

УДК 541.15+541.28

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ОБЛАКА ИОН-ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР, ОБРАЗОВАННЫХ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОНАМИ ВОКРУГ МЕССБАУЭРОВСКОГО ИОНА $^{57}\text{Fe}^{n+}$

В.М. Бяков, Ю.Д. Перфильев, Л.А. Куликов, С.В. Степанов

(кафедра радиохимии; e-mail: byakov@itep.ru)

Показано, что испускание энергичных оже-электронов в процессе образования мессбауэровского ядра ^{57}Fe приводит не только к образованию многозарядного иона $^{57}\text{Fe}^{n+}$, но и к образованию вокруг иона железа «облака» из нескольких сотен (200–300) ион-электронных пар (H_2O^+ , e^-), называемое оже-блбом. Размер такого оже-блба составляет ~ 100 Å. Быстрые радиационно-химические реакции в оже-блбе определяют экспериментально измеряемое соотношение выходов конечных химически стабильных состояний (Fe^{3+} , Fe^{2+}) мессбауэровского иона. Знание этого отношения существенно для правильной интерпретации результатов эмиссионной мессбауэровской спектроскопии. Хотя проделанные оценки относятся к ядру железа в замороженной водной среде, они могут быть применены и к средам иного химического состава.

Ключевые слова: оже-ионизация, эмиссионная мессбауэровская спектроскопия, ион-электронная рекомбинация.

Чтобы получить в исследуемом образце возбужденное мессбауэровское ядро железа ^{57}Fe , в образец заранее вводят соль изотопа ^{57}Co (например, CoCl_2), который в результате электронного захвата (как правило, электрон захватывается с K -оболочки) превращается ($T_{1/2} = 272$ дня) в возбужденное ядро железа ^{57}Fe (136 кэВ). Ядро в свою очередь за время порядка 9 нс заселяет мессбауэровский уровень (14,4 кэВ), время жизни которого составляет примерно 10^{-7} с.

Сразу после K -захвата ядром ^{57}Co вокруг возбужденного ядра ^{57}Fe сохраняется электронное строение иона Co^{2+} с вакансией на K -оболочке. Энергия такого электронно-возбужденного состояния иона железа составляет примерно $I_K - I_1 - I_2 \sim 6$ кэВ. Здесь I_1 и

I_2 – первые два потенциала ионизации этих ядер (различие значений I_1 и I_2 для Fe и Co лежит за пределами точности приведенной оценки), а I_K – потенциал ионизации K -электронов (у Co и Fe они составляют около 6,0 и 5,6 кэВ соответственно). Вакансия на K -оболочке быстро заполняется одним из более далеких электронов, причем этот переход сопровождается чаще всего не испусканием рентгеновского фотона, а выбиванием одного или нескольких оже-электронов с более высоких энергетических оболочек (вероятность оже-процесса увеличивается с увеличением номера оболочки). В результате там возникает уже две или более вакансий, которые в свою очередь заполняются еще более удаленными электронами. Так развивается оже-

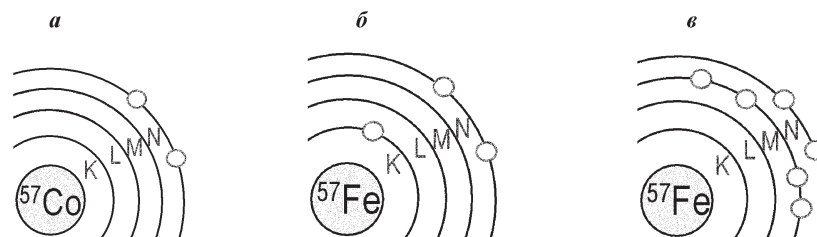


Рис. 1. Электронные оболочки иона кобальта Co^{2+} до процесса K -захвата ядром ^{57}Co (а), «дырка» на K -оболочке иона железа, образовавшаяся сразу после захвата электрона с K -оболочки (б), многозарядный ион железа после завершения оже-процесса (в). Электронная дырка переместилась с K -оболочки на внешние и при этом «размножилась»

каскад, приводящий к образованию сильно ионизованного иона железа ($^{57}\text{Fe}^{n+}$), заряд n^+ которого может достигать 8 (рис. 1). Среднее значение n составляет $\langle n \rangle \sim 4-6$ [1-2].

Энергия иона $^{57}\text{Fe}^{n+}$ сразу после оже-каскада равна

$$I_1 + I_2 + \dots + I_n,$$

где $I_1 = 7,9$ эВ, $I_2 = 16,2$ эВ, $I_3 = 30,7$ эВ, $I_4 = 54,8$ эВ, $I_5 = 75$ эВ и т.д. – соответствующие потенциалы ионизации атома железа. Как видно, энергия сродства такого иона по отношению к электрону оказывается огромной по сравнению с потенциалом ионизации окружающих молекул воды ($I_{\text{H}_2\text{O}} \sim 9$ эВ), что приводит к тому, что в замороженных водных средах все зарядовые состояния иона Fe^{n+} с $n > 3$ являются химически нестабильными. Моментально (за время $10^{-15}-10^{-14}$ с) они восстанавливаются до состояния Fe^{3+} путем отрыва электронов от окружающих молекул воды. При этом избыточная энергия может расходоваться на выбивание «оже-электронов», но уже из молекул среды, окружающих мессбауэровский ион.

Таким образом, суммарная начальная кинетическая энергия (W_{tot}) всех испущенных оже-электронов отличается от W_K в меньшую сторону на $I_1 + I_2 + I_3 + 2I_{\text{H}_2\text{O}} \approx 70$ эВ, чем в дальнейшем мы будем пренебрегать, полагая $W_{\text{tot}} \approx W_K \approx 6$ кэВ. Энергия оже-электронов расходуется на ионизацию (и электронные возбуждения) большого числа молекул среды в окрестности иона мессбауэровского Fe^{n+} . Полное число N_0 ион-электронных пар, порождаемых оже-электронами, можно оценить, поделив W_{tot} на $W_{\text{pair}} \approx 20$ эВ, среднюю энергию образования одной ион-электронной пары, т.е. $N_0 \approx W_{\text{tot}} / W_{\text{pair}} \approx 300$. Таким образом, за время $\sim 10^{-13}$ с после K -захвата вокруг $^{57}\text{Fe}^{n+}$ возникает скопление большого числа ион-электронных пар, или блоб, согласно радиационно-химической терминологии [3]. В данном случае его уместно назвать оже-блобом.

Процессы в оже-блобе естественным образом подразделяются на два этапа:

1) формирование облака ион-электронных пар (собственно оже-блоба) за счет ионизационного торможения оже-электронов ($\sim 10^{-13}$ с) в среде, окружающей

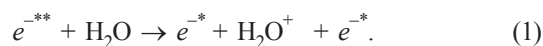
ион $^{57}\text{Fe}^{n+}$, и его трансформация в химически стабильную форму Fe^{3+} , за счет отрыва электронов от ближайших молекул среды;

2) ион-электронная рекомбинация, конкурирующая с процессом амбиполярного диффузионного расплывания¹ оже-блоба (1 пс – 1 нс). Параллельно с этим протекает и восстановление ионов Fe^{3+} до двухзарядного иона Fe^{2+} за счет рекомбинации с одним из электронов оже-блоба.

В настоящей работе проведена оценка параметров пространственно-временной эволюции оже-блоба вокруг ядра железа в замороженной водной среде. Показано, что быстрые радиационно-химические реакции в оже-блобе определяют конечное химически стабильное состояние мессбауэровского иона, что существенно для правильной интерпретации результатов эмиссионной мессбауэровской спектроскопии. Естественно, что характер эволюции оже-блоба зависит от типа среды, ее состава, температуры.

Начальное пространственное распределение ион-электронных пар в оже-блобе

Оказавшись за пределами иона $^{57}\text{Fe}^{n+}$, оже-электроны (e^{-**}), обладая в среднем начальной кинетической энергией $W_A = W_{\text{tot}} / \langle n \rangle \approx 1$ кэВ, тратят ее в основном на ионизацию молекул воды:



На рис. 2 показано, как меняется величина линейной ионизационной потери энергии $|dW/dx|$ оже-электрона, движущегося в водной среде. Видно, что величина потерь в существенной области изменения энергии оже-электрона (150–3000 эВ) хорошо аппроксимируется выражением $|dW/dx| \approx 59/(W, \text{эВ})^{0,56}$ [эВ/Å].

Характер движения вылетевшего из атома оже-электрона можно считать диффузионным с зависящей от энергии длиной свободного пробега, которую естественно отождествить с его транспортной длиной $l_{\text{tr}}(W)$ (рис. 3).

Пространственное распределение облака ион-электронных пар, создаваемых оже-электронами, будем считать гауссовым. Среднеквадратичный радиус этого распределения может быть выражен через транспортную длину и ионизационные потери следующим образом:

¹Амбиполярная диффузия имеет место при различии собственных коэффициентов диффузии электронов и ионов. Диффузия стремится разделить частицы в пространстве, но этому препятствует возникновение объемного заряда. Возникающее локальное электрическое поле не позволяет частицам далеко отходить друг от друга, обеспечивая тем самым выполнение условия локальной квазинейтральности.

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^t 6D(W)dt,$$

где $D(W) = l_{tr}(W)/6$, $v(W) = dr/dt$.

Подставляя выражения для коэффициента диффузии и скорости в $\langle r^2 \rangle$, получим

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^r l_{tr}(W)dr = \int_0^{W_A} l_{tr}(W) \frac{dW}{|dW/dx|}.$$

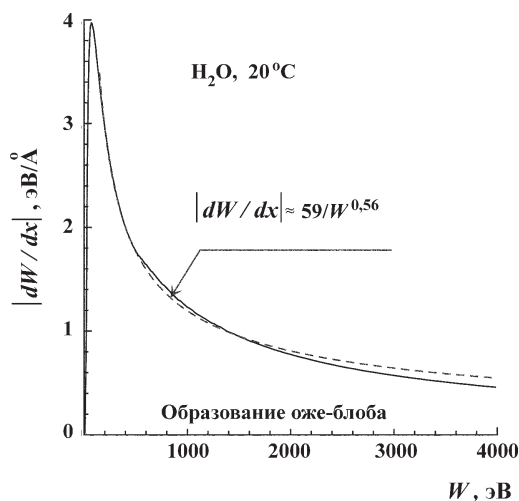


Рис. 2. Ионизационные потери энергии электрона в воде, рассчитанные по формуле Бете с учетом поправок для сил осцилляторов, введенных А. Мозумдером [4] (сплошная линия). Пунктир – ее аппроксимация степенным выражением $59/(W, \text{эВ})^{0.56}$ [эВ/Е] в интервале энергий 150–3000 эВ

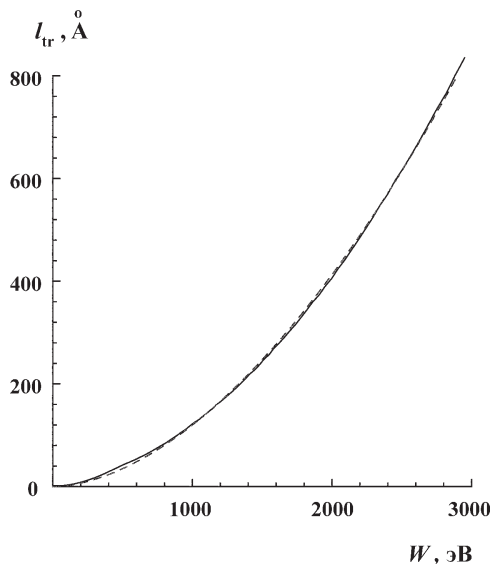


Рис. 3. Зависимость транспортной длины $l_{tr}(W)=1/Cu_r(W)$ от энергии оже-электрона (сплошная кривая). C – концентрация молекул воды; сечение $u_r(W)$ оценивалось в борновском приближении, моделируя молекулу воды изоэлектронным ей атомом Ne [5]. Пунктир – аппроксимация $l_{tr}(W)$ выражением $5,4 \times 10^{-4} (W, \text{эВ})^{1.7}$ [Å]

Используя полученные выше аппроксимации энергетических зависимостей для транспортной длины и ионизационной тормозной способности среды, находим, что начальный среднеквадратичный радиус оже-блоба равен:

$$\langle r^2 \rangle, [\text{Å}^2] = 9,2 \cdot 10^{-6} \int_0^{W_A} W^{2,26} \approx 1,8 \cdot 10^4 \cdot (W, \text{М})^{3,26} dW.$$

или

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} \approx 134 \cdot (W_A, \text{кэВ})^{1,63} [\text{Å}].$$

Таким образом, если начальная энергия оже-электронов равна $W_A=1$ кэВ, то $(\langle r^2 \rangle)^{1/2} \approx 134$ Å, а если $W_A = 500$ эВ, то $(\langle r^2 \rangle)^{1/2} \approx 40$ Å. Следствием диффузионного характера движения оже-электронов в процессе их ионизационного торможения (что имеет место в области низких энергий (<1 кэВ)) является гауссово пространственное распределение образующихся ион-электронных пар в оже-блобе:

$$c(r, t = 0) = N_0 \frac{\exp(-r^2/a^2)}{\pi^{3/2} a^3},$$

где $a^2 = 2\langle r^2 \rangle/3$.

При таком соотношении между a^2 и $\langle r^2 \rangle$ выполняется равенство

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 \frac{\exp(-r^2/a^2)}{\pi^{3/2} a^3} d^3r.$$

Таким образом, можно полагать, что вокруг мессбауэровского иона железа оже-электроны порождают до 300 ион-электронных пар в сферической области с характерным размером a около 100 Å.

Эволюция пространственного распределения ион-электронных пар оже-блоба

По завершении термализации электронов оже-блоба ион-электронные пары рекомбинируют и диффундируют наружу. При этом наличие в центре блоба иона Fe^{3+} , очевидно, заметно не влияет на эволюцию ион-электронных пар блоба (влияние поля мессбауэровского иона обсуждается в следующем разделе). Поскольку число пар велико, можно ожидать, что диффузия частиц будет носить амбиполярный характер (по крайней мере, на начальном этапе). Иначе говоря, профили концентраций ионов и электронов будут близки, что и обеспечит выполнение условия квазинейтральности. Эффекты локализации частиц в структурных ловушках, например,



можно учесть, считая коэффициент диффузии D убывающей функцией времени, что не приводит к существенному усложнению формул, но увеличивает число параметров в задаче.

Предполагая протекание в блоке только процессов рекомбинации и амбиполярной диффузии зарядов, получаем, что в каждый момент времени в блоке концентрация $c_i(r,t)$ ионов примерно равна концентрации $c_e(r,t)$ электронов: $c_i(r,t) \approx c_e(r,t)$. Поэтому, опуская индекс i , можем написать следующее уравнение, определяющее концентрацию $c(r,t)$ частиц (ионов или электронов) в блоке:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - k_r c^2, \quad c(r, t = 0) = N_0 \frac{\exp(-r^2/a^2)}{\pi^{3/2} a^3} \quad (3)$$

Здесь D – коэффициент амбиполярной диффузии, k_r – константа скорости ион-электронной рекомбинации, N_0 – начальное число ион-электронных пар в блоке, a – его начальный радиус (см. выше).

Уравнение (3) не имеет точного аналитического решения, но допускает приближенное, если применить так называемый метод предписанной диффузии [6]. Суть его заключается в том, что пространственное распределение химически активных частиц в треке в каждый момент времени аппроксимируется гауссовой функцией (в рассматриваемом случае сферически симметричной). Это приближение справедливо лишь при достаточно интенсивной диффузии и не слишком большом вкладе процесса рекомбинации.

В рамках метода предписанной диффузии концентрация частиц в оже-блоке записывается в виде:

$$c(r,t) = N(t)G(r,t), \quad G(r,t) = \frac{\exp[-r^2/(a^2 + 4Dt)]}{[\pi(a^2 + 4Dt)]^{3/2}}, \quad \int G(r,t) d^3r = 1. \quad (4)$$

После подстановки этого выражения в (3) и интегрирования по всему пространству ($\int d^3r \dots$) получаем уравнение для убыви числа $N(t)$ ион-электронных пар в оже-блоке:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{k_r N^2}{V_0(1+t/\tau)}, \quad N(0) = N_0, \quad V_0 = (2\pi)^{3/2} a^3, \quad \tau = a^2/4D. \quad (5)$$

Его решение имеет вид

$$\frac{N(t)}{N_0} = \frac{1}{1 + 2W_r(1 - 1/\sqrt{1+t/\tau})},$$

где

$$W_r = k_r c_0 \tau \text{ и } c_0 = N_0/V_0. \quad (6)$$

После подстановки выражения (6) в (4) получаем вид концентрационного профиля:

$$c(r,t) = N(t)G(r,t) = \frac{N_0}{1 + 2W_r(1 - 1/\sqrt{1+t/\tau})} \times \frac{2^{3/2} \exp\left[-\frac{r^2}{a^2(1+t/\tau)}\right]}{V_0(1+t/\tau)^{3/2}}. \quad (7)$$

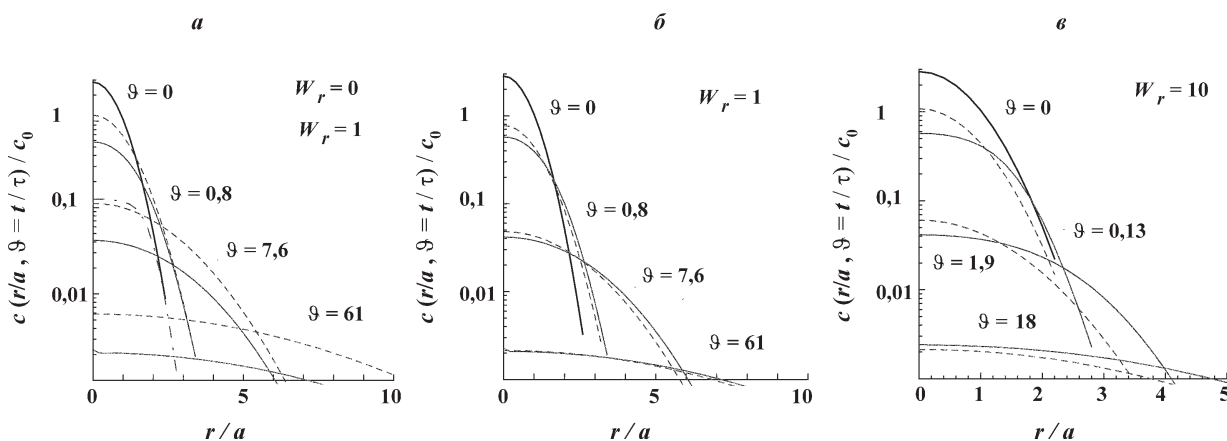


Рис. 4. Концентрационные профили $c(r,t)$ в разные моменты времени (при разных отношениях $\theta = t/\tau$): а – диффузионное расплывание частиц блока в отсутствие рекомбинации ($W_r=0$, пунктир) и при $W_r=1$ (сплошные линии); б и в – сравнение концентрационных профилей, рассчитанных методом предписанной диффузии с помощью выражения (7) (пунктир) и посредством численного решения уравнения (3) (сплошные линии те же, что и слева) и $W_r=10$. Видно, что заметное отличие численного решения (3) от приближенного выражения (7) имеет место лишь при больших скоростях рекомбинации: $W_r > 10$

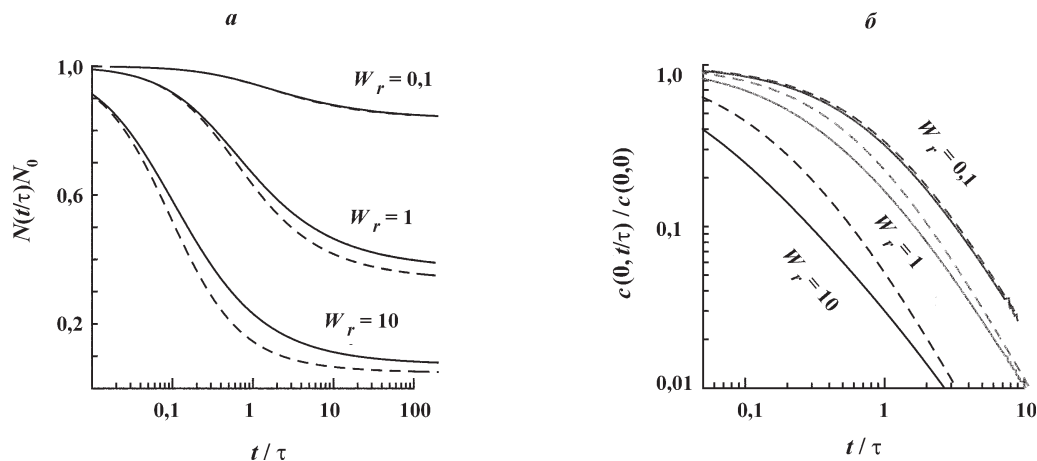


Рис. 5. Кинетика уменьшения общего числа $N(t) = \int c(r, t) d^3 r$ ион-электронных пар вследствие их рекомбинации, вычисленное на основе численного решения уравнения (3) (сплошные линии) и с использованием метода предписанной диффузии (пунктир), согласно выражению (6), при разных значениях $W_r = 0,1; 1$ и 10 (а); относительное убывание относительной концентрации ион-электронных пар на мессбауэровском ядре при тех же значениях W_r (б)

Заметим, что в отсутствие диффузии ($D = 0$) уравнение (3) сводится к виду $dc/dt = -k_r c^2$ и имеет точное решение:

$$c(r, t) = \frac{c(r, 0)}{1 + k_r c(r, 0) t},$$

где

$$c(r, 0) = N_0 G(r, 0) = 2^{3/2} \frac{N_0}{V_0} \exp(-r^2 / a^2).$$

В случае переменного во времени коэффициента диффузии формулы (4–6) допускают естественное обобщение:

$$a^2 + 4Dt \rightarrow a^2 + \int_0^t 4D(t) dt,$$

что при простой зависимости $D(t)$ не приводит к сколь-нибудь существенному усложнению конечных формул. Так, например, локализация частиц может быть учтена посредством экспоненциального убывания $D(t)$ со временем.

На рис. 4 приведены профили концентрации внутриблочных частиц для разных моментов времени при разных скоростях рекомбинации ($W_r = 0; 1; 10$). Они получены как путем численного решения уравнения (3), так и аналитически, методом предписанной диффузии (выражение (7)).

На рис. 5 показано убывание общего числа ион-электронных пар во времени

$$N(t) = \int c(r, t) d^3 r,$$

определенное на основе численного решения исходного уравнения (3) с использованием метода предписанной диффузии, т.е. просто выражение (6). Как уже отмечалось, заметные отличия наступают при интенсивной рекомбинации: $W_r > 10$.

Из уравнения (6) следует, что в интервале $t \gg \tau$ процесс рекомбинации заканчивается, причем доля непрорекомбинировавших пар, $N(t)/N(0)$, выходит на плато (рис. 5, а)

$$N(t \rightarrow \infty) / N(0) = 1/(1+2W_r). \quad (8)$$

Заключение

Показано, что радиоактивный распад находящегося в замороженном водном растворе ядра ^{57}Co и последующее испускание оже-электронов дочерним ионом $^{57}\text{Fe}^{n+}$ приводит к образованию в окружающей ион $^{57}\text{Fe}^{n+}$ нанокрестности с характерным размером 100 \AA облака из $200\text{--}300$ ион-электронных пар (H_2O^+ , e^-), называемое оже-блобом. Оказывается, что измеряемое экспериментально отношение выходов конечных стабильных состояний мессбауэровского иона (Fe^{3+} , Fe^{2+}) определяется происходящими в оже-блобе быстрыми реакциями нейтрализации. Дано математическое описание образования и последующей пространственно-временной эволюции оже-блоба. Для описания процессов внутри блока мы использовали кинетические уравнения неомогенной химической

кинетики, решение которых было получено в рамках метода предписанной диффузии. Показано, что характерное время протекания реакции нейтрализации определяется параметром $a^2/4D$, численная оценка которого требует более детального обсуждения кинетики

процесса гидратации электронов и противоионов (H_2O^+ , H_3O^+), что будет сделано в отдельной работе. Хотя проделанное исследование относится к ядру железа в замороженной водной среде, оно может быть адаптировано и к средам иного химического состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов. пер. с англ. под ред. Ю.Д. Перфильева М., 1998.
2. Pollak H. // Phys. Status Solidi. 1961. 2. P. 720.
3. Лукаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М., 1985.
4. Mozumder A. / Proceedings of the Third Tihany Symposium on Radiation Chemistry. 1972. P. 1123
5. Бяков В.М., Ничипоров Ф.Г. Внутритрековые химические процессы. М., 1985.
6. Jaffe G. // Ann. Phys. 1913. 42. S. 303.

Поступила в редакцию 19.03.09

TIME-SPACE EVOLUTION OF THE ION-ELECTRON PAIRS FORMED BY AUGER-ELECTRONS AROUND THE MOSSBAUER ION $^{57}Fe^{n+}$

V.M. Byakov, Yu.D. Perfil'ev, L.A. Kulikov, S.V. Stepanov

(Division of Radiochemistry)

It is shown that emission of the Auger-electrons during formation of the Moessbauer nucleus ^{57}Fe leads not only to formation of the multi-charged ion $^{57}Fe^{n+}$, but to formation of a cloud of many (200–300) ion-electron pairs (H_2O^+ , e^-) around Fe ion. This cloud is called as Auger-blob. Its size (radius) is about ~ 100 E. Fast radiation-chemical reactions in the Auger-blob determine experimentally observable ratio of yields of final chemically stable ions Fe^{3+} and Fe^{2+} . Knowledge of this ratio is important for adequate interpretation of the results of the emission Moessbauer spectroscopy. In spite of the estimations done are related to frozen aqueous solutions, they can be easily adjusted to media of another chemical composition.

Key words: *auger-ionization, emission Moessbauer spectroscopy, ion-electron recombination.*

Сведения об авторах: Бяков Всеволод Михайлович – вед. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. физ.-матем. наук (byakov@itp.ru); Перфильев Юрий Дмитриевич – гл. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (perf@radio.chem.msu.ru); Куликов Леонид Алексеевич – доцент кафедры радиохимии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (kulikov@radio.chem.msu.ru); Степанов Сергей Всеволодович – вед. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. физ.-матем. наук (sergey.stepanov@itp.ru).