Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 3, с. 181 – 185 © 2020 г. 10 февраля

Мессбауэровский метод исследования колебаний в гранулярной среде, возбуждаемой ультразвуком

Р. Н. Шахмуратов[+*1)], Ф. Г. Вагизов[*]

[+]Казанский физико-технический институт, Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН", 420029 Казань, Россия

[*]Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 24 декабря 2019 г.
После переработки 24 декабря 2019 г.
Принята к публикации 24 декабря 2019 г.

С помощью метода мессбауэровской спектроскопии исследованы колебания гранулярной среды, помещенной в эпоксидную смолу без отвердителя. Мелкие частицы желтой кровяной соли со средним размером 1.25 мкм играли роль гранул. Нами использовалась соль, обогащенная мессбауэровским изотопом ^{57}Fe. Колебания частиц в смоле на частоте 12.72 МГц возбуждались с помощью полимерного пьезопреобразователя. В покое спектр ядер ^{57}Fe, входящих в состав желтой кровяной соли, состоит из одиночной линии. Включение ультразвука приводит к расщеплению линии в гребенчатую структуру с периодом, равным частоте колебаний. Анализ спектра позволяет оценить амплитуду колебаний гранул и затухание звука в такой среде. Уникальность предлагаемого метода заключается в том, что он позволяет измерять субангстремные смещения частиц по отношению к положению их равновесия.

DOI: 10.31857/S0370274X2003008X

Исследование свойств микроскопических коллоидных частиц, находящихся в вязких жидкостях, представляет большой интерес как пример сильно демпфированных систем, в которых сила внутреннего трения (вязкость) доминирует над силами инерции (см., например, [1]). Такие частицы играют важную роль в биофизике в качестве пробных объектов для исследования молекулярных сил. Кроме того, интерес представляет также затухание звука в гранулярной среде. Например, исследование свойств морских отложений с помощью звука имеет не только практическое значение, но и представляет фундаментальный интерес с точки зрения диссипации энергии в гранулярных средах (см., например, [2]). Исследованию движений в гранулярных средах и динамики коллоидных частиц посвящено большое число книг и монографий (см., например, [3, 4]).

Экспериментальное наблюдение динамики гранулярной среды проводилось в двумерной среде оптическими методами [5]. В трехмерной среде были проведены измерения с помощью ядерного магнитного резонанса [6, 7], рентгеновского излучения [8] и наблюдения за тонким радиоактивным слоем, находящимся между исследуемыми гранулярными слоями [9]. Точность таких измерений невелика. Кроме того, перечисленные методы позволяют исследовать только низкочастотные колебания частиц. В предлагаемой работе мы исследуем колебания коллоидных частиц на ультразвуковых частотах с помощью гамма-излучения с энергией 14.4 кэВ. Длина волны такого излучения чуть меньше одного ангстрема (86 пм). Предлагаемый метод позволяет исследовать колебания коллоидных частиц с чрезвычайно малыми амплитудами. Информация о затухании звука, распространяющегося в коллоидной среде вдоль направления гамма-излучения, содержится в распределении амплитуд колебаний частиц вдоль этого направления.

В основе предлагаемого метода измерений амплитуды колебаний частиц лежат особые закономерности взаимодействия гамма-излучения с гармонически колеблющимися ядрами. Мы используем твердые частицы (кристаллики), содержащие изотопы ядер ^{57}Fe, у которых в состоянии покоя (т.е., когда частицы не колеблются) наблюдается только одна линия поглощения гамма-излучения. Если частицы совершают гармонические колебания с частотой Ω, то линия расщепляется в гребенчатую структуру с периодом, равным Ω [10–15].

Природа этого явления объясняется следующим образом. Пусть ядро совершает гармонические колебания вдоль направления распространения гамма-излучения и расстояние между ядром и источником изменяется согласно закону $R(t) = R_0+r_0 \sin(\Omega t+\psi)$,

1)e-mail: shakhmuratov@mail.ru

где R_0 – неизменная часть расстояния, r_0 – амплитуда, Ω – частота и ψ – фаза механических колебаний. Тогда в системе координат движущегося ядра поле источника приобретает следующий вид: $E_S[t, R(t)] = E_0(t)\exp[-(i\omega_S t + ikR_0 + i\varphi(t)]$, где $E_0(t)$, ω_S и k – зависящая от времени амплитуда поля, частота и волновое число (абсолютное значение волнового вектора) излучения, $\varphi(t) = m\sin(\Omega t+\psi)$ – периодически изменяющаяся фаза излучения, $m = 2\pi r_0/\lambda$ – индекс модуляции фазы и λ – длина волны излучения. Согласно формуле Якоби–Ангера излучение $E_S[t, R(t)]$ можно представить как полихроматическое, состоящее из набора спектральных линий $\omega_S - n\Omega$ ($n = 0$, ±1, ±2,...), а именно:

$$E_S[t, R(t)] = E_C(t)e^{-i\omega_S t+ikR_0} \times \\ \times \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(m)e^{in(\Omega t+\psi)}, \quad (1)$$

где $E_C(t)$ – временная зависимость поля излучения, общая для всех спектральных компонент, и $J_n(m)$ – функция Бесселя n-го порядка. Фурье-образ этого поля имеет гребенчатую структуру:

$$E_S(\omega) = E_0 e^{ikR_0} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(m) \times \\ \times e^{in\psi}E_0(\omega_S - n\Omega - \omega), \quad (2)$$

где $E_0(\omega_S - \omega)$ – спектр поля излучения источника.

Изменяя частоту источника с помощью эффекта Доплера, можно наблюдать гребенчатую структуру в спектре пропускания поглотителя, гармонически колеблющегося как единое целое. Линии поглощения в спектре пропускания излучения источника будут появляться каждый раз, когда соответствующая частота $\omega_S - n\Omega$ гребенки попадает в резонанс с одиночной линией поглотителя, имеющей частоту ω_A.

В мессбауровской спектроскопии зависимость числа фото-отсчетов детектора $N_{\text{out}}(\Delta)$ от доплеровского сдвига Δ дает спектр, который для простоты можно описать выражением

$$N_{\text{out}}(\Delta) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n^2(m)L_n(\Delta), \quad (3)$$

где $\Delta = \omega_S - n\Omega - \omega_A$ – разность частот одиночной линии поглотителя ω_A и спектральной компоненты источника $\omega_S - n\Omega$ в колеблющейся системе координат поглотителя, $L_n(\Delta)$ – функция пропускания поглотителя с одиночной линией поглощения.

Согласно выражению (3) глубина n-й линии поглощения в спектре пропускания пропорциональна спектральной плотности n-й компоненты гребенки, так как только она взаимодействует с поглотителем, а остальные компоненты проходят через поглотитель, не испытывая резонансного взаимодействия. Поэтому интенсивность излучения для n-го резонанса пропорциональна функции $1 - J_n^2(m)[1 - L_n(\Delta)]$. В случае толстого поглотителя, когда $L_n(0) \to 0$, глубина провала пропорциональна $1 - J_n^2(m)$.

Известно, что функции Бесселя $J_n(m)$ осциллируют с ростом m. Так, например, при $m = 2.4$ центральная линия поглощения должна исчезнуть, так как $J_0(2.4) = 0$. Разнонаправленная эволюция глубины линий поглощения вблизи значения индекса модуляции $m = 2.4$, а именно, уменьшение центральной линии с $n = 0$ и рост первых боковых сателлитов с $n = \pm1$, была обнаружена в работах [13–15]. Также нулевая спектральная плотность центральной компоненты излучения ($n = 0$) при $m = 2.4$ приводит к акустически индуцированной прозрачности резонансного поглотителя, которая была предложена и экспериментально наблюдалась в работе [16].

Между тем, разнонаправленная зависимость (уменьшение/возрастание) разных компонент спектра поглощения колеблющегося поглотителя с увеличением индекса модуляции m наблюдалась только для твердотельных образцов, например, фольги нержавеющей стали, которая колеблется достаточно однородно. Такие среды мы будем называть жесткими. Свойства колебаний фольги были изучены в работах [14, 15], где было показано, что в основном фольга колеблется как единое целое. Дополнительное исследование [15], в котором использовалась свинцовая маска с круглым отверстием диаметром 0.6 мм, которое позволяет наблюдать колебания маленького участка фольги, показало, что на малых участках фольга колеблется почти однородно.

Спектры поглощения порошкообразных образцов, диспергированных в пластичном клее типа БФ, [11] и порошках, спрессованных в виде таблетки [14], имеют совершенно другой вид. Такие среды мы будем называть пластичными. Центральная компонента в таких средах всегда глубже всех остальных, а глубины остальных провалов монотонно уменьшаются с ростом номера n. Такой вид спектра наблюдается для всех значений индекса модуляции m. Другой особенностью спектров является увеличение числа компонент спектра с ростом m.

Наблюдаемые закономерности в спектрах спрессованных порошков или пластичных сред противоречат предсказаниям формулы (3). Для объяснения особенностей спектров таких сред в работах [11, 12, 17, 18] была использована модель Абрагама

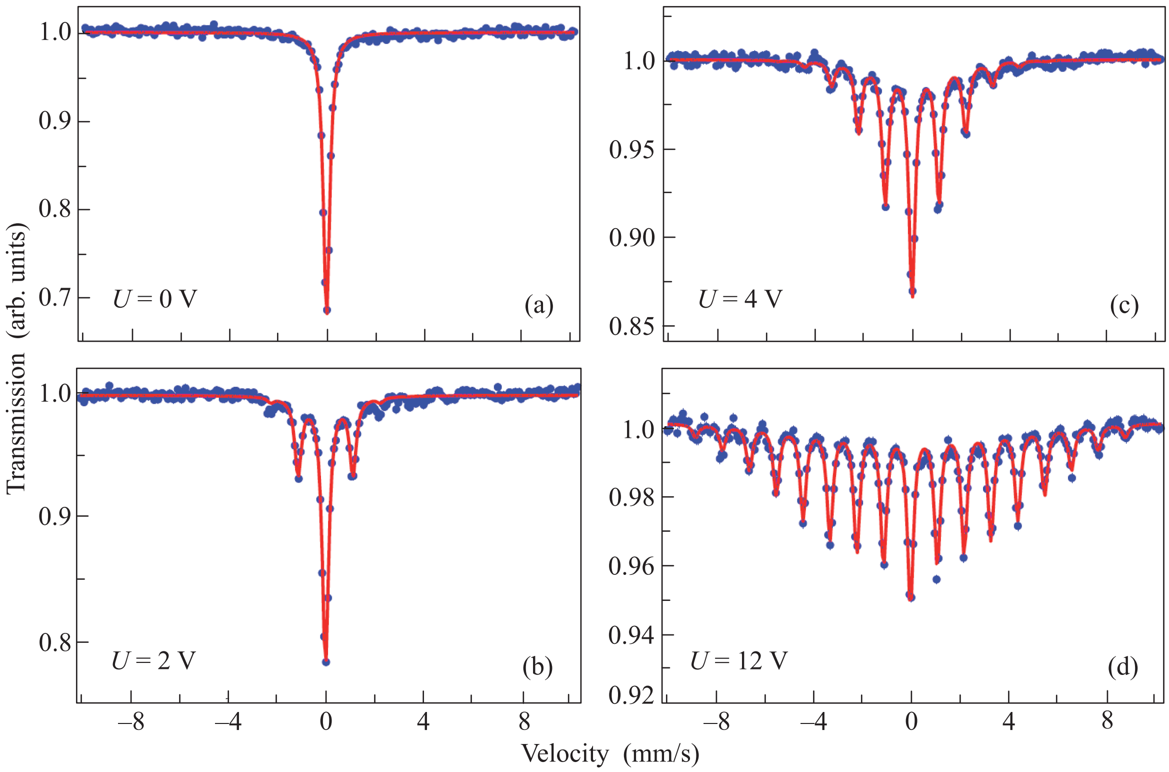

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры порошка желтой кровяной соли в эпоксидной смоле. Вертикальная шкала – пропускание излучения, нормированное на единицу вдали от резонанса. Горизонтальная шкала – скорость источника в мм/с. На пьзопреобразователь подавалось переменное напряжение с частотой 12.72 МГц. Напряжение РЧ генератора составляло: (a) – 0 В; (b) – 2 В; (c) – 4 В; (d) – 12 В. Точками показаны экспериментальные спектры. Сплошной линией показан результат математической обработки экспериментальных спектров теоретической зависимостью (4)

[19], в которой предполагается, что ядра колеблются независимо друг от друга со случайными фазами ψ. Случайность фаз позволяет применить распределение Рэлея для амплитуд колебаний ядер. Усреднение $\langle J_n^2(m)\rangle_R$ с этим распределением изменяет зависимость глубины n-й линии поглощения в спектре, которая описывается выражением $\langle J_n^2(m)\rangle_R = e^{-\langle m^2\rangle} I_n\left(\langle m^2\rangle\right)$, где $I_n\left(\langle m^2\rangle\right)$ – модифицированная функция Бесселя n-го порядка, $\langle m^2\rangle = (2\pi r_G/\lambda)^2$ и r_G – среднеквадратичное отклонение амплитуды колебаний ядер от нулевого значения. Качественно эта зависимость согласуется с экспериментальными спектрами пластичных сред, испытывающих гармонические колебания, хотя количественно она плохо описывает эксперимент [14]. Кроме того, согласно теории, развитой в работе [20], следует, что случайность фаз колебаний ядер должна привести к заметному затуханию гармоник во временных спектрах, которое не наблюдается в эксперименте [20]. Помимо этого, случайная флуктуация фаз колеблющихся ядер должна привести к дополнительному уширению спектральных компонент гребенки, растущее с номером n. Последнее следует из вида n-й спектральной компоненты поля, $e^{in\psi}E_0(\omega_S - n\Omega - \omega)$, в выражении (2), где присутствует случайная фаза $n\psi$. Такое уширение компонент спектра тоже не наблюдается.

В настоящей работе обсуждаются результаты новых экспериментов с желтой кровяной солью $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. В отличие от работы [14], где использовался спрессованный порошок этой соли, кристаллики порошока были размешаны в эпоксидной смоле без отвердителя. Предварительно порошок был измельчен. Размеры порошинок удовлетворяли логнормальному распределению с медианным значением 1.3 мкм и разбросом $\sigma = 0,18$. Полученные спектры показаны на рис. 1. Они хорошо описываются распределением амплитуд колебаний ядер, предложенным в работах [14, 15]. Это распределение имеет вид

$$\langle J_n^2(m)\rangle_G = \frac{\sqrt{\dfrac{2}{\pi}}\displaystyle\int_0^\infty \exp\left[-\frac{1}{2}\left(x-\frac{1}{\varepsilon}\right)^2\right] J_n^2(\varepsilon m_c x)dx}{1+\operatorname{erf}\left(\dfrac{1}{\sqrt{2}\varepsilon}\right)}, \quad (4)$$

где $m_c = 2\pi r_c/\lambda$, r_c – средняя амплитуда колебаний ядер и εr_c – среднеквадратичное отклонение от нее, т.е. ε определяет меру разброса амплитуд. В модели [14, 15] предполагается, что ядра колеблются когерентно, но их амплитуды имеют разные значения, которые удовлетворяют распределению Гаусса, $G_{\text{norm}}(r, r_c)$, около некоторого центрального значения r_c со среднеквадратичным отклонением εr_c. С учетом нормировки и некоторых переобозначений (см. [14]) это распределение приводится к виду (4).

Анализ спектров показал, что разброс амплитуд имеет примерно одно и то же значение $\varepsilon = 0,55$ при разных амплитудах радиочастотного (РЧ) поля. Зависимость среднего значения индекса модуляции от напряжения генератора показана на рис. 2a. Видно,

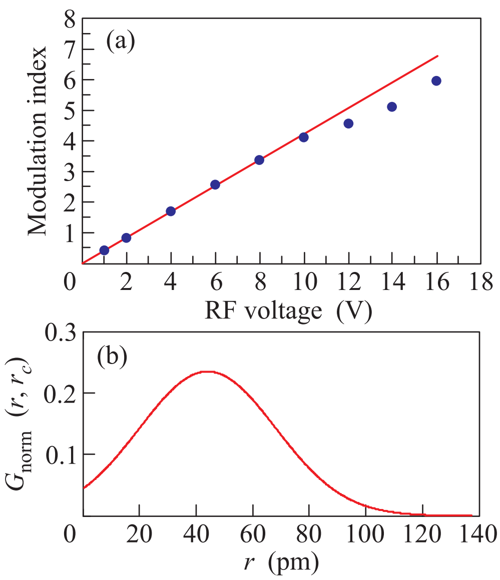

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость среднего значения индекса модуляции от напряжения РЧ генератора (в вольтах). (b) – Распределение амплитуд колебаний ядер железа в эпоксидной смоле, $G_{\text{norm}}(r, r_c)$, при напряжении 8 В. Горизонтальная шкала – в пикометрах

что индекс модуляции растет почти линейно с ростом амплитуды РЧ поля. На рисунке 2b показан пример распределения амплитуд колебаний ядер при напряжении 8 В и $\varepsilon = 0.55$.

Мы также исследовали поглотитель с использованием свинцовой маски с небольшим круглым отверстием диаметром 0.6 мм. В предыдущей работе [15] такая маска позволила снять спектры разных участков колеблющейся фольги нержавеющей стали. Было обнаружено, что в области диаметром 0.6 мм фольга колеблется почти однородно. Между тем, амплитуды колебаний центра фольги и ее периферийных участков сильно отличались. Края фольги испытывали периодические смещения с почти в 1.5 раза большей амплитудой, чем центральная часть. Это можно объяснить маленькой плотностью полимерного пьезопреобразователя (PVDF), создающего периодические смещения, по сравнению с плотностью фольги нержавеющей стали примерно такой же толщины как пленка PVDF. Нагрузка на пленку достаточно велика в центре и существенно меньше на ее краях. Это объясняет различие спектров фольги в ее центре и на периферии. Кроме того, фольга была приклеена к пленке PVDF полимеризованным эпоксидным клеем. Ввиду жесткости фольги по отношению к растяжению, возникало дополнительное сопротивление механическим деформациям пленки PVDF, что ограничивало возможность ее движения в продольном направлении, т.е. сужению и растяжению полимерных цепей, выстроенных вдоль пленки, которые приводят к колебаниям ее поверхности.

Поглотитель, исследуемый в данной работе, представляет собой пятно эпоксидной смолы (5×5 мм) с коллоидными частицами желтой кровяной соли. Плотность такого поглотителя сопоставима с плотностью полимерного пьезопреобразователя. Кроме того, эпоксидная смола без отвердителя не должна создавать заметное сопротивление движениям PVDF. Поэтому можно ожидать, что центр и периферия поглотителя колеблются почти одинаково. Сканирование маски вдоль двух взаимно перпендикулярных направлений показало, что от точки к точке спектры в пределах ошибки не отличаются и среднее значение амплитуды колебаний частиц почти не зависит от положения отверстия маски по отношению к центру поглотителя (см. рис. 3). Между тем, в каждой

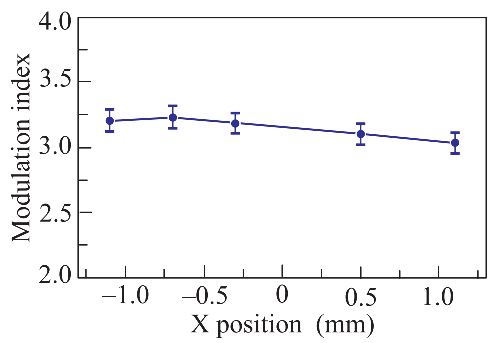

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость индекса модуляции при одном и том же значении амплитуды поля РЧ генератора (8 В) от положения отверстия свинцовой маски по отношению к центру поглотителя (в мм)

отдельной малой области исследуемого образца ядра колеблются с амплитудами, распределение которых приведено на рис. 2b. Такое возможно только в случае затухания звука вдоль направления распространения гамма-излучения. Частицы, находящиеся в непосредственной близости к пьезопреобразователю, т.е. внизу, колеблются с большей амплитудой. По мере удаления слоя частиц от места контакта смолы с пьзопреобразователем, амплитуда уменьшается. Такое распределение амплитуд отражает затухание звука в эпоксидной смоле.

В заключение отметим, что проведенные исследования показывают расщепление линии поглощения ядер ^{57}Fe в коллоидных частицах, возбуждаемых ультразвуковым пьезопреобразователем, на большое число сателлитов, отстоящих от центральной компоненты на частоту, кратную частоте колебаний ядер. Число и амплитуда сателлитов зависит от амплитуды колебаний ядер и их распределения в облучаемой области образца. Выявленная нами функция распределения амплитуд колебаний обусловлена затуханием механических колебаний частиц в вязкой среде. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения гамма-резонансной спектроскопии для изучения динамики колебаний гранулированных и коллоидных систем при возбуждении ультразвуковых колебаний.

Экспериментальная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 18-02-00845-а) и частично Программой Повышения Конкурентоспособности Казанского Федерального университета.

---

1. J. Berner, B. Müller, J.R. Gomez-Solano, M. Krüger, and C. Bechinger, Nat. Comm. **9**, 1 (2018).
2. M.J. Buckingham, J. Acous. Soc. Am. **102**(5), 2579 (1997).
3. R. Jackson, *The Dynamics of Fluidized Particles*, ed. by G.K. Batchelor, Cambridge Monographs on Mechanics, Cambridge University Press, N.Y. (2000).
4. J.K.G. Dhont, in *Studies in Interface Science. An Introduction to Dynamics of Colloids*, series editors D. Möbius and R. Miller, Elsevier, Amsterdam (1996), v. II.
5. E. Clément, J. Duran, and J. Rajchenbach, Phys. Rev. Lett. **69**, 1189 (1992).
6. S.A. Altobelli, R.C. Givler, and E. Fukushima, J. Reology **35**, 721 (1991).
7. E.E. Ehrichs, H.M. Jaeger, G.S. Karczmar, J.B. Knight, V.Yu. Kuperman, and S.R. Nagel, Science **267**, 1632 (1995).
8. G.W. Baxter, R.P. Behringer, T. Fagert, and G.A. Johnson, Phys. Rev. Lett. **62**, 2825 (1989).
9. C.F. Harwood, Powder Technology **16**, 51 (1977).
10. S.L. Ruby and D.I. Bolef, Phys. Rev. Lett. **5**, 5 (1960).
11. T.E. Cranshaw and P. Reivari, Proc. Phys. Soc. **90**, 1059 (1967).
12. J. Mishroy and D.I. Bolef, in *Mössbauer Effect Methodology*, ed. by I.J. Gruverman, Plenum Press, Inc., N.Y. (1968), v. 4, p. 13.
13. А.Р. Мкртчян, А.Р. Аракелян, Г.А. Арутюнян, Л.А. Кочарян, Письма в ЖЭТФ **26**, 599 (1977).
14. R.N. Shakhmuratov and F.G. Vagizov, Phys. Rev. B **95**, 245429 (2017).
15. Р.Н. Шахмуратов, Ф.Г. Вагизов, Письма в ЖЭТФ **108**, 785 (2018).
16. Y.V. Radeonychev, I.R. Khairullin, F.G. Vagizov, and O. Kocharovskaya, arXiv:1911.10926.
17. G. Kornfeld, Phys. Rev. **177**, 494 (1969).
18. C.L. Chien and J.C. Walker, Phys. Rev. B **13**, 1876 (1976).
19. A. Abragam, Acad. Sci. Compt. Rend **0250**, 4334 (1960).
20. J.E. Monahan and G.J. Perlow, Phys. Rev. A **20**, 1499 (1979).