А.А.Карасаева, А.К.Жубаев, С.К.Ережепова
АРУ им.К.Жубанова (Актобе, Казахстан)

МАТРИЧНОЕ ОПИСАНИЕ СВЯЗЕЙ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ ФАЗ СЛОИСТОЙ СИСТЕМЫ

Обработка мессбауэровских спектров при использовании программы SPECTR программного комплекса MSTools [1] предусматривает переход от исходных параметров $\{a_i\}$ к новым параметрам $\{b_l\}$, чтобы результаты обработки описывались изомерным сдвигом δ, квадрупольным смещением ε и сверхтонким магнитным полем H_n. В результате вводятся ограничения Hard Bonds [1] на варьируемые параметры с помощью матриц линейной трансформации T:

$$b_l = \sum_i^{3p} T_{li} a_i \qquad (1)$$

В общем случае, эта матрица делится на четыре независимых матрицы (unit матрица I для a, b, N_∞, c и v_0 переменные, описывающие формы резонансных и базовых линий; p-размер матриц амплитуд T_A, матриц скоростей T_V и матриц ширин T_G). Это разделение обусловлено тем, что линейные комбинации неоднородных параметров не интересны в физическом смысле и, следовательно, практически исключены.

Если спектр является суперпозиций нескольких парциальных спектров, каждая матрица (T_A, T_V, T_G) определяется матрицами, когда число равно числу парциальных спектров. Например, если спектр является суперпозицией трех парциальных спектров, то для каждой из матриц T_i мы имеем:

$$\left[\begin{array}{c:c:c} T_i^1 & & \\ \hdashline & T_i^2 & \\ \hdashline & & T_i^3 \end{array}\right] \qquad (2)$$

Если парциальные спектры независимы, другие элементы T_i равны нулю. Используя ненулевые элементы оставшейся части матрицы можно наложить связи между парциальными спектрами. Матрицы T_A, T_V, T_G можно инициализировать в программе (Sub type matrix) в соответствии с разделением мессбауэровских линий последствием различных подрешёток.

Для изотопа ^{57}Fe (для других гамма-переходов 1/2 - 3/2), включая δ, ε, H_n значения H_n в число варьируемых параметров достигается изменением переменных. Связи между параметрами имеет следующий вид для дублета:

$$\begin{aligned} \delta &= 0.5v_1 + 0.5v_2, \\ \varepsilon &= -0.5v_1 + 0.5v_2. \end{aligned} \qquad (3)$$

Здесь v_1 и v_2 - позиции компонентов дублета.

Матрица T_A для дублета появляется результат следующие связи:

$$A_1=A_1,\ 0=-A_1+A_2 \qquad (4)$$

Эти связи соответствуют эквивалентности амплитуд компонент в дублете. Матрица T_G подобно матрице T_A и соответствует равенству шириной компонент в дублете. В результате созданы матрицы T_A, T_V, T_G, соответственно:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} 0.5 & 0.5 \\ -0.5 & 0.5 \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 1 \end{vmatrix}$$

Для секстета выполняются соотношения [1]:

$$\begin{aligned} \delta &= 0.25v_1 + 0.25v_2 + 0.25v_5 + 0.25v_6, \\ \varepsilon &= 0.25v_1 - 0.25v_2 - 0.25v_5 + 0.25v_6, \\ H_n &= -v_1 + v_6. \end{aligned} \tag{5}$$

здесь v_1, ..., v_6 – позиции компонентов зеемановского секстета и значения магнитного поля H_n, сдвига δ и ε вычислены в единицах доплеровской скорости. При этих связей между варьируемых параметрами необходимо использовать также три линейных комбинаций. Так называемые «жесткие» ограничения:

$$\begin{aligned} 0 &= v_2 - v_3 - v_4 - v_5, \\ 0 &= -v_1 + 2v_2 - v_3 + v_4 - 2v_5 + v_6, \\ 0 &= -v_1 + kv_3 - kv_4 + v_6, \end{aligned} \tag{6}$$

которые являются следствием квантования уровней энергии ядер. Коэффициент k определяется ядерным g-фактором для первого возбужденного g_{ex} и основного g_{gr} состояния (для ^{57}Fe $k \cong 6.33$ и для ^{119}Sn $k \cong 2.01$.):

$$k = \frac{3|g_{ex}| + |g_{grr}|}{|g_{grr}| - |g_{ex}|}. \tag{7}$$

Матрица T_A для секстета с амплитудами попарно равными амплитудами реализуется следующие связи:

$$A_1=A_1,\ A_2=A_2,\ A_3=A_3,\ 0=-A_3+A_4,\ 0=-A_2+A_5,\ 0=-A_1+A_6 \tag{8}$$

Матрица T_G для секстета с теми же ширинами компонент реализуется следующие связи:

$$\Gamma_1=\Gamma_1,\ 0=-\Gamma_1+\Gamma_2,\ 0=-\Gamma_2+\Gamma_3,\ 0=-\Gamma_3+\Gamma_4,\ 0=-\Gamma_2+\Gamma_5,\ 0=-\Gamma_1+\Gamma_6 \tag{9}$$

В результате созданы матрицы T_A, T_V, T_G, соответственно:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0.25 & 0.25 & 0 & 0 & 0.25 & 0.25 \\ 0.25 & -0.25 & 0 & 0 & -0.25 & 0.25 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 1 & -2 & 1 \\ -1 & 0 & k & -k & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Необходимо отметить, что существует возможность удаление "жестких" связей без изменения матрицы преобразования, если "новые" параметры, которые соответствует связам, варьируется в процессе обработки. Это возможно в случае установления ненулевых соответствующих ограничений на шаг для этих переменных.

Помимо «жестких» связей существует возможность реализации двух типов «нежесткие» ограничений для следующих комбинаций параметра спектра. Чаще всего используется 1-ый тип (линейные комбинации площадей):

$$W_t(\{b_l\}) = \sum_{j=1}^{p} c_{tj} s_j = \pm \Delta W_t \qquad (10)$$

здесь s_j – это площадь j -линии в спектре; $\{c_{tj}\}$ - коэффициент определяемым пользователем. Первый тип «нежестких» ограничении позволяет указать какую либо область линейную комбинацию парциального спектра разделит компоненты, которые равны нулю. Степень «жесткости» любого ограничения определяется значением ΔW, который играет роль допустимого стандартного отклонения.

Рассмотрим пример применения ограничений. Атомы железа в интерметаллическом соединении Fe_2Zr занимают позиции, с заполняемостью в соотношении 3:1. Мессбауэровский спектр представляет собой суперпозицию двух секстетов с параметрами: $\delta = -0{,}15$ мм/с, $\varepsilon = 0{,}38$ мм/с, $H_1 = 180 \pm 5$ кЭ, $H_2 = 200 \pm 10$ кЭ. Необходимо создать модель спектра данной фазы.

Даны два секстета с одинаковыми изомерными сдвигами ($\delta_1 = \delta_2 = \delta$) и квадрупольными смещениями ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$). При создании связей Hard Bond используем матрицы Sub-type размерностью 12×12. Матрица амплитуд T_A остается в исходном состоянии без изменений.

1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
0	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
-1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	0	0
0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	1	0
0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	1

В матрицу скоростей T_V вносятся изменения с учетом равенств $\delta_1 = \delta_2$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$:

0.25	0.25	0	0	0.25	0.25	0	0	0	0	0	0
0.25	-0.25	0	0	-0.25	0.25	0	0	0	0	0	0
-1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
0	1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0
-1	2	-1	1	-2	1	0	0	0	0	0	0
-1	0	6.33	-6.33	0	1	0	0	0	0	0	0
-1	0	0	0	0	0	0.25	0.25	0	0	0.25	0.25
0	**-1**	0	0	0	0	0.25	-0.25	0	0	-0.25	0.25
0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	1
0	0	0	0	0	0	0	1	-1	-1	-1	0
0	0	0	0	0	0	-1	2	-1	1	-2	1
0	0	0	0	0	0	-1	0	6.33	-6.33	0	1

Так как оба секстета относятся к одной фазе, то ширины их линий принимаются равными. В матрицу ширин T_G вносится изменение:

$$
\begin{vmatrix}
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\mathbf{-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1
\end{vmatrix}
$$

В общем случае для амплитуд секстетов выполняются условия: $A_1:A_2:A_3=3:2:1$ и $A_7:A_8:A_9=3:2:1$. Для интенсивностей (площадей) линий соответственно соотношения: $s_1:s_2:s_3=3:2:1$ и $s_7:s_8:s_9=3:2:1$. Перепишем их в следующем виде:

$$s_1:s_3=3:1, \quad \frac{s_1}{s_3}=\frac{3}{1}, \quad 1\cdot s_1-3\cdot s_3=0,$$

$$s_1:s_2=3:2, \quad \frac{s_1}{s_2}=\frac{3}{2}, \quad 2\cdot s_1-3\cdot s_2=0,$$

$$s_7:s_9=3:1, \quad \frac{s_7}{s_9}=\frac{3}{1}, \quad 1\cdot s_7-3\cdot s_9=0,$$

$$s_7:s_8=3:2, \quad \frac{s_7}{s_8}=\frac{3}{2}, \quad 2\cdot s_7-3\cdot s_8=0.$$

Выполнение этих условий требует создания двух матриц Soft Bond размерностью 12×2:

$$
\begin{vmatrix}
1 & 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
2 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{vmatrix}
\quad
\begin{vmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{vmatrix}
$$

По условию задачи площади секстетов соотносятся как 3:1:

$$(s_1+s_2+s_3+s_4+s_5+s_6):(s_7+s_8+s_9+s_{10}+s_{11}+s_{12})=3:1$$

$$\frac{s_1+s_2+s_3+s_4+s_5+s_6}{s_7+s_8+s_9+s_{10}+s_{11}+s_{12}}=\frac{3}{1}$$

$$1\cdot s_1+1\cdot s_2+1\cdot s_3+1\cdot s_4+1\cdot s_5+1\cdot s_6-3\cdot s_7-3\cdot s_8-3\cdot s_9-3\cdot s_{10}-3\cdot s_{11}-3\cdot s_{12}=0,$$

В результате создана еще одна матрица Soft Bond размерностью 12×1:

$$
\begin{vmatrix}
1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -3 & -3 & -3 & -3 & -3 & -3
\end{vmatrix}
$$

Итоговая матрица Soft Bond имеет размерность 12×5:

$$
\begin{vmatrix}
1 & 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
2 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -3 & -3 & -3 & -3 & -3 & -3
\end{vmatrix}
$$

Таким образом, с помощью матриц «жестких» и «нежестких» ограничений созданы матрицы для применения при обработке спектров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы: ИЯФ НЯЦ РК, 2000. – 437с.