większa od różnicy energii poziomów. Dla przejścia gamma szerokość naturalna linii, wynikająca z zasady nieoznaczoności Heisenberga, jest (w odróżnieniu od przejść optycznych) mniejsza od energii odrzutu, wydaje się więc, że emisji i absorpcji rezonansowej nie da się obserwować dla atomów nie związanych, np. w gazie.

Dotychczasowe rozumowanie opierało się na założeniu, że emitujące lub absorbujące jądro znajduje się w spoczynku. Proste rozważania wykorzystujące prawa zachowania energii i pędu prowadzą do wniosku, że gdy emitujące lub absorbujące jądro znajduje się w ruchu, to energia odrzutu jądra zależy od jego prędkości i kierunku, jaki ta prędkość tworzy z kierunkiem emisji. W przypadku emisji z beładnie poruszających się atomów gazu prowadzi to do poszerzenia linii emisyjnej i absorpcyjnej. Może to przy dużych temperaturach gazu prowadzić do absorpcji rezonansowej, w takich warunkach bardzo trudnej do obserwacji. Okazało się jednak, że w przypadku emisji i absorpcji zachodzącej w atomach znajdujących się w ciele stałym lub bardzo lepkiej cieczy możliwy jest proces bezodrzutowy — pęd odrzutu jądra przejmowany jest przez całe ciało, którego emitujące lub absorbujące jądro jest częścią, a zatem energia odrzutu jest pomijalnie mała (ze względu na bardzo dużą masę M , w tym przypadku jest to masa ciała makroskopowego). Taki proces to właśnie zjawisko Mössbauera. Zostało ono dotychczas zaobserwowane w 80 izotopach 44 pierwiastków.

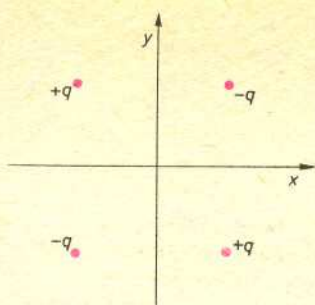
Sama możliwość obserwacji rezonansu dla promieniowania gamma i ewentualnie jego zależności od temperatury nie usprawiedliwiałaby tak szerokiego zastosowania efektu. Okazało się jednak, że wykorzystując zjawisko Dopplera można obserwować kształt linii rezonansowej, a także porównywać różnice energii poziomów źródła z różnicą poziomów w absorbencie.

Dla najbardziej rozpowszechnionego izotopu mössbauerowskiego — żelaza 57 — szerokość linii wynosi około 10^{-8} eV. Jak łatwo obliczyć, ruch źródła względem absorbentu z prędkością rzędu milimetra na sekundę jest wystarczający do zmiany energii kwantu gamma o tę wartość. Wobec tego, jeżeli będziemy badać zależność transmisji przez absorbent (liczby docierających poprzez absorbent do detektora kwantów gamma) od wzajemnej prędkości źródła względem absorbenta, to otrzymamy kształt linii rezonansowej. Dodatkowo, jeżeli różnica energii poziomów w źródle będzie przesunięta nieznacznie (10^{-8} – 10^{-6} eV) względem różnicy poziomów w absorbencie, to będzie można wyznaczyć wielkość tego przesunięcia.

Absorpcję rezonansową obserwujemy, gdy układ naświetlamy promieniowaniem o energii fotonów równej różnicy energii stanów podstawowego i wzbudzonego. Układ przechodzi wówczas w stan wzbudzony; ponownemu przejściu do stanu podstawowego towarzyszy emisja promieniowania o tej samej długości fali (energii, fotonu), ale na ogół w innym kierunku niż fala padająca. Wiązka padająca jest więc osłabiona po przejściu przez absorbent.



Schemat doświadczenia wykorzystującego zjawisko Mössbauera. Absorbent i źródło zawierają ten sam izotop mössbauerowski. Ruch źródła powoduje zmianę długości fali promieniowania padającego na absorbent (zjawisko Dopplera). Mierząc osłabienie wiązki w zależności od prędkości v źródła można wyznaczyć kształt linii absorpcyjnej. (W innym wariantcie można absorbent poruszać pomiędzy nieruchomym źródłem a detektorem.)



Moment kwadrupolowy Q układu ładunków zdefiniowany jest jako:

$$Q = \sum_i q_i (3z_i^2 - r_i^2) \quad (\text{lub} \quad \int \rho(\vec{r})(3z^2 - r^2) d_3r),$$

gdzie sumowanie dotyczy wszystkich ładunków q_i układu o współrzędnych x_i, y_i, z_i , $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$. Rysunek przedstawia najprostszy (płaski) układ ładunków o różnym od zera momencie kwadrupolowym.

Zjawisko Mössbauera jest więc metodą pozwalającą na wykrywanie zmian poziomów jądrowych o 10^{-8} eV! Ponieważ typowe energie występujących w tym zjawisku kwantów gamma wynoszą $10^4 - 10^5$ eV, to dokładność energetyczna metody (dobroć rezonansu) wynosi $10^{12} - 10^{13}$. Dla izotopu ^{67}Zn dobroć ta osiąga wartość 10^{16} , a dla ^{107}Ag — 10^{22} (eksperyment potwierdzający występowanie zjawiska Mössbauera w tym ostatnim izotopie nie jest przekonujący). Tak wielka energetyczna zdolność rozdzielcza spektroskopii mössbauerowskiej pozwoliła na obserwacje wpływu otoczenia atomu na poziomy jądrowe. Istotnymi w tym przypadku oddziaływaniami (zwanymi nadsztylnymi) okazały się: oddziaływanie kontaktowe ładunku jądra z ładunkiem elektronów, oddziaływanie momentu kwadrupolowego jądra z gradientem pola elektrycznego i oddziaływanie momentu magnetycznego jądra z polem magnetycznym. Te ostatnie dwa oddziaływania prowadzą do rozszczepienia poziomów, a więc do pojawienia się w widmie mössbauerowskim szeregu linii. Linie te, będące wynikiem obecności oddziaływań, tworzą często układ charakterystyczny dla substancji, w jakiej znajduje się atom mössbauerowski. Pozwala to na wykorzystanie zjawiska przy analizie chemicznej. Duża rozdzielczość metody i fakt, że jest to analiza nie niszcząca, spowodował, że zastosowano ją do badania związków żelaza występujących w skałach księżycowych otrzymanych w czasie kolejnych wypraw Apollo oraz sond księżycowych Łuna 16 i 20. Czułość metody na ruch źródła względem absorbenta pozwoliła na szereg oryginalnych zastosowań. I tak na przykład zjawisko Mössbauera wykorzystano do badania aktywności mrówek w mrowisku. Mrówki „nakarmione” substancją zawierającą ^{57}Co , a więc izotop, który w wyniku wychwytu elektronu przechodzi w ^{57}Fe w stanie wzbudzonym, tworzyły zespół źródeł promieniowania gamma. Ruchomym absorbentem było żelazo w metalu diamagnetycznym o wysokiej symetrii, a więc dające pojedynczą linię. Im większa była aktywność mrówek, a więc im więcej z nich poruszało się w różnych kierunkach, tym większe było zróżnicowanie energii emitowanych kwantów gamma, czyli tym większa szerokość linii absorpcyjnej. Pozwoliło to na stosunkowo łatwe wyznaczenie zależności aktywności mrowiska od różnych czynników (przyszłowiec wsadzenie kija w mrowisko spowodowałoby na pewno znaczne poszerzenie linii). Ważnym zastosowaniem zjawiska Mössbauera były badania dotyczące molekuł organicznych zawierających żelazo. Szczególnie dużo uwagi poświęcono badaniom nad myoglobiną i hemoglobiną. Na podstawie widm mössbauerowskich okazało się możliwe obserwowanie szybkości reakcji hemoglobiny z tlenem. Stwierdzono, że spodziewane w temperaturach helowych (tj. temperaturach rzędu 2–3 K) spowolnienie reakcji chemicznych jest mniejsze niż przewidywano. Okazało się, że w związku z procesami tunelowania także w temperaturze helowej zachodzą pewne reakcje. Sugerowałoby to, że osoby dające się zamrozić do temperatury helowej nie mają wielkich szans na ożywienie w przyszłości.



Rozwiązanie zadania M 377. Łatwo zauważyć, że każdy pseudośrodek symetrii musi być środkiem pewnego odcinka łączącego dwa punkty zbioru A . Wynika stąd, że zbiór pseudośrodków symetrii A jest skończony. Możemy więc znaleźć taką prostą P , by rzuty równoległe na P wszystkich punktów a_i i wszystkich pseudośrodków symetrii s_j były różne.

Ustalmy zwrot prostej P i załóżmy, że rzuty b_i punktów a_i są ponumerowane tak, by $b_1 < b_2 < \dots < b_n$. Łatwo zauważyć, że rzut r_j pseudośrodka s_j jest pseudośrodkiem zbioru $B = \{b_1, \dots, b_n\}$. Jeżeli teraz usuniemy z B jeden z punktów b_2, \dots, b_{n-1} , to środkiem symetrii otrzymanego zbioru może być tylko środek r odcinka $b_1 b_n$. Wynika stąd, że B ma najwyżej trzy pseudośrodki symetrii, punkt r oraz ewentualne środki symetrii zbiorów $\{b_1, \dots, b_{n-1}\} = B - \{b_n\}$ i $\{b_2, \dots, b_n\} = B - \{b_1\}$. Ponieważ rzuty różnych pseudośrodków symetrii A były różne, więc A może mieć najwyżej trzy pseudośrodki. (Łatwo zauważyć, że gdy $n = 3$, A ma trzy pseudośrodki.)

Czułość metody na niewielkie prędkości ruchu źródła względem absorbenta pozwala zastosować ją do wykrywania i pomiaru małych drgań. Umieszczenie niewielkich ilości ^{57}Co w odpowiednio dobranych punktach pozwala zmierzyć amplitudę drgań różnych części samolotu. W ten sam sposób badano amplitudę drgań bębna usznego przy różnych częstościach odbieranego dźwięku. Dokładność pomiaru osiągała 1 Å. W jednym z najbardziej znanych doświadczeń wykorzystujących zjawisko Mössbauera dwaj uczeni amerykańscy R. V. Pound i G. A. Rebka zmierzili przesunięcie energetyczne linii promieniowania gamma ^{57}Fe wywołane „spadaniem” fotonów w polu grawitacyjnym Ziemi. Pomiar wykonano w Uniwersytecie Harvarda w 1960 roku; różnica wysokości źródła i absorbentu wynosiła 22 m. Wyniki potwierdziły przewidywania teorii względności, z których wynika, że foton spadający z wysokości H w polu grawitacyjnym o przyspieszeniu g powinien dokonywać względnego przesunięcia energetycznego

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{gH}{c^2}.$$

Grawitacyjne przesunięcie energetyczne fotonów mierzono później wielokrotnie zwiększając dokładność pomiaru.

Są to oczywiście tylko niektóre z rozlicznych zastosowań zjawiska Mössbauera. Zainteresowanych Czytelników odsyłamy do odpowiednich monografii, np. W. I. Goldanski — *Efekt Mössbauera i jego zastosowania w chemii*.