

## Мессбауэровский метод исследования колебаний в гранулярной среде, возбуждаемой ультразвуком

Р. Н. Шахмуратов<sup>+\*1)</sup>, Ф. Г. Вагизов\*

<sup>+</sup> 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  $^{57}\text{Fe}$ . Колебания частиц в смоле на частоте 12.72 МГц возбуждались с помощью полимерного пьезопреобразователя. В покое спектр ядер  $^{57}\text{Fe}$ , 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 исследо-

вать 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  $^{57}\text{Fe}$ , 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  $\Omega$ , то линия расщепляется в гребенчатую структуру с периодом, равным  $\Omega$  [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  $R(t) = R_0 + r_0 \sin(\Omega t + \psi)$ ,

<sup>1)</sup>e-mail: shakhmuratov@mail.ru

где  $R_0$  – неизменная часть расстояния,  $r_0$  – амплитуда,  $\Omega$  – частота и  $\psi$  – 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  $E_0(t)$ ,  $\omega_S$  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  $\lambda$  – длина волны излучения. Согласно формуле Якоби–Ангера излучение  $E_S[t, R(t)]$  можно представить как полихроматическое, состоящее из набора спектральных линий  $\omega_S - n\Omega$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), а именно:

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

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:

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

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  $\omega_A$ .

В мессбауровской спектроскопии зависимость числа фото-отсчетов детектора  $N_{\text{out}}(\Delta)$  от доплеровского сдвига  $\Delta$  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  $\omega_A$  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  $L_n(0) \rightarrow 0$ , 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  $n = \pm 1$ , 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 противостоят предсказаниям формулы (3). Для объяснения особенностей спектров таких сред в работах [11, 12, 17, 18] была использована модель Абрагама

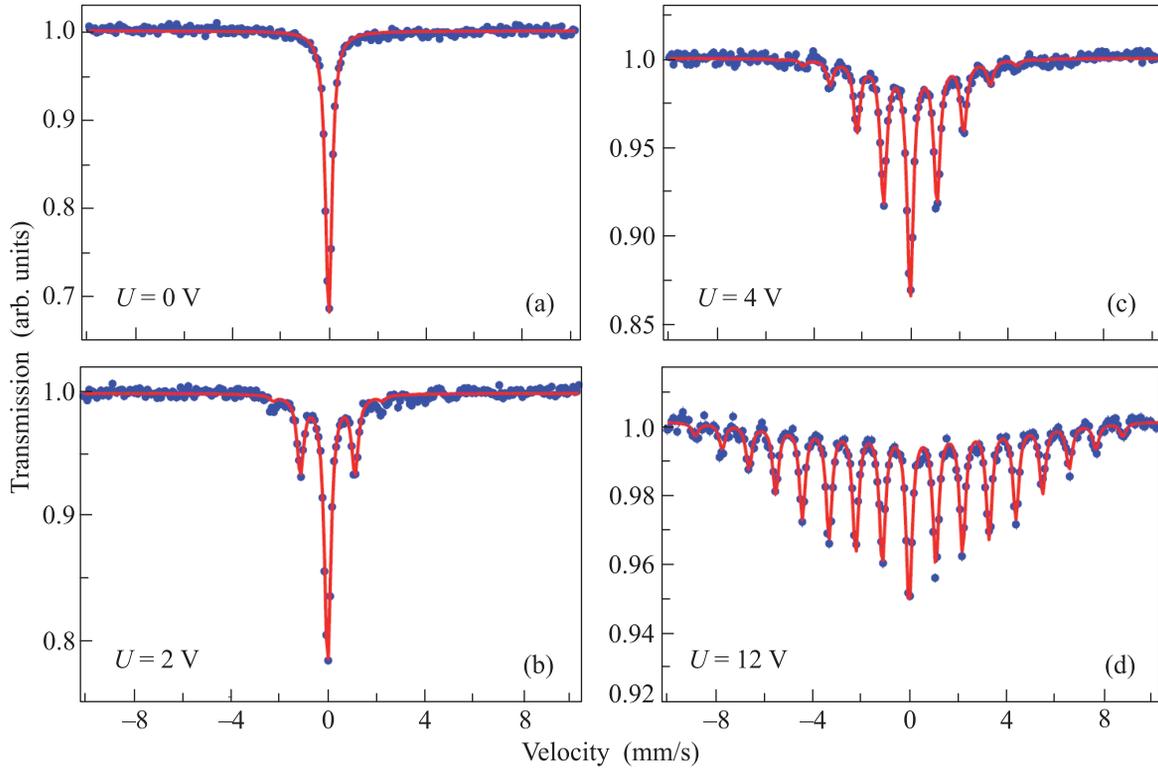


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры порошка желтой кровяной соли в эпоксидной смоле. Вертикальная шкала – пропускание излучения, нормированное на единицу вдали от резонанса. Горизонтальная шкала – скорость источника в мм/с. На пьезопреобразователь подавалось переменное напряжение с частотой 12.72 МГц. Напряжение 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  $\psi$ . 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  $\langle J_n^2(m) \rangle_R = e^{-\langle m^2 \rangle} I_n(\langle m^2 \rangle)$ , где  $I_n(\langle m^2 \rangle)$  – 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 порошка 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

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

где  $m_c = 2\pi r_c/\lambda$ ,  $r_c$  – средняя амплитуда колебаний ядер и  $\varepsilon r_c$  – среднее квадратичное отклонение от нее, т.е.  $\varepsilon$  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 среднее квадратичным отклонением  $\varepsilon r_c$ . 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. 2а. Видно,

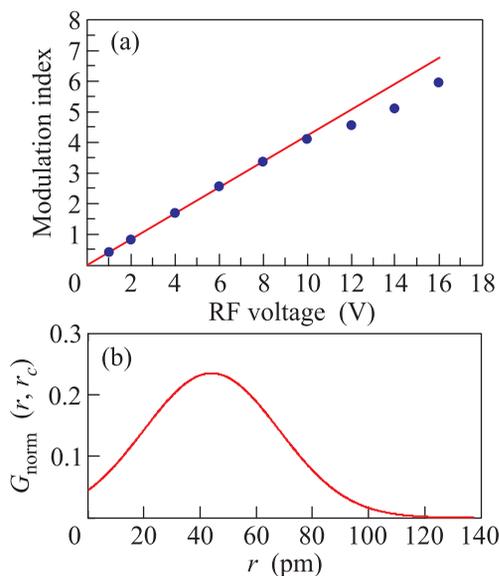


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Зависимость среднего значения индекса модуляции от напряжения РЧ генератора (в вольтах). (б) – Распределение амплитуд колебаний ядер железа в эпоксидной смоле,  $G_{\text{norm}}(r, r_c)$ , при напряжении 8 В. Горизонтальная шкала – в пико-метрах

что индекс модуляции растет почти линейно с ростом амплитуды РЧ поля. На рисунке 2б 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 периферий-

ных участков сильно отличались. Край 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

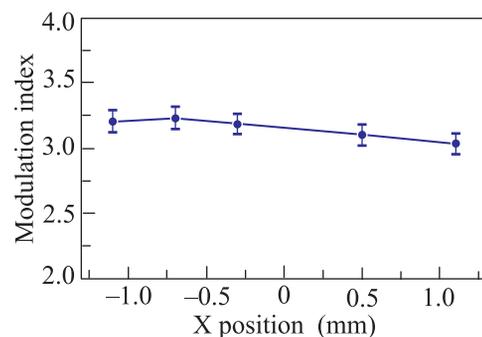


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость индекса модуляции при одном и том же значении амплитуды поля РЧ генератора (8 В) от положения отверстия свинцовой маски по отношению к центру поглотителя (в мм)

отдельной малой области исследуемого образца ядра колеблются с амплитудами, распределение кото-

рых 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 пьезопреобразователем, амплитуда уменьшается. Такое распределение амплитуд отражает затухание звука в эпоксидной смоле.

В заключение отметим, что проведенные исследования показывают расщепление линии поглощения ядер  $^{57}\text{Fe}$  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).