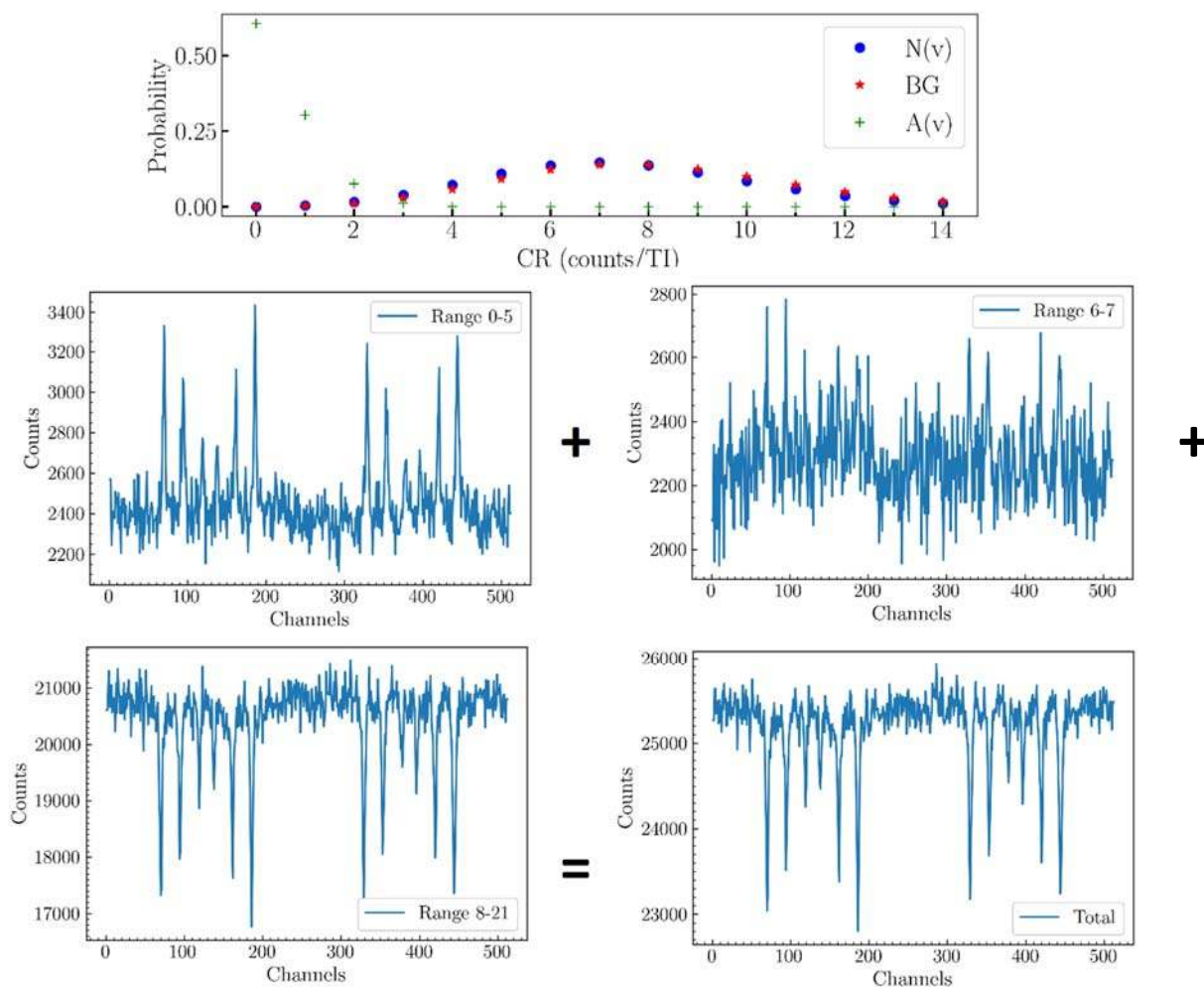




ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Ανάπτυξη νέων μεθόδων συλλογής, επεξεργασίας και προσαρμογής πειραματικών δεδομένων φασματοσκοπίας Mössbauer»

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΣ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΛΕΞΙΟΣ ΔΟΥΒΑΛΗΣ
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ανάπτυξη νέων μεθόδων συλλογής,
επεξεργασίας και προσαρμογής
πειραματικών δεδομένων
φασματοσκοπίας Mössbauer

Αλέξανδρος Πολύμερος

2020

Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή

- Δούβαλης Αλέξιος Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Επιβλέπων)
- Μπάκας Θωμάς Ομότιμος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Μπουρλίνος Αθανάσιος Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Επταμελής εξεταστική επιτροπή 16/11/2020 ΑΠ:562

- Δούβαλης Αλέξιος Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Μπάκας Θωμάς Ομότιμος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Μπουρλίνος Αθανάσιος Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Δελγιαννάκης Ιωάννης Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Παναγιωτόπουλος Ιωάννης Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Dr. Eamonn Devlin Διευθυντής Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"
- Dr. Σανάκης Ιωάννης Διευθυντής Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2)»

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φασματοσκοπίας Mössbauer και Φυσικής Υλικών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής κ. Αλέξιου Δούβαλη. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Επιβλέποντα της διδακτορικής διατριβής κ. Αλέξιο Δούβαλη για την υπόδειξη του αντικειμένου του θέματος που αφορά στην τεχνική της φασματοσκοπίας Mössbauer, την παρότρυνση, την ενθάρρυνση και την καθοδήγηση που παρείχε, καθώς και τις λεπτομερείς και εξαντλητικές συζητήσεις που είχαμε σε όλα τα ζητήματα που προέκυψαν και αντιμετωπίστηκαν κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής αυτής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής Ομότιμο Καθηγητή κ. Θωμά Μπάκα και Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αθανάσιο Μπουρλίνο, τόσο για την αποδοχή της συμμετοχής τους στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή, όσο και για τις γόνιμες και ενδιαφέρουσες συζητήσεις που είχα μαζί τους, αλλά και για την ενθάρρυνση κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής. Ιδιαίτερα για τον κ. Μπάκα νιώθω την ανάγκη να αναγνωρίσω εκ μέρους μου την σημαντική του συνεισφορά στην οργάνωση της υποδομής του Εργαστηρίου Φασματοσκοπίας Mössbauer και Φυσικής Υλικών στο οποίο έγιναν οι φασματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία.

Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής κ. Ιωάννη Δεληγιαννάκη Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής και κ. Ιωάννη Παναγιωτόπουλο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, καθώς και τους Δρες κ. Eamonn Devlin και κ. Ιωάννη Σανάκη Διευθυντές Ερευνών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος" για τον χρόνο και τον κόπο που κατέβαλαν για την αξιολόγηση και κρίση της διατριβής αυτής.

Ευχαριστίες αισθάνομαι την ανάγκη να αποδώσω στον τεχνικό του Εργαστηρίου κ. Παναγιώτη Τριανταφύλλου για την τεχνική βοήθειά του στην ανάπτυξη της ηλεκτρονικής διάταξης συλλογής δεδομένων MossCard [Douvalis et al. (2011)], η οποία έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ερευνητική πορεία της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστίες θα αποδώσω και στην συνάδελφο Δρ. κα. Χριστίνα Παπαχριστοδούλου η οποία βοήθησε στην παρούσα εργασία συνδράμοντας με εξοπλισμό φασματικών μετρήσεων ανιχνευτή SDD όταν ακόμη το εργαστήριο μας δεν τον διέθετε.

Πίνακας Περιεχομένων

I	Πρόλογος	1
II	Θεωρητικό Μέρος	5
1	Το φαινόμενο Mössbauer	7
1.1	Γενική περιγραφή	7
1.2	Το φαινόμενο συντονισμού στην κλασσική φυσική	11
1.3	Το φαινόμενο συντονισμού στην ατομική φυσική	14
1.3.1	Η ανάκρουση του πυρήνα	15
1.4	Τεχνικές Ανίχνευσης	20
1.4.1	Διαφόριση ως προς Ενέργεια (Energy Differential), ανίχνευση στον ενεργειακό χώρο (Energy Domain)	20
1.4.2	Ολοκλήρωση ως προς Ενέργεια (Energy Integration), ανίχνευση στον ενεργειακό χώρο (Energy Domain)	20
1.4.3	MCS & PHA Energy Domain Mössbauer Spectroscopy (EDMS)	21
1.4.4	Χρήση ακτινοβολίας Synchrotron (ανίχνευση στο χρονικό πεδίο ορισμού Time Domain Mössbauer Spectroscopy (TDMS))	24
1.5	Πειραματικές Διατάξεις	29
1.5.1	Γεωμετρία Διέλευσης Transmission Geometry (TG)	30
1.5.2	Γεωμετρία Ανάκλασης Xray Backscatter (XBS)	31
1.5.3	Τεχνική χρονισμού ακτινοβολιών Time Differential Mössbauer Emission Spectroscopy (TDMES)	34
1.5.4	Τεχνική Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS)	36
1.6	Θεωρητική περιγραφή του φαινομένου	36
1.6.1	Ενεργός διατομή συντονισμού στην κβαντική μηχανική (Resonant Cross Section)	38
1.6.2	Lamb - Mossbauer Factor	42
1.6.3	Φαινόμενο Zeeman	46
1.6.4	Φαινόμενο Stark	46
1.6.5	Nuclear Shell Model	47
1.6.6	Ισομερής Μετατόπιση	47
1.6.7	Τετραπολική ηλεκτρική αλληλεπίδραση	55
1.6.8	Μαγνητική αλληλεπίδραση Υπέρλεπτης υφής	61
1.6.9	Πρόταση	64
1.7	Εφαρμογές της Φασματοσκοπίας	65
2	Ιοντίζουσα Ακτινοβολία και Ανίχνευση	69
2.1	Ατομικά φαινόμενα - Θεωρία	70
2.1.1	Πυρηνικές Μεταβάσεις	75
2.2	Ανίχνευση Ακτινοβολίας	79
2.2.1	Ψευδοκορυφές	80

2.2.2	Gas Proportional Counters Αναλογικοί Ανιχνευτές Αερίου	82
2.2.3	Ανιχνευτές Σπινθηρισμού (Scintillation)	85
2.2.4	Ανιχνευτές Στερεάς Κατάστασης (Solid State Detectors)	86
III	Ερευνητικό Μέρος	89
3	Μια νέα μέθοδος συλλογής	91
3.1	Transmission Integral	91
3.2	Η συνάρτηση Poisson και η σχέση της με την ραδιενεργή ακτινοβολία .	92
3.3	Περιγραφή της νέας μεθόδου στατιστικής συλλογής	96
3.3.1	Καταγραφή ρυθμού γεγονότων έναντι γεγονότων	97
3.3.2	Οι τεχνικές SMCS, MFP, MXFXP, PMF-0, CDFDAM	101
3.3.3	Εναλλακτικός τρόπος υπολογισμού φάσματος μέσης τιμής. . . .	104
3.3.4	Υπολογισμός φασμάτων από Αθροιστικές κατανομές Cumulative Distribution Functions (CDF) έναντι PMF.	105
3.3.5	Η συμπεριφορά των πρωτογενών δεδομένων	107
3.3.6	Σχετικά με την επιλογή του TI	109
3.3.7	Σύγκριση χαρακτηριστικών των φασματικών εκτιμήσεων	113
3.3.8	Γιατί τα φάσματα CDFDAM αποτελούν έγκυρες προσεγγίσεις μέσων τιμών.	115
3.4	Ένας νέος αλγόριθμος μείωσης του θορύβου υποβάθρου ο οποίος δεν επηρεάζει το πλάτος των γραμμών συντονισμού	116
3.5	Προσομοίωση φασμάτων με χρήση Poisson γεννήτρια δεδομένων . . .	120
3.6	Ροές εντός του PHA ενεργειακού φάσματος.	124
4	Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης	127
4.1	Μέθοδος Ανίχνευσης	131
4.1.1	Εναλλακτική μέθοδος συλλογής φασμάτων εκπομπής.	135
4.1.2	Η περίπτωση ^{57}Fe	141
4.1.3	Η περίπτωση δειγμάτων φύλλων αλουμινίου κοινής εμπορικής προέλευσης που περιέχουν προσμίξεις ατόμων Fe	146
4.1.4	Η περίπτωση ^{119}Sn	154
5	Μια ανοικτού κώδικα υλοποίηση πλήρους Χαμιλτονιανής για βέλτιστη προσαρμογή δεδομένων φασματοσκοπίας Mössbauer	157
5.1	Γιατί υπάρχει η ανάγκη για μια ανοικτού τύπου υλοποίηση	157
5.1.1	Το πλήθος των εσφαλμένων εκφράσεων που απαντώνται στο σύνολο της βιβλιογραφίας Mössbauer	158
5.2	Θεωρητική Τεκμηρίωση, κατασκευή της συνολικής Χαμιλτονιανής φασματοσκοπίας Mössbauer από πρώτες αρχές	161
5.2.1	Αλληλεπίδραση σωματιδίου με φωτόνιο. Οι πολυπολικές μεταβάσεις	165
5.2.2	Πυρηνικός Μαγνητικός συντονισμός και η σχέση του με την φασματοσκοπία Mössbauer	166
5.2.3	Η μοντελοποίηση του πυρήνα ως ελλειψοειδές	167

5.2.4	Το φωτόνιο ως ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και η περιγραφή του από τις Διανυσματικές Σφαιρικές Αρμονικές Συναρτήσεις	175
5.2.5	Πίνακες Spin και διαγωνιοποίηση (Ιδιοτιμές - Ιδιοδιανύσματα)	178
5.2.6	Συντελεστές Clebesh Gordan και η σχέση τους με τα σύμβολα 3-j Wigner	181
5.3	Επιβεβαίωση πινάκων συντελεστών CG που εμφανίζονται στην βιβλιογραφία.	189
5.4	Επίλυση της ολικής Χαμιλτονιανής από πρώτες αρχές	192
5.4.1	Η περίπτωση πολυκρυστάλλων	195
5.4.2	Η περίπτωση μονοκρυστάλλων	195
5.5	Υπολογισμός γυρομαγνητικών σταθερών από δημοσιευμένα πυρηνικά δεδομένα	196
5.6	Μοντελοποίηση Ενεργειακών κατανομών, με χρήση συναρτήσεων Lorentz, Voigt, Gauss	197
5.7	Μοντελοποίηση Ενεργειακών διασπορών	200
5.8	Αλγόριθμοι αναδίπλωσης	203
5.8.1	Υπολογισμός φασματικής συμμετρίας και φασματική βαθμολόμηση	204
6	Εφαρμογές της υπολογιστικής υλοποίησης σε πυρήνες πέραν του σιδήρου	211
6.1	Περίπτωση ^{197}Au E_2/M_1 $S_g = 3/2 \rightarrow S_e = 1/2$ $E = 77.34 \text{ keV}$	211
6.2	Περίπτωση ^{171}Yb E_2/M_1 $S_g = 1/2 \rightarrow S_e = 3/2$ $E = 66.7 \text{ keV}$	213
6.3	Περίπτωση μονοκρυστάλλου ^{172}Yb , E_2/M_1 $S_g = 0 \rightarrow S_e = 2$ $E = 78.7 \text{ keV}$	213
6.4	Περίπτωση ^{152}Sm , E_2/M_1 $S_g = 0 \rightarrow S_e = 2$ $E = 121.8 \text{ keV}$	214
6.5	Περίπτωση ^{127}I M_1 $S_g = 5/2 \rightarrow S_e = 7/2$ $E = 57.6 \text{ keV}$	215
6.6	Περίπτωση ^{193}Ir E_2/M_1 $S_g = 3/2 \rightarrow S_e = 1/2$ $E = 73 \text{ keV}$	215
6.7	Περίπτωση ^{129}I M_1 $S_g = 7/2 \rightarrow S_e = 5/2$ $E = 27.7 \text{ keV}$	216
6.8	Ευρώπιο ^{151}Eu M_1 $S_g = 5/2 \rightarrow S_e = 7/2$ $E = 21.6 \text{ keV}$	219
6.9	Τι θα έπρεπε να περιμένει κανείς για την περίπτωση μετάβασης E_2/M_1 $S_g = 1/2 \rightarrow S_e = 5/2$ ^{57}Fe $E = 136 \text{ keV}$	219
7	Επίλογος	223
7.1	Συμπεράσματα - Προτάσεις	224

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Μέρος Ι
Πρόλογος

Preface

The study of the Mössbauer effect involves many physics science fields. Due to the fact that deals with electromagnetic interactions of nucleus with near by atomic and molecular environments presupposes knowledge from atomic and nuclear physics. Since the detection of the phenomenon is done in materials in their solid state, the interpretation of the resulting spectra requires knowledge of solid state physics and crystallography. The detection of the phenomenon is based on devices which employ fro their operation atomic phenomena and consequently also knowledge from the field of experimental atomic physics is also required. The phenomenon also concerns the interaction of nuclear spin with the spin of Electromagnetic Field (in the form of a photon), consequently requiring knowledge of quantum theory in general and algebra of rotation in particular, as well as makes use of classical electromagnetism theory. It is therefore self-evident that although we will try to describe in as much detail as possible critical concepts from all these different fields of physics, the reader will be referred for additional information through the use of bibliographic sources. The research will present original results, 2 from the experimental and 2 from the theoretical field of spectroscopy. Specifically:

- A new experimental collection technique will be introduced which can be applied directly to existing experimental devices without requiring any modification of them. The data collected from this new method are suitable for further manipulation with standard statistical techniques in order new interpretations to be extracted from them.
- Emission spectra collected in transmittion geometries using standard collection methods will be presented, as well as the technique by which this was made possible. The phenomenon remains unknown to this day or at least there are no clear references for its existence in the entire Mössbauer bibliography known to the author of the present work.
- New computer programs written by me that can calculate theoretical spectra for **any** Mössbauer transition will be presented. The complete documentation of all the parameters concerning the theoretical part of the problem will be explained in detail. The use of theoretical calculations is a prerequisite, in order to be able to optimize experimental spectra collections using standard mathematical optimization techniques of some metric (eg Non-Linear Least Square Fit). The theoretical part of the phenomenon (total Hamiltonian) will be constructed from first principles and the steps required for its solution will be described in detail, as well as the techniques needed for their implementation.
- Finally in order to validate and verify the results of the above described computational methods comparison with a large number of existing bibliographic data will be made and also presented.

Πρόλογος

Η μελέτη του φαινομένου Mössbauer εμπλέκει πολλαπλά γνωστικά πεδία της φυσικής επιστήμης. Δεδομένου ότι πραγματεύεται ηλεκτρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις του πυρήνα με το γειτονικό ατομικό και μοριακό περιβάλλον (Hyperfine Interactions) προϋποθέτει γνώσεις τόσο από την πυρηνική όσο και την ατομική φυσική. Δεδομένου ότι η ανίχνευση του φαινομένου γίνεται σε υλικά στην στερεά τους κατάσταση, η ερμηνεία των φασμάτων που προκύπτουν απαιτεί γνώσεις φυσικής στερεάς κατάστασης και κρυσταλλογραφίας. Η ανίχνευση του φαινομένου βασίζεται σε διατάξεις που χρησιμοποιούν ατομικά φαινόμενα, με συνέπεια να χρειάζονται γνώσεις από τον χώρο της πειραματικής ατομικής φυσικής. Το φαινόμενο περιλαμβάνει αλληλεπίδραση της στροφορμής του πυρήνα με την στροφορμή Ηλεκτρομαγνητικού Πεδίου (υπό την μορφή φωτονίου), με συνέπεια να χρειάζονται γνώσεις κβαντικής θεωρίας γενικά και άλγεβρας στροφορμών ειδικότερα, όπως επίσης γίνεται χρήση της θεωρίας κλασσικού Ηλεκτρομαγνητισμού.

Είναι λοιπόν αυτονόητο ότι παρότι θα επιχειρήσουμε να περιγράψουμε όσο πιο αναλυτικά και κατανοητά μπορούμε κρίσιμες έννοιες από όλα αυτά τα διαφορετικά πεδία της φυσικής, ο αναγνώστης θα παραπέμπεται για επιπλέον πληροφορίες μέσω της χρήσης βιβλιογραφικών πηγών.

Η παρούσα έρευνα θα παρουσιάσει πρωτότυπα αποτελέσματα, 2 από τον πειραματικό και 2 από τον θεωρητικό χώρο της φασματοσκοπίας. Συγκεκριμένα

- Θα παρουσιαστεί μια **νέα** τεχνική πειραματικής συλλογής η οποία μπορεί να εφαρμοστεί άμεσα σε υπάρχουσες πειραματικές διατάξεις χωρίς να απαιτείται κανενός είδους μετατροπή ή υλική επέμβαση σε αυτές και η οποία αξιοποιεί στατιστικές πληροφορίες κατά την διάρκεια της συλλογής [Polymeros et al. (2020)].
- Θα παρουσιαστούν φάσματα εκπομπής [Polymeros et al. (2020)] τα οποία συλλέχθηκαν σε γεωμετρίες διέλευσης χωρίς καμία φυσική μετατροπή της πειραματικής διάταξης όπως επίσης και η τεχνική με την οποία αυτό έγινε εφικτό. **Το φαινόμενο παραμένει έως και σήμερα άγνωστο** ή τουλάχιστον δεν υπάρχουν σαφείς αναφορές για την ύπαρξή του, στο σύνολο της βιβλιογραφίας Mössbauer που γνωρίζει ο συγγραφέας της παρούσης εργασίας .
- Θα παρουσιαστούν **νέα** προγράμματα Η/Υ που συγγράφηκαν από τον ίδιο και τα οποία μπορούν και υπολογίζουν θεωρητικά φάσματα για οποιοδήποτε πυρήνα Mössbauer [Polymeros et al. (2021)]. Θα γίνει με λεπτομέρεια πλήρης τεκμηρίωση όλων των παραμέτρων που αφορούν το θεωρητικό σκέλος του προβλήματος.

Η χρήση των θεωρητικών υπολογισμών είναι απαραίτητη προϋπόθεση, ώστε να γίνει δυνατή η προσαρμογή πειραματικών φασμάτων με χρήση τυπικών μαθηματικών τεχνικών βελτιστοποίησης κάποιας μετρικής (π.χ Non-Linear Least Square Fit). Θα κατασκευαστεί από πρώτες αρχές το θεωρητικό κομμάτι του φαινομένου (ολική Χαμιλτονιανή) και θα περιγραφούν με λεπτομέρεια τα απαιτούμενα για την επίλυσή του βήματα όπως επίσης και οι τεχνικές υλοποίησής τους.

-
- Η τεκμηρίωση της υπολογιστικής υλοποίησης, θα γίνει με παρουσίαση αποτελεσμάτων εφαρμογής της σε πυρήνες πέραν του σιδήρου και σύγκρισή τους με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Η εργασία είναι οργανωμένη σε 6 κεφάλαια. Στα κεφάλαια 1,2 θα γίνει η περιγραφή της θεωρητικής και πειραματικής πλευράς του φαινομένου, όπως επίσης και παρουσίαση απαραίτητων εννοιών από τον χώρο της πυρηνικής και ατομικής φυσικής, ενώ σε κάθε ένα από τα υπόλοιπα κεφάλαια θα παρουσιαστούν τα πεδία της έρευνας που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Μέρος II
Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1

Το φαινόμενο Mössbauer

1.1 Γενική περιγραφή

Σε μια πρόταση το φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί ως ακολούθως, πρόκειται για:

Συντονισμένη εκπομπή ή απορρόφηση γ -φωτονίου (γ -ray resonance nuclear fluorescence) από πυρήνα χωρίς ανάκρουση (zero phonon process).

Η κρίσιμη έκφραση στην πιο πάνω πρόταση είναι η "χωρίς ανάκρουση". Είναι αξιοπερίεργο ότι η ανίχνευση του φαινομένου έγινε σε πολύ κατοπινό χρόνο σε σχέση με την θεμελίωση της κβαντικής φυσικής και συγκεκριμένα το 1957 σε πυρήνα ^{191}Ir από τον Rudolf Mössbauer κατά την διάρκεια της διδακτορικής του διατριβής. Είχαν έως τότε ήδη βρεθεί τα φαινόμενα λεπτής και υπέρλεπτης υφής ¹, ενώ είχε ολοκληρωθεί ακόμη και η θεμελίωση της κβαντικής θεωρίας πεδίου. Με την λήξη του 2ου παγκοσμίου πολέμου η προστατευμένη τεχνολογία μικροκυμάτων μόνο για χρήση σε ραντάρ, βρήκε το δρόμο της για χρήση και στα εργαστήρια φυσικής, με αποτέλεσμα οι θεωρητικές έως τότε προβλέψεις για την ύπαρξη της λεπτής και υπέρλεπτης υφής να επιβεβαιωθούν πειραματικά. Η ανακάλυψη του φαινομένου Lamb shift ² το 1947 [Lamb et al. (1947)], επιβεβαιώνει προβλέψεις της κβαντικής θεωρίας πεδίου κάτι που αδυνατούσε να κάνει η σύνθεση της κβαντικής θεωρίας με την ειδική σχετικότητα μέσω της εξίσωσης Dirac. Δύο χρόνια νωρίτερα τέλη του 1945 επιβεβαιώνεται πειραματικά η συντονισμένη απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, από την μαγνητική ροπή του πυρήνα ("Resonance absorption by nuclear moments in a solid") [Purcell et al. (1946)], ένα φαινόμενο με την σύγχρονη

¹Οι διαφορές ενεργειακών καταστάσεων, λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ ατομικών καταστάσεων ίδιων κβαντικών αριθμών n, l , αλλά διαφορετικών Spin, π.χ $2p_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$ ορίζουν την τάξη μεγέθους των φαινομένων λεπτής υφής. Η περίπτωση ενεργειακής μεταβολής μιας ατομικής κατάστασης, λόγω αλληλεπίδρασης του ατομικού Spin με το πυρηνικό Spin, ορίζει τα φαινόμενα υπέρλεπτης υφής και είναι 5 τάξεις μεγέθους μικρότερα από τα αντίστοιχα λεπτής υφής

²Το φαινόμενο αφορά εξαιρετικά μικρή ενεργειακή διαφορά της τάξης του $10^{-6} eV$ μεταξύ των καταστάσεων ίδιου κύριου κβαντικού αριθμού n . Συγκεκριμένα η μικρή αυτή ενεργειακή διαφορά $\Delta E = 4.372 \cdot 10^{-6} eV$ που μέτρησε ο Lamb αντιστοιχούσε σε κύριο κβαντικό αριθμό $n = 2$, και μετάβαση $2p_{1/2} \rightarrow 2s_{1/2}$. Η μετάβαση αυτή δεν προβλέπεται ούτε από την κλασική ούτε την σχετικιστική κβαντική θεωρία και ενεργειακά παρότι είναι ίδιας τάξης μεγέθους με τα φαινόμενα υπέρλεπτης υφής αριθμητικά είναι ακόμα μικρότερη από αυτά.

1. Το φαινόμενο Mössbauer

ονομασία ως Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance, NMR). Παρόλα αυτά η ανίχνευση του συντονισμένου φθορισμού των πυρήνων παρέμενε μια μη πειραματικά επιβεβαιωμένη θεωρητική πρόβλεψη. Η ανίχνευση μάλιστα του φαινομένου από τον Mössbauer αμφισβητήθηκε έντονα και για μεγάλο χρονικό διάστημα [Kalvius et al. (2012)], πριν καταλήξει στην επίσημη αναγνώρισή του το 1961 και μέσω βραβείου Nobel φυσικής. Η ανίχνευση του φαινομένου από τον Mössbauer στο ^{191}Ir έγινε σε χαμηλές θερμοκρασίες και χωρίς εξειδικευμένο εξοπλισμό. Σύμφωνα με τον ίδιο τον Mössbauer η επιλογή του στοιχείου ^{191}Ir έγινε λόγω [Mössbauer (2000)] :

- της περιορισμένης πρόσβασης της μεταπολεμικής γερμανίας σε ραδιενεργά υλικά την δεκαετία του 1950.
- του γεγονότος ότι ο χρόνος ημιζωής της 129 keV μετάβασης ήταν άγνωστος και συνεπώς μπορούσε να αποτελέσει υλικό στην διδακτορική διατριβή που εκπονούσε.
- Η ενέργεια μετάβασης ήταν αρκετά χαμηλή ώστε να χρησιμοποιηθεί σε θερμικά πειράματα.

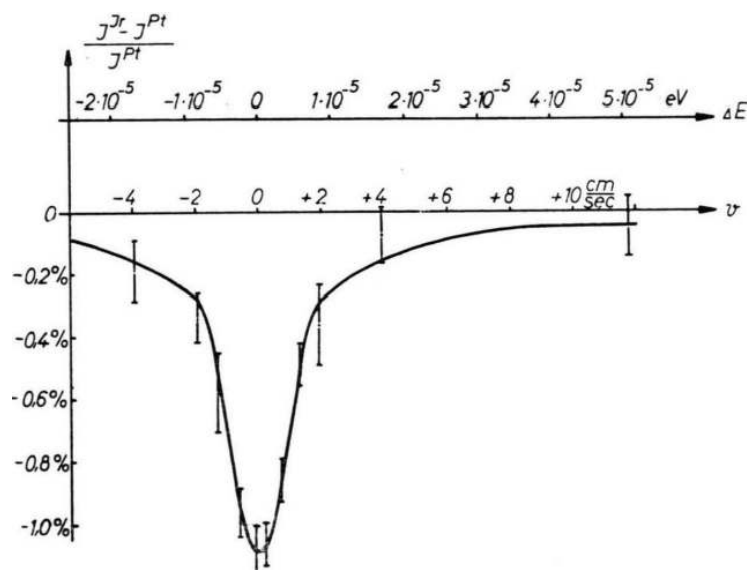
Και πάλι σύμφωνα με την αφήγηση του ίδιου του Mössbauer από την ίδια βιβλιογραφική πηγή [Mössbauer (2000)], τα πειράματα που θα εκτελούσε αφορούσαν μετρήσεις σκέδασης ακτινοβολίας πηγής ^{191}Ir σε δύο διαφορετικά υλικά. Ενός συντονισμένου απορροφητή ιριδίου (Ir) και ενός μη-συντονισμένου από πλατίνα (Pt) σαν συνάρτηση μεταβολών της θερμοκρασίας. Η επιλογή των θερμοκρασιακών περιοχών η οποία αποδείχθηκε κρίσιμη στην πορεία των πειραμάτων του, δεν έγινε με βάση κάποιο επιστημονικό κριτήριο ή ένστικτο. Η προτροπή του επιβλέποντα του διδακτορικού Maier - Leibnitz, ήταν τα πειράματα να γίνουν σε υψηλές θερμοκρασίες και με συνεχή άνοδο αυτής. Ο ίδιος ο Mössbauer όμως θεωρούσε ότι η πειραματική διάταξη με κρουστάτη που διέθετε στο εργαστήριό του, ήταν πιο απλή από αντίστοιχη διάταξη φούρνου και έκρινε πως η χρήση της θα διευκόλυνε την εκτέλεση των πειραμάτων που αφορούσαν θερμοκρασιακές διαφορές. Οι αναλογίες της απορρόφησης ακτινοβολίας μεταξύ του συντονισμένου Ir και μη-συντονισμένου Pt απορροφητή ΔI ως προς την ένταση ακτινοβολίας της πηγής I σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας $\frac{\Delta I}{I}(T)$, εκτίμησε ο ίδιος, ότι θα μπορούσαν να γίνουν σε οποιαδήποτε θερμοκρασιακή περιοχή χωρίς βλάβη της γενικότητας. Το αποτέλεσμα της κλίσης των γραφημάτων μεταβολών έντασης $\frac{\Delta I}{I}(T)$ που πήρε σαν μέγεθος ήταν μικρό 2.7 ± 0.710^{-4} , αλλά αυτό ήταν κάτι αναμενόμενο. Το πρόσημο όμως της μεταβολής δεν ήταν. Η μείωση της θερμοκρασίας οδηγούσε σε αύξηση της σχετικής απορρόφησης. Η συνέχεια για την καθιέρωση του φαινομένου δεν θα ήταν απλή υπόθεση αλλά αξίζει να διαβάσουμε τι μας λέει ο ίδιος. Το απόσπασμα που ακολουθεί είναι ακριβής αναπαραγωγή από το [Mössbauer (2000)]

"I then approached Professor Jensen for help, who let me alone, but suggested, if anything strange happens, it must be in Lamb's paper. Jensen, of course, on the basis of Lamb's paper had written a paper himself, but I must simply confess that I was too stupid to understand the quantum mechanical arguments presented in it. I should note in this context, that at that time quantum mechanics was not required for obtaining a master's degree at Munich. By contrast, partially because of

Jensen's presence, the situation in Heidelberg had been quite different. It had been my mediocre knowledge of quantum mechanics which made it quite impossible for me to understand the contents of Jensen's paper. This behavior is an example of the fact, that young people often are more apt to attack problems with unconventional approaches, which would not be touched by older, more experienced and more knowledgeable persons. It is quite interesting to regard nowadays the reason why Jensen's paper had been wrong."

Όσον αφορά την υποδοχή των αποτελεσμάτων του Mössbauer από την επιστημονική κοινότητα διαβάζουμε από την ίδια βιβλιογραφική πηγή το ακόλουθο: "This unique phenomenon reflected the general feeling in the nuclear physics community that this experiment must be wrong and that it was necessary to correct this error by doing the experiment right."

Η δυσπιστία της επιστημονικής κοινότητας στα πρώιμα αποτελέσματα των πειραμάτων του Mössbauer στην πραγματικότητα τελικά μάλλον τον ωφέλησαν. Οι ερευνητές που επιχειρούσαν να μετρήσουν το φαινόμενο του συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού, με εμπειρία ετών στο συγκεκριμένο θέμα ήταν οι Professor Moon (Birmingham), Professor Metzger (Philadelphia). Οι πειραματικές τεχνικές όμως που χρησιμοποιούσαν βασίζονταν στις καθιερωμένες επιστημονικά απόψεις, οι οποίες ήθελαν το φαινόμενο να ανιχνεύεται είτε με χρήση υψηλών θερμοκρασιών, είτε με χρήση υψηλών ταχυτήτων. Η "ανώμαλη" συμπεριφορά των φαινομένων σκέδασης τα οποία αυξάνονταν με την μείωση της θερμοκρασίας ήταν που επέτρεψε στον Mössbauer να επιδείξει πρώτος, φάσματα συντονισμένης πυρηνικής απορρόφησης με χρήση κινούμενης πηγής οδηγούμενης από μηχανικό σύστημα χωρίς δυσκολίες κατασκευής. Σε σχέση με τους "ανταγωνιστές" του οι μηχανικές ταχύτητες που έπρεπε να επιτύχει ήταν 10^6 φορές μικρότερες, κατασκευαστικά κάτι πολύ πιο εύκολο. Το πρώτο φάσμα συντονισμένης απορρόφησης σε ^{191}Ir τάξεως 1% και χρήση κινούμενης πηγής εμφανίζεται στην εικόνα 1.1.



Εικόνα. 1.1: Το πειραματικό αποτέλεσμα των πρώτων πειραμάτων σκέδασης που εκτέλεσε ο Mössbauer. Ακριβής αναπαράγωγή από το [Mössbauer (1959)]

1. Το φαινόμενο Mössbauer

Η γενικά αποδεκτή πεποίθηση των φυσικών, ήταν ότι το φαινόμενο της συντονισμένης πυρηνικής απορρόφησης, εάν είχε κάποια πιθανότητα να παρατηρηθεί, αυτό θα συνέβαινε είτε σε υψηλές θερμοκρασίες, είτε κάνοντας χρήση υψηλών ταχυτήτων με φυγοκεντρικά συστήματα τα οποία παρουσίαζαν και παρουσιάζουν μέχρι σήμερα εξαιρετικές τεχνικές δυσκολίες στην κατασκευή τους, ενώ παράλληλα η διακριτική ικανότητα τέτοιων πειραματικών διατάξεων είναι εξαιρετικά περιορισμένη.

Αποτέλεσμα ήταν ότι η σχεδόν χωρίς καμία τεχνική δυσκολία πειραματική διάταξη του Mössbauer και η χρήση χαμηλών θερμοκρασιών, σε αντίθεση με την γενική πεποίθηση για χρήση υψηλών θερμοκρασιών, να μην θεωρείται "επιστημονικά επαρκής". Χρησιμοποιώντας τα λόγια του Schiffer³

"Everybody knew" that to achieve resonant absorption from a nuclear transition, one had to overcome the energy lost into nuclear recoil that is imposed by momentum conservation [Kalvius et al. (2012)].

ή τα αντίστοιχα από τον Gilbert Perlow, συνεργάτη του Schiffer στο Argonne Laboratory των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής:

"Everybody knew that nuclei were supposed to recoil when emitting gamma rays – people made those measurements every day" [Westfall (2005)] και ο οποίος συνεχώς ήγειρε την απορία "εάν το φαινόμενο που παρατήρησε ο Mössbauer είναι αληθινό γιατί μέχρι τότε δεν το είχε παρατηρήσει κανείς άλλος:"

Καταλύτης για την ευρεία αποδοχή του φαινομένου αποδείχθηκε η ανίχνευσή του σε πυρήνες σιδήρου από τους J.P. Schiffer και W. Marshall [Schiffer et al. (1959)]. Τα φάσματα σιδήρου, ήταν τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερα από τα πρώτα φάσματα συντονισμένου φθορισμού σε Ir ή W, ενώ ανιχνεύονταν ακόμη και σε θερμοκρασίες 1000°C. Η επιλογή του σιδήρου ως πιθανό στοιχείο εμφάνισης του φαινομένου από τον J.P. Schiffer δεν έγινε στην τύχη αλλά από επιλογή. Ήδη από τις αρχές του 20ου αιώνα ακόμη και πριν από την θεμελίωση της κβαντικής θεωρίας ήταν γνωστή αντίστοιχη θερμική συμπεριφορά σε φαινόμενα ατομικής κλίμακας [Debye (1913)] και η πιθανότητα ανίχνευσης του φαινομένου συντονισμού του πυρήνα με παρόμοια θερμοκρασιακή συμπεριφορά, δεν μπορούσε να αποκλειστεί [Waller (1923)]. Ένας ενδιαφέρον πίνακας που αναπαριστά συνοπτικά την ιστορία του φαινομένου αποδίδεται στην εικόνα 1.2

Οι προσπάθειες ανίχνευσης του φαινομένου της συντονισμένης πυρηνικής απορρόφησης πριν από τον Mössbauer αποτύγχαναν καθότι όλοι θεωρούσαν δεδομένο ότι η ανάκρουση του πυρήνα θα κατέστρεφε το φαινόμενο και κανείς δεν είχε υπολογίσει ότι υπήρχε υψηλή πιθανότητα το φαινόμενο του συντονισμού να γίνει υπό συνθήκες χωρίς ανάκρουση. Από τα πλέον εύκολα εξορύξιμα υλικά ο σίδηρος, είναι το μέταλλο με την μεγαλύτερη επίδραση και συνεισφορά στην πρώιμη και ύστερη βιομηχανική φάση της τεχνολογικής μας ιστορίας, αποδείχθηκε όμως περαιτέρω ως και το πλέον ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη της φασματοσκοπίας Mössbauer μέχρι και σήμερα.

³Πρόκειται για τον ερευνητή, που εκτέλεσε τα πειράματα σε σίδηρο και τα οποία καθιέρωσαν το φαινόμενο με αδιαμφισβήτητο τρόπο.

Period	Date	Remarks
Prehistoric	Before 1958	Might have been discovered, but wasn't
Early iridium age	1958	Discovered, but not noticed
Middle iridium age	1958-1959	Noticed, but not believed
Late iridium age	1959	Believed, but not interesting
Iron age	1959-1960	Wow!!

Εικόνα. 1.2: Συνοπτική παρουσίαση της ιστορίας του φαινομένου. Ακριβής αναπαράγωγή από το [Frauenfelder (1963)]

1.2 Το φαινόμενο συντονισμού στην κλασσική φυσική

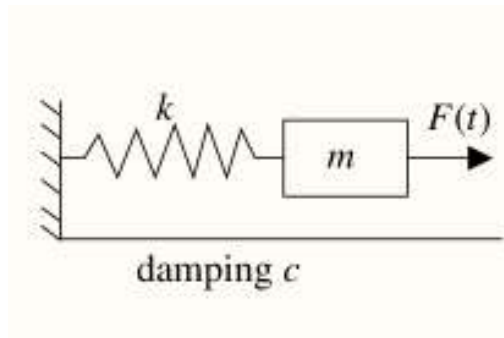
Το φαινόμενο του συντονισμού είναι ένα από τα πολλά προβλήματα που η κλασσική μηχανική προέβλεπε και περιέγραφε με επιτυχία. Η πιο απλή πειραματική επίδειξη του φαινομένου μπορεί να γίνει με χρήση 2 διαπασών ακριβώς ίδιας γεωμετρικής και μηχανικής κατασκευής σε κοντινή απόσταση το ένα με το άλλο. Εάν διεγείρουμε κτυπώντας το ένα από αυτά θα παρατηρήσουμε ότι σε σύντομο χρονικό διάστημα αρχίζει να ταλαντώνεται και το δεύτερο. Έχουμε δηλαδή μια μεταφορά ενέργειας από το ένα σύστημα στο άλλο. Εάν τα δύο διαπασών έχουν μικρές κατασκευαστικές διαφορές μεταξύ τους και επαναλάβουμε το πείραμα θα διαπιστώσουμε ότι το φαινόμενο του συντονισμού θα δημιουργήσει ένα επιπλέον φαινόμενο. Τα δύο συστήματα θα διεγερθούν στις φυσικές τους συχνότητες (ιδιοσυχνότητες) αλλά ακουστικά θα παρατηρήσουμε την μίξη αυτών των δύο συχνοτήτων ως διακρότημα (acoustic beat). Η ένταση όμως του φαινομένου συντονισμού (μεταφορά ενέργειας από το ένα σύστημα στο άλλο) θα είναι μειωμένη σε σχέση με την περίπτωση που τα δύο διαπασών ήταν ακριβώς ίδια. Τέλος εάν αυτά έχουν μεγάλες κατασκευαστικές διαφορές μεταξύ τους δεν πρόκειται να παρατηρήσουμε καμία σημαντικά ανιχνεύσιμη μεταφορά ενέργειας από το ένα σύστημα στο άλλο.

Από θεωρητικής πλευράς στην κλασσική μηχανική το φαινόμενο του συντονισμού μοντελοποιείται από έναν αρμονικό ταλαντωτή χωρίς τριβές ο οποίος διεγείρεται μέσω μια συνεχούς περιοδικής δύναμης, εικόνα 1.3. Το μοντέλο αυτό περιγράφεται ως $m \frac{d^2x}{dt^2} = F_0 \sin \omega t - kx$, ενώ εάν στο σύστημα συμπεριλάβουμε και δύναμη τριβής ανάλογη της στιγμιαίας ταχύτητας η αντίστοιχη διαφορική εξίσωση θα είναι

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F_0 \sin \omega t - kx - c \frac{dx}{dt} \quad (1.1)$$

Η λύση της διαφορικής αυτής εξίσωσης η οποία μπορεί να γίνει με τρόπο αυτόματο χρησιμοποιώντας ένα οποιοδήποτε σύστημα ικανό να εκτελεί συμβολικούς υπολογισμούς (π.χ SymPy) θα μας οδηγήσει στην έκφραση για το μέγιστο πλάτος της

1. Το φαινόμενο Mössbauer

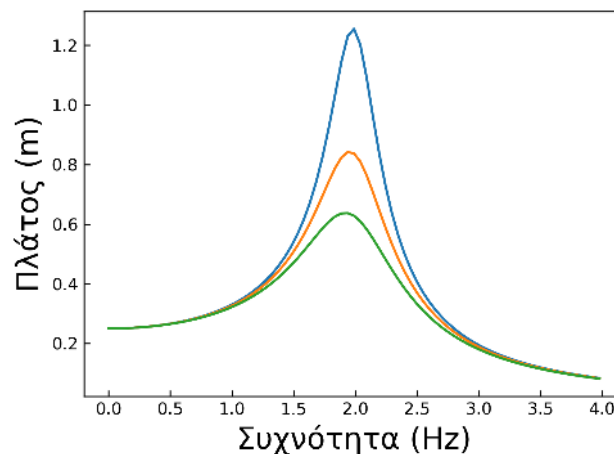


Εικόνα. 1.3: Μηχανικό μοντέλο που μπορεί να περιγράψει τα φαινόμενα συντονισμού.

ταλάντωσης ως $A_0 = \frac{B_0}{\sqrt{(k - m\omega^2)^2 + \omega^2 c^2}}$, όπου $B_0 = \frac{F_0}{m}$. Με ορισμό των συμβόλων $b = \frac{c}{2m}$ και $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ μπορεί η προηγούμενη σχέση μπορεί να αποδοθεί και ως

$$A_0 = \frac{F_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 b^2}} \quad (1.2)$$

Η γραφική απεικόνιση της έκφρασης 1.2 για 3 διαφορετικές αριθμητικές τιμές των ω_0 , b και σταθερή τιμή $F_0 = 1$ εμφανίζεται στην εικόνα 1.4



Εικόνα. 1.4: Γραφική αναπαράσταση της εξίσωσης συντονισμού 1.2. Η ένταση του φαινομένου αποδίδεται για 3 περιπτώσεις. Η μπλέ γραμμή αφορά παραμέτρους $\omega_0 = 2$ και $b = 0.4$, η κόκκινη γραμμή $\omega_0 = 2$ και $b = 0.6$ και τέλος η πράσινη γραμμή $\omega_0 = 2$ και $b = 0.8$.

Η σχέση του ύψους (της έντασης δηλαδή του φαινομένου) με την συχνότητα του συντονισμού δεν είναι μια ιδιαιτερότητα του μηχανικού μοντέλου ελατηρίου - μάζας που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση του αρμονικού ταλαντωτή. Στην ίδια σχέση θα καταλήγαμε και για ένα ηλεκτρικό μοντέλο πηνίου - αντίστασης - πυκνωτή. Η ομοιότητα της γραφικής απεικόνισης 1.4 με την συνάρτηση Cauchy όπως ονομάζεται

από τους μαθηματικούς ή την ταυτόσημη συνάρτηση Lorentz ή Breit - Wigner όπως ονομάζεται από τους φυσικούς δεν είναι τυχαία. Η κανονικοποιημένη κατανομή Lorentz (συνάρτηση Cauchy) ορίζεται ως

$$F(x, x_0, \gamma) = \frac{1}{\pi\gamma} \left[\frac{\gamma^2}{(x - x_0)^2 + \gamma^2} \right]$$

και η ομοιότητα με την σχέση 1.2 είναι προφανής. Η βασική διαφορά μεταξύ των δύο σχέσεων είναι ότι η παράμετρος $\omega^2 b^2$ είναι μεταβλητή και όχι σταθερά όπως είναι η περίπτωση του συντελεστή γ της συνάρτησης Lorentz. Η εξάρτηση αυτή οφείλεται στην παρουσία του όρου $c \frac{dx}{dt}$ στην διαφορική εξίσωση 1.1. Είναι μάλιστα και η αιτία της χαρακτηριστικής ασυμμετρίας της εξίσωσης 1.2 (Σχήμα 1.4).

Ο λόγος για τον οποίο κάνουμε την αναφορά και σύγκριση αυτή είναι διότι η σχέση 1.2 όχι μόνο τεκμηριώνει ότι η γενική μορφολογία των γραμμών σε ένα φάσμα συντονισμού θα ακολουθεί την κατανομή Lorentz αλλά μπορεί να εξηγήσει και πιθανές ασυμμετρίες που θα παρουσιάζονται ειδικά σε περιπτώσεις χαμηλής συνολικής έντασης με φυσικό τρόπο από πρώτες αρχές. Η συνήθης τεκμηρίωση στην βιβλιογραφία Mössbauer για αποκλίσεις της συμμετρίας των φασματικών γραμμών από το φυσικό τους κέντρο εξηγούνται ως γεωμετρικά φαινόμενα λόγω ασυμμετριών στην πειραματική διάταξη και στα οποία θα αναφερθούμε αναλυτικά στην ενότητα 1.5. Εάν όμως η αιτία εμφάνισης τέτοιων ασυμμετριών έχει να κάνει με το φαινόμενο του συντονισμού αυτού καθεαυτού, τότε ο συντελεστής ωb θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή επιπλέον φυσικών παραμέτρων που αφορούν ένα φάσμα μέσω της μελέτης ασυμμετρίας του.

Θα επιμείνουμε λίγο ακόμα στην παρατήρηση ότι η εξίσωση 1.2 αποδίδει με φυσικό τρόπο την διαπλάτυνση των γραμμών που θα έπρεπε να αναμένουμε σε οποιοδήποτε φαινόμενο συντονισμού. Ο συντονισμός εν γένει είναι ένα δυναμικό και όχι στατικό φαινόμενο. Όπως στην περίπτωση του μηχανικού παραδείγματος των 2 διαπασών η μεταφορά ενέργειας είναι αμφίδρομη και συνεχής μεταξύ των δύο μερών που συμμετέχουν στον συντονισμό και όχι μονόδρομη και στατική από το ένα σύστημα προς το άλλο, η παρατήρηση συνεχίζει να έχει εφαρμογή σε οποιοδήποτε σύστημα συντονισμού. Ο όρος ωb είναι που περιγράφει αυτή την δυναμικότητα.

Σε ένα δείγμα που εμφανίζει το φαινόμενο Mössbauer, η περίπτωση πολλοί πυρήνες να συμπεριφέρονται συλλογικά και όχι μεμονωμένα ήταν κάτι που παρατηρήθηκε σχετικά νωρίς κατά την διάρκεια βελτίωσης των πειραματικών τεχνικών ανίχνευσης του φαινομένου, αλλά τεκμηριώθηκε και θεωρητικά με την ονομασία Nuclear Exciton (δες ενότητα 1.4.4) [Chen et al. (2007)]. Για την περίπτωση ενός δείγματος ακόμη και μόνο-ατομικού πάχους το φαινόμενο της αυτο-απορρόφησης μπορεί να αποτελεί περίπτωση τέτοιου είδους δυναμικότητας. Σε δείγματα με ακόμη μεγαλύτερο πάχος αυτή η δυναμικότητα θα πρέπει να αυξάνει.

Είναι εκτίμηση του συγγραφέα ότι η ερμηνεία της μορφολογίας των γραμμών ενός φάσματος πρέπει να ιδωθεί και κάτω από το πρίσμα της θεμελιώδους εξίσωσης συντονισμού 1.2.

Σε κάθε περίπτωση φάσματα εκπομπής τα οποία συλλέχθηκαν σε γεωμετρικές διέλευσης με την καινοτόμα μέθοδο η οποία θα περιγραφεί στην ενότητα 4 υποδεικνύουν ότι η εξίσωση 1.2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί τουλάχιστον για την ποιοτική ερμηνεία κάποιων από τα χαρακτηριστικά των φασματικών τους γραμμών.

1.3 Το φαινόμενο συντονισμού στην ατομική φυσική

Ήδη από τα τέλη του 19ου αιώνα, όσον αφορά τον συντονισμό, γίνονται απόπειρες για την επιβεβαίωση της ισχύος των νόμων της κλασικής μηχανικής σε φαινόμενα της ακτινοβολίας για τα οποία δεν υπάρχει εμφανής μηχανική προέλευση. Το 1902 αρκετά νωρίτερα από την θεμελίωση της κβαντικής μηχανικής ο R. W. Wood ανακαλύπτει το φαινόμενο του συντονισμού σε ατομική κλίμακα. Ήταν ήδη γνωστό ότι τοποθετώντας άλατα νατρίου σε φλόγα το χρώμα της άλλαζε σε χαρακτηριστικά κίτρινο και η ανάλυση αυτού του φωτός με χρήση οπτικών πρισμάτων μπορούσε να αποκαλύψει την παρουσία του μεταλλικού στοιχείου του νατρίου (D lines στην ορολογία της εποχής). Μάλιστα αυτή η τεχνική χρησιμοποιήθηκε πειραματικά για την ταυτοποίηση πολλών στοιχείων και είναι ο πρόδρομος της σύγχρονης φασματοσκοπίας.

Το πρωτότυπο και ευφυές πείραμα που εκτέλεσε ο Wood [Frauenfelder (1963)], [Wood (1902)] αναζητώντας το φαινόμενο του συντονισμού στον μικρόκοσμο ήταν το ακόλουθο. Τοποθέτησε μια μικρή ποσότητα μεταλλικού νατρίου σε έναν γυάλινο σωλήνα από τον οποίο αφαίρεσε τον αέρα όσο καλύτερα οι τεχνικές της εποχής χωρίς χρήση αντλίας (Sprengel pump) επέτρεπαν (και οι οποίες είναι εντυπωσιακές σε απόδοση, 10^{-9} atm $\approx 7.6 \cdot 10^{-6}$ Torr). Η πίεση ατμών του νατρίου σε συνθήκες κενού ήταν τέτοια ώστε ο γυάλινος σωλήνας να γεμίσει από ελάχιστη ποσότητα νατρίου στην αέρια φάση του. Στην συνέχεια χρησιμοποιώντας φως το οποίο προέκυπτε από την θέρμανση αλάτων νατρίου σε φλόγα το εστίασε πάνω στον γυάλινο σωλήνα και ένα πρωτόγνωρο όσο και εκπληκτικό φαινόμενο συνέβη. Ο άδειος σωλήνας φωτοβόλησε με το αχνό αλλά χαρακτηριστικό για το νάτριο κίτρινο χρώμα. Τα άτομα του νατρίου στο εσωτερικό του γυάλινου σωλήνα συμπεριφέρθηκαν με τον ίδιο τρόπο που συμπεριφέρονται τα μηχανικά συστήματα σε συνθήκες συντονισμού. Πρόκειται για την πρώτη πειραματική επιβεβαίωση συντονισμένης εκπομπής που σε σύγχρονη ορολογία ονομάζουμε συντονισμένο φθορισμό. Η μέθοδος του Wood είναι ουσιαστικά ίδια με αυτή που χρησιμοποιείται και σήμερα από τα φασματόμετρα ατομικής απορρόφησης (AAS).

Την δεκαετία του 1930 μετά την ανακάλυψη και του νετρονίου θεμελιώνεται θεωρητικά η πυρηνική φυσική. Η κβαντική θεωρία όπως ήδη με επιτυχία είχε εφαρμοστεί στο άτομο χρησιμοποιήθηκε και για την θεμελίωση της πυρηνικής φυσικής. Είναι αυτονόητο ότι η αναζήτηση του αντίστοιχου φαινομένου το οποίο αφορούσε τον πυρήνα και όχι το άτομο, αποτελούσε πειραματική προτεραιότητα, παρόλα αυτά και για περισσότερο από 2 δεκαετίες το φαινόμενο παρέμενε μια απλή θεωρητική πρόβλεψη. Οι προσπάθειες αναζήτησης του φαινομένου ξεκινούν ήδη από το 1929 [Kuhn (1929)]

Ο συντονισμένος φθορισμός (resonant fluorescence) είναι ειδική περίπτωση ενός ευρύτερου φαινομένου με την γενική ονομασία φθορισμός. Η χρήση του όρου φθορισμός (fluorescence) στην ατομική και μοριακή φυσική αφορά εν γένει εκπομπή ΗΜ ακτινοβολίας κατόπιν διέγερσης (excitation) από ΗΜ ακτινοβολία. Συνήθως ο όρος αποδίδεται μόνο στις περιπτώσεις όπου, η συχνότητα διέγερσης είναι μεγαλύτερη από την συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (αποδιέγερση de-excitation). Ο όρος συντονισμένος φθορισμός είναι η περίπτωση κατά την οποία τόσο η συχνότητα διέγερσης όσο και η συχνότητα αποδιέγερσης είναι ίδιες. Το φαινόμενο του φθορι-

σμού στην ατομική φυσική είναι τμήμα φαινομένων που περιγράφονται από τον πιο γενικό όρο της φωταύγειας (Photoluminescence). Ο όρος αυτός περιλαμβάνει και οπτικά φαινόμενα χρονικά καθυστερημένης αποδιέγερσης όπως για παράδειγμα το φαινόμενο του φωσφορισμού (Phosphorescence). Υπάρχει ένα μεγάλο εύρος ενεργειών όπου φαινόμενα φθορισμού μπορούν να παρατηρηθούν και δεν είναι κάτι που γίνεται αποκλειστικά στις χαμηλές ενέργειες του ορατού φωτός. Θα ασχοληθούμε αναλυτικότερα με την ορολογία στο κεφάλαιο 2 όταν θα αναφερθούμε στις τεχνικές ανίχνευσης ιονίζουσας ακτινοβολίας οι οποίες αποτελούν τμήμα μιας τυπικής πειραματικής διάταξης φασματοσκοπίας Mössbauer. Το σύνολο όμως των φαινομένων που αναφέραμε πιο πριν, από θεωρητικής πλευράς αντιμετωπίζονται ως ειδικές περιπτώσεις της ακόμη γενικότερης ορολογίας που φέρει το όνομα φαινόμενα σκέδασης.

Θα εξηγήσουμε τώρα γιατί η πυρηνική εκδοχή του συντονισμένου φθορισμού άργησε τόσο πολύ να παρατηρηθεί.

1.3.1 Η ανάκρουση του πυρήνα

Μαζί με την αρχή διατήρησης της ενέργειας, η διατήρηση της ορμής αποτελούν θεμελιώδεις αξιωματικές παραδοχές για την φυσική από την εποχή του Newton έως και σήμερα. Η αρχή διατήρησης της ορμής για την μηχανική είναι μια άλλη διατύπωση του 3ου νόμου του Νεύτωνα, γνωστού και ως νόμου "δράσης - αντίδρασης", αλλά όπως και να ονομαστεί το γεγονός που παραμένει είναι ότι πρόκειται για αξιωματική παραδοχή. Η αρχή διατήρησης της ενέργειας προκύπτει με φυσικό τρόπο ως διατηρούμενη (σταθερή) ποσότητα ορίζοντας μια εναλλακτική έκφραση η οποία ονομάζεται "δράση" ή σε τεχνική ορολογία η οποία είναι γνωστή σε κάθε φυσικό, πρόκειται για το χρονικό ολοκλήρωμα μιας Lagrangian [Wigner (1964)]. Το 1918 η Emmy Noether αποδεικνύει ότι κάθε συμμετρία της δράσης οδηγεί σε έναν νόμο διατήρησης [Neuenschwabder (2011)]. Η σύγχρονη αντίληψη που έχουμε για όλους τους νόμους διατήρησης, είναι ότι προέρχονται από τις συμμετρίες που διαθέτει ο χώρος μαζί με τον χρόνο, εάν ιδωθούν ως ενιαίο διάνυσμα 4 διαστάσεων (x, y, z, t) [Wigner (1964)]. Η ενέργεια σχετίζεται με το χρόνο και η ορμή με τον χώρο και οι νόμοι διατήρησης τους είναι αποτελέσματα του θεωρήματος της Noether. Εξαιρετική σημασία έχει ότι η αρχή διατήρησης της ορμής δεν αφορά οποιοδήποτε φυσικό σύστημα, αλλά μόνο απομονωμένα (κλειστά) συστήματα. Είναι αυτονόητο λοιπόν ότι ανάλογα με το ορισμό του απομονωμένου συστήματος τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν από την εφαρμογή του νόμου θα είναι και διαφορετικά. Όπως θα διαπιστώσουμε στην συνέχεια το φαινόμενο Mössbauer αποτέλεσε μια τέτοια περίπτωση αστοχίας εφαρμογής του πεδίου ορισμού της αρχής διατήρησης της ορμής.

Η δύναμη της αρχής διατήρησης της ορμής είχε επιδειχθεί το 1932 από τον James Chadwick [Chadwick (1932)] με την ανακάλυψη του νετρονίου. Στην περίπτωση των μικροσκοπικών διαστάσεων η αρχή διατήρησης της ορμής απαιτούσε την ύπαρξη ενός εξαιρετικά δύσκολου να εντοπιστεί σωματιδίου το οποίο στις μέρες μας ονομάζεται νετρόνιο. Η απουσία ηλεκτρικού φορτίου σε αυτό το σωματίδιο και κατά συνέπεια αδυναμίας ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων καθιστούσε τον πειραματικό άμεσο εντοπισμό του, την εποχή εκείνη ουσιαστικά αδύνατο. Ο νόμος διατήρησης

1. Το φαινόμενο Mössbauer

της ορμής όμως το καθιστούσε έμμεσα, πειραματικά ορατό και ανιχνεύσιμο. Η έμμεση ανακάλυψη αυτού του σωματιδίου, σαν συνέπεια της αρχής διατήρησης της ορμής, θεμελίωσε αυτό που σήμερα ορίζουμε ως πυρηνική φυσική.

Είναι αυτονόητο λοιπόν ότι η οποιαδήποτε αναζήτηση φαινομένων συντονισμένου φθορισμού που αφορούσε πυρηνικά φαινόμενα, θα έπρεπε να λαμβάνει υπόψη αυτήν την ήδη επιβεβαιωμένη σε πυρηνική κλίμακα φυσική αρχή.

Στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης ενός πυρήνα με ένα φωτόνιο, σε αντίθεση με αντίστοιχα φαινόμενα της ατομικής φυσικής, η εφαρμογή της αρχής διατήρησης της ορμής, στο σύστημα αλληλεπίδρασης (πυρήνας - φωτόνιο), λόγω της αυξημένης μάζας του ενός από αυτά (πυρήνας), δημιουργεί σοβαρές ενεργειακές συνέπειες. Αυτές αφορούν τόσο το γεγονός της απορρόφησης ενός φωτονίου από τον πυρήνα, όσο και το γεγονός της εκπομπής μιας ενεργειακής ποσότητας από τον πυρήνα, υπό μορφή σωματιδίου με μηδενική μεν μάζα όπως είναι ένα φωτόνιο, αλλά το οποίο διαθέτει τόσο ορμή όσο και στροφορμή.

Η ορμή είναι διανυσματική ποσότητα. Ένα κινούμενο άτομο (όπως είναι για παράδειγμα τα άτομα ενός μορίου υλικού στην αέρια φάση του) θα έχει πριν την εκπομπή (ή απορρόφηση) ενός φωτονίου ορμή $M\vec{V}$. Η εκπομπή ενός φωτονίου κατά την κατεύθυνση x , μπορεί να ορίσει ένα ορθοκανονικό σύστημα συντεταγμένων και οι γεωμετρικές συνιστώσες της ορμής πριν και μετά την εκπομπή (ή απορρόφηση) ενός φωτονίου ενέργειας E και κατά συνέπεια ορμής $\frac{E}{c}$ θα πρέπει να συνδέονται ως

$$\begin{aligned}MV_x &= \frac{E}{c} + M(V_x + v) \\ MV_y &= MV_y \\ MV_z &= MV_z\end{aligned}$$

Δηλαδή ο πυρήνας θα υποστεί μια μεταβολή της ταχύτητάς του κατά τον άξονα x ίση με v , η οποία και ονομάζεται ταχύτητα ανάκρουσης. Σύμφωνα με την σχέση ορμής η τιμή της θα είναι $v = -\frac{E}{Mc}$. Από πλευράς διατήρησης της ενέργειας εάν ο πυρήνας υποτεθεί ότι βρίσκεται σε ενεργειακή κατάσταση E_0 λαμβάνοντας υπόψη την μεταβολή της ταχύτητας που επιφέρει η διατήρηση της ορμής στον πυρήνα τότε όσον αφορά την κινητική ενέργεια του συστήματος πριν και μετά την εκπομπή του φωτονίου θα πρέπει επίσης να ισχύει:

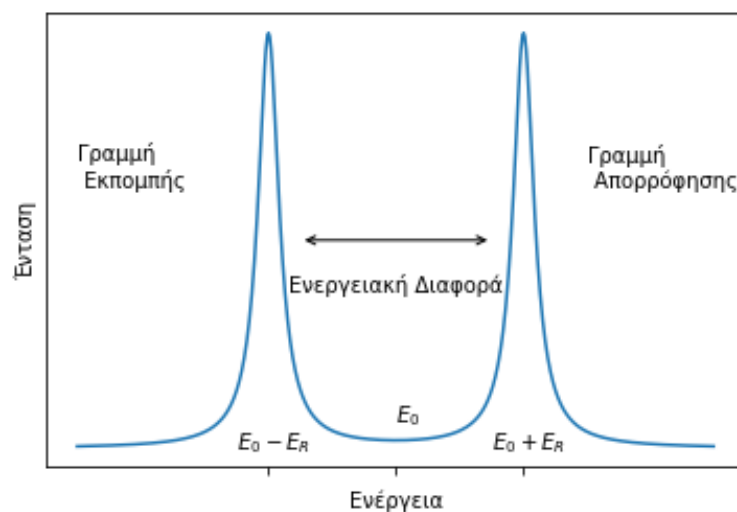
$$\begin{aligned}E_0 + \frac{1}{2}M(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) &= E + \frac{1}{2}M((V_x + v)^2 + V_y^2 + V_z^2) \rightarrow \\ E_0 - E &= \frac{1}{2}Mv^2 + MvV_x \\ \Delta E &= E_R - \frac{EV_x}{c}\end{aligned}$$

όπου $\Delta E = E_0 - E$ και $E_R = \frac{1}{2}Mv^2$ και με αντικατάσταση της τιμής της ταχύτητας $v = -\frac{E}{Mc}$

$$E_R = \frac{E^2}{2Mc^2} \quad (1.3)$$

3. Το φαινόμενο συντονισμού στην ατομική φυσική

Κάνοντας στοιχειώδεις αριθμητικούς υπολογισμούς για τυπικά πυρηνικά μεγέθη π.χ ένα πυρήνα με μαζικό αριθμό $M=100$, ενέργεια φωτονίου 100 keV πρωτονιακή μάζα $931.5\text{ MeV}/c^2$ το ποσοστό της ενέργειας το οποίο χάνεται υπό μορφή ανάκρουσης είναι μόνο 5 προς 10^7 ενώ ως απόλυτος αριθμός είναι $E_R \approx 5\text{ meV}$. Για μια ενεργειακή μετάβαση E_0 το ενεργειακό ποσό της ανάκρουσης E_R θα προκαλέσει μια μετατόπιση προς μικρότερες ενέργειες για την περίπτωση εκπομπής ως $E_0 - E_R$ και αντίστοιχα μια ενεργειακή μετατόπιση σε μεγαλύτερες ενέργειες ως $E_0 + E_R$ για την περίπτωση της απορρόφησης. Το σχήμα 1.5 αποδίδει γραφικά τις δύο αυτές ενεργειακές μετατοπίσεις. Παρότι τόσο η αναλογία όσο και η απόλυτη τιμή αφορούν πολύ μικρούς αριθμούς, χρειάζεται να συγκριθούν με τα φυσικά πλάτη των γραμμών συντονισμού που αφορούν τις πυρηνικές ενεργειακές μεταβάσεις. Η τάξη μεγέθους



Εικόνα. 1.5: Αναπαράσταση περίπτωσης όπου φαινόμενα συντονισμού δεν αναμένεται να παρατηρηθούν.

του φυσικού πλάτους μιας ενεργειακής μεταβολής μπορεί να εκτιμηθεί από την εφαρμογή της αρχής απροσδιοριστίας του Heisenberg. Σύμφωνα με το [Gütlich et al. (2011)], οι Weisskopf, Wigner, αποδεικνύουν ως ορθή σχέση υπολογισμού του ενεργειακού πλάτους την εξίσωση $\Gamma\tau = \hbar$, όπου $\tau \ln 2 = t_{\frac{1}{2}}$, τ ο μέσος χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης και $t_{\frac{1}{2}}$ ο χρόνος ημιζωής μιας πυρηνικής μετάβασης. Ως περίπτωση παραδείγματος και για να αποκτήσουμε μια εικόνα της τάξης μεγέθους των ενεργειών που μας ενδιαφέρουν ο σίδηρος έχει $\tau \approx 100\text{ ns}$ και εκτελώντας και πάλι έναν απλό αριθμητικό υπολογισμό $\Gamma \approx 4.610^{-9}\text{ eV}$. Τα δύο μεγέθη meV και neV απέχουν 6 τάξεις μεγέθους το ένα από το άλλο.

Η ενεργειακή αυτή διαφορά αποτελούσε και το κύριο πρόβλημα για τον πειραματικό εντοπισμό του φαινομένου του συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού και αποδίδεται γραφικά στην εικόνα 1.5. Για να μπορέσει το φαινόμενο του συντονισμού να εμφανιστεί με επαρκές μέγεθος ώστε να είναι πειραματικά ανιχνεύσιμο, θα έπρεπε είτε:

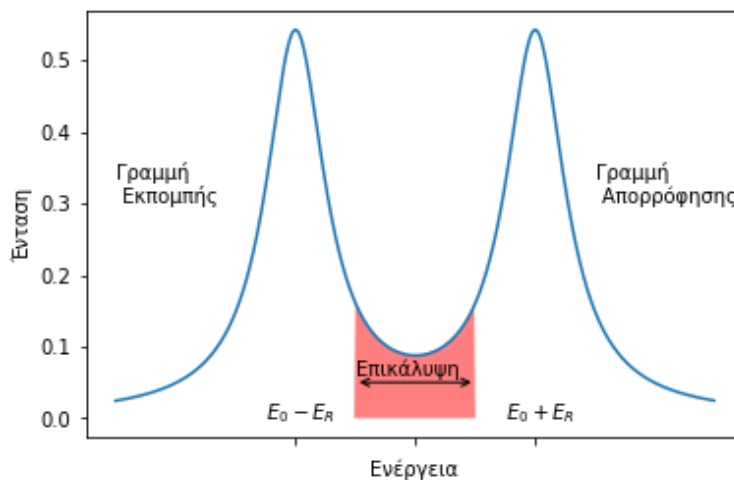
- το φυσικό πλάτος των γραμμών να διευρυνθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθεί μια περιοχή επικάλυψης όπως εμφανίζεται στην εικόνα 1.6

1. Το φαινόμενο Mössbauer

- η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των κορυφών με κάποιο τρόπο να μειωθεί.

Όλες οι προσπάθειες κατά συνέπεια για την ανίχνευση του φαινομένου επικεντρώθηκαν σε 2 ουσιαστικά τεχνικές.

Η πρώτη επιχειρούσε μέσω της χρήσης υψηλών θερμοκρασιών να επιτύχει την επιθυμητή διαπλάτυνση των γραμμών (Γ_D). Πειράματα αυτού του τύπου, που γινόταν με θέρμανση τόσο της πηγής όσο και του δείγματος ξεκίνησαν να εκτελούνται το 1952 από τον Malmorfs [Westfall (2005)], [Gütlich et al. (2011)]. Η θερμοκρασία T που απαιτείται ώστε η θερμική διαπλάτυνση, να οδηγήσει και σε ενεργειακή επικάλυψη, μπορεί να υπολογιστεί από την έκφραση $\Gamma_D = 2\sqrt{E_R k T}$ όπου k η σταθερά Boltzmann και ενδεικτικές τιμές είναι της τάξης των $300^\circ C$. Η δεύτερη



Εικόνα. 1.6: Αναπαράσταση περίπτωσης όπου φαινόμενα συντονισμού (μικρής όμωσ έντασης) αναμένεται να παρατηρηθούν.

και η οποία ανίχνευσε με επιτυχία το φαινόμενο του συντονισμού, επιχειρούσε να προσθέσει στο σύστημα (διανυσματικά) τις ταχύτητες οι οποίες αφαιρούνταν από αυτό λόγω ανάκρουσης. Ο [Moon (1951)] έκανε χρήση φυγοκεντρικού συστήματος υψηλών ταχυτήτων και κατάφερε να αποδείξει πρώτος πειραματικά ότι το φαινόμενο του συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού είναι υπαρκτό και μετρήσιμο. Η κατασκευή του φυγοκεντρικού συστήματος δεν ήταν όμως τετριμμένη μηχανολογικά περίπτωση. Η ενεργειακή διαφορά μερικών meV αντιστοιχούν σε ταχύτητες της τάξης των $800 \frac{m}{s}$, δηλαδή δεδομένου ότι η ταχύτητα διάδοσης των κυμάτων στον αέρα είναι $\approx 340 \frac{m}{s}$ το μέγεθος αφορά υπερηχητικές ταχύτητες. Η μέθοδος αυτή είχε εγγενείς κατασκευαστικές και πειραματικές δυσκολίες και εξαιρετικά δύσκολα θα μπορούσε να εξελιχθεί σε βιώσιμη εργαστηριακή μέθοδο ευρείας εφαρμογής.

Το χρονικό διάστημα 1956 - 1957 ο Rudolf Mossbauer εκτελούσε πειράματα σκέδασης ακτίνων γ στο τμήμα **Ιατρικών ερευνών** του ινστιτούτου Max Planck στην Χαϊδελβέργη ως τμήμα της διδακτορικής του διατριβής [Wertheim (1964)]. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα πειραμάτων σκέδασης σε ^{191}Ir ενέργειας 129 keV , διαπίστωσε μια αύξηση των γεγονότων σκέδασης σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτι το οποίο διαφωνούσε με τις θεωρητικές προβλέψεις και η ανακοίνωση των αποτελεσμάτων αντιμετωπίστηκε με σκεπτικισμό. Το 1958 επιχείρησε να αναλύσει τα αποτελέσματα των μετρήσεων σκέδασης που διέθετε υπό το πρίσμα ότι ο πυρήνας

δεν αποτελεί ένα απομονωμένο σύστημα. Ειδικά για την περίπτωση ενός υλικού στην στερεά του μορφή. Ένα σύνολο ατόμων μπορεί να παρουσιάζει περιοδική συμμετρία η οποία ονομάζεται κρυσταλλικό πλέγμα. Το σκεπτικό τεκμηρίωσης εστιάστηκε στην καταγραφή των πιθανών αποτελεσμάτων που επιφέρει η ενέργεια ανάκρουσης στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός υλικού, ενώ ήταν ήδη γνωστά φαινόμενα αλλοίωσης της δομής κάποιων υλικών από υψηλής ενέργειας ακτινοβολίες, ένα φαινόμενο το οποίο ονομάζεται Radiation Damage. Το σκεπτικό ήταν το ακόλουθο:

- Εάν η ενέργεια ανάκρουσης του πυρήνα είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια πρόσδεσης ενός ατόμου στην δομή τότε αυτός θα υποστεί φυσική εξαγωγή από το πλέγμα. Οι ενέργειες αποκόλλησης του ατόμου από την δομή ήταν ήδη γνωστές από προϋπάρχουσες μελέτες Radiation Damage Studies και ανήκουν στο ενεργειακό εύρος 15 – 30 eV πολύ μεγαλύτερες δηλαδή από εκείνες της περίπτωσης ^{191}Ir .
- Εάν η ενέργεια ανάκρουσης του πυρήνα είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια των αρμονικών ταλαντώσεων του πλέγματος (φωνόνια) που χαρακτηρίζει την κρυσταλλική δομή ως σύνολο, αλλά μικρότερη της ενέργειας αποκόλλησης τότε, το άτομο θα παραμείνει στην δομή και η ενέργεια ανάκρουσης θα μεταφερθεί υπό μορφή ταλαντώσεων στην δομή ενώ σταδιακά θα μετατραπεί σε θερμική ενέργεια.
- Εάν η ενέργεια ανάκρουσης είναι μικρότερη της ελάχιστης ενέργειας ταλάντωσης (φωνόνια) της κρυσταλλικής δομής και οι αρχές της κβαντικής φυσικής συνεχίζουν να ισχύουν τότε καμία μεταφορά ενέργειας δεν θα μπορεί να γίνει στο κρυσταλλικό πλέγμα και ένα νέο φαινόμενο πρέπει να συμβαίνει. Το επιχείρημα του Mössbauer ήταν παρόμοιο με εκείνο που χρησιμοποίησε και ο Bohr στα πρώιμα στάδια της κβαντικής θεωρίας ⁴. Αυτό το νέο φαινόμενο, δήλωσε ο Mössbauer πρέπει να ευθύνεται για την αύξηση των γεγονότων σκεδασμού στα πειράματα που είχε εκτελέσει με πυρήνες ^{191}Ir .

Με βάση το σκεπτικό του Mössbauer η εφαρμογή της αρχής διατήρησης της ορμής δεν αφορά το σύστημα μεμονωμένου πυρήνα - φωτονίου αλλά το σύστημα "κρυσταλλικής δομής"- φωτονίου, στην οποία συμμετέχει το άτομο που περιέχει τον πυρήνα. Ο όρος της μάζας στην εξίσωση 1.3 δεν αφορά την πυρηνική μάζα αλλά την μάζα ολόκληρης της κρυσταλλικής δομής και η οποία είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη. Αν αναλογιστούμε την τάξη μεγέθους του αριθμού Avogadro η ενέργεια ανάκρουσης σε αυτή την περίπτωση είναι κυριολεκτικά μηδαμινή και το φαινόμενο του συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού θα πρέπει να παρατηρείται σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος χωρίς ιδιαίτερες τεχνικές πειραματικές δυσκολίες ⁵.

⁴Το κεντρικό πρόβλημα της ενοποίησης της κλασσικής φυσικής με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία για την περιγραφή του ατομικού μοντέλου είναι το ότι μεταξύ τους πρόκειται για ενεργειακά ασύμβατες θεωρίες, όταν εφαρμοστούν σε ίδιο μοντέλο. Η ηλεκτρομαγνητική θεωρία σε συνδυασμό με την κλασσική μηχανική προβλέπει ότι η κυκλική κίνηση ενός φορτίου θα έχει σαν συνέπεια την συνεχή ενεργειακή του υποβάθμιση καθιστώντας το ατομικό μοντέλο αδύνατο. Η υπόθεση της ενεργειακής διακριτότητας του Bohr σε σχέση με εκείνο της μη ανάκρουσης του Mössbauer είναι απλώς άλλης κλίμακας.

⁵Παρότι όπως θα δούμε στην συνέχεια δεν εμφανίζουν όλοι οι πυρήνες την ίδια πειραματική ευκολία παρατήρησης του φαινομένου

1.4 Τεχνικές Ανίχνευσης

Ήδη έχουμε περιγράψει ότι από την φύση του ένα φαινόμενο συντονισμού είναι κατά βάση ενεργειακό. Κατά συνέπεια ο άμεσος τρόπος συλλογής του φαινομένου πειραματικά γίνεται με μετρήσεις σε αυτόν τον χώρο. Σε εργαστηριακό επίπεδο οι τεχνικές συλλογής του φάσματος είναι κοινές με εκείνες της πυρηνικής εργαστηριακής τεχνολογίας τόσο σε εξοπλισμό όσο και σε μεθοδολογία. Εν γένει η πυρηνική φασματοσκοπία έχει να κάνει με τον εντοπισμό και την καταγραφή ενεργειακών σωματιδίων και την ενεργειακή τους ταξινόμηση. Πιο συγκεκριμένα η περίπτωση της πυρηνικής φασματοσκοπίας- γ είναι πανομοιότυπη σε μεγάλο τμήμα, τόσο στον εξοπλισμό όσο και σε ορολογίες με αυτές τις φασματοσκοπίας Mössbauer. Θα ξεκινήσουμε δίνοντας τον ορισμό του ενεργειακού φάσματος σωματιδίων (στον ορισμό του σωματιδίου περιλαμβάνεται και το φωτόνιο π.χ γ -φασματοσκοπία). Ένα ενεργειακό φάσμα σωματιδίων είναι μια συνάρτηση που αποδίδει την κατανομή του πλήθους των σωματιδίων ως προς την ενέργειά τους, ενώ υπάρχουν δύο είδη τέτοιων ενεργειακών κατανομών [Tsoulfanidis et al. (2015)].

- Το διαφορικό ενεργειακό φάσμα (Differential energy spectrum)
- Το ολοκλήρωμα του ενεργειακού φάσματος (Integral energy spectrum)

1.4.1 Διαφορίση ως προς Ενέργεια (Energy Differential), ανίχνευση στον ενεργειακό χώρο (Energy Domain)

Πρόκειται για συνάρτηση της μορφής $n(E)$ στην οποία αποδίδουμε την ακόλουθη ερμηνεία:

$n(E)dE$ = το πλήθος των σωματιδίων με ενέργειες E και dE . Μια εναλλακτική ερμηνεία της συνάρτησης $n(E)$ μπορεί να είναι και η:

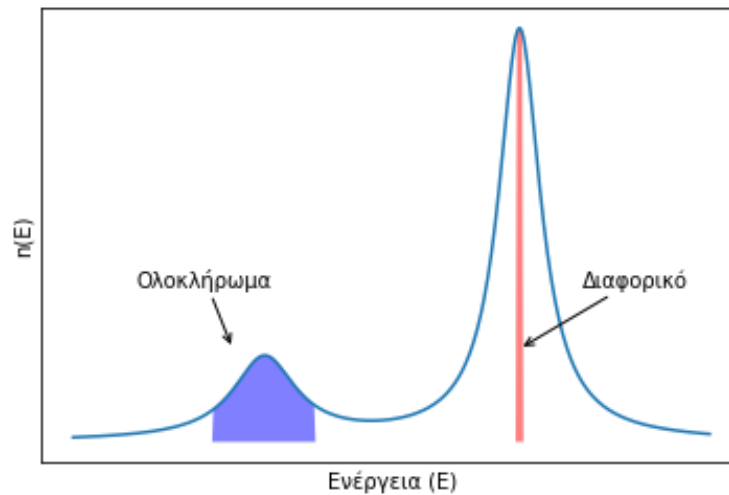
$n(E)$ = το πλήθος των σωματιδίων με ενέργεια ανά μονάδα ενεργειακού διαστήματος. Στην εικόνα 1.7 αφορά την σκιασμένη με κόκκινο χρώμα περιοχή.

1.4.2 Ολοκλήρωση ως προς Ενέργεια (Energy Integration), ανίχνευση στον ενεργειακό χώρο (Energy Domain)

Πρόκειται για συνάρτηση της μορφής $N(E) = \int_{E_0}^{E_1} n(E)dE$ και η ερμηνεία η οποία του αποδίδεται είναι ως:

$N(E)$ = το πλήθος των σωματιδίων μεταξύ των ενεργειακών περιοχών E_0 , E_1 . Στην εικόνα 1.7 αποδίδεται ως η σκιασμένη με μπλε χρώμα περιοχή.

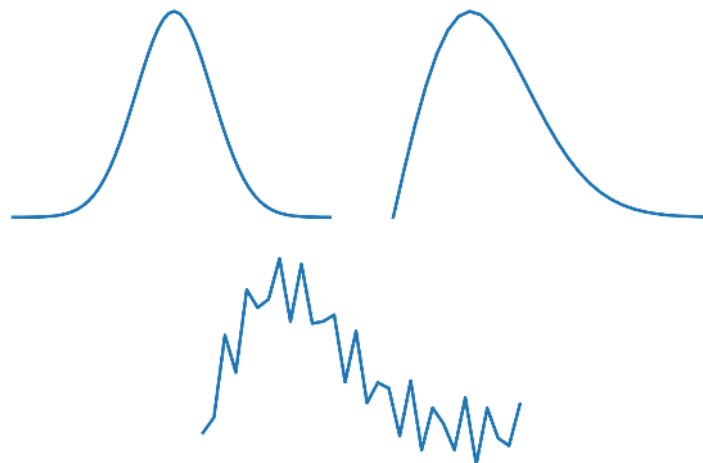
Διαθέτουμε τους ορισμούς για να περιγράψουμε τις επιπλέον ορολογίες που συναντά κανείς στην πυρηνική φασματοσκοπία. Δηλαδή τους όρους Πολυκαναλικός Αναλυτής, Πολυκαναλική Ανάλυση Multichannel Analyser (MCA), Πολυκαναλική κλιμάκωση Multichannel Scaling (MCS), Μονοκαναλικός Αναλυτής Single Channel Analyser (SCA), Ανάλυση ύψους παλμών Pulse Height Analyser (PHA)



Εικόνα. 1.7: Αναπαράσταση των συναρτήσεων ενεργειακής ολοκλήρωσης και διαφορικής $N(E)$, $n(e)$.

1.4.3 MCS & PHA Energy Domain Mössbauer Spectroscopy (EDMS)

Για να γίνουν μετρήσεις με ολοκλήρωση ως προς την ενέργεια, σημαίνει ότι έχουμε την δυνατότητα καταγραφής σωματιδίων εντός ενός ενεργειακού εύρους. Οι συσκευές ανίχνευσης σωματιδίων επιστρέφουν υπό μορφή παλμού ηλεκτρικής τάσης, το γεγονός της ύπαρξης ενός σωματιδίου στο εσωτερικό τους. Το ύψος αυτού του παλμού είναι μέγεθος εξαρτώμενο από την ενέργεια του σωματιδίου. Η μορφολογία όμως ενός παλμού μπορεί να ποικίλει και παραδείγματα παλμών εμφανίζονται στην εικόνα 1.8

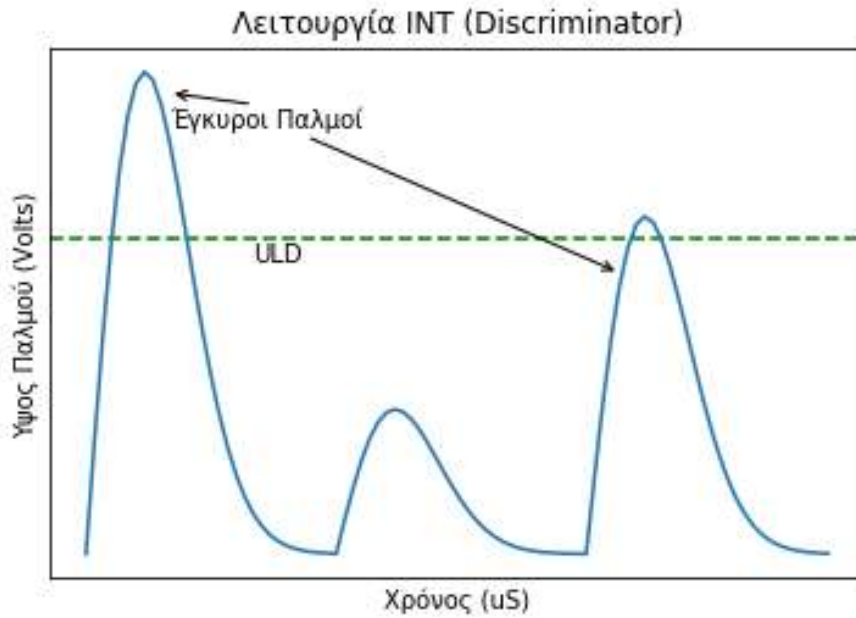


Εικόνα. 1.8: Διάφορες μορφολογίες παλμών οι οποίες μπορεί να παρουσιαστούν στην είσοδο ενός SCA.

Η ηλεκτρονική συσκευή που απορρίπτει τον ηλεκτρονικό θόρυβο όπως επίσης και ανεπιθύμητους παλμούς ονομάζεται μονοκαναλικός αναλυτής (SCA) ή διακρι-

1. Το φαινόμενο Mössbauer

τικοποιητής (Discriminator) [Tsoulfanidis et al. (2015)]. Υπάρχουν περιπτώσεις για τις οποίες κάποιος επιθυμεί την καταγραφή παλμών μόνο εάν το ύψος αυτών υπερβαίνει μία προκαθορισμένη τιμή. Για τον λόγο αυτό οι διατάξεις SCA διαθέτουν δυο ρυθμιστές ορισμού μέγιστου και ελαχίστου ύψους παλμού ώστε να επιτρέπουν τον καθορισμό κανόνων αποδοχής ή απόρριψης ενός παλμού (Upper Level Dial ULD, Lower Level Dial LLD). Η συσκευή διαθέτει επίσης δύο διακόπτες με τις ενδείξεις

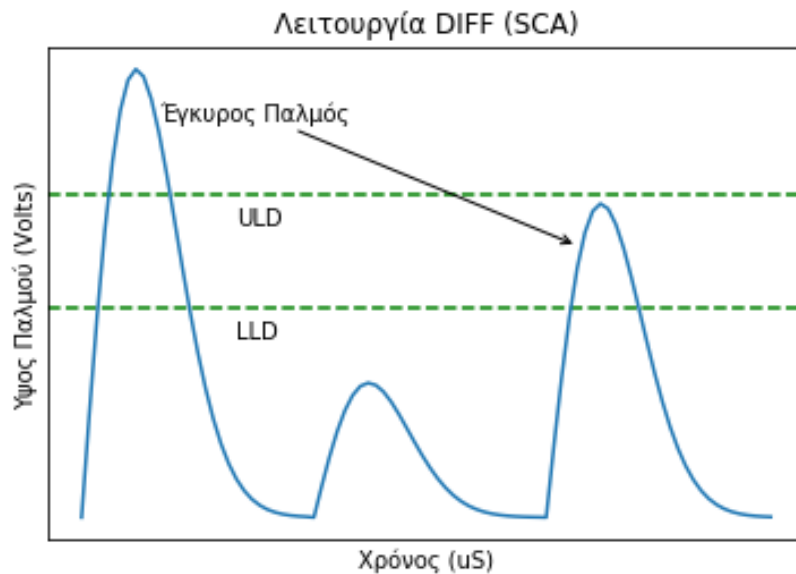


Εικόνα. 1.9: Λειτουργία SCA σε θέση INT

INT, DIFF και μπορούν να εκτελέσουν τις πράξεις της ενεργειακής ολοκλήρωσης και διαφόρισης αντίστοιχα. Όταν είναι ενεργοποιημένος ο διακόπτης στην θέση INT ο ρυθμιστής ULD θέτει το ενεργειακό όριο άνω του οποίου οι παλμοί θεωρούνται έγκυροι. Η κατάσταση περιγράφεται στο σχήμα 1.9 και η λειτουργία σε αυτή την ρύθμιση ονομάζεται Discriminator.

Εάν ο διακόπτης DIFF είναι ενεργός τότε έγκυροι παλμοί θεωρούνται μόνο όσοι το μέγιστο ύψος τους βρίσκεται εντός των ενεργειακών ορίων LLD, ULD. Η κατάσταση περιγράφεται στο σχήμα 1.10. Επιπλέον της διάταξης SCA για να υλοποιηθούν οι ενεργειακές πράξεις $n(E)$, $N(E)$ χρειάζεται μια διάταξη με την ονομασία κλιμακωτής, Scaler. Πρόκειται για έναν απαριθμητή (Counter) - καταχωρητή (recorder) των έγκυρων παλμών. Για κάθε παλμό που η διάταξη SCA ανιχνεύει προστίθεται η αριθμητική ποσότητα 1 στο τρέχων καταγεγραμμένο πλήθος παλμών. Η απαρίθμηση των έγκυρων γεγονότων μπορεί να γίνει για μια επιθυμητή χρονική διάρκεια και υπεύθυνη διάταξη για τον ορισμό αυτού του χρονικού διαστήματος είναι μια χρονομετρική συσκευή (Timer). Συνήθως τόσο η διάταξη Scaler όσο και η Timer υλοποιούνται ως κοινή ηλεκτρονική μονάδα [Tsoulfanidis et al. (2015)].

Η διάταξη η οποία καταγράφει και ταξινομεί τα σωματίδια ανάλογα με το ύψος των παλμών ονομάζεται Πολυκαναλικός Αναλυτής Multichannel Analyzer (MCA)[Tsoulfanidis et al. (2015)]. Κάθε στοιχειώδης αποθηκευτική του μονάδα, ονομάζεται κανάλι Channel. Αυτή η διάταξη σε συνδυασμό με τον SCA, μπορούν να εκτελέσουν τις πράξεις της ενεργειακής ολοκλήρωσης και διαφόρισης. Ένας MCA



Εικόνα. 1.10: Λειτουργία SCA σε θέση DIFF.

μπορεί να τεθεί σε δύο καταστάσεις λειτουργίας. Όταν τίθεται στην λειτουργία η οποία μας επιστρέφει την συνάρτηση $n(E)$ όπως εξελίσσεται στον χρόνο τότε ονομάζεται Pulse Height Analyser (PHA). Όταν μας επιστρέφει την συνάρτηση $N(E)$ για κάθε κανάλι του όπως εξελίσσεται στον χρόνο η διαδικασία ονομάζεται MCS, πολυκαναλική κλιμάκωση.

Η χρήση ενός MCA για την πειραματική συλλογή ενός φάσματος Mossbauer περιλαμβάνει και τις δύο λειτουργίες του (MCS & PHA) αλλά η καταγραφή του φάσματος και η κύρια χρήση του, γίνεται στην λειτουργία MCS. Στην πραγματικότητα η συλλογή του φάσματος αφορά μια συνεχή ως προς τον χρόνο άθροιση γεγονότων (event accumulation).



Εικόνα. 1.11: Παλαιού τύπου μονοκαναλικός αναλυτής SCA, στην φωτογραφία διακρίνονται οι ρυθμιστές ορισμού των παραθύρων ενεργειακής ολοκλήρωσης.

Πρέπει να έχουμε στο μυαλό μας ότι η συνάρτηση $n(E)$ που συλλέγουμε κατά την λειτουργία PHA εξαρτάται από τις ακόλουθες παραδοχές:

1. Το φαινόμενο Mössbauer

- Το σωματίδιο εναποθέτει εντός του ανιχνευτή το σύνολο της ενέργειάς του, ή σταθερό πάντα ποσοστό του.
- Η σχέση μεταξύ του ύψους παλμού και της ενέργειας του σωματιδίου πρέπει να είναι γραμμική ή τα δύο μεγέθη να συνδέονται με γνωστή μαθηματική έκφραση.
- Η όποια ηλεκτρονική ενίσχυση περιλαμβάνει το σύστημά μας έχει γραμμική συμπεριφορά.

1.4.4 Χρήση ακτινοβολίας Synchrotron (ανίχνευση στο χρονικό πεδίο ορισμού Time Domain Mössbauer Spectroscopy (TDMS))

Οι προηγούμενες τεχνικές αφορούν μετρήσεις οι οποίες γίνονται άμεσα στον ενεργειακό χώρο. Η χρήση ανιχνευτών γ -φωτονίων επιτρέπει τον ενεργειακό διαχωρισμό τους με συνέπεια η συλλογή ενός φάσματος Mössbauer να μπορεί να γίνει άμεσα στον χώρο των ενεργειών συντονισμού. Όμως από κβαντική άποψη η ενέργεια ενός φωτονίου η εν γένει σωματιδίου, συνδέεται έμμεσα και με το φυσικό μέγεθος του χρόνου $E = \hbar\omega$. Το φυσικό μέγεθος της συχνότητας ω ορίζεται ως $\omega = \frac{2\pi}{T}$ όπου T το φυσικό μέγεθος της περιόδου το οποίο αποδίδεται σε μονάδες χρόνου. Η γνωστή αρχή της απροσδιοριστίας του Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq \hbar$ έχει και ενεργειακή εκδοχή ως $\Delta E \Delta t \geq \hbar$. Κατά συνέπεια το πείραμα θα μπορούσε να εκτελεστεί σε έναν εντελώς διαφορετικό χώρο από τον χώρο των ενεργειών και το φαινόμενο του συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού θα μπορούσε επίσης να εντοπιστεί. Από μαθηματικής πλευράς οι βασικές τριγωνομετρικές συναρτήσεις (ημίτονα, συνημίτονα) όπως και τα πολυώνυμα μπορούν υπό μορφή απειροσειρών να αποδώσουν ισοδύναμα οποιαδήποτε συνάρτηση. Όπως οι δυναμοσειρές Taylor μπορούν να αποδώσουν μια τυχαία αναλυτική συνάρτηση π.χ $e^x = \sum 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{24} + \frac{x^5}{120} + \dots$, έτσι και για την περίπτωση των περιοδικών συναρτήσεων (κύματα) διαθέτουμε αντίστοιχη απεικόνιση υπό μορφή απειροσειρών με την ονομασία σειρές Fourier. Για την περίπτωση μετρήσεων στον χώρο του χρόνου ο μετασχηματισμός Fourier μπορεί να μας αποδώσει την ορθή μορφή των ίδιων μετρήσεων στον χώρο των συχνοτήτων και κατά συνέπεια από φυσικής ερμηνείας τελικά στον χώρο των ενεργειών.

Αντινοβολία Synchrotron.

Όταν ένα ηλεκτρικά φορτισμένο σωματίδιο κινείται κυκλικά εντός ενός μαγνητικού πεδίου, λόγω της επιτάχυνσης χάνει τμήμα της κινητικής του ενέργειας με συνεχή εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το 1948 ανακαλύπτεται ότι η εκπομπή ακτινοβολίας από κυκλικά κινούμενα ηλεκτρόνια σε επιταχυντές είχε ορισμένες αξιοσημείωτες ιδιότητες. Η ακτινοβολία ήταν υψηλής κατευθυντικότητας και έντασης, μεγάλου ενεργειακού εύρους (bandwidth) και με δυνατότητα ελέγχου της ενέργειάς της. Η ακτινοβολία ονομάζεται Synchrotron Radiation (SR) και πολύ σύντομα βρήκε φασματικές εφαρμογές στην ενεργειακή ζώνη 10 eV...100 keV. Για υψηλές ταχύτητες κίνησης των ηλεκτρονίων, σχετικιστικά φαινόμενα ενισχύουν

δραματικά τόσο το φαινόμενο της κατευθυντικότητας της δέσμης ακτινοβολίας όσο και την έντασή της.

Η περαιτέρω ανάπτυξη των τεχνικών ακτινοβολίας synchrotron με ικανότητες φωτεινότητας της τάξης $10^{17} \dots 10^{19}$ photons/sec/mrad/0.1% bandwidth [Yoshida et al. (2013)] και ικανότητας δημιουργίας σχετικά μονοχρωματικών ακτινοβολιών σε μεγάλο ενεργειακό εύρος, δημιούργησε ενδιαφέρον για χρήση του στην φασματοσκοπία Mössbauer. Το 1974 ο Ruby [Ruby (1974)] πρότεινε ως πιθανότητα την χρήση ακτινοβολίας SR για την ανίχνευση του συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού.

Το κύριο πρόβλημα ήταν και παραμένει ότι η ακτινοβολία είναι αρκετά μονοχρωματική μόνο όσον αφορά τις ατομικές ΗΜ αλληλεπιδράσεις. Η μονοχρωματικότητα της ακτινοβολίας ακόμη και μετά την ανάπτυξη υψηλής ανάλυσης μονοχρωματόρων είναι της τάξης των 1 meV και απέχει 10^6 φορές από την απαιτούμενη ακρίβεια. Οι καθιερωμένες τεχνικές της φασματοσκοπίας Mössbauer συλλέγουν το φάσμα με διαμόρφωση (modulation) ενεργειών κάτι δηλαδή μη τεχνικά εφικτό μέσω της ακτινοβολίας synchrotron και κατά συνέπεια μια εντελώς διαφορετική τεχνική έπρεπε να χρησιμοποιηθεί.

Για την ακτινοβολία synchrotron υπάρχει η τεχνική δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί παλμικά. Μπορούμε λοιπόν να διαμορφώσουμε τον χρόνο (αντί της ενέργειας) και μάλιστα με εύρη χρόνου της τάξης μεγέθους που συναντούμε στις ενέργειες σκεδασμών που μας ενδιαφέρουν. Το δείγμα ακτινοβολείται με παλμούς ακτινοβολίας synchrotron σε πολύ καθορισμένα χρονικά διαστήματα.

Διαβάζουμε από το [Sturhahn et al. (1998)] "The sample is illuminated with radiation pulses at well-known times, which are usually derived from operational control of the storage ring. Simultaneously a synchronized timing system receives input from a detector that observes radiation transmitted through the sample. Events occurring with certain time delays with respect to the incident synchrotron radiation pulses indicate the excitation of resonant nuclei. In general, such a time spectrum shows oscillations that are related to the hyperfine interactions of the nuclei."

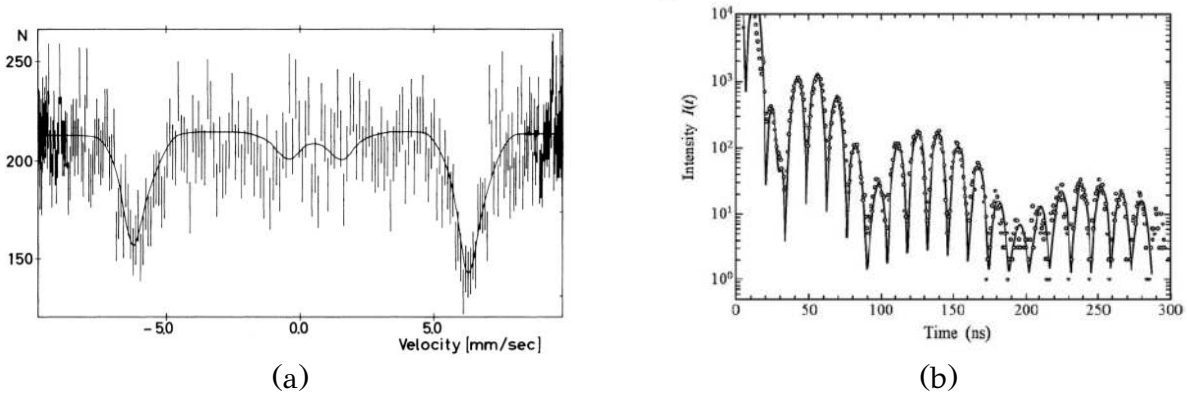
Το κύριο πλεονέκτημα της παλμικής χρήσης της ακτινοβολίας synchrotron είναι ότι μπορεί να ανιχνεύσει το φαινόμενο του πυρηνικού φθορισμού σε πυρήνες για τους οποίους δεν διαθέτουμε ενεργειακά συζυγείς πυρήνες ⁶, ώστε η παρατήρηση του συντονισμού να γίνει άμεσα στον ενεργειακό χώρο.

Πριν αναγνωρισθεί το γεγονός ότι η κατάλληλη μέθοδος συλλογής με χρήση ακτινοβολίας Synchrotron Radiation (SR) είναι το χρονικό και όχι το ενεργειακό πεδίο ορισμού οι πρώτες προσπάθειες επικεντρωνόταν σε τεχνικές βελτίωσης της μονοχρωματικότητας της ακτινοβολίας SR. Μάλιστα η πρώτη επιτυχής ανίχνευση του φαινομένου Mössbauer με ακτινοβολία SR (εικόνα 1.12a) έγινε στον ενεργειακό χώρο το 1985 από τον Gerdau ο οποίος πέτυχε μονοχρωματικότητα 10^{-8} eV σε ενέργεια 14.413 keV χρησιμοποιώντας την αρχή της περίθλασης Bragg [Gerdau et al. (1985)]. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τεχνητά κατασκευασμένες περιοδικές δομές πυρήνων οι οποίες αποτελούνταν από εκατοντάδες σε σειρά επιφανειακές διατάξεις multilayers, (δομές από $25 \times [^{57}\text{Fe}(17 \text{ \AA})/\text{Cr}(10 \text{ \AA})]$ [Chen et al. (2007)]), και πετύχαιναν να ενισχύουν την πυρηνικά Bragg ανακλώμενη ακτινοβολία σε εξαιρετικά σημαντικότερο βαθμό, σε σχέση με την ηλεκτρονικά Bragg ανακλώμενη και τελικό αποτέλεσμα την επίτευξη

⁶Με τον όρο ενεργειακή συζυγία (ή συζυγή πυρήνα) εννοούμε πυρήνα στοιχείου ίδιου μαζικού αριθμού πριν από την διαδικασία ραδιενεργούς διάσπασης β π.χ. ⁵⁷Co, ⁵⁷Fe

1. Το φαινόμενο Mössbauer

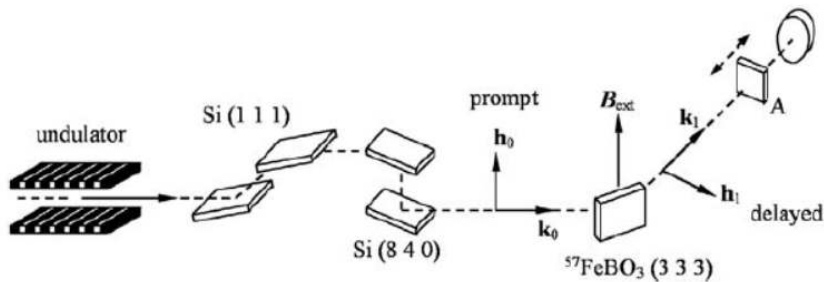
μονοχρωματικότητας στην περιοχή $10^{-6} - 10^{-8}$ eV.



Εικόνα. 1.12: Η πρώτη συλλογή σε ενεργειακό πεδίο ορισμού με χρήση SR (a) [Gerdau et al. (1985)], έναντι τυπικής συλλογής φαινομένου συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού στο χρονικό πεδίο ορισμού TDMS με χρήση SR (b)

Στην πορεία βελτίωσης της μονοχρωματικότητας της ακτινοβολίας SR παρατηρήθηκε ότι η χρήση μονοκρυστάλλου $^{57}\text{FeBO}_3$ με θέρμανση μεγαλύτερη από την θερμοκρασία Néel (πρόκειται για αντισιδηρομαγνητικό υλικό) η ανάκλαση από το επίπεδο (3 3 3) έδιδε σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία. Η διάταξη εμφανίζεται σχηματικά στην εικόνα 1.13.

Το πρόβλημα βέβαια με την προσπάθεια εφαρμογής της κλασσικής τεχνικής διαμόρφωσης ενέργειας στην ακτινοβολία SR, ήταν η ανάγκη χρήσης διατάξεων **υπερυψηλής μονοχρωματικότητας**. Για κάθε πυρήνα Mössbauer θα έπρεπε να αναζητηθεί και να κατασκευαστεί και νέο είδος κατάλληλου μονοχρωμάτορα. Η μέθοδος ήταν ουσιωδώς ασύμβατη με τον λόγο για τον οποίο και προτάθηκε αρχικά η χρήση ακτινοβολίας SR, ότι δηλαδή θα επέτρεπε την ανίχνευση του φαινομένου ακόμη και σε πυρήνες οι οποίοι δεν ήταν διαθέσιμοι σε ενεργειακή συζυγία όπως π.χ η περίπτωση $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$.



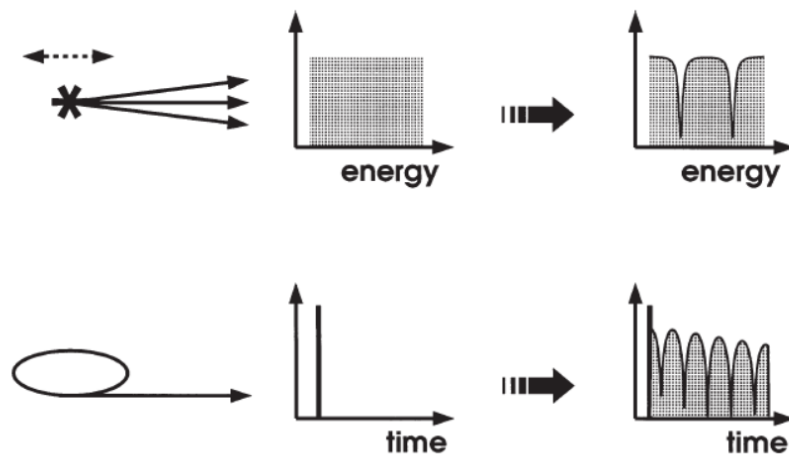
Εικόνα. 1.13: Βήματα που απαιτούνται για την αύξηση της μονοχρωματικότητας ακτινοβολίας Synchrotron ώστε να χρησιμοποιηθεί για την παρατήρηση του φαινομένου Mössbauer στον ενεργειακό χώρο.

Σύντομα κυρίαρχη τεχνική ανίχνευσης του φαινομένου συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού με ακτινοβολία SR αναδείχθηκε η TDMS. Τα φάσματα που συλλέγονται στο χρονικό πεδίο ορισμού δεν έχουν την συνήθη εμφάνιση των αντιστοιχών που

συλλέγονται στον ενεργειακό χώρο και χρειάζονται μετατροπή. Η τεχνική συλλογής φασμάτων στο χρονικό πεδίο ορισμού ονομάζεται Nuclear Forward Scattering NFS και ειδική θεωρία αναπτύχθηκε για την ερμηνεία και μετατροπή αυτών των φασμάτων στον ενεργειακό χώρο.

Επιπλέον σε αυτές τις φασματικές συλλογές, εμφανίζονται φαινόμενα αντίστοιχα με τα διακριτήματα μηχανικών συστημάτων συντονισμού και τα οποία ονομάζονται κβαντικοί παλμοί (Quantum Beats) [Chen et al. (2007)]. Τα πρωτογενή δεδομένα που συλλέγονται με διαμόρφωση του χρόνου αντί της ενέργειας είναι της μορφής που εμφανίζεται στην εικόνα 1.12b.

Θα επιμείνουμε λίγο παραπάνω στην περιγραφή φαινομένων τα οποία παρατηρήθηκαν στην συμπεριφορά των υλικών από ακτινοβόληση SR και τα οποία οδήγησαν τελικά στην καθιέρωση της τεχνικής TDMS όσον αφορά ακτινοβόληση από πηγές SR. Πολλά από τα φαινόμενα που αφορούν δυναμικές συμπεριφορές οι οποίες προβλέπονται και περιγράφονται από το κλασικό μηχανικό μοντέλο συντονισμού με απόσβεση (ενότητα 1.2), παρατηρήθηκαν από ερευνητές κατά την προσπάθεια συλλογής φασμάτων Mössbauer με χρήση ακτινοβολίας SR, ενώ παρόμοια φαινόμενα παρατηρήσαμε και εμείς με την νέα τεχνική πειραματικής συλλογής φασμάτων εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης την οποία θα περιγράψουμε στο κεφάλαιο 4. Στην NFS θεωρία, τα φαινόμενα αυτά επιχειρούνται να εξηγηθούν με την εισαγωγή ενός μοντέλου συλλογικής συμπεριφοράς πολλών πυρήνων Mössbauer ως ενιαίο αντικείμενο με την ονομασία Nuclear Exciton.



Εικόνα. 1.14: Ακριβής αναπαραγωγή από το [Sturhahn et al. (1998)], στην οποία εμφανίζονται οι διαφορετικές φασματικές συλλογές που προκύπτουν στον ενεργειακό χώρο μετρήσεων σε σχέση με τον χρονικό χώρο μετρήσεων.

Nuclear Exciton.

Η συμπεριφορά της πυρηνικής ελαστικής σκέδασης η οποία χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την κατασκευή μονοχρωματόρων ^{57}Fe υψηλής διακριτικής ικανότητας, δεν άφηγε κανένα περιθώριο αμφισβήτησης των φαινομένων τόσο της μονοχρωματικότητας της, όσο και της συμφασικότητας [Chen et al. (2007)] που αυτή εμφάνιζε. Χρειαζόταν όμως και ένα ικανοποιητικό μοντέλο ικανό να εξηγήσει την εμφάνιση

1. Το φαινόμενο Mössbauer

αυτών των φαινομένων.

Το μοντέλο περιγραφής που επικράτησε είναι το ακόλουθο. Οι πυρήνες ενός δείγματος διεγείρονται ως ένα σύνολο και ακολουθεί μια σταδιακή συνολική αποδιέγερση (decay). Όταν ένας πυρήνας διεγείρεται η επανεκπεμπόμενη γ -ακτινοβολία μπορεί να απορροφηθεί ή να σκεδαστεί από έναν άλλο γειτονικό πυρήνα που βρίσκεται σε ταυτόσημη ενεργειακή κατάσταση. Κατά συνέπεια είναι πιθανό η διέγερση να διαδοθεί ελαστικά στο σύνολο του δείγματος. Κανένας πυρήνας δεν μπορεί να θεωρηθεί απομονωμένος αλλά σε συνεχή αλληλεπίδραση με άλλους πυρήνες ενός δείγματος.

Ένας μόνο πυρήνας θα αποδιεγείρονταν με το φυσικό χρόνο αποδιέγερσης, όμως ένα σύνολο αλληλεπιδρώντων πυρήνων συμπεριφέρεται διαφορετικά. Η συλλογική αυτή συμπεριφορά που παρατηρείται μετά από διέγερση υψηλής έντασης ακτινοβολία ονομάστηκε nuclear exciton [Chen et al. (2007)].

Η αποδιέγερση του nuclear exciton χαρακτηρίζεται από μια ταλαντωτική συμπεριφορά της έντασης αποδιέγερσης και συνοδεύεται από μια επιπλέον ενδιαφέρουσα συμπεριφορά. Η επανεκπομπή της ακτινοβολίας από το δείγμα (remission) γίνεται σε προτιμητέες κατευθύνσεις είτε στην κατά εμπρός διεύθυνση (forward) είτε σε γωνίες Bragg [Chen et al. (2007)].

Αυτού του είδους η συμπεριφορά είχε ήδη παρατηρηθεί σε πειράματα προγενέστερα της χρήσης ακτινοβολίας SR. Όπως θα δούμε στην ενότητα 1.5 η ανίχνευση του φαινομένου στον ενεργειακό χώρο με μηχανική ταλάντωση μιας ραδιενεργής πηγής μπορεί να εκτελεστεί με περισσότερο του ενός τρόπους. Μια από αυτές τις τεχνικές επιχειρεί να βελτιώσει την φασματική συλλογή επιχειρώντας να συλλέξει μόνο τα φωτόνια τα οποία δεν έχουν υποστεί ανάκρουση και ονομάζεται Time Domain Emission Mössbauer Spectroscopy (TDEMS). Η συγκεκριμένη τεχνική εμφάνιζε φαινόμενα τα οποία εν συνεχεία παρατηρήθηκαν και στην περίπτωση της ακτινοβολίας SR και οδήγησαν τελικά στην ανάπτυξη της τεχνικής φασματικής συλλογής στο χρονικό πεδίο ορισμού [Chen et al. (2007)].

Η μόνη επιπλέον επισήμανση που θεωρούμε ότι είναι άξια λόγου να αναφερθούμε είναι ότι οι ενέργειες των κρυσταλλικών δονήσεων, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την τυπική μονοχρωματικότητα της ακτινοβολίας SR και κατά συνέπεια να είναι δυνατή και η διέγερση της κρυσταλλικής δομής. Από το 1995 και κατόπιν αναπτύχθηκαν επιπλέον τεχνικές χρήσης ακτινοβολίας SR για την καταγραφή της πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων (Density of States DoS) κρυσταλλικών δονήσεων (φωνονίων). Η τεχνική έχει την ονομασία Nuclear Resonant Inelastic Xray Scattering (NRIXS) [Sturhahn (2004)].

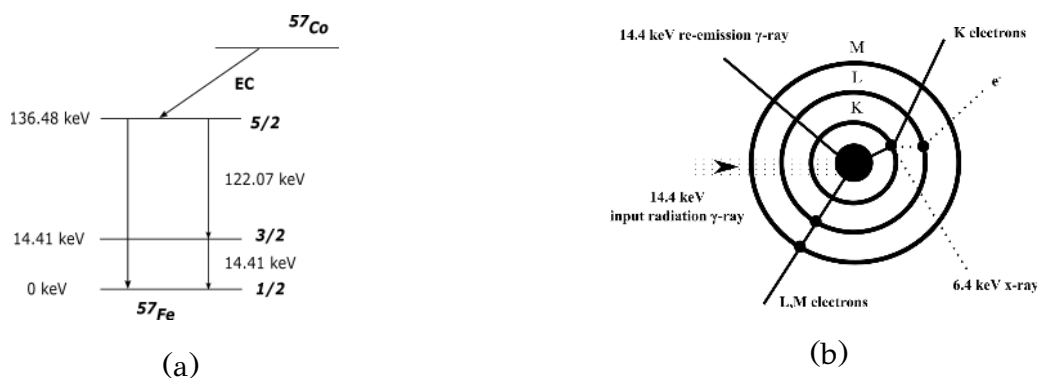
Τόσο το γεγονός ότι τα φάσματα TDMS είναι πιο πολύπλοκα από τα αντίστοιχα EDMS όσο και το γεγονός του ότι τα κόστη λειτουργίας και κατασκευής εγκαταστάσεων παραγωγής ακτινοβολίας SR είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερα από τους εργαστηριακούς προϋπολογισμούς, η τεχνική EDMS παραμένει και θα παραμείνει για το ορατό μέλλον η κύρια πειραματική μέθοδος συλλογής φασμάτων συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού.

1.5 Πειραματικές Διατάξεις

Υπάρχουν 4 κύριες τεχνικές πειραματικής συλλογής ενός φάσματος Mössbauer στον ενεργειακό χώρο και κάνουν χρήση τόσο της μεθόδου PHA όσο και της MCS. Οι τεχνικές αυτές είναι:

- Συλλογή σε Γεωμετρία Διέλευσης
- Συλλογή σε Γεωμετρία Ανάκλασης
- Συλλογή με Χρονισμό Ακτινοβολιών
- Συλλογή ηλεκτρονίων εσωτερικής μετατροπής (Internal) Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS)

Όλες οι τεχνικές χρησιμοποιούν πειραματική διάταξη που περιλαμβάνει, ηλεκτρομηχανικό ταλαντωτή (HT), γεννήτρια συχνοτήτων για την περιοδική κίνηση του HT, ανιχνευτή ακτινοβολίας, ηλεκτρονικό ενισχυτή σήματος, ηλεκτρονική διάταξη SCA, MCA και ραδιενεργή πηγή με πυρήνα ο οποίος μεταλλάσσεται (transmutes) σε πυρήνα που περιέχεται στο υλικό του οποίου τα φαινόμενα υπέρλεπτης υφής θέλουμε να μελετήσουμε. Ο ραδιενεργός πυρήνας προσαρμόζεται στον ηλεκτρομηχανικό ταλαντωτή με συνέπεια η μηχανική του κίνηση να προσθέτει η να αφαιρεί απειροελάχιστη ποσότητα ενέργειας, μέσω του φαινομένου Doppler Shift $\frac{u}{c}E_\gamma$, στα εκπεμπόμενα από αυτόν φωτόνια, δημιουργώντας ένα ενεργειακό εύρος εντός του οποίου το φαινόμενο του συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού μπορεί να ανιχνευθεί. Αρχικά η διάταξη MCS χρησιμοποιείται για την συλλογή ενός ενεργειακού φάσματος PHA της ακτινοβολίας αφού έχει αλληλεπιδράσει με το δείγμα ώστε να γίνει η επιλογή της σωστής ενεργειακής περιοχής (π.χ για την περίπτωση $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ $S_g = 1/2 \rightarrow S_e = 3/2$ αυτή είναι 14.431 keV).



Εικόνα. 1.15: Στο σχήμα (a) παρουσιάζεται η διαδικασία μεταστοιχείωσης ^{57}Co σε διεγερμένη κατάσταση ^{57}Fe και οι πιθανοί δρόμοι αποδιέγερσής του στην βασική ενεργειακή του κατάσταση. Το σχήμα (b) αποδίδει ατομικά φαινόμενα που θα ακολουθήσουν απορρόφηση συντονισμένης ακτινοβολίας από ένα δείγμα που περιέχει πυρήνα σιδήρου ^{57}Fe και θα αναλυθεί με λεπτομέρεια στο κεφάλαιο 4.

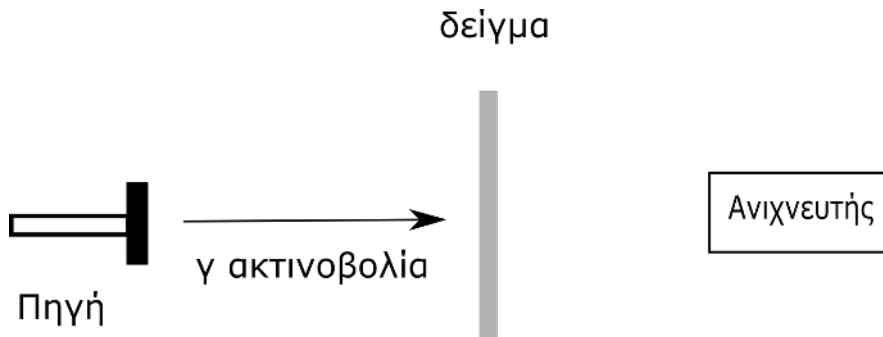
1. Το φαινόμενο Mössbauer

Κατόπιν αυτού ενεργοποιείται η διαδικασία MCA συλλογής. Το φάσμα που σχηματίζεται όσο η πειραματική διαδικασία εξελίσσεται στο χρόνο, είναι αποτέλεσμα συγχρονισμένης συσσώρευσης γεγονότων (μέσω απλής πρόσθεσης) του πλήθους των παλμών που έχουν ανιχνευθεί σε κάθε ένα από τα κανάλια του πολυκαναλικού αναλυτή.

Η εικόνα 1.15 αποδίδει γραφικά για την περίπτωση του σιδήρου πιθανές ενεργειακές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα τόσο στο εσωτερικό της πηγής όσο και του δείγματος. Η περίπτωση της πηγής αφορά πυρηνικές αποδιεγέρσεις β και γ (βλέπε 2.1.1) ενώ η περίπτωση του δείγματος αφορά πιθανούς τρόπους ατομικής αποδιέγερσης (βλέπε 2.1). Από το σχήμα 1.15a γίνεται φανερό ότι η μετάβαση Spin του πυρήνα $\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ η οποία συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίου ενέργειας 122 keV προηγείται χρονικά της μετάβασης $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ η οποία συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίου ενέργειας 14.4 keV. Το γεγονός αυτό δίνει την δυνατότητα χρονισμού των ακτινοβολιών. Επίσης από την εικόνα 1.15b γίνεται φανερό ότι η ατομική αποδιέγερση μπορεί να λάβει χώρα και με εκπομπές ηλεκτρονίων επιτρέποντας την παρατήρηση του συντονισμού με καταγραφή των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων και όχι την ανίχνευση των φωτονίων (τεχνική CEMS).

1.5.1 Γεωμετρία Διέλευσης Transmission Geometry (TG)

Πρόκειται για την πιο διαδεδομένη γεωμετρική διάταξη με την οποία συλλέγονται φάσματα Mössbauer απορρόφησης. Μια ραδιενεργή πηγή ικανή να εκπέμψει



Εικόνα. 1.16: Διάταξη γεωμετρίας απορρόφησης.

φωτόνια κατάλληλης ενέργειας, και η οποία μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενο της συντονισμένης απορρόφησης σε ένα δείγμα, προσαρμόζεται σε έναν μηχανικό ταλαντωτή. Η κίνηση του ταλαντωτή συνήθως επιλέγεται με τρόπο ώστε η μεταβολή της ταχύτητας του ως προς τον χρόνο (επιτάχυνση) να είναι σταθερή, δηλαδή η ταχύτητα να εξαρτάται γραμμικά από τον χρόνο. Εάν ο ταλαντωτής είναι ηλεκτρομηχανικός, αυτό επιτυγχάνεται με χρήση γεννήτριας περιοδικών ηλεκτρικών παλμών τριγωνικής μορφής. Ενδιάμεσα της πηγής και του ανιχνευτή φωτονίων τοποθετείται το δείγμα του οποίου τα φαινόμενα υπέρλεπτης υφής μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε. Η έξοδος του ανιχνευτή φωτονίων συνδέεται μέσω μιας διάταξης ηλεκτρονικής ενίσχυσης σήματος σε έναν πολυκαναλικό αναλυτή. Στον πολυκαναλικό αναλυτή οδηγούνται και τα επιπλέον σήματα χρονισμού της γεννήτριας συχνοτήτων η οποία καθορίζει την περίοδο κίνησης του μηχανικού ταλαντωτή ώστε

να επιτυγχάνεται συγχρονισμένη καταγραφή των παλμών σε σχέση με την ταχύτητα κίνησης της πηγής.

Τα διαδοχικά λοιπόν βήματα που ακολουθούνται για την συλλογή του φάσματος είναι:

1. Αρχικά καθορίζονται τα όρια επιλογής παλμών του SCA στο μέγιστο εύρος τους, ώστε να συλλεχθεί ένα ενεργειακό διάγραμμα PHA που καλύπτει πλήρως την ενεργειακή ευαισθησία του ανιχνευτή φωτονίων.
2. Από την μελέτη αυτού του ενεργειακού φάσματος, γίνεται εντοπισμός της ενεργειακής ζώνης που αφορά την ενέργεια συντονισμού (π.χ 14.4 keV για την περίπτωση του ^{57}Fe) και καθορίζονται οι θέσεις ορίων του SCA ώστε να επιλέγονται παλμοί μόνο της συγκεκριμένης ενέργειας.
3. Η συσκευή συλλογής τίθεται σε λειτουργία MCA μέχρι το τέλος της πειραματικής διαδικασίας.

Η διάταξη μπορεί να τροποποιηθεί και αντί να δίδει κίνηση στην πηγή θα μπορούσε ισοδύναμα να δίνει κίνηση στο δείγμα, με αποτέλεσμα την αλλαγή των προσήμων που αφορούν τις μετατοπίσεις που εμφανίζονται στο φάσμα [Maddock (1997)]. Τεχνικά όμως η πιο απλή υλοποίηση αφορά κίνηση της πηγής αντί του δείγματος.

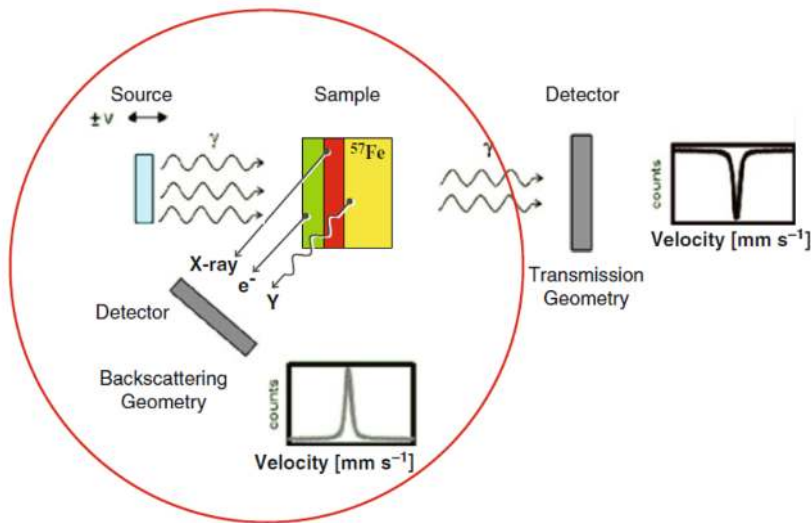
1.5.2 Γεωμετρία Ανάκλασης Xray Backscatter (XBS)

Μια εναλλακτική γεωμετρία συλλογής φαίνεται στην εικόνα 1.17 Αυτή η γεωμετρία οδηγεί σε συλλογές φασμάτων εκπομπής. Μια γνωστή τέτοια περίπτωση είναι το φασματομέτρο MIMOS, [Gütlich et al. (2011)]. Πρόκειται για διάταξη η οποία ενσωματώθηκε σε διαστημικές αποστολές εξερεύνησης του πλανήτη Άρη και αποτελέσματα της οποίας απέδειξαν την ύπαρξη υγρού περιβάλλοντος στον πλανήτη σε παρελθοντικούς χρόνους [Gütlich et al. (2011)]. Ο πειραματικός εξοπλισμός παραμένει ίδιος με αυτόν της TG διαδικασίας και μόνο η γεωμετρία της θέσης του δείγματος και του ανιχνευτή αλλάζει. Ένα πλεονέκτημα αυτής της γεωμετρίας είναι ότι δεν απαιτεί κανενός είδους επεξεργασία στο δείγμα το οποίο θέλουμε να μελετήσουμε. Σε αυτού του είδους τις γεωμετρίες, τόσο οι ακτινοβολίες φθορισμού που αφορούν ακτίνες X όσο και η κύρια ακτινοβολία συντονισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την συλλογή φασμάτων Mössbauer.

Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε από το σχήμα 1.17 η χρήση ακτινοβολιών φθορισμού για την φασματική συλλογή, κάνει την διαδικασία μερικώς επιφανειακά ευαίσθητη. Ένα άλλο πλεονέκτημα τέτοιων γεωμετριών είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθούν και για την μελέτη φαινομένων ελαστικής σκέδασης της ακτινοβολίας. Το 1960 οι Black, Moon επέδειξαν την χρήση της 14.4 keV ακτινοβολίας σε συνθήκες ανάκλασης Bragg. Η καταγραφή κορυφών ανάκλασης σε γωνίες Bragg απέδειξε ότι η ανακλώμενη ακτινοβολία είναι συμφασική (coherent) [Black et al. (1960)]. Οι διαδικασίες σκέδασης που μπορεί να εμφανιστούν είναι:

- Πυρηνική ελαστική σκέδαση.
- Ηλεκτρονιακή ελαστική σκέδαση (Rayleigh).

1. Το φαινόμενο Mössbauer



Εικόνα. 1.17: Διάταξη γεωμετρίας οπισθοανάκλασης. Ακριβής αναπαραγωγή από [Gütlich et al. (2011)]

- Πυρηνική ανελαστική σκέδαση.
- Ηλεκτρονική ανελαστική σκέδαση (Compton).

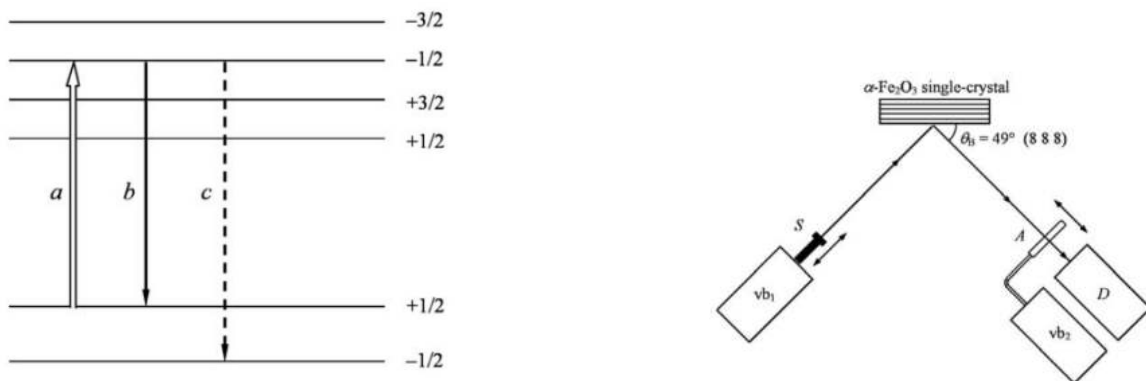
και κατηγοριοποιούνται ως:

Πυρηνική ελαστική και Rayleigh	Συμφασική	<u>χωρίς ανάκρουση (ελαστική)</u> με ανάκρουση (ανελαστική ή ημι-ελαστική)
Πυρηνική ανελαστική	Μη συμφασική	χωρίς ανάκρουση (ενεργειακή μετατόπιση) <u>με ανάκρουση (ανελαστική)</u>
Σκέδαση Compton	Μη συμφασική	χωρίς ανάκρουση

Πίνακας 1.1: Αναπαραγωγή με απόδοση στα ελληνικά από το [Chen et al. (2007)]

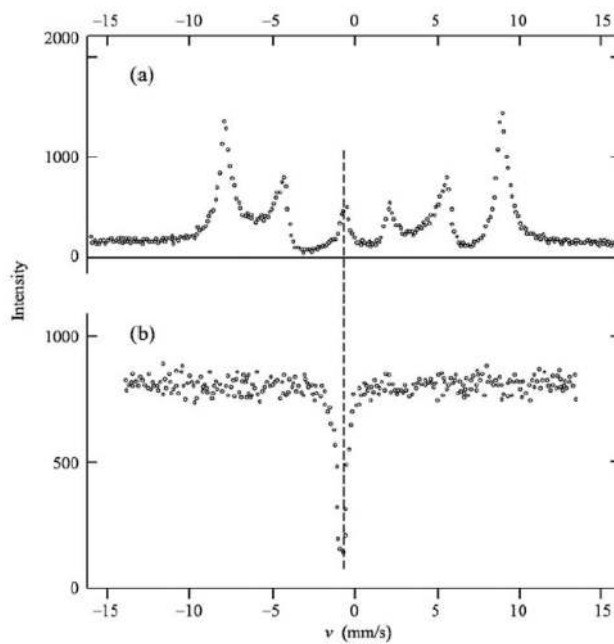
Σε ένα μαγνητικό περιβάλλον από το πλήθος των ενεργειακών διαφορών λόγω άρσης του εκφυλισμού μόνο κάποιες από αυτές είναι ελαστικές και σύγχρονες (εικόνα 1.18a) με αποτέλεσμα να μπορεί να οδηγήσουν σε φαινόμενα συμβολής μεταξύ απορροφούμενης και εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Το πείραμα που αναδεικνύει τις διαφορές μεταξύ ελαστικής και ανελαστικής πυρηνικής σκέδασης, μπορεί να εκτελεστεί με βοήθεια γεωμετριών ανάκλασης σε συνδυασμό με γεωμετρίες απορρόφησης [Chen et al. (2007)] και εμφανίζεται στην εικόνα 1.18b.



(a) Η διαδικασία a, b είναι ελαστική και συμφασική σε αντίθεση με την διαδικασία a, c η λίας Mössbauer. Αναπαραγωγή από [Chen et al. (2007)].
 (b) Διάταξη πειράματος συμβολής ακτινοβολίας Mössbauer. Αναπαραγωγή από [Chen et al. (2007)].

Εικόνα. 1.18



Εικόνα. 1.19: Φασματικό αποτέλεσμα πειραμάτων της διάταξης 1.18β

Πειράματα αυτού του τύπου αποτελούνται από 2 ηλεκτρομηχανικούς ταλαντωτές vb_1 , vb_2 μονοκρύσταλλο ανάκλασης με υψηλό εσωτερικό μαγνητικό πεδίο και εμπλουτισμένο σε ^{57}Fe (πχ $a - \text{Fe}_2\text{O}_3$) ώστε να δίδει υψηλού effect⁷ φάσματα, και επιπλέον δείγμα κυβικής δομής χωρίς ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία A π.χ Stainless Steel και μετρητή φωτονίων D . Το πείραμα εκτελείται σε δύο βήματα. Αρχικά ο ταλαντωτής vb_1 τίθεται σε λειτουργία σταθερής επιτάχυνσης ενώ ο ταλαντωτής vb_2 είναι ανενεργός και ένα τυπικό φάσμα εκπομπής συλλέγεται για την συγκεκριμένη γωνία ανάκλασης Bragg όπως φαίνεται στην εικόνα 1.19(a)

⁷Στην φασματοσκοπία Mössbauero όρος effect αφορά την αριθμητική τιμή έντασης της κορυφής ενός φάσματος, όπου εμφανίζεται μέγιστος συντονισμός.

1. Το φαινόμενο Mössbauer

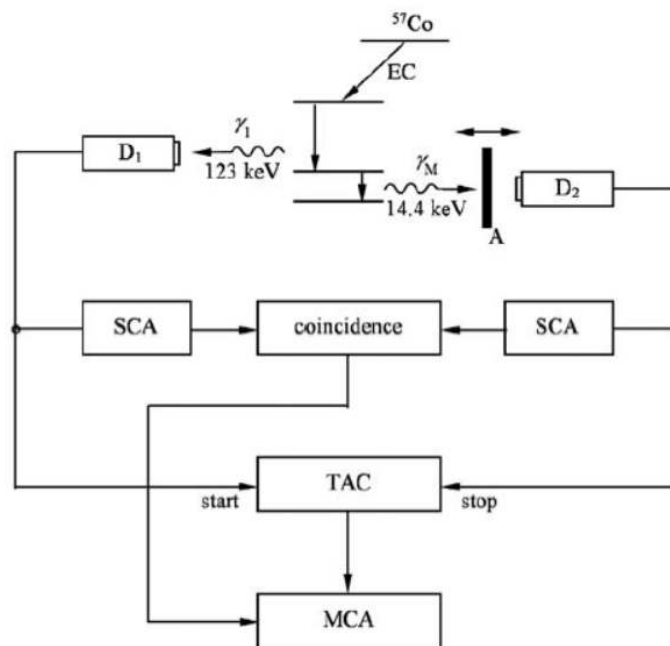
Από το φάσμα αυτό η ταχύτητα v_{res} που αντιστοιχεί στον συντονισμό του δείγματος A μπορεί να υπολογισθεί άμεσα (διακεκομμένη γραμμή εικόνα 1.19).

Στην συνέχεια ο ταλαντωτής vb_1 τίθεται σε λειτουργία σταθερής ταχύτητας v_{res} , όπως προσδιορίστηκε από το προηγούμενο βήμα ενώ ο ταλαντωτής vb_2 τίθεται σε λειτουργία σταθερής επιτάχυνσης που σαρώνει την ενεργειακή περιοχή $-13 \text{ mm/sec} \dots +13 \text{ mm/sec}$. Η γεωμετρία του πειράματος τώρα μετατρέπεται σε γεωμετρία απορρόφησης και ένα φάσμα όπως της εικόνας 1.19b) συλλέγεται.

Σε αυτό το φάσμα απορρόφησης εμφανίζεται μόνο η γραμμή του Stainless Steel παρότι στην ίδια ενεργειακή περιοχή υπάρχει η μετάβαση $E_g = -1/2 \rightarrow E_e = +1/2$ του κρυσταλλικού ανακλαστή.

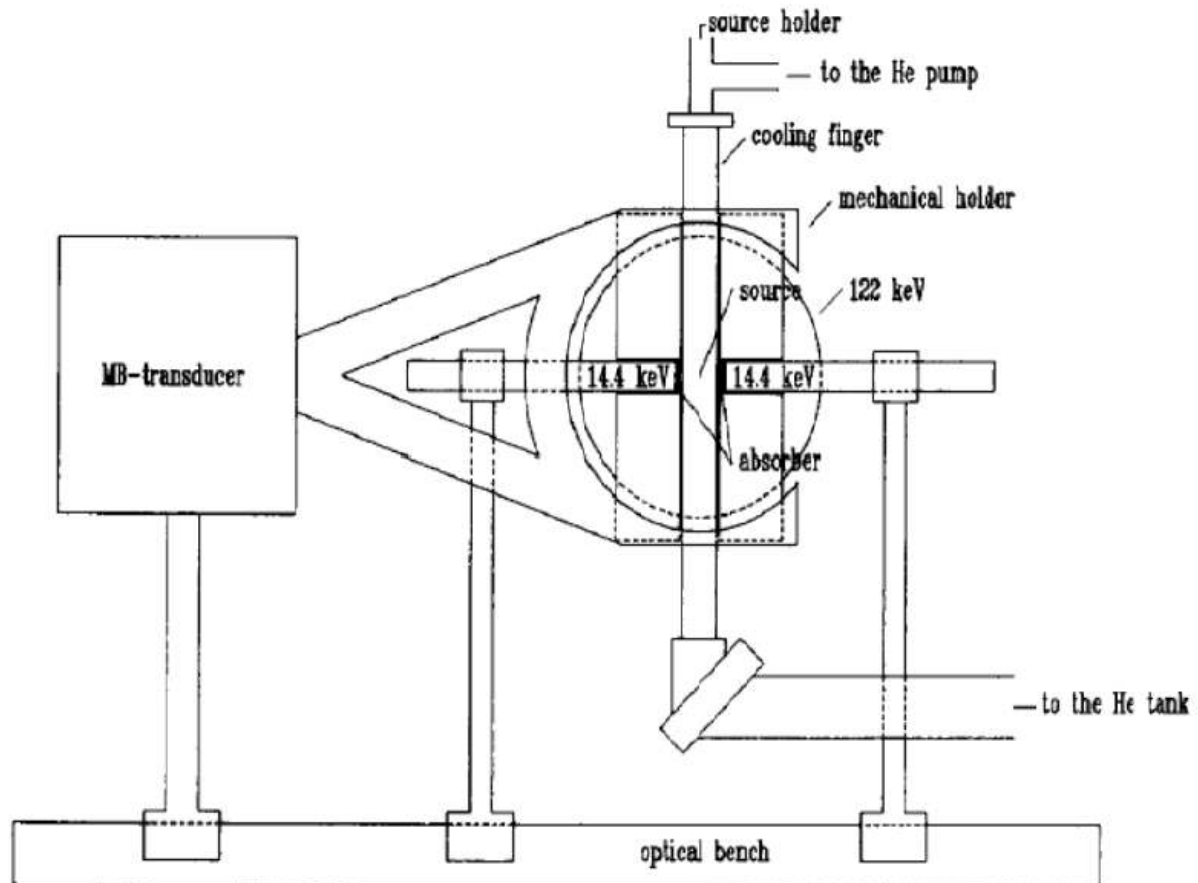
1.5.3 Τεχνική χρονισμού ακτινοβολιών Time Differential Mössbauer Emission Spectroscopy (TDMES)

Είναι δυνατή η ποιοτική βελτίωση μιας φασματικής συλλογής με πιο πολύπλοκες πειραματικές διατάξεις, όπως της εικόνας 1.21



Εικόνα. 1.20: Λογικό διάγραμμα πειραματικής διάταξης TDMS.

Σε διατάξεις αυτού του είδους αξιοποιούνται επιπλέον πληροφορίες τις οποίες η τυπική πειραματική διάταξη TG, (Εικόνα 1.16) δεν λαμβάνει υπόψη. Για παράδειγμα στην περίπτωση του σιδήρου (εικόνα 1.15) γνωρίζουμε ότι κάθε εκπομπή 14.4 keV φωτονίου πρέπει να συνοδεύεται από προγενέστερη εκπομπή ακτινοβολίας 122 keV στην πηγή. Αυτό μας δίνει την δυνατότητα διαχωρισμού των ίδιας ενέργειας γεγονότων 14.4 keV ως συντονισμένα και μη συντονισμένα.



Εικόνα. 1.21: Πειραματική διάταξη TDMS

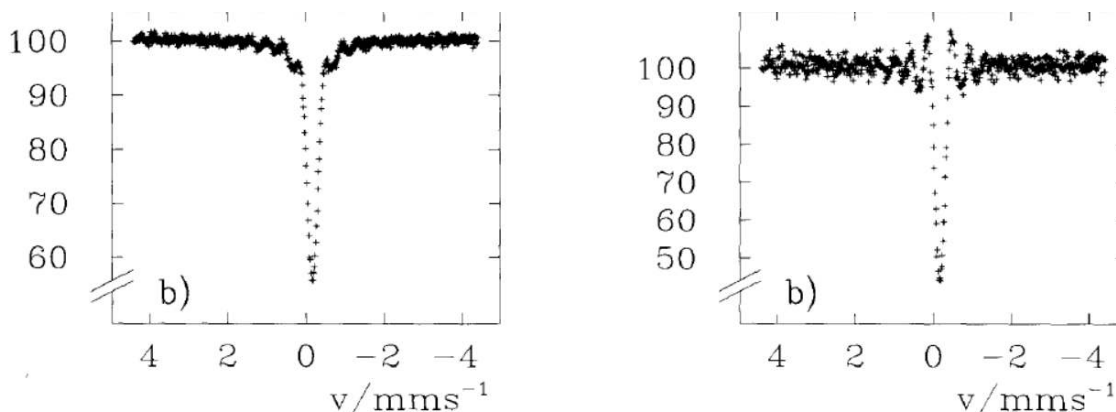
Δηλαδή ως γεγονότα τα οποία προέρχονται από ακτινοβολία 14.4 keV (Resonant) από το δείγμα (και τα οποία **δεν συνοδεύονται** από προγενέστερη ανίχνευση φωτονίου ενέργειας 122 keV), σε σχέση με εκείνα τα οποία απλώς διαπέρασαν το δείγμα και ανιχνεύθηκαν χωρίς ίσως καν να αλληλεπιδράσουν μαζί του (Non-Resonant) και κατά συνέπεια πρέπει **να συνοδεύονται** από προγενέστερη ανίχνευση φωτονίου ενέργειας 122 keV .

Ο διαχωρισμός μπορεί να γίνει με βάση την χρονική απόσταση μεταξύ της ανίχνευσης ενός γεγονότος 122 keV και του επακόλουθου γεγονότος 14.4 keV . Με την συγκεκριμένη τεχνική συλλέγονται μόνο εκείνα τα γεγονότα τα οποία απέχουν χρονικά ένα σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα από προγενέστερη ανίχνευση 122 keV γεγονότος. Ενδεικτικά δείχνουμε στην εικόνα 1.22, [Albrecht (1987)], αποτελέσματα από εφαρμογή αυτής της τεχνικής. Η πειραματική διάταξη δεν είναι τόσο απλή όσο της περίπτωσης TG, καθότι χρειάζονται επιπλέον ανιχνευτές ικανοί να καταγράφουν τα υψηλής ενέργειας 122 keV γεγονότα της πηγής, στην συμπληρωματική στερεά γωνία του πειράματος (Εικόνα 1.21) αλλά και επιπλέον ειδικά διαμορφωμένες γεωμετρικές διατάξεις.

Παρόμοια φαινόμενα όπως αυτά της εικόνας 1.22 θα διαπιστώσουμε σε φασματικές συλλογές που κάναμε με την νέα μέθοδο πειραματικής συλλογής που θα περιγραφεί στο κεφάλαιο 4 και χρήση ακτινοβολιών φθορισμών σε γεωμετρίες διέλευσης. Ένα από τα πλεονεκτήματα της νέας μεθόδου είναι ότι δεν απαιτεί

1. Το φαινόμενο Mössbauer

καμία τροποποίηση της τυπικής πειραματικής διάταξης TG.



Εικόνα. 1.22: Φασματική συλλογή Mössbauer με χρήση τυπικής μεθόδου συλλογής του (αριστερό γράφημα), σε αντιπαραβολή με φασματική συλλογή του ίδιου υλικού μέσω της TDMES (δεξιό γράφημα). Οι διακυμάνσεις οι οποίες παρατηρούνται στην Baseline φασμάτων TDMES αποτέλεσαν ισχυρές ενδείξεις της συλλογικής συμπεριφοράς των πυρήνων (Nuclear Exciton). Ακριβής αναπαραγωγή από το άρθρο [Albrecht (1987)].

1.5.4 Τεχνική Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS)

Η εποπτεία της εικόνας 1.15b μας υποδεικνύει ότι φάσματα συντονισμού μπορούν να προκύψουν και από συλλογή ηλεκτρονίων εσωτερικής μετατροπής (Internal Conversion Electrons ICE). Και αυτή η τεχνική οδηγεί σε φασματικές συλλογές τύπου εκπομπής. Δεδομένης της περιορισμένης ικανότητας διείσδυσης των ηλεκτρονίων στην ύλη, σε σχέση με αντίστοιχης ενέργειας φωτόνια καθιστά την τεχνική κατάλληλη για μελέτες επιφανειακών διατάξεων. Η πειραματική διάταξη είναι διαφορετική σε σχέση με την συνήθη τεχνική TG τόσο όσον αφορά την γεωμετρία, το είδος του ανιχνευτή όσο και το γεγονός ότι η ανίχνευση γίνεται σε συνθήκες κενού. Το δείγμα πρέπει να τοποθετηθεί στο εσωτερικό του ανιχνευτή, το οποίο σημαίνει ότι απαιτείται ειδικής διαμόρφωσης ανιχνευτής ενώ επιπλέον το εσωτερικό του ανιχνευτή πρέπει να βρίσκεται σε συνθήκες κενού. Η ανίχνευση των ηλεκτρονίων, τα οποία εξάγονται από το δείγμα ενέργειας 7.3 keV σύμφωνα με την βιβλιογραφία, γίνεται με χρήση μετρητών αερίου He και συνήθως σε κρυογονικές θερμοκρασίες. Ο λόγος επιλογής του ελαφρού αερίου He είναι η χαμηλή απόδοση που εμφανίζει σε ακτινοβολίες X-Ray [May (1971)] και αποτέλεσμα μειωμένες παρεμβολές από συνεισφορές ακτινοβολιών φθορισμών του δείγματος.

1.6 Θεωρητική περιγραφή του φαινομένου

Ένα φάσμα Mössbauer περιγράφει τις ηλεκτρομαγνητικές επιδράσεις ενός ατομικού πυρήνα με το γειτονικό του HM περιβάλλον. Το σύνολο των αλληλεπιδράσεων

ονομάζονται αλληλεπιδράσεις υπέρλεπτης υφής και οδηγούν από την μερική έως την ολική άρση του εκφυλισμού των ενεργειακών καταστάσεων ενός πυρήνα. Η αλληλεπίδραση ενός κβαντικού συστήματος το οποίο διαθέτει μαγνητική ροπή με ένα μαγνητικό πεδίο ονομάζεται φαινόμενο Zeeman, ενώ η αντίστοιχη αλληλεπίδραση ενός κβαντικού αντικειμένου που διαθέτει ηλεκτρικό φορτίο, με ένα ηλεκτρικό πεδίο, φαινόμενο Stark. Παρότι τα φαινόμενα Zeeman, Stark ανακαλύφθηκαν από μελέτες αλληλεπίδρασης οπτικών φωτονίων με τα ατομικά ηλεκτρόνια και καλύπτονται από τον γενικό όρο, φαινόμενα λεπτής υφής, είναι αναμενόμενο ότι παρόμοια φαινόμενα, πρέπει να λαμβάνουν χώρα και στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης του πυρήνα με ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία. Στην τελευταία περίπτωση ο γενικός όρος που τα περιγράφει, είναι φαινόμενα υπέρλεπτης υφής ενώ τα φαινόμενα Zeeman και Stark δίνουν πηγή στην μαγνητική αλληλεπίδραση υπέρλεπτης υφής, την ισομερή μετατόπιση καθώς και την τετραπολική ηλεκτρική διάσπαση στην περίπτωση της φασματοσκοπίας Mössbauer. Η ηλεκτρική αλληλεπίδραση του πυρήνα προσεγγίζεται μέχρι την 2η τάξη, περιλαμβάνοντας τόσο τον μονοπολικό όσο και τον τετραπολικό όρο⁸. Ο διπολικός όρος της ηλεκτρικής αλληλεπίδρασης είναι μηδενικός λόγω της ελλειψοειδούς συμμετρίας του πυρήνα και του γεγονότος ότι ένας πυρήνας διαθέτει ένα μόνο είδος φορτίων. Κατά συνέπεια η συνολική ενεργειακή κατάσταση της αλληλεπίδρασης περιγράφεται ως

$$H = H_0 + H_{Q_0} + H_M + H_{Q_2} \quad (1.4)$$

όπου H_0 η ενεργειακή κατάσταση ενός αδιατάρακτου από τις υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις πυρήνα, H_{Q_0} ο ηλεκτρικός μονοπολικός όρος της αλληλεπίδρασης, H_M η μαγνητική διπολική αλληλεπίδραση και τέλος H_{Q_2} η ηλεκτρική τετραπολική αλληλεπίδραση.

Η μορφολογία του φάσματος μπορεί να μας δώσει πληροφορίες για τις καταστάσεις των ηλεκτρονίων σθένους του ατόμου στο οποίο βρίσκεται ο πυρήνας και το κρυσταλλικό πεδίο που το περιβάλλει. Μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για την πληθυσμιακή κατανομή των Spin των ηλεκτρονίων σθένους (Spin Polarization). Μπορούμε να εκτιμήσουμε συγκλίσεις η αποκλίσεις από κυβικές συμμετρίες. Το γεγονός ότι μόνο τα s ηλεκτρόνια έχουν μη μηδενική πιθανότητα να βρεθούν στο εσωτερικό ενός πυρήνα μπορεί να χαρακτηρίσει με μοναδικό τρόπο την συμπεριφορά τους. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του φαινομένου μπορεί επίσης να παρέχει επιπρόσθετες πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή του υπό μελέτη δείγματος. Οι διαπλάτυνσεις των γραμμών περιέχουν πληροφορίες τόσο για φαινόμενα μαγνητικής όσο και ηλεκτρικής χαλάρωσης. Τα φαινόμενα χαλάρωσης αφορούν τις περιπτώσεις χρονικά μεταβαλλόμενων και όχι στατικών HM πεδίων, για τις οποίες ο ρυθμός μεταβολής τους μπορεί να είναι συγκρίσιμος με τον χρόνο μετάπτωσης $Larmor$ του πυρήνα. Ακόμη και το διαφορετικό μέγεθος των πολυκρυσταλλικών συσσωματωμάτων οδηγεί σε εντελώς διαφορετικού τύπου φάσματα που αφορούν το ίδιο υλικό. Θα συνεχίσουμε περιγράφοντας τα γενικότερα φυσικά φαινόμενα που συναντώνται στην φασματοσκοπία και τις αντίστοιχες ορολογίες τους.

⁸Το ανάπτυγμα αναριθμείται από το 0 με την αντιστοίχιση $Q_0 \rightarrow monopole$, $Q_1 \rightarrow dipole$, $Q_2 \rightarrow quadrupole$ term

1.6.1 Ενεργός διατομή συντονισμού στην κβαντική μηχανική (Resonant Cross Section)

Το φαινόμενο του συντονισμού στην πυρηνική φυσική ανιχνεύεται με μετρήσεις αύξησης έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ή της μείωσής της λόγω συντονισμένης απορρόφησης. Στο σύνολο της βιβλιογραφίας Mössbauer δεν είναι λίγες οι φορές όπου εμφανίζονται υπολογιστικές εκφράσεις με ελλειπή η και καμία τεκμηρίωση. Αυτή η παρατήρηση δεν είναι μόνο προσωπική διαπίστωση του συγγραφέα του παρόντος κειμένου. Για παράδειγμα διαβάζουμε από το [Frauenfelder (1963)]:

"In nearly every theory there exist steps that are omitted in the theoretical papers and not treated in the textbooks. These steps are obviously designed to keep the experimental physicists in their place. The theory of the Mossbauer effect makes no exception; the equation from which all later results are derived [(40) below] is usually written down without detailed derivation."

Το ενδιαφέρον με την παραπάνω πρόταση είναι ότι ούτε ο ίδιος ο συντάκτης της, εξηγεί με επάρκεια από που προέρχεται η συνήθης έκφραση για την μέγιστη τιμή ενεργού διατομή του φαινομένου ως :

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I_B + 1}{2I_A + 1} \frac{1}{1 + a} \quad (1.5)$$

και η οποία εμφανίζεται στο σύνολο της βιβλιογραφίας Mossbauer χωρίς αιτιολόγηση (π.χ [Frauenfelder (1963)], [Greenwood et al. (1971)], [Wertheim (1964)], [Gütlich et al. (2011)], [Maddock (1997)] κ.α). Τα σύμβολα I_A, I_B αφορούν τις αριθμητικές τιμές των Spin στην βασική και διεγερμένη κατάσταση ενός πυρήνα αντίστοιχα. Ο συντελεστής a είναι μια αριθμητική τιμή η οποία αποδίδει ως αναλογία το ποσοστό αποδιέγερσης του πυρήνα μέσω δύο ανταγωνιστικών διαδικασιών που αφορούν την πυρηνική αποδιέγερση γ και θα αναφερθούμε σε αυτόν αναλυτικά σε επόμενη ενότητα. Μάλιστα δεν είναι λίγες οι φορές που η έκφραση αποδίδεται λανθασμένα ως

$$\sigma_0 = 2\pi\lambda^2 \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{1 + \alpha}$$

Εικόνα. 1.23: Ακριβής αναπαράγωγή από το [Greenwood et al. (1971)]. Η έκφραση πρέπει να διορθωθεί ώστε αντί του μήκους κύματος της ακτινοβολίας λ να περιέχει την ανοιγμένη του τιμή λ

Transmission Integral.

Η γενική έκφραση της εξάρτησης της ενεργού διατομής από τα πυρηνικά spin που χαρακτηρίζουν την βασική και διεγερμένη κατάσταση ενός πυρήνα, όπως θα δούμε στην συνέχεια μπορεί να αναζητηθεί στην βιβλιογραφία της κβαντικής φυσικής που ασχολείται με την περιγραφή φαινομένων σκέδασης και αποδίδεται ως [Wertheim

(1964)]

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma_a/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma_a/2)^2} \quad (1.6)$$

όπου Γ_a το πλάτος της γραμμής απορρόφησης φωτονίου ενέργειας E_0 . Η έκφραση 1.6 σε συνδυασμό με την έκφραση που θα περιέγραφε την μορφολογία της ενεργειακής εξάρτησης της γραμμής εκπομπής από την πηγή, μπορεί να αποδώσει μέσω της πράξης της συνέλιξης (convolution) την αναμενόμενη μορφολογία μιας γραμμής συντονισμού η οποία θα συλληχθεί πειραματικά στην περίπτωση ιδανικού μηδενικού πάχους δείγματος. Μία πλήρως τεκμηριωμένη περιγραφή της διαδικασίας μπορεί να αναζητηθεί στο [Chen et al. (2007)] και το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας ονομάζεται Transmission Integral.

Ο υπολογισμός της αναμενόμενης μορφολογίας των γραμμών ξεκινά με την υπόθεση ότι η γραμμή εκπομπής του δείγματος είναι μονοχρωματική με ενεργειακό πλάτος Γ_s και ακολουθεί Λορεντζιανή κατανομή, μπορεί δηλαδή να αποδοθεί ως:

$$N(E)dE = \frac{\Gamma_s}{2\pi} \frac{dE}{(E-E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma_s}{2}\right)^2} \quad (1.7)$$

ενώ ικανοποιεί και την επιπλέον σχέση $\int N(E)dE = 1$. Κατά συνέπεια η μορφολογία της γραμμής συντονισμού (εικόνα 1.6) θα προκύπτει από την συνέλιξη των εξισώσεων 1.7 και 1.6 ως

$$F(E) = \int_{-\infty}^{\infty} N(E-x)\sigma(x)dx = \frac{\sigma_0\Gamma_a}{\Gamma_a + \Gamma_s} \frac{\left(\frac{\Gamma_a + \Gamma_s}{2}\right)^2}{(E-E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma_a + \Gamma_s}{2}\right)^2} \quad (1.8)$$

Το αποτέλεσμα είναι λοιπόν επίσης Λορεντζιανής μορφής με πλάτος $\Gamma_a + \Gamma_s$. Για να συμπεριληφθούν και φαινόμενα από το πεπερασμένο πάχος ενός δείγματος τα βήματα είναι τα ακόλουθα. Όπως και πριν, γίνεται αρχικά υπόθεση ότι η ένταση της ακτινοβολίας I_0 που εκπέμπεται από μια πηγή ακολουθεί την Λορεντζιανή κατανομή αλλά μόνο ένα τμήμα f_s οφείλεται σε διαδικασία χωρίς ανάκρουση. Κατά συνέπεια η ένταση θα περιγράφεται ως:

$$I_s(E, v, 0) = f_s I_0 L\left(E - \frac{v}{c} E_0\right) \quad (1.9)$$

όπου $L(x)$ λορεντζιανή συνάρτηση και v η ταχύτητα Doppler της πηγής, ενώ η παράμετρος 0 υποδηλώνει την απουσία δείγματος απορρόφησης (δείγμα μηδενικού πάχους). Μετά την διέλευση από το δείγμα η ένταση της ακτινοβολίας θα μειωθεί τόσο λόγω συντονισμένης, όσο και λόγω μη συντονισμένης απορρόφησης με διαφορετικούς συντελεστές απορρόφησης μάζας μ_r , μ_a αντίστοιχα. Η ενεργειακή εξάρτηση του συντελεστή μάζας της συντονισμένης απορρόφησης θα αποδίδεται ως $\mu_r = n_a f \sigma_a(E)$ όπου n_a το πλήθος των πυρήνων Mössbauer ανά μονάδα μάζας και f ένας συντελεστής που αφορά τα γεγονότα χωρίς ανάκρουση. Συνολικά η τελική σχέση που θα αποδίδει την ένταση που εξέρχεται ενός δείγματος (λόγω της εκθετικής μορφής της έκφρασης απορρόφησης μάζας πάχους d) θα είναι

$$I_r(E, v, d) = f_s I_0 L\left(E - \frac{v}{c}\right) e^{-(\mu_a + \mu_r)d} \quad (1.10)$$

1. Το φαινόμενο Mössbauer

Για μια συγκεκριμένη ταχύτητα v της πηγής η συνολική ανιχνεύσιμη ένταση θα είναι λοιπόν

$$I_r(v, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} I_r(E, v, 0) dE = f s I_0 e^{-\mu_a d} T(v) \quad (1.11)$$

όπου

$$\begin{aligned} T(v) &= \int_{-\infty}^{\infty} L(E - \frac{v}{c} E_0) A(E) dE, \\ A(E) &= e^{(-\mu_r(E)s)} = e^{-\sigma(E)t_a}, \\ \sigma(E) &= \sigma_a(E)/\sigma_0 \\ t_a &= n_a f \sigma_0 d \end{aligned}$$

Το ολοκλήρωμα $T(v)$ ονομάζεται Transmission Integral.

Ο συγγραφέας δεν θα επέμενε τόσο πολύ στην ορθή τεκμηρίωση της ολικής διατομής εάν δεν αποτελούσε αποφασιστικής σημασίας μέγεθος για την ποιότητα των φασματικών γραμμών που μπορούμε να πάρουμε για κάποιον πυρήνα μέσω πειραμάτων συντονισμένης σκέδασης. Η κρίσιμη λέξη εδώ είναι η λέξη **συντονισμένη**. Εάν η ολική ενεργός πυρηνική διατομή για φαινόμενα συντονισμού είναι μικρότερη της ολικής διατομής των ατομικών φαινομένων έχουμε και επιπλέον πειραματικές δυσκολίες στην συλλογή των φασμάτων συντονισμένου φθορισμού, πέραν της δυσκολίας που θέτει η συνθήκη της μη ανάκρουσης.

Για την τεκμηρίωση της εξίσωσης 1.5 είναι πολύ καλύτερο να στραφούμε είτε στην βιβλιογραφία της κβαντικής φυσικής είτε στην βιβλιογραφία της πυρηνικής φυσικής. Όσον αφορά την κβαντική φυσική το κεντρικό θεώρημα το οποίο αφορά την **ολική** διατομή σκέδασης προς τα εμπρός (Forward Scattering), αυτό ονομάζεται οπτικό θεώρημα και εκφράζεται ως:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \Im f(0) \quad (1.12)$$

όπου $f(0)$ το πλάτος σκέδασης σε 0 γωνία και το σύμβολο \Im αφορά το μιγαδικό μέρος του. Η έκφραση αυτή αποδίδει την κύρια εξάρτηση της ολικής διατομής σκέδασης από την ενέργεια η οποία στην περίπτωση της 1.12 αποδίδεται από τον κυματαριθμό k . Όσο μεγαλύτερη η ενέργεια τόσο μικρότερη η διατομή σκέδασης. Και πάλι όσον αφορά την κβαντική περιγραφή του φαινομένου σκέδασης, η ενεργειακή εξάρτηση της ολικής διατομής από σωματίδιο με στροφορμή l αποδίδεται [Binney et al. (2010)] ως:

$$\sigma(E) = 4\pi(2l+1) \frac{\hbar^2}{p^2} |f_l|^2 \quad (1.13)$$

όπου $|f_l|^2 \approx \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_R)^2 + (\Gamma/2)^2}$ η κατανομή Lorentz και E_R η ενέργεια συντονισμού. Η προσεγγιστική έκφραση

$$\sigma(E) \approx 4\pi(2l+1) \frac{\hbar^2}{p^2} \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_R)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (1.14)$$

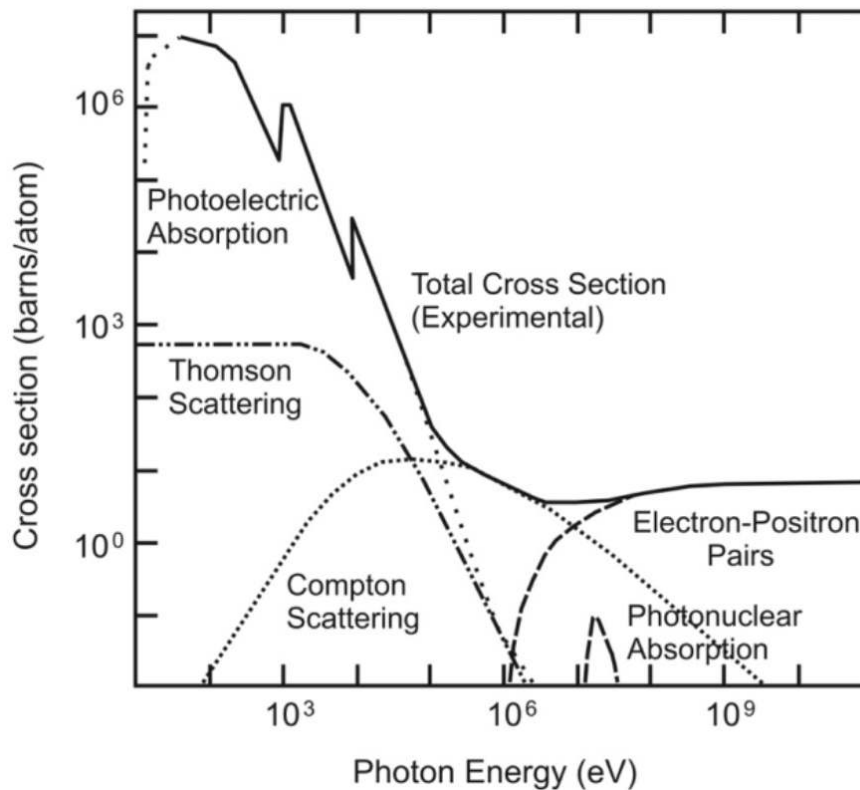
ονομάζεται στο σύνολό της Breit Wigner [Binney et al. (2010)]. Η ποσότητα $\frac{\hbar}{p}$ ή $\frac{1}{k} = \frac{\hbar}{p}$ είναι η γνωστή έκφραση De-Broglie η οποία συνδέει την ορμή ενός σωματιδίου με το μήκος κύματος του ή τον κυματαριθμό του.

Στην βιβλιογραφία πυρηνικής φυσικής τεκμηριώνεται ως μέγιστη τιμή ολικής διατομής η έκφραση $\frac{\sigma}{\pi \lambda^2} = 4(2l+1)$ [Weisskopf et al. (1952)] όπως επίσης [Krane (1988)] για την περίπτωση συντονισμών η μέγιστη τιμή της ολικής διατομής απορρόφησης

$$\sigma_0 = 2\pi \left(\frac{\hbar c}{E_\gamma} \right)^2 \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{1+a} \quad (1.15)$$

Η έκφραση 1.13 λοιπόν ως $\sigma(E) = 4\pi \frac{(2l+1)}{k^2} |f_l|^2$ προκύπτει σαν ειδική περίπτωση της θεμελιώδους κβαντικής έκφρασης που ονομάζεται κβαντικό οπτικό θεώρημα. Σε άρθρο του 1976 ο ίδιος ο Mossbauer τεκμηριώνει την έκφραση της ολικής διατομής σκέδασης στο οπτικό θεώρημα [Mössbauer (1976)]. Τις ίδιες εκφράσεις συναντούμε στην κβαντική φυσική υπό τον γενικό όρο Faxen Holtzmark formalism.

Η εφαρμογή της σχέσης 1.15 είναι τετριμμένη. Ο λόγος που αφιερώσαμε τόση έκταση στο συγκεκριμένο θέμα είναι διότι για την περίπτωση του σιδήρου η ενέργεια συντονισμού 14.4 keV οδηγεί σε ολική ενεργή διατομή $1.18 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 = 1.18 \cdot 10^7 \text{ barns}$ ανά άτομο, μια τιμή ≈ 500 φορές μεγαλύτερη από την ενεργό διατομή του φωτοηλεκτρικού φαινομένου για την ίδια ενέργεια (Εικόνα 1.24).



Εικόνα. 1.24: Γράφημα ατομικών φαινομένων σχεδασμού που αποδίδει τις αντίστοιχες διατομές σκέδασης ως προς την αρχική ενέργεια φωτονίου

Για την περίπτωση του σιδήρου ακόμη και η μετάβαση $\frac{5}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ σε ενέργεια 136 keV όσον αφορά την αναλογία ολικών διατομών του συντονισμένου φθορισμού ως προς το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο η τιμή δεν είναι απαγορευτική για την παρατήρηση του φαινομένου παρότι όπως θα δούμε ο θερμοκρασιακά εξαρτώμενος συντελεστής

1. Το φαινόμενο Mössbauer

Lamb Mossbauer f_s δεν είναι τόσο ευνοϊκός. Δεν πρέπει όμως να ξεχνάμε ότι η πρώτη παρατήρηση του φαινομένου Mössbauer έγινε στο ^{191}Ir και ενέργεια 129 keV σε ένα πυρήνα δηλαδή με όχι ιδιαίτερα ευνοϊκό συντελεστή τόσο διατομής σκέδασης όσο και f_s .

1.6.2 Lamb - Mossbauer Factor

Ήδη από τις αρχές του 20ου αιώνα είχε παρατηρηθεί και ήταν γνωστή η εξάρτηση της έντασης σύγχρονης ελαστικής σκέδασης ακτινοβολίας X-Ray από την θερμοκρασία του υλικού μέσω πειραμάτων μελέτης κρυσταλλικών δομών. Η θεωρία που αναπτύχθηκε για την ερμηνεία αυτής της εξάρτησης συμπυκνώνεται στον ορισμό του συντελεστή Debye - Waller Factor (DWF). Η μεταφορά αυτής της θεωρίας σχεδόν αυτούσιας στην περίπτωση του φαινομένου Mössbauer αφορά τον συντελεστή Lamb - Mossbauer Factor (LMF). Έχουμε ήδη αναφέρει ότι η αρχική δυσκολία αποδοχής του φαινομένου συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού είχε να κάνει με τον "παράδοξο" τρόπο με τον οποίο το φαινόμενο παρατηρήθηκε. Ο Mössbauer κινήθηκε αντίθετα με την γενική και ευρέως αποδεκτή πεποίθηση της κοινότητας των φυσικών η οποία θεωρούσε ότι το φαινόμενο θα έπρεπε να αυξάνει με την άνοδο της θερμοκρασίας του υλικού και όχι με την θερμοκρασιακή του μείωση όπως ήταν η περίπτωση του πειράματος Mössbauer.

Η θερμοκρασιακή συμπεριφορά του πρωταρχικού πειράματος Mössbauer όμως δεν ήταν κάτι άγνωστο όσον αφορά τα ατομικής κλίμακας φαινόμενα. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρούταν στα φαινόμενα σύγχρονης (coherent) ελαστικής σκέδασης ακτίνων X στα κρυσταλλογραφικά πειράματα και υπήρχε ήδη επαρκής αιτιολόγηση μέσω του συντελεστή DWF.

Εκείνος που μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνος για την καθιέρωση της φασματοσκοπίας Mössbauer όπως την γνωρίζουμε σήμερα είναι ο J.P. Schiffer [Schiffer et al. (1959)]. Ο Schiffer γνώριζε τόσο την ενεργειακή εξάρτηση της διατομής σκέδασης όσο και τις προϋπάρχουσες θεωρίες για την θερμική εξάρτηση της σύγχρονης ακτινοβολίας σκέδασης των κρυσταλλογραφικών πειραμάτων. Ανέτρεξε στην βιβλιογραφία της εποχής ώστε να βρεί έναν κατάλληλο ενεργειακά πυρήνα, με ευνοϊκό συντελεστή διατομής σκέδασης, ο οποίος μπορούσε να αποδώσει μεγαλύτερης τάξης φαινόμενα από το ιρίδιο και τον βρήκε στον σίδηρο [Kalvius et al. (2012)]. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων σιδήρου δεν άφηγε καμία αμφιβολία ότι η κρυσταλλική δομή του υλικού ήταν υπεύθυνη για την εμφάνιση των χωρίς ανάκρουση φαινομένων που παρατήρησε ο Mössbauer, όπως με τρόπο ανάλογο στα πειράματα κρυσταλλικής περίθλασης, η κρυσταλλική δομή ήταν υπεύθυνη για την θερμοκρασιακή συμπεριφορά των φαινομένων ελαστικής σκέδασης.

Πριν αναφερθούμε πιο αναλυτικά στον συντελεστή Lamb - Mossbauer αξίζει να δούμε σε χρονολογική σειρά τα βήματα που οδήγησαν στην ανάγκη εισαγωγής του συντελεστή (DWF) για παρόμοιας φύσης ατομικά φαινόμενα. Το 1895 ο Röntgen σε συνέχεια προηγούμενων πειραμάτων του W. Crookes ανακαλύπτει μια ιδιαίτερα διεισδυτική ακτινοβολία που για μεγάλο χρονικό διάστημα έφερε το όνομά του. Πρόκειται για την ακτινοβολία X-Ray. Παρότι εικάζοταν από το σύνολο των φυσικών της εποχής ότι πρόκειται για μια μορφή HM ακτινοβολίας η αδιαμφισβήτητη απόδειξη έγινε το 1912. Τότε παρατηρείται πειραματικά το

φαινόμενο συμβολής ακτινοβολίας X -Ray σε κρυσταλλικές δομές από τους Walter Friedrich, Paul Knipping, M Laue [Friedrich et al. (1913)] και αργότερα το 1913 από τους Henry Bragg, Lawrence Bragg. Η κρυσταλλική δομή των στερεών ξεκινά ως μια μαθηματική και όχι φυσική θεωρία. Το 1911 ένα έτος πριν την ανακάλυψη του φαινομένου συμβολής ακτίνων X από κρυστάλλους ο Einstein επιχειρεί να περιγράψει τα στερεά ως περιοδικές δομές με δυνατότητα να ταλαντώνονται γύρω από την θέση ισορροπίας τους. Ο Debye επεκτείνει το μηχανικό μοντέλο των συνδεδεμένων αρμονικών ταλαντωτών του Einstein και οδηγείται σε μια έκφραση υπολογισμού της ειδικής θερμότητας των στερεών και την εισαγωγή μιας χαρακτηριστικής παραμέτρου με την ονομασία Debye Temperature $T_D \approx \frac{h\nu_D}{k}$ και άμεση σχέση με την σκληρότητα (stiffness) των στερεών. Τα συμπεράσματα στα οποία καταλήγει ο Debye είναι [Authier (2013)], [Debye (1913)]:

- Η θερμική ταλάντωση των μορίων μιας περιοδικής δομής **επηρεάζει σημαντικά την ένταση των κορυφών** όσον αφορά τα πειράματα συμβολής ακτίνων X .
- Το πλάτος των γραμμών δεν επηρεάζεται από την θερμική κίνηση.
- Ο υπολογισμός της έντασης των κορυφών συμβολής όπως ερμηνεύεται από τον Laue πρέπει να διορθωθεί. Η έκφραση πρέπει να πολλαπλασιαστεί με έναν εκθετικό όρο της μορφής e^{-M} (M =Debye Temperature Factor).
- Η ένταση των κορυφών στα πειράματα συμβολής πρέπει να μειώνεται όσο η θερμοκρασία αυξάνει. Ο συντελεστής M της προηγούμενης έκφρασης εξαρτάται από την αναλογία T_D/T όπου T η θερμοκρασία στην οποία εκτελέστηκε το πείραμα συμβολής.
- Ο συντελεστής M έχει τόσο γωνιακή εξάρτηση όσο και **ενεργειακή εξάρτηση** από την ακτινοβολία ως $\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$, όπου λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και θ η γωνία Bragg. Η ένταση των κορυφών μειώνεται με αύξηση της γωνίας θ
- Τα μέγιστα συμβολής συνοδεύονται από φαινόμενα σκεδασμού προς την κατεύθυνση όπου παρατηρείται ελάχιστο συμβολής (Thermal Diffuse Scattering σε σύγχρονη ορολογία).

Το 1923 ο I. Waller απέδειξε στην διδακτορική του διατριβή ότι η εκθετική έκφραση του Debye χρειαζόταν να διορθωθεί από e^{-M} σε e^{-2M} και απο τότε καθιερώθηκε βιβλιογραφικά ως συντελεστής Debye - Waller Factor [Waller (1923)].

Lamb-Mössbauer Factor και η σχέση του με τον συντελεστή Debye.

Το ποσοστό των φωτονίων τα οποία έχουν πιθανότητα να εκπεμφθούν χωρίς ανάκρουση ονομάζεται recoil-free fraction και βιβλιογραφικά συμβολίζεται συνήθως ως f . Ο συντελεστής αυτός έχει εξάρτηση από το λόγο του τετραγώνου της μέσης

1. Το φαινόμενο Mössbauer

απόστασης ταλάντωσης του ατόμου $\langle x \rangle$ εντός του οποίου βρίσκεται ο πυρήνας, ο οποίος εκπέμπει ή απορροφά το φωτόνιο και αντιστρόφως ανάλογο από το τετράγωνο του μήκους κύματος αυτού του φωτονίου. Η εξάρτηση αυτή είναι ένα γεγονός τεκμηριωμένο από την θεωρία σκέδασης ακτίνων-X [Wertheim (1964)]. Η αιτία αυτής της εξάρτησης αποδίδεται στο γεγονός ότι εάν το άτομο κινείται κατά την διάρκεια εκπομπής του φωτονίου σε αποστάσεις συγκρίσιμες με το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου φωτονίου, τότε η συμφασικότητα της ακτινοβολίας καταστρέφεται με αποτέλεσμα φαινόμενα καταστροφικής συμβολής να μειώνουν την ένταση του φαινομένου [Wertheim (1964)]. Συγκεκριμένα διαβάζουμε: ("then the phase coherence will be destroyed and parts of the emitting wave will interfere destructively with one another, weakening the component at the natural frequency of the emitter").

Κατά αναλογία λοιπόν της έκφρασης DWF ο συντελεστής αποδίδεται ως:

$$f = e^{-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}} \quad (1.16)$$

Η κύρια πρόβλεψη αυτής της σχέσης είναι ότι σε περιβάλλοντα όπου η μέση απόσταση κίνησης ενός ατόμου δεν είναι φραγμένη, όπως η περίπτωση των υγρών και αερίων φάσεων ενός υλικού τότε ο συντελεστής αυτός είναι μηδενικός και το φαινόμενο Mössbauer δεν θα μπορεί να παρατηρηθεί.

Η απαίτηση ύπαρξης κρυσταλλικής δομής δεν είναι κάτι που εμπεριέχεται στην έκφραση 1.16 και η πρόβλεψη επιβεβαιώνεται πειραματικά από την δυνατότητα λήψης φασμάτων Mössbauer ακόμη και από άμορφα υλικά (γυαλιά) ή παγωμένα διαλύματα [Wertheim (1964)]. Επιπλέον από το μοντέλο περιγραφής μιας κρυσταλλικής δομής ως αποτελούμενο από $3N$ συνδεδεμένους αρμονικούς ταλαντωτές συχνοτήτων ω_j μέσω ενεργειών $(\bar{n}_j + \frac{1}{2})\hbar\omega_j$ οι οποίοι ακολουθούν την κατανομή Planck

$$n_j = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{kT}} - 1} \quad (1.17)$$

τότε η ενέργεια οφειλόμενη στο j ταλαντωτή θα αποδίδεται ως

$$NM\omega_j^2 \langle r^2 \rangle = (\bar{n}_j + \frac{1}{2})\hbar\omega_j \quad (1.18)$$

όπου r_j είναι ατομική μετακίνηση οφειλόμενη στον j ταλαντωτή. Αθροίζοντας όλες τις συνεισφορές μπορούμε να έχουμε μια έκφραση για την μέση τιμή της κρυσταλλικής ταλάντωσης ως:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\hbar}{NM} \sum \frac{(n_j + \frac{1}{2})}{\omega_j} \quad (1.19)$$

Ο προσεγγιστικός υπολογισμός της έκφρασης 1.19 γίνεται με αντικατάσταση του αθροίσματος από ένα ολοκλήρωμα αφού προηγουμένως έχουμε ορίσει μια πυκνότητα καταστάσεων (Density of States) $\rho(\omega)$ οι οποίες ακολουθούν την κατανομή 1.17. Κατά συνέπεια

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\hbar}{NM} \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{kT}} - 1} \right) \rho(\omega) d\omega \quad (1.20)$$

Η πυκνότητα καταστάσεων ενός Debye στερεού είναι $\rho(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_{max}^3}$ κανονικοποιημένη ως $\int_0^{\omega_{max}} \rho(\omega) d\omega = 3N$. Ο αναλυτικός υπολογισμός οδηγεί στην έκφραση:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{4Mk\theta_D} \left\{ 1 + 4 \frac{T^2}{\theta_D^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{udu}{e^u - 1} \right\} \quad (1.21)$$

Ως θ_D έχει οριστεί η ποσότητα $\theta_D = \frac{\hbar\omega_{max}}{k}$, όπου ω_{max} η μέγιστη συχνότητα των N αρμονικών ταλαντωτών και k η σταθερά Boltzmann. Η συνήθης έκφραση η οποία απαντάται στην βιβλιογραφία ως συντελεστής Lamb - Mössbauer προκύπτει από αντικατάσταση της εξίσωσης 1.21 στην έκφραση 1.16. Η έκφραση που παράγεται, παραμένει πολύπλοκη και για λόγους πρακτικών υπολογισμών γίνεται υπόθεση της επιπλέον συνθήκης $\theta_D/T \rightarrow \infty$ με αποτέλεσμα το ολοκλήρωμα της εξίσωσης 1.21 να μετατρέπεται σε καθαρό αριθμό ως:

$$\int_0^{\infty} \frac{udu}{e^u - 1} = \frac{\pi^2}{6}$$

Ο συντελεστής Lamb - Mössbauer Factor LMF f μπορεί πλέον να εκφραστεί ως συνάρτηση της ενέργειας ανάκρουσης του πυρήνα. Αυτό επιτυγχάνεται ενθυμούμενοι την θεμελιώδη έκφραση που συνδέει το μήκος κύματος ενός φωτονίου με την ενέργειά του $\lambda = hc/E$, την έκφραση ενέργειας ανάκρουσης 1.3 και το γεγονός ότι το μοντέλο των διασυνδεδεμένων αρμονικών ταλαντωτών αφορά τον τρισδιάστατο και όχι τον μονοδιάστατο χώρο όπως η έκφραση 1.16. Το τελικό αποτέλεσμα είναι:

$$f = e^{-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}} \rightarrow f = e^{-\frac{4\pi^2 \langle r^2 \rangle}{3\lambda^2}} = e^{-\frac{E_R}{k\theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right)} \quad (1.22)$$

Στο θερμοκρασιακό όριο $T = 0$ η πιο πάνω έκφραση απλοποιείται ακόμη περισσότερο ως $f = e^{-\frac{3E_R}{2k\theta_D}}$ και αντικαθιστώντας πραγματικές αριθμητικές τιμές, για την περίπτωση του σιδήρου ^{57}Fe όπου $\theta_D \approx 477 \text{ K}$ και ενέργεια φωτονίου 14.4 keV ο συντελεστής υπολογίζεται ιδιαίτερα υψηλός ως ≈ 0.91 , ενώ για την περίπτωση ενέργειας 136 keV για το ίδιο στοιχείο είναι μόλις ≈ 0.001 . Εφαρμογή της έκφρασης για την περίπτωση του κασσιτέρου ^{119}Sn με $\theta_D \approx 200 \text{ K}$ οδηγεί στην τιμή ≈ 0.82 ενώ η περίπτωση ^{191}Ir , υπολογίζεται ως ≈ 0.1 . Η εξαιρετικά μικρή τιμή του συντελεστή LMF για την περίπτωση του σιδήρου σε ενέργεια μετάβασης 136 keV είναι η κύρια αιτία που η πειραματική ανίχνευση του φαινομένου Mössbauer είναι δύσκολο να παρατηρηθεί, ενώ και η μοναδική δημοσιευμένη αναφορά [Hershkowitz et al. (1967)] για την παρατήρησή του φαινομένου αμφισβητείται [Greenwood et al. (1971)].

Πειραματικός προσδιορισμός της τιμής του συντελεστή LMF στην συμβατική φασματοσκοπία Mössbauer.

Σε αντίθεση με την TDMS τεχνική, με χρήση ακτινοβολίας Synchrotron όπου ο προσδιορισμός του συντελεστή LMF μπορεί να γίνει άμεσα [Chen et al. (2007)] στην κλασική Mössbauer φασματοσκοπία ο προσδιορισμός είναι έμμεσος και προϋποθέτει πολλαπλά βήματα. Ο πειραματικός προσδιορισμός του συντελεστή

1. Το φαινόμενο Mössbauer

LMF στην κλασσική φασματοσκοπία Mössbauer βασίζεται στην υπόθεση ότι η μέγιστη τιμή απορρόφησης ενός φάσματος μπορεί να εκφραστεί ως [Frauenfelder (1963)] $effect \sim n \sigma_0 e^{-M}$, όπου n το πλήθος των ατόμων ανά cm^2 , σ_0 η διατομή σκέδασης και M ο συντελεστής LMF. Τόσο η ποσότητα σ_0 όσο και η ποσότητα n είναι σταθερές οι οποίες μπορούν να υπολογιστούν ενώ ο συντελεστής M , έχει θερμοκρασιακή εξάρτηση. Από ένα πλήθος μετρήσεων μεταβάλλοντας την τιμή n , μέσω της διαδικασίας ελαχιστοποίησης μια εκθετικής συνάρτησης στα πειραματικά αυτά δεδομένα είναι δυνατός ο προσδιορισμός μιας εκτίμησης της τιμής LMF.

1.6.3 Φαινόμενο Zeeman

Η ικανότητα ενός μαγνητικού πεδίου να αλληλεπιδρά με το ορατό φως ήταν ένα φαινόμενο το οποίο ανακαλύφθηκε από το Faraday το 1845. Το φαινόμενο αφορά την αλλαγή της πόλωσης του φωτός από ένα μαγνητικό πεδίο και ονομάζεται Magneto-Optic Faraday Effect MOFE ή Kerr Effect. Αποτέλεσε σημαντική πειραματική ένδειξη ότι το φως αποτελεί ηλεκτρομαγνητικό φαινόμενο. Η επίδραση μαγνητικών πεδίων στις φασματικές γραμμές ενός ατόμου ανακαλύφθηκε από τον Zeeman το 1896. Το φαινόμενο αφορούσε στον διαχωρισμό των φασματικών γραμμών του ατόμου σε δυάδες (Doublets) ή τριάδες (Triplets) ανάλογα με την προσανατολισμό του μαγνητικού πεδίου. Την ίδια περίοδο (1897) ο J.J. Thomson μόλις έχει ανακαλύψει την ύπαρξη ενός αρνητικά φορτισμένου αωματιδίου στο εσωτερικό των ατόμων το οποίο ονομάστηκε ηλεκτρόνιο. Ο Hendrik Lorentz εξηγεί το φαινόμενο κάνοντας χρήση της θεωρίας του ηλεκτρομαγνητισμού και της υπόθεσης ότι τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε κατάσταση δόνησης που περιγράφεται ως αρμονική ταλάντωση. Το 1902 το βραβείο Nobel φυσικής απονέμεται στους Zeeman - Lorentz. Τα πειράματα αλληλεπίδρασης μαγνητικών πεδίων με άτομα οδηγεί σε όλο και πιο περίπλοκες φασματικές διασπάσεις και οι οποίες δεν μπορούν πλέον να εξηγηθούν στο πλαίσιο της θεωρίας Zeeman - Lorentz και βιβλιογραφικά παραμένει να αναφέρεται ως ανώμαλο φαινόμενο Zeeman. Όλες αυτές οι πειραματικές ανακαλύψεις προηγούνται μεγάλου χρονικού διαστήματος αλλά οδηγούν εν τέλει στην θεμελίωση της κβαντικής θεωρίας. Το ανώμαλο φαινόμενο Zeeman εξηγήθηκε θεωρητικά όταν ενσωματώθηκε στην ατομική περιγραφή ένας επιπλέον μη χωρικός βαθμός ελευθερίας στο ηλεκτρόνιο με την ονομασία Spin, κάτι που προτάθηκε αρχικά από τους Uhlenbeck - Goudsmit για αυτόν ακριβώς τον λόγο [Goudsmit et al. (1926)].

1.6.4 Φαινόμενο Stark

Το 1913 ανακαλύπτεται η ηλεκτρική ισοδύναμη εκδοχή του φαινομένου Zeeman από τον Johannes Stark. Δεν είναι μόνο τα μαγνητικά αλλά και τα ηλεκτρικά πεδία που μπορούν να οδηγήσουν σε μετατόπιση ή διαχωρισμό των ατομικών φασματικών γραμμών. Εν γένει το φαινόμενο Stark οδηγεί είτε σε ενεργειακή μετατόπιση είτε σε μερική άρση του ενεργειακού εκφυλισμού ενός ατόμου λόγω της αλληλεπίδρασης του με εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Οι πρώτες παρατηρήσεις του φαινομένου έγιναν για την περίπτωση του υδρογόνου στις φασματικές σειρές Balmer οι οποίες ενεργειακά βρίσκονται στο ορατό φως. Αποτέλεσε την πρώτη

εφαρμογή της θεωρίας διαταραχών στην κβαντική φυσική [Condon et al. (1959)]. Για την περίπτωση της φασματοσκοπίας Mössbauer το φαινόμενο αφορά την αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού φορτίου του πυρήνα με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που περιβάλλει το άτομο υπολογισμένη στην θέση του πυρήνα. Για να γίνει εφικτός ο υπολογισμός της αλληλεπίδρασης το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο εν γένει άγνωστης μορφής αποδίδεται ως πολυπολικό ανάπτυγμα και ακρίβεια έως τον τετραπολικό όρο. Οι μη μηδενικές αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν και έχουν εξάρτηση από γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πυρήνα ονομάζονται ισομερής μετατόπιση και ηλεκτρική τετραπολική διάσπαση και θα αναλυθούν με λεπτομέρεια σε ενότητα που ακολουθεί.

1.6.5 Nuclear Shell Model

Η μοντελοποίηση του πυρήνα επιχειρήθηκε κατά αναλογία της ατομικής θεωρίας. Η παρατήρηση της ύπαρξης ιδιαίτερας σταθερών πυρήνων ως συνάρτηση του πλήθους των νουκλεονίων από τα οποία αποτελείται (μαγικοί αριθμοί), θεωρήθηκε επαρκής ένδειξη ότι το ατομικό μοντέλο των φλοιών μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην περίπτωση του πυρήνα. Με χρήση της απαγορευτικής αρχής του Pauli στην ατομική θεωρία κάθε διαθέσιμη ενεργειακή θέση του ατόμου, μπορεί να καταλαμβάνεται από μέχρι και δύο ηλεκτρόνια αντίθετου Spin πριν μεταβούμε στην επόμενη διαθέσιμη θέση. Παρόμοια από την βασική ενεργειακή κατάσταση ένας πυρήνας γεμίζει τις διαθέσιμες ενεργειακές θέσεις με δύο πρωτόνια (ή νετρόνια). Αρχικά επιχειρήθηκε για την περιγραφή του πυρήνα η χρήση προσέγγισης ενεργειακού δυναμικού στο εσωτερικό του πυρήνα της μορφής $V \sim \frac{1}{r^2}$ το οποίο όμως, δεν μπορούσε να αποδώσει τους παρατηρούμενους μαγικούς αριθμούς και για το λόγο αυτό ως συνάρτηση δυναμικού χρησιμοποιείται η $V(r) \approx -\frac{V_0}{1+e^{\frac{r-R}{\delta}}}$.

Όπως στην περίπτωση της ατομικής φυσικής όπου ένα άτομο μπορεί να διαθέτει μαγνητική ροπή που καθορίζεται από το άθροισμα Spin των ηλεκτρονίων του και την διανυσματική του σύνθεση με τις τροχιακές τους στροφορμές, το ίδιο παρατηρούμε και στην περίπτωση των πυρήνων. Δεδομένου ότι τα νουκλεόνια από τα οποία αποτελείται διαθέτουν τόσο Spin όσο και τροχιακή στροφορμή αυτές συντίθενται και ο πυρήνας στο σύνολό του διαθέτει αυτά τα φυσικά μεγέθη [Krane (1988)].

Ένας πυρήνας διαθέτει Spin και καλά ορισμένη τιμή ισοτιμίας $\pi = \pm 1$. Δεδομένης της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης που περιγράφει το σύνολο των νουκλεονίων στο σύστημα αξόνων με αρχή συντεταγμένων το κέντρο του πυρήνα ισχύει $\Psi(-r_1, -r_2, \dots -r_N) = \pi \Psi(r_1, r_2, \dots r_N)$ όπου N το πλήθος των νουκλεονίων του πυρήνα. Το μοντέλο πυρηνικού φλοιού διαθέτει κανόνες προσδιορισμού της ισοτιμίας όμως το μοντέλο δεν μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τις μαγνητικές ροπές του πυρήνα οι οποίες προσδιορίζονται πειραματικά και είναι διαθέσιμες βιβλιογραφικά σε πίνακες πυρηνικών δεδομένων [Fuller (1976)].

1.6.6 Ισομερής Μετατόπιση

Η ισομερής μετατόπιση αφορά τον τετραπολικό όρο H_{Q_2} και όχι τον μονοπολικό H_{Q_0} της εξίσωσης 1.4. Η τεκμηρίωση του γιατί ισχύει αυτό θα ακολουθήσει στην συνέχεια της παρούσης ενότητας. Το αποτέλεσμα που επιφέρει η ισομερής

1. Το φαινόμενο Mössbauer

μετατόπιση, σε μια φασματική συλλογή Mössbauer είναι κοινή ενεργειακή μετακίνηση στο σύνολο των γραμμών συντονισμού που καταγράφονται σε αυτό. Η παρατηρούμενη πειραματική ισομερής μετατόπιση εμφανίζεται με δύο διαφορετικές συνιστώσες (με κοινή όμως προέλευση και τεκμηρίωση) και για τον λόγο αυτό η αριθμητική της τιμή αποδίδεται ως προς ένα κάποιο υλικό αναφοράς. Η μια συνιστώσα εμφάνισης έχει την ακόλουθη αιτιολόγηση:

- Η συνήθης μέθοδος ανίχνευσης του συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού γίνεται με χρήση ακτινοβολίας η οποία έχει δημιουργηθεί μέσω γ -αποδιέγερσης από συζυγή πυρήνα σε σχέση με πυρήνα του οποίου τα φαινόμενα υπέρλεπτης υψής μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε. Για την κατασκευή της πηγής λαμβάνεται ειδική πρόνοια ώστε το περιβάλλον όπου βρίσκεται αυτός ο συζυγής πυρήνας να είναι υψηλής κυβικής συμμετρίας, ώστε να μην εμφανίζονται φαινόμενα από ασυμμετρίες ηλεκτρικών πεδίων, όπως επίσης να είναι αραιής διάταξης και σε υλικά χωρίς εναπομείναντα μαγνητικά πεδία, ώστε να αποφεύγονται κατά το δυνατόν φαινόμενα τύπου Zeeman στην ακτινοβολία της πηγής.

Το ενεργειακό όμως περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται αυτός ο πυρήνας της πηγής (source) προφανώς δεν είναι ίδιο με το ενεργειακό περιβάλλον ενός 'ιδανικού' πυρήνα με πραγματικά μηδενικές ηλεκτρικές και μαγνητικές αλληλεπιδράσεις⁹. Οι γραμμές εκπομπής και απορρόφησης κατά συνέπεια θα είναι ενεργειακά ελαφρά μετατοπισμένες κατά μια σταθερή ποσότητα από τον ιδανικό πυρήνα. Όμως δεδομένου ότι κατά την πειραματική διαδικασία η πηγή δεν πρόκειται να αλλάξει χημικό περιβάλλον αυτές οι ενεργειακές μετατοπίσεις αφορούν μια σταθερή τιμή σε σχέση με ένα ιδανικό πυρήνα. Μπορούμε απλώς να τις αγνοήσουμε αν οι τιμές ισομερών μετατοπίσεων που μετράμε δεν υπολογίζονται σε σχέση με τον ιδανικό πυρήνα αλλά πάντα σε σχέση με ένα άλλο σταθερό χημικό περιβάλλον.

Η δεύτερη συνιστώσα συνεισφοράς στην ισομερή μετατόπιση όμως θα εμφανιστεί και από φαινόμενα που αφορούν μόνο το δείγμα.

- Η ύπαρξη της ισομερούς μετατόπισης σε πλήθος βιβλίων αναφοράς δικαιολογείται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ηλεκτρικού μονοπόλου μεταξύ κατανομών ηλεκτρικών φορτίων του πυρήνα σε εκτεταμένο (μη-σημειακό) χώρο και της ηλεκτρονιακής πυκνότητας φορτίων γύρω και εντός του χώρου αυτού. Η χρήση του όρου μονόπολο γίνεται για να τεκμηριώσει το γεγονός ότι μόνο πλήρως συμμετρικές, σφαιρικές κατανομές ηλεκτρονιακών φορτίων, δηλαδή μόνο ηλεκτρόνια τύπου s έχουν συνεισφορά στον καθορισμό τιμής της ισομερούς μετατόπισης.

Ο όρος μονόπολο στην προκειμένη όμως περίπτωση αφορά την απόδοση της κατανομής φορτίων του πυρήνα $\rho(r)$ ως μαθηματική πράξη σύνθεσης δύο κατανομών φορτίων $\rho_s(r)$, $\rho_a(r)$ με την ιδιότητα $\rho(r) = \rho_s(r) + \rho_a(r)$. Η μια από αυτές $\rho_s(r)$ θεωρείται γεωμετρικά πλήρως συμμετρική (στην οποία αποδίδεται ο όρος

⁹Με τον όρο 'ιδανικός' πυρήνας, αποδίδουμε την έννοια ενός πυρήνα χωρίς ηλεκτρονιακό περιβάλλον και το οποίο είναι μια θεωρητική κατασκευή με την ονομασία γυμνός πυρήνας bare nucleus

μονόπολο) και η άλλη $\rho_a(r)$ ασύμμετρη (και της αποδίδεται ο όρος τετράπολο). Αυτός ο μονοπολικός όρος της κατανομής φορτίων του πυρήνα $\rho_s(r)$ εξηγεί την εμφάνιση της ισομερούς μετατόπισης στα φάσματα Mössbauer και θα προκύψει από το πολυπολικό ανάπτυγμα της αλληλεπίδρασης του συστήματος ηλεκτρονίων-πυρήνα αλλά θα αφορά όπως θα δούμε τον τετραπολικό και όχι τον μονοπολικό όρο του αναπτύγματος αυτής της αλληλεπίδρασης (όπως και η τετραπολική αλληλεπίδραση την οποία θα περιγράψουμε σε επόμενη παράγραφο).

Η παραπάνω πρόταση είναι μάλλον δυσνόητη¹⁰ και απαιτεί λεπτομερή τεκμηρίωση για να γίνει κατανοητή. Θα ξεκινήσουμε λοιπόν από την στοιχειώδη έκφραση η οποία περιγράφει εν γένει **οποιαδήποτε** ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση ώστε να καταλήξουμε στον ορισμό της ισομερούς μετατόπισης και τον προσδιορισμό των παραμέτρων εξάρτησής της.

Θεωρητική Τεκμηρίωση της Ισομερούς μετατόπισης.

Ας υποθέσουμε καταρχήν λοιπόν, ένα αυθαίρετο διανυσματικό ηλεκτρικό πεδίο $\vec{E}(\vec{r})$. Τότε με το διανυσματικό αυτό πεδίο θα συνδέεται η βαθμωτή ποσότητα ηλεκτρικού δυναμικού $V(\vec{r})$ μέσω της σχέσης ορισμού $\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla V(\vec{r})$. Στον κλασσικό ηλεκτρομαγνητισμό η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μιας αυθαίρετης κατανομής πυκνότητας φορτίων $\rho(r)$ με ένα αυθαίρετο δυναμικό $V(r)$ αποδίδεται ως ένα ολοκλήρωμα της μορφής [Jackson (1962)]

$$H = \int \rho(r)V(r)dr^3 \quad (1.23)$$

και υπολογίζει την ενέργεια (H) αυτής της αλληλεπίδρασης. Η έκφραση αυτή παρότι γενική και αληθής, είναι απλώς μια συμβολική έκφραση **χωρίς ιδιαίτερη πρακτική χρήση**. Οι λόγοι είναι πολλαπλοί:

- * Ακόμη και εάν διαθέταμε αναλυτικές εκφράσεις τόσο για την ποσότητα $\rho(r)$ όσο και για την ποσότητα $V(r)$, η ολοκληρωτική έκφραση του πολλαπλασιασμού τους πιθανότατα δεν θα είναι υπολογίσιμη αναλυτικά, παρά μόνο αριθμητικά.
- * Συνήθως δεν γνωρίζουμε ταυτόχρονα την αναλυτική μορφή και των δύο ποσοτήτων $\rho(r)$, $V(r)$, με αποτέλεσμα και πάλι η ενέργεια αλληλεπίδρασης να μην καθίσταται υπολογίσιμη αναλυτικά.

Κατά συνέπεια θα χρησιμοποιήσουμε την συνήθη γενική τεχνική που εφαρμόζουμε ώστε να αποκτήσουμε εκφράσεις με δυνατότητα αναλυτικής διαχείρισης, δηλαδή την μέθοδο προσέγγισης της έκφρασης 1.23 ως δυναμοσειρά Taylor. Στην προκειμένη περίπτωση το ανάπτυγμα αυτό θα είναι:

$$H = \int \rho(r)dr^3 \left(V_0 + \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial r_j} \right)_0 r_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 r_i r_j + \dots \right) \quad (1.24)$$

¹⁰η αιτία της σύγχυσης είναι ότι οι όροι μονόπολο, δίπολο, τετράπολο χρησιμοποιούνται για να αποδώσουν αναπτύγματα κατανομών φορτίων, αλλά παρόμοιοι όροι χρησιμοποιούνται και για τα αναπτύγματα αλληλεπιδράσεων, μονοπολική, διπολική, τετραπολική κοκ αλληλεπίδραση.

1. Το φαινόμενο Mössbauer

Στην έκφραση 1.24 ο δείκτης 0 αφορά το γεγονός ότι το ανάπτυγμα αποδίδεται γύρω στο σημείο αρχής των αξόνων του προβλήματός μας και είναι το γεωμετρικό κέντρο του πυρήνα, ενώ τα σύμβολα $i, j \in (1, 2, 3)$ αποδίδουν τα ορθογώνια μοναδιαία διανύσματα του τρισδιάστατου γεωμετρικού χώρου με την αντιστοίχιση $1 \rightarrow x, 2 \rightarrow y, 3 \rightarrow z$. Οι τρεις όροι του αναπτύγματος 1.24

$$V_0 \int \rho(r) dr^3 \quad (1.25)$$

$$\sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial r_j} \right)_0 \int \rho(r) r_j dr^3 \quad (1.26)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 \int \rho(r) r_i r_j dr^3 \quad (1.27)$$

ονομάζονται στην ορολογία του ηλεκτρομαγνητισμού μονοπολική αλληλεπίδραση (Εξίσωση 1.25), διπολική αλληλεπίδραση (Εξίσωση 1.26) και τετραπολική αλληλεπίδραση (Εξίσωση 1.27), ενώ η εξίσωση 1.24 αναφέρεται ως πολυπολικό ανάπτυγμα. Οι ολοκληρωτικές ποσότητες των παραπάνω εκφράσεων ονομάζονται αντίστοιχα ηλεκτρική μονοπολική ορμή (electric monopole moment), ηλεκτρική διπολική ροπή (electric dipole moment) και ηλεκτρική τετραπολική ροπή (electric quadrupole moment) ενώ αποτελούν επίσης τις σχέσεις ορισμού αυτών των ποσοτήτων. Εξετάζοντας ξεχωριστά τις εκφράσεις 1.25, 1.26, 1.27 διαπιστώνουμε τα ακόλουθα:

- * Η μονοπολική αλληλεπίδραση στην περίπτωση μας αφορά την ενέργεια αλληλεπίδρασης εάν ο πυρήνας θεωρηθεί ως σημειακό φορτίο και πρόκειται για μια σταθερά. Δεδομένου ότι όσο το πλήθος των φορτίων ενός πυρήνα δεν αλλάζει (δεν μεταστοιχειώνεται) τότε ούτε η μονοπολική ορμή του αλλάζει και η έκφραση 1.25 δεν παράγει καμία ενδιαφέρουσα ενεργειακή μεταβολή η οποία να εξαρτάται από την γεωμετρική μορφολογία του πυρήνα.
- * Η διπολική αλληλεπίδραση για την περίπτωση μας είναι μηδενική δεδομένου ότι οι πυρήνες δεν διαθέτουν ηλεκτρική διπολική ροπή καθότι αποτελούνται από ένα μόνο είδος ηλεκτρικών φορτίων (πρωτόνια) και κατά συνέπεια ο όρος 1.26 του αναπτύγματος 1.24 δεν μπορεί να παράγει κάποιου είδους ενεργειακές μεταβολές.
- * Όλα λοιπόν τα ενδιαφέροντα φαινόμενα ενεργειακών μετατοπίσεων τα οποία μπορεί να παρατηρήσουμε σε ένα φάσμα Mössbauer, θα πρέπει να προέρχονται από τον όρο της τετραπολικής αλληλεπίδρασης (εξίσωση 1.27) ή και ανώτερης τάξης όρους του πολυπολικού αναπτύγματος της εξίσωσης 1.24.

Ο τρόπος με τον οποίο μπορούμε να εισάγουμε την έννοια της ισομερούς μετατόπισης γίνεται με ένα μαθηματικό τέχνασμα [Chen et al. (2007)], [Gütlich et al. (2011)] και είναι ο ακόλουθος:

Θα θεωρήσουμε ότι η έκφραση 1.24 η οποία αποδίδει την πυρηνική πυκνότητα φορτίων σε εκτεταμένο χώρο (μη-σημειακό δηλαδή), μπορεί να γραφεί ως άθροισμα

δύο κατανομών φορτίων μιας συμμετρικής $\rho(r)$ και μιας ασύμμετρης Q_{ij} ως

$$\frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \frac{1}{3} r^2 \rho(r) dr^3 \right] + \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij} \quad (1.28)$$

όπου τώρα ως V_{ij} αποδίδεται η ποσότητα $\sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0$ ενώ το μέγεθος Q_{ij} ορίζεται ως $Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} \rho(r)) dr^3$.

Η αιτία αυτού του μαθηματικού τεχνάσματος μπορεί να μην είναι αρχικά εμφανής, αλλά πρόκειται για τυπικές τεχνικές που εφαρμόζονται κατά κόρον στην κβαντική φυσική ή στην μαθηματική ανάλυση και η τεχνική ονομάζεται διαχωρισμός μεταβλητών. Για παράδειγμα στην κβαντική φυσική είναι τυπική η χρήση της υπόθεσης ότι μια εν γένει πεπλεγμένη κυματοσυνάρτηση της μορφής $\Psi(r, \theta, \varphi)$ να θεωρείται ότι μπορεί να αποδοθεί ως $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός του χωρικού με το γωνιακό μέρος μιας κυματοσυνάρτησης.

Αυτό που επιτύχαμε με την εξίσωση 1.28 έχει παρόμοιο αποτέλεσμα.

Πετύχαμε δηλαδή διαχωρισμό της ενέργειας αλληλεπίδρασης πυρήνα και εξωγενούς ηλεκτρικού δυναμικού, σε χωρικό και γωνιακό μέρος. Όπως θα δούμε στο κεφάλαιο 5 η ποσότητα $\frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij}$ θα μας επιτρέψει τον συσχετισμό της με την στροφορμή Spin του πυρήνα δεδομένου ότι αναφέρεται σε μεταβολές ενέργειας οφειλόμενες μόνο σε γωνιακούς επαναπροσανατολισμούς του πυρήνα.

Όσον αφορά την έννοια της ισομερούς μετατόπισης αυτή θα συσχετισθεί με τον όρο $\frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \frac{1}{3} r^2 \rho(r) dr^3 \right]$ ο οποίος περιέχει μόνο τα διαγώνια στοιχεία του ταυυστή V_{ii} δηλαδή μόνο την χωρική ποσότητα $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ χωρίς γωνιακές εξαρτήσεις.

Με αυτόν τον διαχωρισμό μεταβλητών σε χωρικές και γωνιακές, επιτυγχάνουμε και ένα επιπλέον αποτέλεσμα. Από το σύνολο των ηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων, οι οποίες περιγράφουν τα ατομικά τροχιακά οι μοναδικές που διαθέτουν μόνο χωρική και καμία γωνιακή εξάρτηση είναι τα τροχιακά τύπου s .

Η ενεργειακές λοιπόν μεταβολές οι οποίες οφείλονται σε αλλαγές της μέσης διαμέτρου ¹¹ ενός πυρήνα κατά την μετάβαση από μια βασική ενεργειακή κατάσταση E_g με ακτίνα R_g σε διεγερμένη E_e με ακτίνα R_e , μπορούν να συσχετιστούν μόνο με τα ατομικά ηλεκτρόνια τύπου s .

Η μόνη επιπλέον πληροφορία που χρειαζόμαστε ώστε αποδείξουμε την συνήθη βιβλιογραφική έκφραση της ισομερούς μετατόπισης (εξίσωση 1.31) ως συνάρτηση των κυματοσυναρτήσεων ηλεκτρονίων τύπου s της πηγής $\psi_{Source}(0)$, του δείγματος $\psi_{Absorder}(0)$, της ακτίνας του πυρήνα στην βασική R_g και την διεγερμένη του κατάσταση R_e , είναι ότι στην κβαντική φυσική η πυκνότητα φορτίου $\rho(r)$ ενός αντικειμένου με φορτίο q και κυματοσυνάρτηση $\psi(r)$ αποδίδεται ως $\rho(r) = q|\psi(r)|^2$. Η εφαρμογή του νόμου Gauss στο σημείο της αρχής αξόνων του συστήματος συντεταγμένων που χρησιμοποιούμε, οδηγεί άμεσα σε μια έκφραση υπολογισμού της ενέργειας αλληλεπίδρασης συμμετρικών κατανομών φορτίων όπως τα ηλεκτρόνια τύπου s με την μέση τιμή της ακτίνας του πυρήνα.

¹¹η έννοια της μέσης ακτίνας αφορά το γεγονός ότι πυρήνες σε διεγερμένη κατάσταση δεν έχουν πλήρη σφαιρική συμμετρία αλλά ελλειψοειδή.

1. Το φαινόμενο Mössbauer

Συγκεκριμένα για ένα ηλεκτρικό πεδίο E , όσον αφορά το δυναμικό του V ο νόμος του Gauss μετατρέπεται στην εξίσωση Poisson $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = -4\pi\rho_e(0)$. Αντικαθιστώντας στην αθροιστική ποσότητα $\frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \frac{1}{3} r^2 \rho(r) dr^3 \right]$ της εξίσωσης 1.28, και λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα $\rho_e(0) = -e|\psi(0)|^2$ καταλήγουμε στην έκφραση

$$\delta E = \frac{2\pi}{3} z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (1.29)$$

όπου

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int r^2 \rho(r) dr^3}{\int \rho(r) dr^3} = \frac{\int r^2 \rho(r) dr^3}{ze} \quad (1.30)$$

Η έκφραση υπολογισμού της ισομερούς μετατόπισης ως η διαφορά ενεργειών αλληλεπίδρασης (εξίσωση 1.29) μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης ή μεταξύ ενεργειακής κατάστασης της πηγής και του απορροφητή είναι τετριμμένη και μας οδηγεί σε συνήθεις βιβλιογραφικές εκφράσεις τις ισομερούς μετατόπισης όπως η ακόλουθη:

$$\delta = \text{const} (|\psi_{\text{Absorder}}(0)|^2 - |\psi_{\text{Source}}(0)|^2) (R_e^2 - R_g^2) \quad (1.31)$$

Μια επιπλέον μορφή με την οποία μπορεί να συναντήσουμε βιβλιογραφικά την ισομερή μετατόπιση είναι η

$$\delta = \text{const} \frac{\Delta R}{R} (|\psi_{\text{Absorder}}(0)|^2 - C) \quad (1.32)$$

η οποία παράγεται από την 1.31 ορίζοντας την μέση τιμή $R = \frac{R_e + R_g}{2}$, την διαφορά $\Delta R = R_e - R_g$ και την ποσότητα $|\psi_{\text{Source}}(0)|^2$ ως σταθερά C . Από την έκφραση 1.32 γίνεται εμφανές ότι το πρόσημο της ισομερούς μετατόπισης εξαρτάται τόσο από το εάν η τιμή του $C = |\psi_{\text{Source}}(0)|^2$ είναι μεγαλύτερη η μικρότερη της $|\psi_{\text{Absorder}}(0)|^2$ τιμής όσο και από το πρόσημο της ποσότητας $\frac{\Delta R}{R}$.

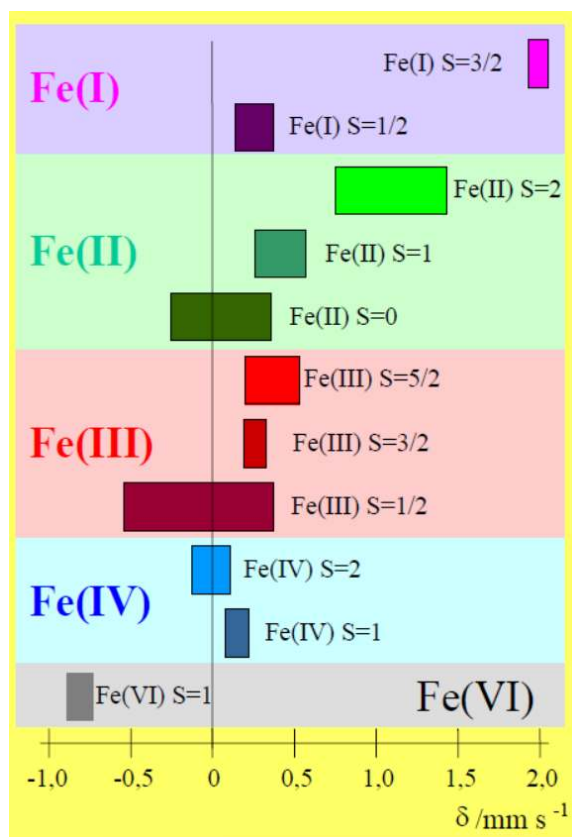
Χρειάζεται να επισημάνουμε όμως ότι ο όρος της κυματοσυνάρτησης $\psi_s(0)$ πρέπει να κατανοηθεί ως μια μέση τιμή κυματοσυναρτήσεων με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που κβαντικά μια αλληλεπίδραση n σωματιδίων αποδίδεται με ακρίβεια ως $\hat{V} = \sum_{i=1}^n \frac{qq_i}{|r-r_i|}$ αλλά τεχνικά μόνο από τον τελεστή $\hat{U} = \int \frac{\rho(r) dr}{|r-r_i|}$ υπολογίζεται θεωρώντας τα i σωματίδια ακίνητα, ("παγωμένα" frozen orbital approximation) [Christoffersen (1989)].

Ισομερής μετατόπιση και ηλεκτρόνια σθένους

Η πρώτη βιβλιογραφική αναφορά παρατήρησης του φαινομένου της ισομερούς μετατόπισης έγινε το 1960 από τους O.C Kistner, A. W. Sunyar [Kistner et al. (1960)] σε δείγμα Fe_2O_3 και πηγής πυρήνων ^{57}Co διάχυτων εντός Stainless Steel. Η ισομερής μετατόπιση εμπεριέχει σημαντικές πληροφορίες για το ΗΜ περιβάλλον των ατόμων του δείγματος που μελετάμε, ιδιαίτερα όσον αφορά τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου στο οποίο εμπεριέχεται ο πυρήνας που συμμετέχει στο

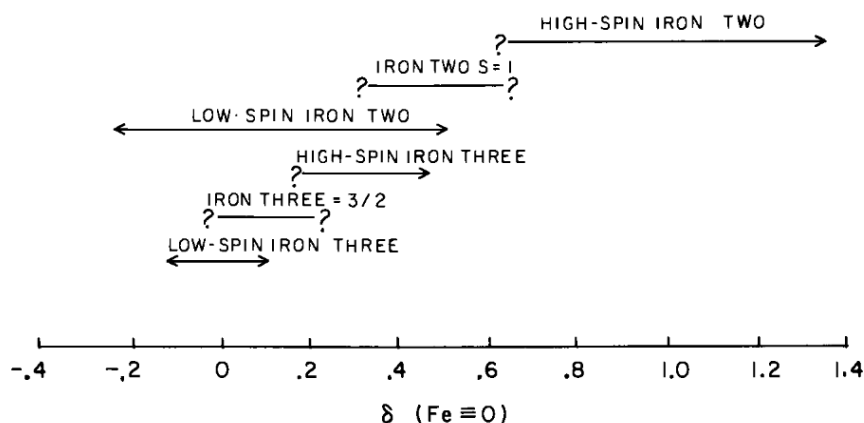
φαινόμενο του συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού. Δεδομένου ότι αυτά είναι πιο απομακρυσμένα από τον πυρήνα αισθάνονται λιγότερο την ηλεκτρική του επίδραση λόγω της αντίστροφης τετραγωνικής εξάρτησης του όρου Coulomb αλλά πολύ περισσότερο το κρυσταλλικό πεδίο από το εξωτερικό περιβάλλον του ατόμου λόγω εγγύτητας με αυτό.

Από την τεκμηρίωση της προηγούμενης ενότητας, ο άμεσα εμφανής τρόπος με τον οποίο τα ηλεκτρόνια σθένους μπορεί να συσχετίζονται με τις τιμές της ισομερούς μετατόπισης, είναι μέσω της αλλαγής χαρακτήρα τους από s σε χαρακτήρα d , για την περίπτωση στοιχείων μετάπτωσης όπως ο σίδηρος (ή και p, f στην γενική περίπτωση). Όμως η εξάρτηση της ισομερούς μετατόπισης από τα ηλεκτρόνια σθένους μπορεί να είναι και έμμεση, προερχόμενη από την μείωση ή αύξηση της θωράκισης (shielding effect) των εσωτερικών ηλεκτρονίων τύπου s από μεταβολές των κατανομών φορτίων όλων των ειδών ηλεκτρονίων σθένους (d για την περίπτωση του Fe) [Greenwood et al. (1971)], [Gütlich et al. (2011)]. Αυτού του είδους η έμμεση εξάρτηση συνεχίζει να παρέχει πληροφορίες που αφορούν τους ατομικούς δεσμούς, παρότι υπεύθυνα για την μεταφορά αυτής της πληροφορίας είναι εσωτερικά και όχι εξωτερικά ηλεκτρόνια χαρακτήρα s .



Εικόνα. 1.25: Τυπικά εύρη ισομερούς μετατόπισης που χαρακτηρίζουν καταστάσεις σθένους και Spin ενώσεων του σιδήρου από την βιβλιογραφική πηγή [Gütlich et al. (2011)].

1. Το φαινόμενο Mössbauer

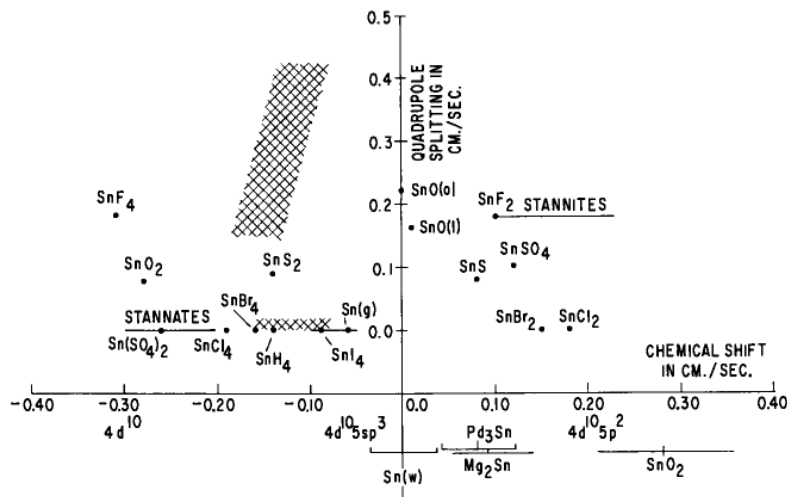


Εικόνα. 1.26: Τυπικά εύρη ισομερούς μετατόπισης που χαρακτηρίζουν καταστάσεις σθένους και Spin ενώσεων του σιδήρου. Ακριβής αναπαραγωγή από [Gould (1967)]

Δεδομένου μάλιστα ότι τα εσωτερικά ηλεκτρόνια, τα οποία εξ ορισμού είναι χωρικά εγγύτερα στον πυρήνα (με συνέπεια να αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με αυτόν), μεταβολές της θωράκισης που παρέχουν τα εσωτερικά ηλεκτρόνια μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερες τιμές μεταβολών της ισομερούς μετατόπισης από ότι οι άμεσες μεταβολές ηλεκτρονίων σθένους από χαρακτήρα s σε χαρακτήρα d .

Η συσχέτιση των τιμών της ισομερούς μετατόπισης με καταστάσεις σθένους, αποτέλεσε από την έναρξη χρήσης της φασματοσκοπίας Mössbauer, αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας, με συνέπεια να διαθέτουμε σαφείς κανόνες συσχετισμού τιμών της ισομερούς μετατόπισης με καταστάσεις σθένους για πλήθος στοιχείων. Στις εικόνες 1.26, 1.25 εμφανίζονται ενδεικτικά τέτοιοι πίνακες - γραφήματα συσχέτισης για την περίπτωση ^{57}Fe και στην εικόνα 1.27 για την περίπτωση ^{119}Sn . Η συστηματική συσχέτιση των τιμών της ισομερούς μετατόπισης αποδείχθηκε πολύ σημαντική για τον χαρακτηρισμό των εξωτερικών ηλεκτρονίων τόσο από πλευρά σθένους όσο και τάξης Spin. Συνοψίζοντας, οι αριθμητικές τιμές της ισομερούς μετατόπισης παρέχει πληροφορίες που αφορούν [Carretta et al. (2007)]:

- τις καταστάσεις σθένους
- το περιβάλλον ατομικών γειτόνων (local co-ordination)
- τις καταστάσεις Spin
- τις αλλαγές κατανομών φορτίων ατομικών τροχιακών



Εικόνα. 1.27: Τυπικά εύρη ισομερούς μετατόπισης που χαρακτηρίζουν καταστάσεις σθένους ενώσεων του κασσίτερου. Ακριβής αναπαραγωγή από [Gould (1967)]

1.6.7 Τετραπολική ηλεκτρική αλληλεπίδραση

Η τετραπολική ηλεκτρική αλληλεπίδραση αφορά τον όρο H_{Q2} της εξίσωσης (1.4) και η πλήρης τεκμηρίωση της αναλυτικής μορφής θα γίνει στην ενότητα 5.2.3. Ο λόγος που θα χρειαστεί να αφιερώσουμε ειδική ενότητα για να εξηγήσουμε την συμβολική μορφή αυτού του όρου είναι διότι **συχνά** η συμβολική του μορφή αποδίδεται λανθασμένα στην βιβλιογραφία οδηγώντας σε σύγχυση τον αναγνώστη. Για τον λόγο αυτό θα αφιερωθεί ειδική ενότητα στο κεφάλαιο 5 όπου η ορθή έκφραση θα αποδειχθεί από πρώτες αρχές.

Ο όρος H_{Q2} αφορά την αλληλεπίδραση της κατανομής των ηλεκτρικών φορτίων ενός πυρήνα, με την κλίση (gradient) ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και αρχή του συστήματος αξόνων το γεωμετρικό κέντρο του πυρήνα. Η γεωμετρική κατανομή των ηλεκτρικών φορτίων του πυρήνα είναι παραδοχή της πυρηνικής φυσικής να αποδίδεται ως ελλειψοειδής γεωμετρία [Krane (1988)]. Η ορθή συμβολική μορφή της Χαμιλτονιανής που περιγράφει την ηλεκτρική αλληλεπίδραση είναι:

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)} \left((3S_z^2 - S^2) + \eta(S_x^2 - S_y^2) \right) \quad (1.33)$$

ως συνάρτηση των ακόλουθων παραμέτρων:

- Q πρόκειται για την ηλεκτρική τετραπολική ροπή του πυρήνα.
- V_{zz} αφορά την κύρια συνιστώσα του ταυιστή V_{ij} , $i, j \in (x, y, z)$ της κλίσης του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου E με δυναμικό $-\nabla V = E$ η οποία ορίζεται ως $-\nabla^2 V = \nabla E$. Επιπλέον με τον διαχωρισμό των φορτίων του πυρήνα σε συμμετρικό και ασύμμετρο τμήμα τον οποίο εισαγάγαμε προηγουμένως για τον ορισμό της ισομερούς μετατόπισης, τα ηλεκτρόνια τύπου s των οποίων οι κυματοσυναρτήσεις έχουν μόνο χωρική εξάρτηση λόγω σφαιρικής συμμετρίας, μας επιτρέπει την μετατροπή της εξίσωσης Gauss στην εξίσωση Laplace $\nabla^2 V = 0$. Επιπλέον "Since EFG at the nucleus can only arise from electrons

1. Το φαινόμενο Mössbauer

other than s and from ligand charges, both of which have zero electron density at the nucleus" [Chen et al. (2007)] η συνεχής παρουσία των ηλεκτρονίων s στο γεωμετρικό κέντρο του πυρήνα δεν χρειάζεται να μας απασχολεί.

- S^2, S_x, S_y, S_z Τα σύμβολα αφορούν το τετράγωνο του τελεστή Spin S του πυρήνα και τις γεωμετρικές του προβολές στους 3 ορθογώνιους καρτεσιανούς άξονες x, y, z .
- η Είναι μια παράμετρος η οποία ενσωματώνει το σύνολο των συνιστωσών V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} του τελεστή V_{ij} ανεπτυγμένου στο κύριο σύστημα αξόνων του και δίνει ένα μέτρο της απόκλισης του ηλεκτρικού πεδίου από την σφαιρική συμμετρία.
- e το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου.

Ισότοπο	Ισομερής Αναφοράς	Κατάσταση Οξειδωσης	Εύρη Ισομερούς (mms^{-1})	IQSI ($mm s^{-1}$)
^{57}Fe	Metallic Iron (RT))	Iron 0	-0.2...-0.1	0.3...2.6
		Iron(II) HS	+0.6...+1.7	1.0...4.5
		Iron(II) LS	-0.2...+0.4	0.0...2.0
		Iron(III) HS	+0.1...+0.5	0.0...0.7
		Iron(III) LS	-0.1...+0.5	0.0...1.5
		Iron(IV) HS	-0.2...+0.2	0.0...1.0
		Iron(IV) LS	+0.1...+0.2	1.5...2.5
^{119}Sn	SnO_2 (PT)	Inorganic Tin (II)	+2.2...+4.2	0.5...2.0
		Inorganic Tin (IV)	-0.5...+0.8	0.0...1.0
		Organic Tin (IV)	+0.7...+1.6	1.5...5.5

Πίνακας 1.2: Συνοπτικός πίνακας τυπικών μεγεθών ισομερούς μετατόπισης και ηλεκτρικής τετραπολικής διάσπασης που χαρακτηρίζουν συνήθεις ηλεκτρονιακές καταστάσεις για τις περιπτώσεις ισοτόπων Mössbauer ^{57}Fe και ^{119}Sn .

Είναι προφανές ότι σε αυτόν τον όρο της Χαμιλτονιανής εμπεριέχονται πληροφορίες οι οποίες αφορούν τις αποκλίσεις μιας κρυσταλλικής δομής από την κυβική συμμετρία. Εάν ήταν γνωστή η κατανομή φορτίων ενός μορίου και η κρυσταλλική του γεωμετρία, τότε η κλίση του ηλεκτρικού πεδίου θα μπορούσε να υπολογιστεί άμεσα μέσω διπλής χωρικής παραγωγής, και κατά συνέπεια η ολική έκφραση 1.33 θα ήταν άμεσα υπολογίσιμη. Τόσο ο όρος V_{zz} όσο και ο όρος $\eta = \frac{V_{yy}-V_{xx}}{V_{zz}}$ δεν είναι σταθερές όπως ίσως η έκφραση 1.33 μοιάζει να υπονοεί. Ο όρος V_{zz} θα μετατραπεί σε σταθερά όταν υπολογιστεί σε ένα μόνο χωρικό σημείο, στην περίπτωσή μας δηλαδή στο κέντρο του πυρήνα. Στην πραγματικότητα όμως πρόκειται για συνάρτηση με εξάρτηση από τα χωρικά μοναδιαία διανύσματα x, y, z ή σε σφαιρικές συντεταγμένες από τα r, θ, ϕ . Συγκεκριμένα

$$V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i (q_i r_i^{-3} (3\cos^2\theta_i - 1)) \quad (1.34)$$

όπου ο δείκτης i αφορά όλα τα φορτία με συντεταγμένες r_i, θ_i . Δεδομένου μάλιστα ότι η κλίση του ηλεκτρικού πεδίου αφορά τανυστική συνάρτηση θα ισχύει επίσης

$$V_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i (q_i r_i^{-3} (3\sin^2\theta_i \sin^2\varphi_i - 1)) \quad (1.35)$$

και

$$V_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i (q_i r_i^{-3} (3\cos^2\varphi_i \sin^2\theta_i - 1)) \quad (1.36)$$

Βιβλιογραφικά μπορεί να συναντήσουμε και πιο ανεπτυγμένες μορφές της εξίσωσης 1.33, η οποία περιλαμβάνει και ατομικές αλληλεπιδράσεις [Dickson et al. (1986)] ως:

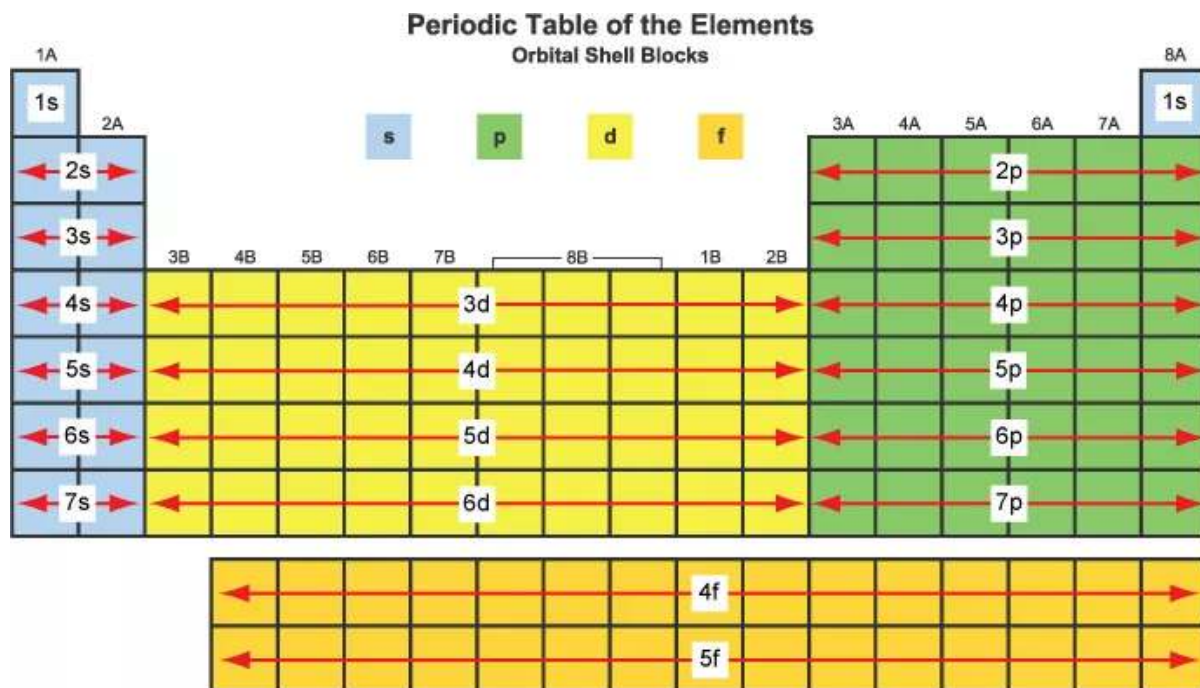
$$H_Q = D \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] + E \left[I_x^2 - I_y^2 \right] + \frac{3eQV_{zz}}{4S(S+1)} \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) + \frac{\eta}{3} (S_x^2 - S_y^2) \right] \quad (1.37)$$

Οι παράμετροι D, E της έκφρασης 1.37, σύμφωνα με τον συγγραφέα της βιβλιογραφικής πηγής [Dickson et al. (1986)] από όπου ανασύραμε την εξίσωση, αφορά διαφορές ατομικών ενεργειακών επιπέδων επί και εκτός του άξονα κβάντωσης αντίστοιχα (συμμετρική και ασύμμετρη συνεισφορά), ενώ το σύμβολο I αφορά το ατομικό σπιν. Η συμβολική έκφραση λοιπόν της Χαμιλτονιανής που αφορά τις παραμέτρους τόσο της τετραπολικής αλληλεπίδρασης 1.33 όσο και της ισομερούς μετατόπισης 1.32, θα μπορούσαν να υπολογιστούν προσεγγιστικά, με χρήση είτε προγραμμάτων υπολογισμών (Density Functional Theory DFT) είτε (Hartree Fock HF μοριακών τροχιακών)¹² τα οποία όμως εκ των προτέρων απαιτούν την υπόθεση ενός κρυσταλλικού μοντέλου.

Η συνήθης πρακτική ερμηνείας της ηλεκτρικής τετραπολικής διάσπασης φασμάτων Mössbauer είναι με χρήση της θεωρίας κρυσταλλικού πεδίου. Φαινομενολογικά όσο και ποιοτικά τόσο η συμπεριφορά των στοιχείων του περιοδικού πίνακα (Εικόνα 1.28) μπορεί να ερμηνευθεί με χρήση των θεωριών κρυσταλλικού πεδίου (Crystal Field Theory CFT) ή τη θεωρία πεδίου υποκαταστατών (Ligand Field Theory LFT). Η διαφορά των δύο θεωριών είναι ότι η CFT ενδιαφέρεται κυρίως για την περιγραφή της ηλεκτρονιακής κατάστασης του ατόμου στο κέντρο της κρυσταλλικής γεωμετρίας ενώ η LFT συμπεριλαμβάνει στην περιγραφή και τις αλληλεπιδράσεις του ατομικού κέντρου με τους γείτονες του. Και οι δύο θεωρίες παρότι φαινομενολογικές επαρκούν για την ποιοτική ερμηνεία πολλών φαινομένων σε μοριακό επίπεδο. Όλα τα στοιχεία μετάπτωσης διαθέτουν τροχιακά τύπου d (κίτρινη περιοχή Εικόνα 1.28) τα οποία έχουν μέγιστο βαθμό ηλεκτρονιακής καταληψιμότητας 10 ενώ τα βασικά στοιχεία τροχιακά τύπου p ή s έχουν αντίστοιχους μέγιστους βαθμούς καταληψιμότητας 6 και 2.

¹²Προγράμματα αυτού του είδους μπορούν να υπολογίσουν τις αριθμητικές τιμές των φυσικών μεγεθών D, E, V_{zz}

1. Το φαινόμενο Mössbauer



Εικόνα. 1.28: Περιοδικός Πίνακας των στοιχείων που αποδίδει τα τροχιακά σθένους.

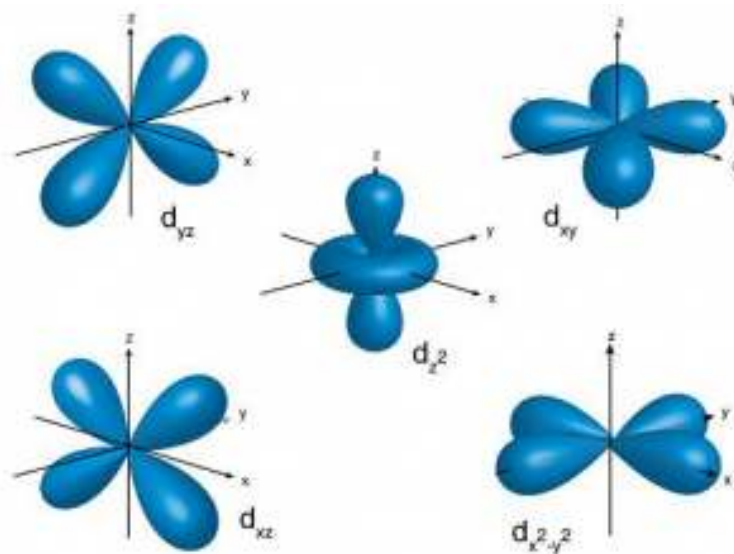
Στην θεωρία CFT το κεντρικό μεταλλικό άτομο (Central Metal Atom CMA) θεωρείται θετικού φορτίου το οποίο συνδέεται με γειτονικά αρνητικά φορτία τα οποία ονομάζονται γείτονες (Ligands). Η αλληλεπίδραση μεταξύ CMA - Ligand αντιμετωπίζεται ως πλήρους ιοντικής φύσης.

Η θεωρία CFT αναπτύχθηκε από τους φυσικούς Hans Bethe και John Van Vleck την δεκαετία του 1930. Η εφαρμογή της για παράδειγμα στα ιόντα στοιχεία μετάπτωσης όπου ανήκει και ο σίδηρος, βασίζεται στο γεγονός ότι οι χωρικοί συνδυασμοί των τροχιακών τύπου d μπορεί να είναι 5 ειδών $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, dz^2$ (Εικόνα 1.29).

Τα δύο από αυτά χωρικά τροχιακά $d_{x^2-y^2}, dz^2$, έχουν προσανατολισμούς πάνω στον καρτεσιανό άξονα συμμετρίας μιας κρυσταλλικής δομής ενώ οι υπόλοιποι 3 σχηματίζουν γωνίες 45° με τους άξονες των επιπέδων ορισμού τους. Η ομάδα $d_{x^2-y^2}, dz^2$ συμβολίζεται ως e_g ενώ η ομάδα d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} ως t_{2g} . Κάθε μια από αυτές τις ομάδες, είναι ενεργειακά εκφυλισμένη δηλαδή θεωρούνται ίδιας ενέργειας όμως μεταξύ τους έχουν ενεργειακή διαφορά η οποία ονομάζεται ενέργεια διαχωρισμού κρυσταλλικού πεδίου (Crystal Field Split Energy CFSE) και συμβολίζεται ως Δ_0 . Σε οκταεδρικές δομές τα αξονικά d τροχιακά e_g είναι μεγαλύτερης ενέργειας από τα μη αξονικά t_{2g} (εικόνα 1.30) ενώ σε τετραεδρικές δομές ισχύει το αντίστροφο. Για λόγους διατήρησης της ενέργειας η ενεργειακή μείωση της μίας ομάδας πρέπει να συνοδεύεται από αντίστοιχη ενεργειακή αύξηση της άλλης.

Ο τρόπος με τον οποίο αποικίζουν τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια τις ενεργειακές θέσεις στην θεωρία CFT κατηγοριοποιείται σε δύο είδη:

- ασθενές πεδίο (Weak Field).
- ισχυρό πεδίο (Strong Field).



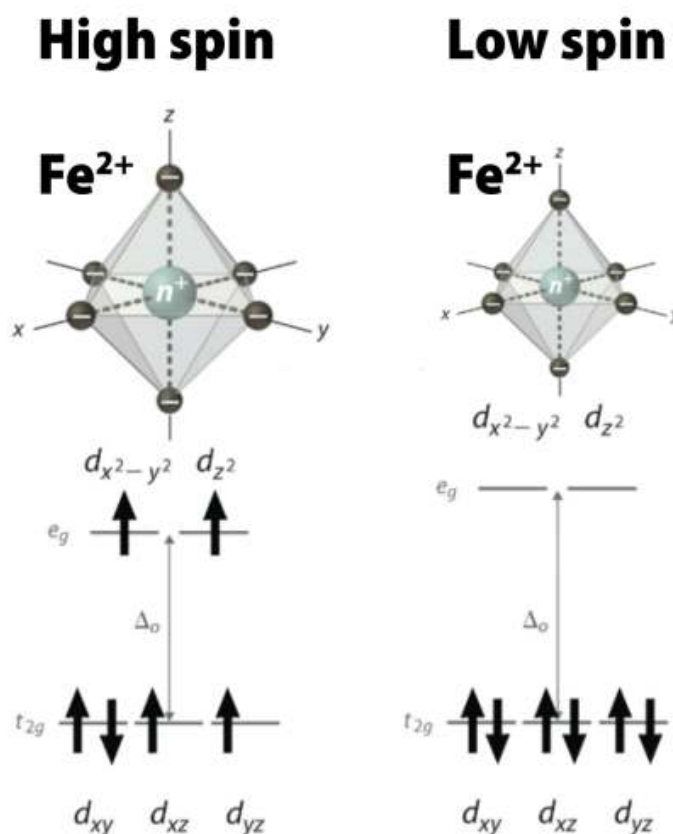
Εικόνα. 1.29: Χωρική αναπαράσταση των 5 ειδών τροχιακών τύπου d . Η γεωμετρία των τροχιακών αποδίδουν την χωρική κατανομή της πυκνότητας ηλεκτρονιακού φορτίου (charge density).

Η κατηγοριοποίηση ασθενούς και ισχυρού πεδίου οδηγεί στον χαρακτηρισμό της ηλεκτρονιακής δομής ενός μεταλλικού κέντρου σε υψηλού ενδιαμέσου ή χαμηλού σπιν (High Spin, Intermediate Low Spin) και έχει επιπτώσεις και στην μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού. Η περίπτωση του ασθενούς πεδίου οδηγεί σε καταστάσεις High Spin ενώ αυτή του ισχυρού πεδίου σε Low Spin. Η LFT θεωρία επιχειρεί να επεκτείνει την ιοντικής μόνο φύσης θεωρία CFT και ενσωματώνει στην περιγραφή και ενεργειακές μεταβολές οι οποίες οφείλονται σε επικαλύψεις των ατομικών τροχιακών ενός μεταλλικού κέντρου με τα ατομικά τροχιακά των γειτόνων του. Οι βασικές αυτές επικαλύψεις είναι δύο ειδών σ -bond και π -bond. Οι δεσμοί σ είναι αξονικοί και μπορεί να γίνουν μεταξύ $s-s$, $s-p$, $p-p$ ατομικών τροχιακών. Δεδομένου ότι η επικάλυψη με αυτόν τον τρόπο είναι μέγιστη οι δεσμοί αυτοί είναι ισχυροί. Τα χαρακτηριστικά των δεσμών σ -bond είναι:

- πρόκειται για χημικά αδρανείς δεσμούς.
- τα άτομα που συμμετέχουν μπορούν να περιστραφούν γύρω από αυτούς τους δεσμούς.
- καθορίζουν το σχήμα του μορίου

Οι δεσμοί π είναι πλευρικοί και δεδομένης της μικρής επικάλυψης είναι ασθενείς. Τα χαρακτηριστικά των δεσμών αυτών είναι:

- πρόκειται για χημικά δραστικούς δεσμούς.
- συνοδεύονται πάντα από δεσμούς σ .
- τα άτομα που συμμετέχουν δεν μπορούν να περιστραφούν γύρω από αυτούς τους δεσμούς.



Εικόνα. 1.30: Δισθενής σίδηρος σε κατάσταση υψηλού και χαμηλού Spin. Για μια μετάβαση σιδήρου από την HS κατάσταση στην LS κατάσταση, ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια θα μεταπηδήσουν από από την κατάσταση e_g στην t_{2g} . Το αποτέλεσμα είναι να μειωθεί η ακτίνα του ατόμου όπως εμφανίζεται στην εικόνα. Μια κρυσταλλική δομή μπορεί να υποστεί συρρίκνωση με μείωση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να ευνοούνται οι καταστάσεις χαμηλού Spin σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η αλλαγή της μετάβασης $HS \rightarrow LS$, μπορεί να προσδιοριστεί από την φασματοσκοπία Mössbauer.

- δεν επηρεάζουν το σχήμα του μορίου
- σχηματίζονται μόνο μεταξύ όμοιων ατομικών τροχιακών

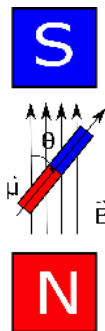
Ο τρόπος που επιχειρεί να προβλέψει το είδος των επικαλύψεων η θεωρία LFT κάνει χρήση κανόνων συμμετρίας που επιβάλλει η γενική κρυσταλλική δομή και η τεχνική ονομάζεται Γραμμικοί Συνδυασμοί Επιβαλλόμενοι από (Προσαρμοσμένοι σε) Συμμετρία (Symmetry Adapted Linear Combination SLAC).

Ένα σύνολο κανόνων που αφορούν την τετραπολική αλληλεπίδραση σε σχέση με κρυσταλλικές συμμετρίες και καταστάσεις High - Low Spin εμφανίζεται στην εικόνα 1.31

Configuration	Symmetry	$\Delta E_Q(0)$	Temperature dependence	Comments
Fe ²⁺ high-spin	O_h	large	yes	One electron above half-full, use t_{2g} only
Fe(II) low-spin	T_d	large	yes	Same, only use e_g only
	O_h	large	no	Full t_{2g} , empty e_g ; ligand part large due to strong bonding, nephelauxetic effect
Fe ³⁺ high-spin	T_d	large	yes	No known occurrences; would be two electrons in t_{2g}
	O_h	small	no	Half-full shell, ligand part small
Fe(III) low-spin	T_d	small	no	Same
	O_h	intermediate	yes	Hole in t_{2g} ; ligand part unusually large due to strong bonding, may partially cancel valence part
	T_d	intermediate	yes	Same except one electron in t_{2g} ; ligand and valence parts may partially cancel; no known occurrences

Εικόνα. 1.31: Ο πίνακας ταξινομεί το μέγεθος των ισομερών μετατοπίσεων που αναμένονται ανάλογα με ιοντικές καταστάσεις ατόμων σιδήρου και την μοριακή του συμμετρία (ως O_h συμβολίζονται οκταεδρικές συμμετρίες και ως T_d τετραεδρικές). Αναπαραγωγή από [May (1971)]

1.6.8 Μαγνητική αλληλεπίδραση Υπέρλεπτης υφής



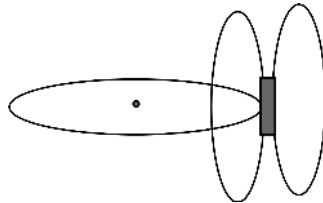
Εικόνα. 1.32: Κλασική περιγραφή αλληλεπίδρασης μαγνητικού διπόλου με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Τα χρώματα αποδίδονται με την θερμοδυναμική έννοια της αντίληψης της ενέργειας (ζεστού ως κόκκινου, μπλε ως κρύου) η οποία όμως ενεργειακά είναι αντίστροφη. Συγκεκριμένα η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση είναι αυτή με προσανατολισμό της μαγνητικής ροπής $\vec{\mu}$ αντιπαράλληλο της κατεύθυνσης διανύσματος του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου \vec{B} και είναι ο λόγος της ύπαρξης του αρνητικού προσήμου στην έκφραση $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

Ο πυρήνας διαθέτει μαγνητική ροπή με συνέπεια να αλληλεπιδρά με μαγνητικά πεδία από τον περιβάλλοντα χώρο. Από πλευράς κλασικής φυσικής η κατάσταση

1. Το φαινόμενο Mössbauer

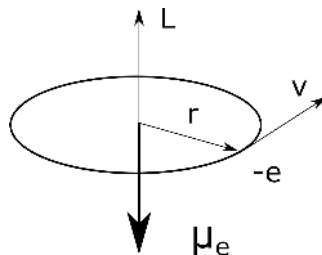
μπορεί να αποδοθεί όπως φαίνεται στο σχήμα 1.32. Το σχήμα απεικονίζει ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο \vec{B} , εντός του οποίου υπάρχει μια μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$ και τα διανύσματα σχηματίζουν γωνία θ μεταξύ τους (εικόνα 1.32). Κλασικά η ενέργεια αλληλεπίδρασης περιγράφεται ως $E(\theta) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -|\mu| |B| \cos\theta$. Για την περίπτωση της μαγνητικής αλληλεπίδρασης υπέρλεπτης υφής η μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$ αφορά τον ατομικό πυρήνα δεδομένου ότι διαθέτει Spin, ενώ ο περιβάλλον ατομικός χώρος είναι η αιτία δημιουργίας του μαγνητικού πεδίου \vec{B} . Η μόνη διαφορά από πλευράς κβαντικής περιγραφής είναι ότι τώρα η ενέργεια αλληλεπίδρασης $E(\theta)$ δεν είναι συνεχής αλλά μπορεί να πάρει μόνο διακριτές τιμές. Υπάρχουν 4 πιθανές διαφορετικές αιτίες που μπορεί να συνεισφέρουν στην δημιουργία του μαγνητικού πεδίου \vec{B} . Οι 3 από αυτές (ατομικής φύσεως) αιτίες μπορούν να κατανοηθούν με κλασικές αναλογίες ενώ η εναπομένουσα 4η δεν είναι τόσο αυτονόητη και απαιτεί κβαντική τεκμηρίωση. Το πεδίο \vec{B} είναι λοιπόν εν γένει σύνθετο και η συνήθης ονομασία του είναι ενεργό πεδίο (effective field) B_{eff} . Παρότι η συνήθης αναπαράσταση που συναντούμε βιβλιογραφικά για το μαγνητικό μέρος της Χαμιλτονιανής είναι $-g_N \mu_N B_{eff} I$, μπορούμε επίσης να συναντήσουμε την ίδια αναπαράσταση της Χαμιλτονιανής σε αναλυμένη μορφή ως $\mu B g S + I \cdot A \cdot S - g_N \mu_N B$ [Dickson et al. (1986)], όπου αυτή την φορά S είναι το ατομικό Spin, μ, μ_N η μαγνητόνη Bohr και η πυρηνική μαγνητόνη αντίστοιχα, I το Spin του πυρήνα και τέλος A ένα πίνακας (τανυστής) με την ονομασία Hyperfine Coupling Tensor. Επιχειρώντας την απαρίθμηση των πιθανών αιτιών προέλευσης των συνιστωσών του διανυσματικού αθροίσματος \vec{B} , η τρέχουσα αποδεκτή βιβλιογραφική περιγραφή είναι:

- αλληλεπίδραση οφειλόμενη στην μαγνητική ροπή που διαθέτει εγγενώς ένα ηλεκτρόνιο Spin (Εικόνα 1.33).



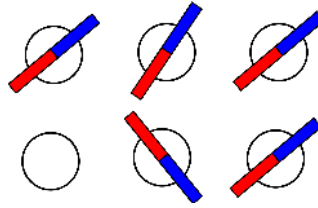
Εικόνα. 1.33: Μαγνητικό πεδίου ενός ηλεκτρονίου λόγω ενδογενούς αιτίας με την ονομασία Spin.

- αλληλεπίδραση οφειλόμενη στην μαγνητική ροπή που προκύπτει από την τροχιακή κίνηση ενός ηλεκτρονίου (Εικόνα 1.34).



Εικόνα. 1.34: Μαγνητικό πεδίου που αναπτύσσεται λόγω τροχιακής κίνησης ενός ηλεκτρονίου.

- Μαγνητικά πεδία οφειλόμενα σε μαγνητικές ροπές της κρυσταλλικής δομής.



Εικόνα. 1.35: Μαγνητικά πεδία που μπορούν να αναπτυχθούν από συλλογικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις γειτονικών ατόμων.

- Fermi Contact Term (FCT)

Η αλληλεπίδραση αυτή είναι καθαρά κβαντικής φύσης χωρίς κλασσικό ανάλογο. Αποτελεί την μέγιστη συνεισφορά στην αριθμητική τιμή του μαγνητικού πεδίου που "αισθάνεται" ο πυρήνας την οποία καταγράφει ένα τυπικό φάσμα Mössbauer και είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στον βαθμό πόλωσης των ηλεκτρονίων τύπου s . Ο όρος πόλωση Spin αναφέρεται στην πληθυσμιακή διαφορά των δύο καταστάσεων $S_z = -\frac{1}{2}$, $S_z = \frac{1}{2}$ που μπορεί να βρίσκονται τα ηλεκτρόνια σθένους. Η εξάρτηση σε όρους πόλωσης Spin είναι

$$-\frac{2\mu_B \mu_0}{3} |\psi_{e,\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{e,\downarrow}(0)|^2 \quad (1.38)$$

Η εξίσωση 1.38 παρουσιάζει εμφανή συγγένεια με εκείνη της ισομερούς μετατόπισης 1.31. Η κύρια διαφορά αφορά είναι τώρα ενδιαφερόμαστε για την μαγνητική πολωσιμότητα της εν γένει άγνωστης ατομικής κυματοσυνάρτησης ψ ενώ στην περίπτωση της ισομερούς μετατόπισης ενδιαφερόμασταν για την πυκνότητα ηλεκτρικών φορτίων. Η χρήση της τυπικής λογικής επιβάλλει ότι οι μέθοδοι ερμηνείας της ισομερούς μετατόπισης θα πρέπει να είναι συμβατοί με τις ερμηνείες που θα αποδίδονται στην συνιστώσα FMC 1.38 (όταν επιχειρηθεί η ανάλυση του πεδίου \vec{B} , το μέτρο του οποίου είναι η πληροφορία η οποία καταγράφεται σε ένα πειραματικό φάσμα Mössbauer).

Για παράδειγμα στην περίπτωση του σιδήρου η αύξηση του βαθμού ομοιοπολικότητας ενός δεσμού με ένα γειτονικό άτομο, θα έχει σαν αποτέλεσμα την μεταφορά Spin $3d$ ηλεκτρονίων από το άτομο του σιδήρου στο γειτονικό άτομο με συνέπεια την μείωση της βαθμού πόλωσης των ηλεκτρονίων s και επομένως μειωμένη τιμή του μαγνητικού πεδίου FCT [Dickson et al. (1986)].

1. Το φαινόμενο Mössbauer

Table 4.3. Four common magnetic structures and their identification from magnetically split Mössbauer spectra

Ferromagnetic	Antiferromagnetic	Ferrimagnetic	Canted antiferromagnetic (weak ferromagnetic)
↑ ↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↓ ↓	↑ ↑ ↓ ↓	↙ ↘ ↘ ↙
No splitting of the spectral lines in an applied field	Splitting of the spectral lines in an applied field directed along the antiferromagnetic axis. Sharp spin reorientation	Distinct magnetically split spectra with different hyperfine fields	Splitting of the spectral lines in an applied field directed along the antiferromagnetic axis. Continuous spin reorientation

Εικόνα. 1.36: 4 συνήθεις μαγνητικές δομές και κανόνες ταυτοποίησής τους από τον μαγνητικό τους διαχωρισμό σε φάσματα Mössbauer . Αναπαραγωγή από [Dickson et al. (1986)]

Η μαγνητική συμπεριφορά ενός παραμαγνητικού ή σιδηρομαγνητικού υλικού έχει θερμοκή εξάρτηση. Η μαγνητική τάξη ενός υλικού συμβαίνει όταν η ενέργεια που απαιτείται ανά άτομο για την δημιουργία προσανατολισμένων μαγνητικών ροπών είναι μεγαλύτερη της θερμικής ενέργειας ανά άτομο που οδηγεί σε αταξία (αποπροσανατολισμό) των μαγνητικών ροπών. Ανάλογα με το εάν ένα υλικό έχει σιδηρομαγνητική (ferromagnet) ή αντι-σιδηρομαγνητική (anti-ferromagnet) συμπεριφορά, οι θερμοκρασίες που χαρακτηρίζουν την έναρξη της μετάβασης από την μαγνητικά ανοργάνωτη κατάσταση στην μαγνητικά οργανωμένη ονομάζονται θερμοκρασίες Curie και Neél αντίστοιχα. Στην φασματοσκοπία Mössbauer ο χαρακτηρισμός ενός υλικού ως σιδηρομαγνητικό ή αντι-σιδηρομαγνητικό είναι δυνατός με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και των κανόνων συμπεριφοράς των φασματικών γραμμών που εμφανίζονται στην εικόνα (1.36).

1.6.9 Πρόταση

Στις προηγούμενες υποενότητες περιγράψαμε μερικούς μόνο φυσικοχημικούς κανόνες από ένα πολύ ευρύτερο σύνολο τέτοιων. Οι κανόνες αυτοί αξιοποιώντας πληροφορίες που διαθέτουμε τόσο από φασματικές μετρήσεις Mössbauer όσο και άλλων φασματοσκοπικών τεχνικών, οδηγούν με χρήση της τυπικής λογικής στην τεκμηρίωση ή απόρριψη κάποιου μοντέλου περιγραφής, ενός υπό έρευνα δείγματος. Η συνήθης μέθοδος τεκμηρίωσης εξαρτάται τόσο από το σύνολο των γνώσεων των

πειραματιστών όσο και την εμπειρία τους.

Την δεκαετία του 1960, γίνεται εκτεταμένη έρευνα για το κατά πόσο είναι εφικτή η ανάπτυξη συστημάτων που θα μπορούσαν να προσομοιάσουν την τυπική λογική. Τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών ονομάστηκαν συστήματα τεχνητής νοημοσύνης Artificial Intelligence Systems (AI) και λίγη σχέση έχουν με την αντίστοιχη ορολογία που χρησιμοποιείται στις μέρες μας. Η σύγχρονη ορολογία AI αφορά στατιστικά συστήματα τα οποία εκμεταλλεύονται μεγάλο όγκο δεδομένων επιχειρούν να ανακαλύψουν ένα πλήθος μοτίβων τα οποία δεν είναι άμεσα ορατά με την απλή εποπτεία των δεδομένων. Στην πραγματικότητα πρόκειται για συστήματα τα οποία αξιοποιούν τις αριθμητικές δυνατότητες των υπολογιστών.

Οι έρευνες της δεκαετίας του 1960 είχαν καταλήξει σε διαφορετικά συμπεράσματα και μεθόδους όσον αφορά το τι είναι ένα σύστημα AI. Από τα πιο γνωστά αποτελέσματα εκείνων των ερευνών είναι τα συστήματα εκτέλεσης συμβολικών πράξεων όπως για παράδειγμα το σύστημα MathLab, [Engelman (March 1971)] ή το περιβάλλον Mathematica. Οι ίδιες έρευνες κατέληξαν στην ανάπτυξη συστημάτων λήψης αποφάσεων βασισμένα σε κανόνες Rule Based Systems, και μη διαδικαστικών αλλά λογικών γλωσσών όπως η Prolog. Η γενική ονομασία τέτοιου είδους συστημάτων είναι Expert Systems.

Η μέθοδος λειτουργίας αυτών των συστημάτων είναι σε γενικές γραμμές αντίστροφη της καθιερωμένης αντίληψης που έχουμε σήμερα για τον προγραμματισμό. Τα συστήματα προϋπέθεταν την εισαγωγή ενός συνόλου κανόνων στο ηλεκτρονικό σύστημα και η "σκληρή δουλειά" για το τι είναι λογικά ορθό ή όχι ή ακόμη εάν υπήρχαν μη προφανείς λογικές λύσεις σε κάποιο πρόβλημα αφηνόταν στο ίδιο το σύστημα. Ένα από αυτά τα συστήματα που έχει επιβιώσει μέχρι τις μέρες μας είναι το CLIPS. Είναι άποψη του συγγραφέα ότι αυτού του είδους υπολογιστικές τεχνικές μπορούν βρουν εφαρμογή εν γένει στην φασματοσκοπία Mössbauer εάν το πλήθος των φυσικοχημικών ή άλλων κανόνων καταγραφούν με συστηματικό τρόπο και αξιοποιηθούν από τέτοιου είδους έμπειρα συστήματα.

1.7 Εφαρμογές της Φασματοσκοπίας

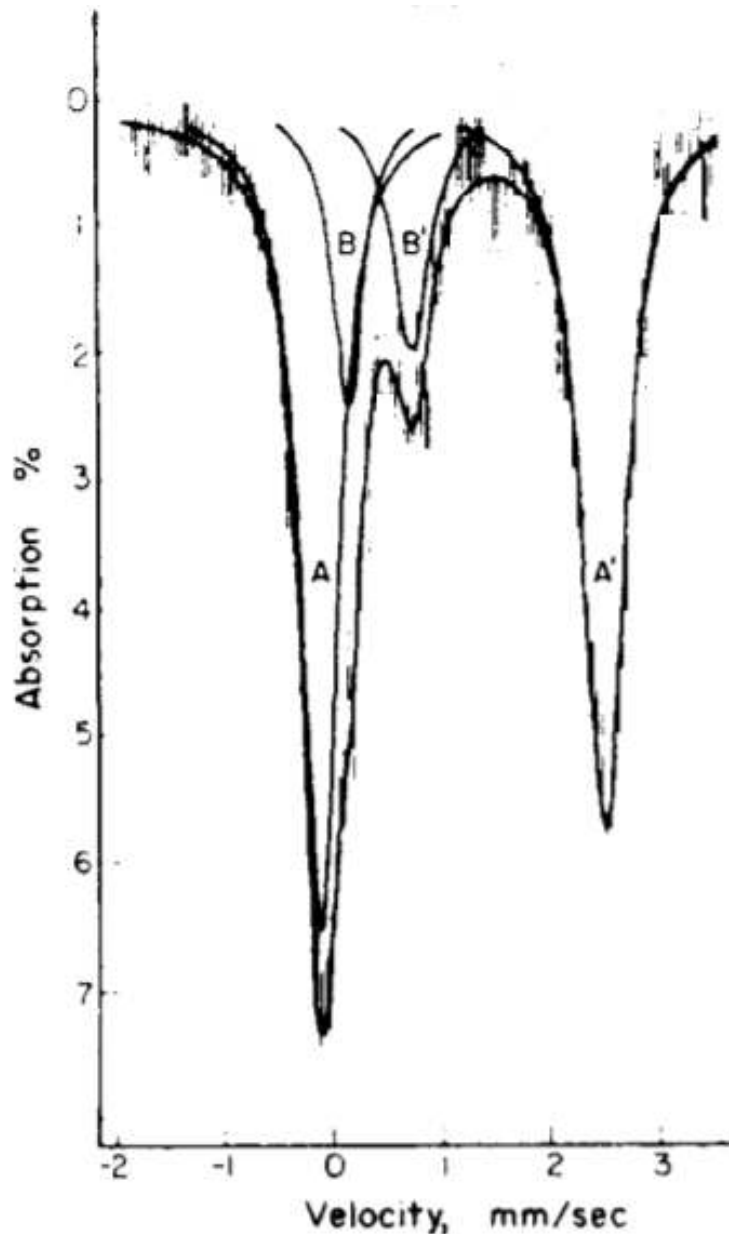
Θα δώσουμε ορισμένα απλά παραδείγματα τυπικής χρήσης της φασματοσκοπίας Mössbauer χωρίς δυσκολίες ερμηνείας τους, ώστε να γίνει κατανοητή η μέθοδος εφαρμογής της. Ως πρώτο παράδειγμα θα χρησιμοποιήσουμε την φασματική συλλογή από την βιβλιογραφική πηγή [Bancroft et al. (1968)] η οποία εμφανίζεται στην εικόνα 1.37.

Ο συγγραφέας του άρθρου (Bancroft) επέλεξε να προσαρμόσει δύο συνιστώσες ηλεκτρικής τετραπολικής διάσπασης (παραμαγνητικές) ώστε να επιτύχει την θεωρητική προσαρμογή του φάσματος. Οι δύο αυτές παραμαγνητικές συνιστώσες υποδηλώνονται στο σχήμα 1.37 με τα σύμβολα AA' , BB' ¹³. Ο λόγος έγκειται στο γεγονός ότι η χαρακτηριστική ασυμμετρία του φάσματος αποκλείει καταρχήν την δυνατότητα προσαρμογής του από μια μόνο συνιστώσα. Το γεγονός αυτό μας αποκαλύπτει ότι στο συγκεκριμένο δείγμα υπάρχουν δύο πυρήνες σε μη ισοδύναμες

¹³Είναι εμφανές ότι ο συγγραφέας του άρθρου έκανε την προσαρμογή προσεγγιστικά δεδομένου ότι χρησιμοποιούνται 4 ανεξάρτητες Λορεντζιανές κατανομές.

1. Το φαινόμενο Mössbauer

κρυσταλλογραφικές θέσεις.

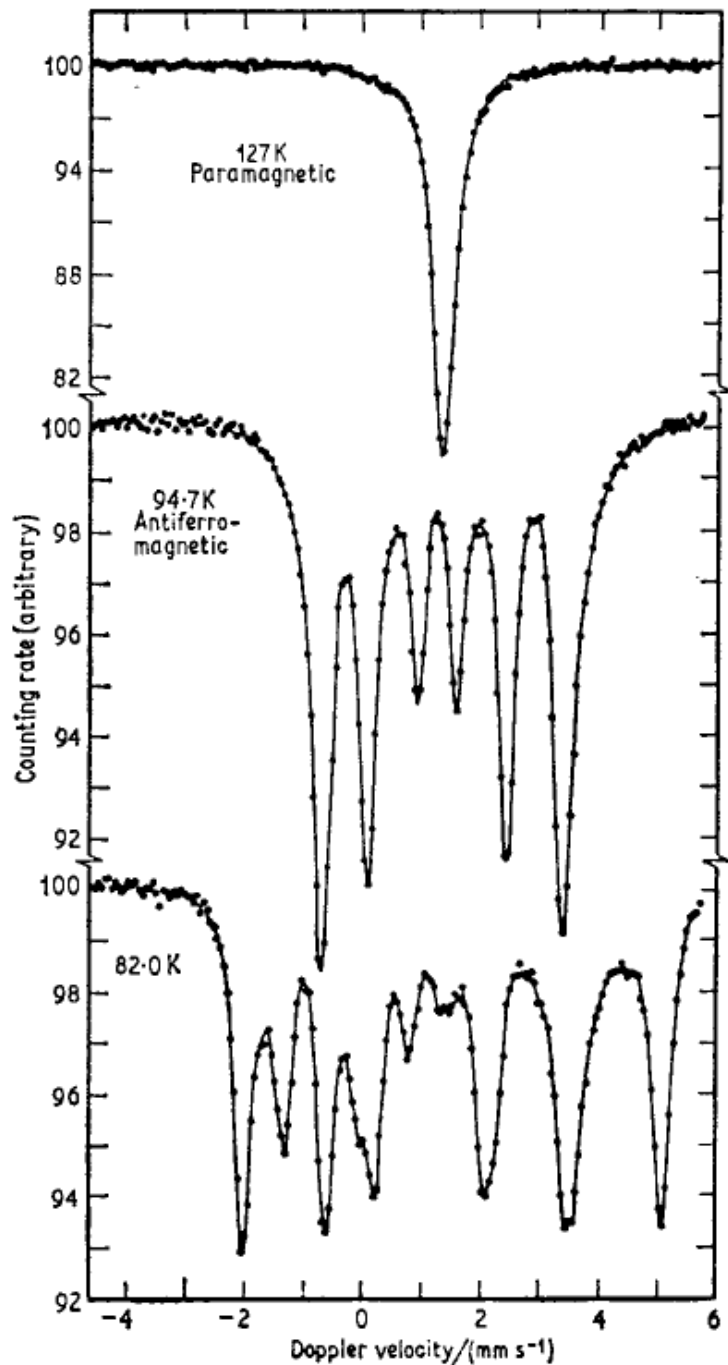


Εικόνα. 1.37: Φασματική συλλογή ορυκτού howieite. Ακριβής αναπαραγωγή από το [Bancroft et al. (1968)]

Επιπλέον ο συγγραφέας [Bancroft et al. (1968)] μας ενημερώνει ότι οι θέσεις των γραμμών AA' αντιστοιχούν σε ισομερή μετατόπιση $+1.27 \text{ mm/s}$ και ηλεκτρική τετραπολική διάσπαση 1.81 mm/s , ενώ των γραμμών BB' αντιστοιχούν σε ισομερή μετατόπιση $+0.49 \text{ mm/s}$ και ηλεκτρική τετραπολική διάσπαση 0.59 mm/s . Ανατρέχοντας στον πίνακα 1.2 διαπιστώνουμε ότι η παραμαγνητική συνιστώσα BB' αντιστοιχεί σε $Fe^{+3}HS$ ενώ η AA' σε $Fe^{+2}HS$.

Το επόμενο παράδειγμα αφορά αναγνώριση μαγνητικών φαινομένων και την θερμοκρασιακή εξάρτηση αυτών. Τα μαγνητικά φαινόμενα είναι άμεσα αναγνωρίσιμα στην φασματοσκοπία Mössbauer δεδομένου ότι όταν αυτά αφορούν

μεγάλα μαγνητικά πεδία εμφανίζονται σε εξάδες γραμμών συντονισμού και τέτοιο παράδειγμα εμφανίζεται στην εικόνα 1.38.

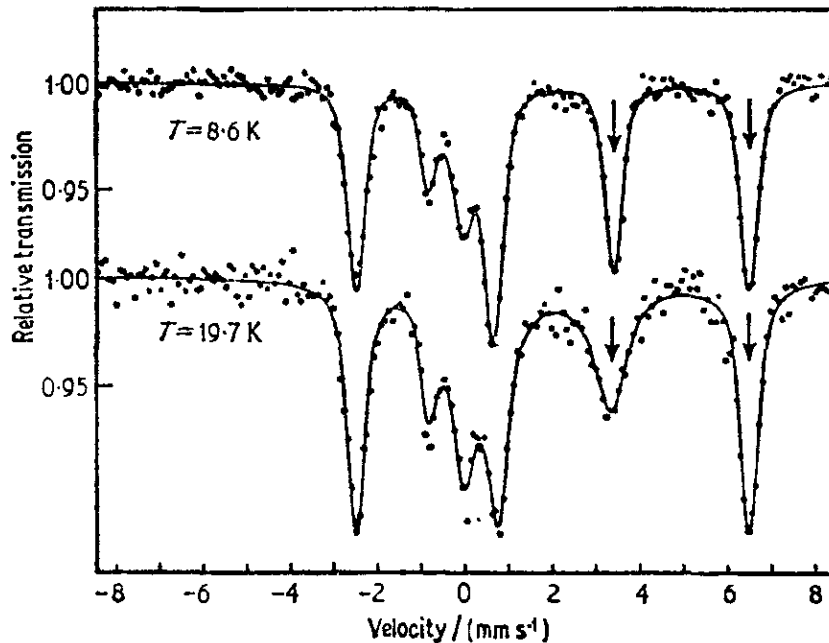


Εικόνα. 1.38: Εμφάνιση μαγνητικών φάσεων $RbFeF_3$ με την μείωση της θερμοκρασίας. Αναπαραγωγή από [Greenwood et al. (1971)].

Τέλος φαινόμενα ηλεκτρικής ή μαγνητικής χαλάρωσης είναι επίσης εύκολα αναγνωρίσιμα, από τις διαπλάτυνσεις γραμμών συντονισμού. Στο παράδειγμα της εικόνας 1.39, δείγμα $FeCO_3$ σε εξωτερικό πεδίο 100 kG παράλληλα (πάνω γράφημα) και αντιπαράλληλα (κάτω γράφημα) στον μαγνητικό άξονα κβάντωσης

1. Το φαινόμενο Mössbauer

(προσανατολισμού των Spin), έχει ως αποτέλεσμα την διαπλάτυνση γραμμών στις θέσεις που υποδεικνύονται με βέλη.



Εικόνα. 1.39: Δείγμα $FeCO_3$ στο οποίο εμφανίζονται φαινόμενα χαλάρωσης. Αναπαραγωγή από [Greenwood et al. (1971)].

Συνοψίζοντας η φασματοσκοπία Mössbauer μπορεί να βρει εφαρμογές σε:

- Μελέτη μαγνητικών δομών - Μαγνητικά φαινόμενα.
- Ανάλυση Φάσεων.
- Προσδιορισμός παραμέτρων κρυσταλλικού πεδίου.
- Προσδιορισμός καταστάσεων σθένους.
- Αναγνώριση άμορφων υλικών.
- Φαινόμενα ηλεκτρικής, μαγνητικής χαλάρωσης.

Κεφάλαιο 2

Ιοντίζουσα Ακτινοβολία και Ανίχνευση

Οι φορείς του ηλεκτρομαγνητισμού (φωτόνια) μπορούν να αλληλεπιδράσουν με οποιονδήποτε άλλο φορέα ο οποίος διαθέτει ηλεκτρικό ή μαγνητικό φορτίο. Για παράδειγμα ένα φωτόνιο μπορεί να αλληλεπιδράσει με:

- δέσμια σε άτομα ηλεκτρόνια
- ελεύθερα ηλεκτρόνια
- με ΗΜ πεδία που δημιουργεί η κατανομή φορτίων πυρήνων ή ηλεκτρονίων
- με ανεξάρτητα νουκλεόνια ή με το σύνολο αυτών ως πυρήνα ατόμου.

Το ενεργειακό αποτέλεσμα που επιφέρει στο φωτόνιο αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να αφορά:

- πλήρη απορρόφηση ενός φωτονίου από το σύστημα που αλληλεπιδρά
- ελαστική σκέδαση φωτονίου
- ανελαστική σκέδαση φωτονίου

Συνολικά λοιπόν υπάρχουν συνδυαστικά, 12 διαφορετικά είδη απορρόφησης ή σκέδασης ανάλογα κάθε φορά με την ενεργητικότητα του φωτονίου και το είδος της ύλης ή των πεδίων με τα οποία αλληλεπιδρά. Φωτόνια χαμηλής ενεργητικότητας (0 - 100 eV) ονομάζεται οπτικά (100 - 1000 eV) Soft X-rays (1 keV - 100 keV) Hard X-Rays ή γ -Rays και αποκλειστικά γ -Rays για μεγαλύτερες ενέργειες.

Ιοντίζουσα Ακτινοβολία θεωρείται εν γένει ΗΜ ακτινοβολία η οποία είναι αρκετά ενεργειακή ώστε να προκαλέσει φαινόμενα μεγαλύτερης τάξης μεγέθους από την οπτική απορρόφηση ή τον οπτικό σκεδασμό. Η απομάκρυνση ηλεκτρονίων σθένους από ένα άτομο ή ακόμη και η αποκόλληση ενός ατόμου από το κρυσταλλικό του πλέγμα (Radiation Damage) είναι αποτελέσματα που χαρακτηρίζουν την ιοντίζουσα ακτινοβολία. Αποτελεί όμως ούτως ή άλλως τμήμα των γενικών φαινομένων της αλληλεπίδρασης ΗΜ ακτινοβολίας με την ύλη. Μετά την αναγνώριση ότι το ορατό φως αποτελεί ΗΜ κύμα στα τέλη του 19ου αιώνα, ξεκινά και η συστηματική παρατήρηση των αλληλεπιδράσεων του ορατού φωτός με την ύλη. Πολύ σύντομα όμως ανακαλύπτονται νέες μορφές ακτινοβολίας χωρίς ωστόσο να είναι εύκολος

ο χαρακτηρισμός της, είτε σαν φαινόμενα σωματιδιακής είτε ως ΗΜ φύσης. Δύο είδη πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα στην ανίχνευση της γ -ακτινοβολίας ή X-Ray ακτινοβολίας, προέρχονται από αντίστοιχες εκείνης της περιόδου. Συγκεκριμένα οι σύγχρονοι ανιχνευτές σπινθηρισμού (scintillation detectors) με χρήση κρυστάλλων ιωδιούχου νατρίου (NaI) είναι άμεσοι απόγονοι των σπινθηρογράφων του William Crookes με χρήση θειούχου ψευδαργύρου (ZnS) σε μορφή σκόνης (1904) [Authier (2013)]. Παρόμοια οι ανιχνευτές αερίου (Proportional Gas Counters) είναι άμεσοι απόγονοι των ανιχνευτών Geiger - Müller (1928) [Authier (2013)]. Η ευρεία χρήση ημιαγωγικών υλικών υπό μορφή επιφανειακών διατάξεων μετά την ανακάλυψη του τρανζίστορ πυριτίου ήταν αυτονόητο ότι κάποια στιγμή θα οδηγούσε την τεχνολογία των ημιαγωγικών υλικών σε εφαρμογές πέραν του πεδίου της ηλεκτρονικής. Υπάρχει σήμερα διαθέσιμο ένα μεγάλο εύρος ανιχνευτών ακτινοβολίας που χρησιμοποιεί ημιαγωγικά υλικά (Semiconductor Radiation Detectors). Στόχος όλων των διατάξεων είναι να ανιχνεύουν τόσο την διακριτή φύση των φωτονίων όσο και να διαπιστώνουν με αναλογικότητα υπό μορφή ηλεκτρικής τάσης το ενεργειακό τους φορτίο. Η χρήση αυτού του είδους των ανιχνευτών είναι εξαιρετικά ευρεία. Χρησιμοποιούνται σε φασματοσκοπικές μεθόδους όπως XRD, XRF, PIXE, γ -Ray Spectroscopy κ.α.

2.1 Ατομικά φαινόμενα - Θεωρία

Έχουμε ήδη αναφέρει ότι το φαινόμενο Mössbauer αποτελεί πυρηνικό φαινόμενο και κατά συνέπεια τα φωτόνια που συμμετέχουν σε αυτό είναι ιδιαίτερα ενεργητικά. Τα φωτόνια πυρηνικής προέλευσης ενεργειακά βρίσκονται σε περιοχές από 10 keV ως 10 MeV [Krane (1988)]. Οι αλληλεπιδράσεις των γ -φωτονίων με την ύλη μπορεί να εμφανιστούν ως:

1. Φωτοηλεκτρικά φαινόμενα
2. Φαινόμενα ελαστικού και ανελαστικού σκεδασμού
3. Παραγωγή ζεύγους ηλεκτρονίων ποζιτρονίων (pair production). Το φαινόμενο αυτό απαιτεί για την παρατήρησή του ενέργεια φωτονίου τουλάχιστον ίση με την αδρανειακή μάζα των δύο σωματιδίων δηλαδή $2 * 0.51 \text{ MeV} = 1.02 \text{ MeV}$ και κατά συνέπεια το συγκεκριμένο φαινόμενο δεν θα μας απασχολήσει καθόλου καθότι δεν μπορεί να εμφανιστεί στην περίπτωση της φασματοσκοπίας Mössbauer.

Οι αλληλεπιδράσεις 1,2 εμφανίζονται τόσο στην περίπτωση πυρηνικής όσο και ατομικής ύλης. Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο συνδέεται άμεσα με τον ιονισμό ενός ατόμου. Δεδομένου ενός δέσμιου ηλεκτρονίου με ενέργεια κατάστασης E_e και ενός φωτονίου με ενέργεια $E_\omega = \hbar\omega$ Η αλληλεπίδραση που θα το μετατρέψει από δέσμιο σε ελεύθερο με ενέργεια $E_\omega - E_e$ αποτελεί περίπτωση ολικής απορρόφησης φωτονίου. Το φαινόμενο της ολικής απορρόφησης μπορεί να συμβεί μόνο σε δέσμιες καταστάσεις ηλεκτρονίων καθότι χρειάζεται ένα τρίτο σώμα όπως το εναπομείναν ιονισμένο άτομο ώστε για λόγους διατήρησης της ορμής όσο και της στροφορμής η αλληλεπίδραση να είναι εφικτή. Το φωτόνιο είναι ένα σωματίδιο με ελάχιστη

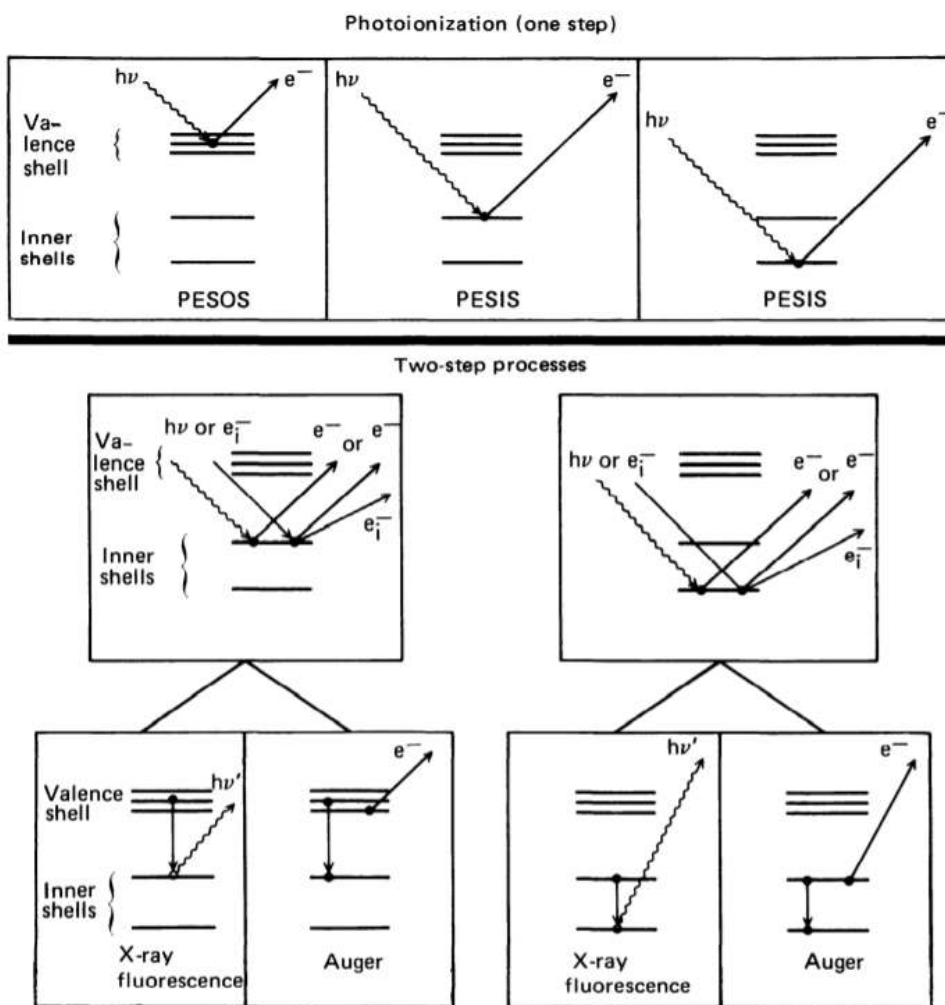
τιμή στροφορμής $1\hbar$ και η πλήρης απορρόφησή του από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο θα το μετασχημάτιζε σε ένα σωματίδιο με $S_{\text{spin}} = \frac{3}{2}$ και θα παραβίαζε μια άλλη αρχή της σωματιδιακής φυσικής η οποία ονομάζεται διατήρηση του λεπτονικού αριθμού. Η πλήρης απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο είναι μια απαγορευμένη κβαντικά αλληλεπίδραση. Τα δέσμια ηλεκτρόνια που εξάγονται από την ατομική δομή ονομάζονται φωτοηλεκτρόνια (photoelectrons).

Η αδυναμία ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου να απορροφήσει πλήρως ένα φωτόνιο έχει και μια διαφορετική, **πιο ενδιαφέρουσα ανάγνωση**. Η πιθανότητα αλληλεπίδρασης ενός φωτονίου με ένα δέσμιο ηλεκτρόνιο θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη για τα ενεργειακά πιο δέσμια ηλεκτρόνια δηλαδή εκείνα τα οποία βρίσκονται πιο κοντά στον πυρήνα. Είναι θεμελιώδης πρόβλεψη της κβαντικής φυσικής, ότι οι ενεργειακές καταστάσεις E_n των ηλεκτρονίων υδρογονοειδών ατόμων έχουν αντιστρόφως ανάλογη εξάρτηση με τον κύριο κβαντικό αριθμό n ως $E_n = -hcR\frac{Z^2}{n^2}$. Ο γενικός αυτός κανόνας της μείωσης της ενέργειάς τους (κατ' απόλυτη τιμή) με την αύξηση του κύριου κβαντικού αριθμού ισχύει για όλα τα άτομα. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια ενός ατόμου, μπορούν να χαρακτηριστούν ως σχεδόν "ελεύθερα" λόγω της μειωμένης ενέργειάς τους και κατά συνέπεια θα πρέπει να συμμετέχουν λιγότερο στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Απαραίτητη βέβαια προϋπόθεση είναι το φωτόνιο να έχει επαρκή ενέργεια σε σχέση με την αντίστοιχη δέσμια κατάσταση ώστε να το μετατρέψει σε φωτοηλεκτρόνιο.

Αυτή η θεωρητική πρόβλεψη, είναι συμβατή με την παρατηρούμενη συμπεριφορά των ατόμων. Η χαρακτηριστική ακτινοβολία φθορισμού των ατόμων οφείλεται κυρίως στα ηλεκτρόνια του εσωτερικού φλοιού K. Ένα άτομο δεν μπορεί να μείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα με έλλειμμα ηλεκτρονίου στον εσωτερικό του φλοιό. Πολύ σύντομα ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερη στοιβάδα π.χ L θα καλύψει αυτό το ενεργειακό κενό με ταυτόχρονη δημιουργία και αποβολή φωτονίου ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας $E_K - E_L$, δηλαδή ατομικό φθορισμό. Το ηλεκτρονιακό κενό τώρα έχει μεταφερθεί στη στοιβάδα L και κάποιο ηλεκτρόνιο από την αμέσως μεγαλύτερη στοιβάδα M έρχεται να το καλύψει. Η διαδικασία υπό μορφή χειμάρρου μπορεί να επαναληφθεί έως ότου το ενεργειακό κενό μεταφερθεί στην απώτατη εξωτερική στοιβάδα του ατόμου, με συνεχείς εκπομπές φωτονίων όλο και μικρότερης ενέργειας. Δεδομένου ότι αυτός ο τρόπος αποδιέγερσης ενός ατόμου συνοδεύεται από εκπομπή ΗΜ ακτινοβολίας ονομάζεται Radiative Process. Το σύνολο του φαινομένου μελετάται από την φασματοσκοπική τεχνική (*X-Ray Fluorescence XRF*).

Υπάρχει όμως και δεύτερος τρόπος ατομικής αποδιέγερσης που δεν συνοδεύεται από εκπομπή ακτινοβολίας αλλά εξαγωγή επιπλέον ηλεκτρονίου από ανώτερη στοιβάδα Non-Radiative Process. Η εξαγωγή χαμηλότερων ενεργειακά ηλεκτρονίων από ανώτερες εξωτερικές στοιβάδες ονομάζεται φαινόμενο Auger και τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια Auger Electrons. Σύμφωνα με την βιβλιογραφική πηγή [Carlson (1978)] η διαδικασία φθορισμού είναι κυρίαρχη για περιπτώσεις ενεργειακής μετάβασης $> 10 \text{ keV}$ και απόδοση $> 50\%$ για ηλεκτρονιακά κενά στους φλοιούς K και άτομα με ατομικό αριθμό $Z > 30$ ή ενεργειακά κενά στους φλοιούς L για βαρύτερα άτομα. Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις η φύση προτιμά την ατομική αποδιέγερση μέσω της Non-Radiative διαδικασίας Auger. Στην εικόνα 2.1 παρουσιάζονται γραφικά πιθανοί τρόποι ατομικής αποδιέγερσης.

2. Ιοντίζουσα Ακτινοβολία και Ανίχνευση



Εικόνα. 2.1: Αναπαραγωγή από [Carlson (1978)]. Στην εικόνα εμφανίζονται πιθανές διαδικασίες δημιουργίας φωτοηλεκτρονίων. Οι όροι PESOS, PESIS είναι συντομεύσεις των όρων Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Εξωτερικού - Εσωτερικού κελύφους αντίστοιχα Photo Electron Spectroscopy Outer Shell , Inner Shell.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία όταν είναι ενεργειακά επιτρεπτό περισσότερο από το 80% του φωτοηλεκτρικού φαινομένου προέρχεται από την αποβολή ηλεκτρονίων του φλοιού K [Crouthamel et al. (1970)]. Στο σημείο αυτό χρειάζεται να αναφέρουμε ότι ένα άτομο μπορεί να αλληλεπιδράσει όχι μόνο με φωτόνια αλλά και με άλλα ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια. Η αλληλεπίδραση ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων με υψηλή κινητική ενέργεια μελετάται από μια συγγενή με την XRF φασματοσκοπική τεχνική η οποία ονομάζεται Particle Induced X-Ray Emission PIXE . Τα φωτοηλεκτρόνια λοιπόν που παράγονται από την ολική απορρόφηση φωτονίου μπορεί να συμμετέχουν και σε χρονικά μεταγενέστερα φαινόμενα εκπομπής ακτινοβολίας X-Ray χαμηλότερων όμως ενεργειών. Τα σημεία στα οποία θέλουμε να εστιάσουμε από την παραπάνω περιγραφή είναι:

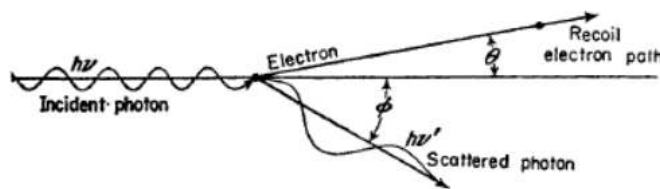
- Ο φθορισμός υπό μορφή ακτινοβολίας X-Ray είναι φαινόμενο που χρονικά έπεται της παραγωγής φωτοηλεκτρονίων, αλλά ουσιαστικά αποτελεί σύγχρονο

φαινόμενο. Η τάξη μεγέθους του μέσου χρόνου ζωής των ατομικών αποδιεγέρσεων ¹ όσον αφορά εσωτερικά ηλεκτρόνια είναι της τάξης των *ps* έως *fs* η ακόμη μικρότερα [Drescher et al. (2002)].

- Η ενεργειακή τάξη των 2 φαινομένων είναι παρόμοια, αλλά η ακτινοβολία υπό μορφή X-Ray είναι σαφέστερα πιο διεισδυτική από αυτή των φωτοηλεκτρονίων. Τόσο το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια διαθέτουν ηλεκτρικό φορτίο όσο και το γεγονός ότι διαθέτουν μάζα, σημαίνει ότι οι συγκρούσεις τους με άλλα ηλεκτρόνια δημιουργούν μεγάλες αποκλίσεις από την ευθύγραμμη διάδοση τους μειώνοντας έτσι σε σημαντικό βαθμό το βάθος διείσδυσής τους στην ύλη. Αυτός εξάλλου είναι και ο λόγος που η τεχνική Conversion Electrom Mössbauer Spectroscopy CEMS είναι επιφανειακά μόνο ευαίσθητη σε βάθη της τάξης των 100 nm.
- Στην κβαντική φυσική οτιδήποτε δεν εμποδίζεται λόγω μιας απαγορευτικής αρχής είναι βέβαιο ότι θα συμβεί. Σύγχρονα φαινόμενα σε ακόμη μικρότερες ακτινοβολίες φθορισμών λόγω αλληλεπίδρασης κινητικών φωτοηλεκτρονίων με γειτονικά άτομα είναι κάτι που σίγουρα θα συμβεί.

Τα σημεία αυτά τα επισημαίνουμε δεδομένου ότι η τεχνική με την οποία συλλέξαμε τα φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης έγινε **αξιοποιώντας αυτές τις παρατηρήσεις, οι οποίες αφορούν φαινόμενα φθορισμών.**

Η περίπτωση κρούσης ενός φωτονίου με ηλεκτρόνιο είτε δέσμιο είτε ελεύθερο η οποία αφορά την μερική ενεργειακή του απορρόφηση περιγράφεται από τον όρο **Compton Scattering** και είναι περίπτωση ανελαστικής σκέδασης.



Εικόνα. 2.2: Αναπαραγωγή από το [Crouthamel et al. (1970)]. Η εικόνα περιγράφει τις γωνίες σκέδασης ηλεκτρονίου με φωτόνιο, μετά από την κρούση τους.

¹Στην κβαντική φυσική ο μέσος ζωής τ μιας αρχικής μετάβασης $|\psi_i\rangle$ σε μια τελική μετάβαση $|\psi_f\rangle$, υπολογίζεται από την έκφραση $\tau = \frac{1}{\Gamma_{i \rightarrow f}}$, όπου $\Gamma_{i \rightarrow f}$, ο ρυθμός μετάβασης (Decay Rate) [Gottfried et al. (2003)]. Ο ρυθμός αυτός με την σειρά του αποδίδεται σε πρώτη προσέγγιση από τον λεγόμενο χρυσό κανόνα του Fermi και ο οποίος στην γενική του μορφή εκφράζεται ως [Gottfried et al. (2003)] $\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H | i \rangle|^2 \rho(E_f)$, όπου $\rho(E_f)$ η πυκνότητα καταστάσεων στην τελική κατάσταση f . Στην περίπτωση της ηλεκτρικής διπολικής αλληλεπίδρασης ο κανόνας αυτός παίρνει την μορφή $\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{e^2(E_i - E_f)}{2\pi\hbar^2 m_e^2 c^3} \int d\Omega_\gamma \left| \langle \phi_f | e^{-i\vec{k}\vec{r}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{p}_e | \phi_i \rangle \right|^2$. Για μια αριθμητική εκτίμηση του μέσου χρόνου ζωής των ατομικών μεταβάσεων μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες προσεγγίσεις, $\hat{\epsilon} \cdot \vec{p} \approx |\vec{p}| = m_e v_e = amc$, $\vec{k}\vec{r} \approx ka_0 = \frac{\hbar\omega}{\hbar c} \approx \frac{1}{2} \frac{a^2 m_e c^2}{\hbar c} a_0 = \frac{a}{2}$, $e^{-i\vec{k}\vec{r}} \approx 1 + \frac{a}{2} \approx 1$, όπου ως $a \approx \frac{1}{137}$ αποδίδεται η σταθερά λεπτής υφής, a_0 η ακτίνα Bohr, ενώ τα υπόλοιπα σύμβολα έχουν την συνήθη φυσική τους ερμηνεία. Η τελική έκφραση που προκύπτει είναι $\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{e^2(E_i - E_f)}{2\pi\hbar^2 m_e^2 c^3} 4\pi(am_e c)^2$ και οδηγεί στο αριθμητικό αποτέλεσμα $\Gamma_{i \rightarrow f} \approx 2 \cdot 10^{10} s^{-1}$ δηλαδή $\tau \approx 50ps$.

2. Ιοντίζουσα Ακτινοβολία και Ανίχνευση

Η σκέδαση Compton σε αντίθεση με το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο αφορά κυρίως ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στοιβάδες και δεν παράγει σημαντικό ποσό ακτινοβολίας (K,L Xrays) εκτός από την περίπτωση στοιχείων με μικρούς ατομικούς αριθμούς [Crouthamel et al. (1970)]. Το αρχικό φωτόνιο μετά την κρούση υποβαθμίζεται ενεργειακά και αλλάζει γωνιακή κατεύθυνση κίνησης (Εικόνα 2.2). Η έκφραση που αποδίδει την σχέση της ενεργειακής μεταβολής του προσπίπτοντος φωτονίου με την γωνιακή αλλαγή της κίνησής του (φ) είναι [Crouthamel et al. (1970)]:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\varphi) \quad (2.1)$$

όπου λ, λ' το μήκος κύματος του φωτονίου πριν και μετά την κρούση, m_e η μάζα του ηλεκτρονίου και φ η γωνία κίνησης του ηλεκτρονίου μετά την κρούση ως προς την αρχική κατεύθυνση κίνησης του φωτονίου (Εικόνα 2.2), ενώ οι γωνίες (θ, φ) θα συνδέονται ως:

$$\cot\theta = \left(1 + \frac{E}{m_e c^2}\right) \tan\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (2.2)$$

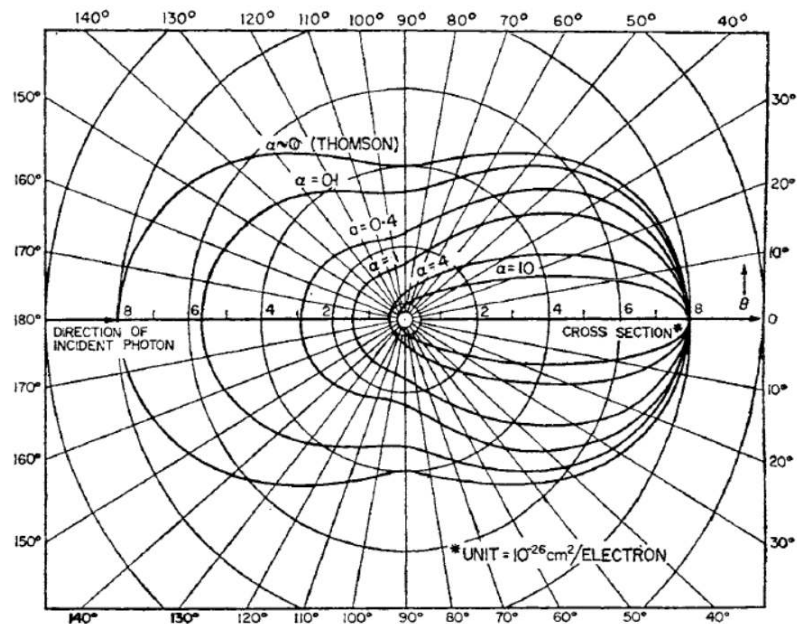
όπου $E = h\nu$ η αρχική ενέργεια του φωτονίου. Η μέγιστη τιμή της μεταβολής της ενέργειάς του φωτονίου συμβαίνει για τις γωνίες $\varphi = 180^\circ$ και $\theta = 0^\circ$ και η εμφάνισή της σε ενεργειακές καταγραφές PHA ονομάζεται ακμή Compton (Compton Edge). Αυτή η οπισθοανακλώμενη ακτινοβολία (Back-Scattered) ενεργειακά αποδίδεται από την σχέση:

$$E' = \frac{m_e c^2}{2} \frac{1}{1 + \frac{m_e c^2}{2E}} \quad (2.3)$$

Ένας αριθμητικός υπολογισμός της σχέσης 2.3 για τις περιπτώσεις 136 keV και 14.4 keV που αφορούν τον σίδηρο ^{57}Fe αποδίδει για τις ενεργειακές θέσεις των ακμών (Compton Edge) τις τιμές 88 και 13.6 keV αντίστοιχα. Η ολική ενεργός διατομή του φαινομένου για μικρές τιμές του συντελεστή $a = E_{\text{photon}}/m_e c^2$ είναι της τάξης των $8 \cdot 10^{-27} \text{cm}^2$ (Εικόνα 2.3).

Τα ελεύθερα φωτοηλεκτρόνια ή άλλα ελεύθερα ηλεκτρόνια μπορούν να συμβάλουν στην παραγωγή μια άλλης μορφής ακτινοβολίας υπο μορφή *X-Ray*. Αυτή η ακτινοβολία ονομάζεται **ακτινοβολία επιβράδυνσης** **bremsstrahlung** ή **breaking radiation** και σε αντίθεση με τις χαρακτηριστικές ακτινοβολίες φθορισμού είναι σε συνεχή μορφή. Δημιουργεί δηλαδή στα ενεργειακά φάσματα PHA ένα είδος ενεργειακού υποβάθρου. Η αιτία δημιουργίας αυτού τους είδους ακτινοβολίας οφείλεται στην αλληλεπίδραση των ελεύθερων ηλεκτρονίων με το ηλεκτρικό πεδίο γειτονικών πυρήνων. Οι πυρήνες ασκώντας έλξη στα ελεύθερα ηλεκτρόνια επιχειρούν να τα επανατοποθετήσουν στις ενεργειακές στοιβάδες των ιονισμένων ατόμων με αποτέλεσμα την σταδιακή τους επιβράδυνση. Είναι όμως βασική πρόβλεψη του κλασσικού ηλεκτρομαγνητισμού ότι τόσο η επιβράδυνση όσο και η επιτάχυνση ενός ηλεκτρικού φορτίου έχει ως αποτέλεσμα ΗΜ εκπομπή. Η σταδιακή απώλεια της κινητικής ενέργειας των φωτοηλεκτρονίων λόγω επιβράδυνσης μετατρέπεται σε ακτινοβολία *X-Ray* και η εκπομπή συμβαίνει για μεγάλο ενεργειακό εύρος και υπό συνεχή μορφή.

Η περίπτωση της ελαστικής σκέδασης (Rayleigh Scattering) φωτονίου με δέσμιο σε άτομο ηλεκτρόνιο δεν έχει καμία ενεργειακή επίπτωση τόσο για το φωτόνιο όσο



Εικόνα. 2.3: Γωνιακή εξάρτηση διατομής σκέδασης Compton. Ακριβής αναπαράγωγη από [Crouthamel et al. (1970)].

και για το ηλεκτρόνιο - άτομο και φυσικά δεν μπορεί να οδηγήσει στην γέννηση φωτοηλεκτρονίων αλλά μόνο σε αλλαγές ορμών.

2.1.1 Πυρηνικές Μεταβάσεις

Υπάρχουν 3 τρόποι με τους οποίους ένας διεγερμένος πυρήνας μπορεί να αποδιεγερθεί. Τα 3 αυτά είδη πυρηνικών μεταβάσεων είναι [Krane (1988)]:

- Αποδιέγερση α

Πρόκειται για ακτινοβολία με ελάχιστη διαπερατότητα στην ύλη. Τα σωματίδια α αναγνωρίστηκαν από τον Rutherford ως πυρήνες ηλίου με υψηλή κινητική ενέργεια. Η αναγνώριση των α σωματιδίων έγινε από πειράματα μέτρησης φορτίου, μάζας μελετώντας την τροχιακή καμπύλωση της κίνησης τους, εντός εξωτερικά εφαρμοζόμενων ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων. Η ερμηνεία του φαινομένου γίνεται το 1928 από τους Gamow, Gurney, Condon. Πρόκειται για φαινόμενο που οφείλεται στη απωστική δύναμη Coulomb εντός του πυρήνα. Το σωματίδιο α είναι εξαιρετικά σταθερή και συνεκτική δομή αποτελούμενο από 2 πρωτόνια και 2 νετρόνια. Αποτελεί την ελαφρύτερη δομή (ελάχιστη αδρανειακή μάζα) η οποία εξασφαλίζει την αφαίρεση της μέγιστης ενεργειακής ποσότητας υπό μορφή κινητικής ενέργειας από τον πυρήνα. Δεν αφορά την φασματοσκοπία Mössbauer εκτός ελαχίστων περιπτώσεων πχ $\text{Am} \rightarrow \text{Pu}$.

- Αποδιέγερση β .

Για την παρατήρηση του φαινομένου Mössbauer δεδομένου ότι πρόκειται για φαινόμενο συντονισμού χρειαζόμαστε μια πηγή η οποία είναι ικανή να

2. Ιοντίζουσα Ακτινοβολία και Ανίχνευση

εκπέμπει την ακριβή ενέργεια ώστε αυτός ο συντονισμός να συμβεί. Η εικόνα 2.4 παρότι αφορά την περίπτωση του σιδήρου έχει παρόμοια μορφή για όλους τους πυρήνες στους οποίους μπορούμε να παρατηρήσουμε εργαστηριακά το φαινόμενο του συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού. Αρχικά ένας πυρήνας ραδιενεργού κοβαλτίου (^{57}Co) μεταστοιχείωνεται μέσω σύλληψης ηλεκτρονίου Electron Capture EC σε έναν διεγερμένο πυρήνα (^{57}Fe).

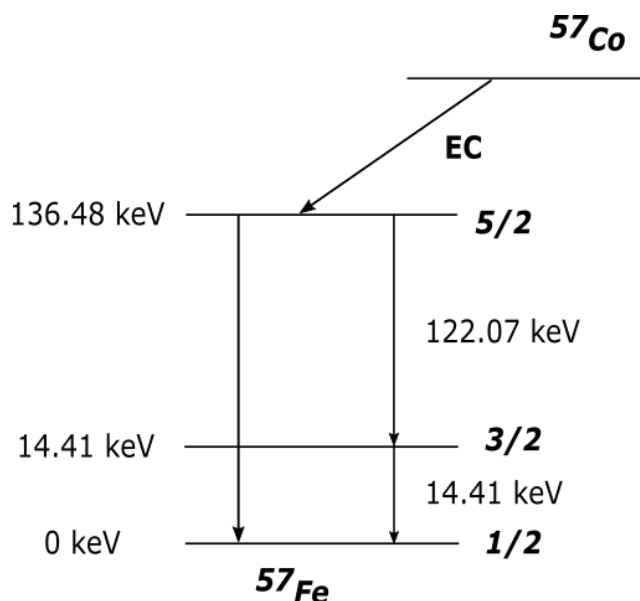
Η αποδιέγερση β αφορά την μετατροπή ενός πρωτονίου σε νετρόνιο ή ενός νετρονίου σε πρωτόνιο. Η μετατροπή αυτή οδηγεί στην αλλαγή του ατομικού αριθμού κατά μια μονάδα και καταλήγει τελικά στην μεταστοιχείωση του αρχικού υλικού. Η διαδικασία μετατροπής πρωτονίου σε νετρόνιο απαιτεί για λόγους διατήρησης φορτίου την συμμετοχή ενός αρνητικά φορτισμένου σωματιδίου κατάλληλης μάζας, δηλαδή ενός ηλεκτρονίου. Αυτή με την σειρά της απαιτεί για λόγους διατήρησης του λεπτονικού αριθμού την συμμετοχή ενός νετρίνου. Για την περίπτωση μετατροπής νετρονίου σε πρωτόνιο χρειάζεται η συμμετοχή τόσο του ηλεκτρονίου όσο και ενός αντί-νετρίνου. Ως ελεύθερο σωματίδιο το νετρόνιο είναι ασταθές και η διάσπασή του περιγράφεται ως

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$$

Αντίθετα το ελεύθερο πρωτόνιο είναι σταθερό σωματίδιο και μόνο θεωρητικά έχει προταθεί η διάσπασή του. Για την περίπτωση δεσμευμένων πρωτονίων και νετρονίων στο εσωτερικό ενός πυρήνα απομένουν λοιπόν 2 μόνο τρόποι να περιγραφούν οι μετατροπές:

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu_e \quad (2.4)$$

$$p + e^- \rightarrow n + \nu_e \quad (2.5)$$



Εικόνα. 2.4: Μεταστοιχείωση ^{57}Co σε ^{57}Fe μέσω θετικής αποδιέγερσης β . Στο ίδιο γράφημα αποδίδονται και πιθανές γ αποδιεγέρσεις του ^{57}Fe .

Η μορφή μετατροπής 2.4 ονομάζεται Positive β Decay και ανιχνεύεται έμμεσα από επακόλουθη σωματιδιακή αντίδραση $e^+ + e^- \rightarrow \gamma + \gamma$. Η μορφή 2.5 ονομάζεται Orbital Electron Capture (OEC) ή απλώς Electron Capture (EC). Ο όρος OEC είναι πιο ακριβής καθότι υποδηλώνει ότι το ηλεκτρόνιο που συμμετέχει στην διαδικασία πρέπει να είναι δέσμιο ηλεκτρόνιο και όχι ελεύθερο όπως η εξίσωση 2.5 αφήνει να υπονοηθεί. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι πρέπει να εμφανίζεται πρόδρομη διαδικασία K_{α} φθορισμού όσον αφορά την διαδικασία OEC σε σχέση με ακτινοβολίες φθορισμού λόγω IC, δίνοντας την δυνατότητα από πειραματικής πλευράς χρονισμού των ακτινοβολιών γ όπως αυτή της εικόνας 2.4. Δεν έχουμε εντοπίσει στο σύνολο της βιβλιογραφίας Mössbauer που γνωρίζουμε να επισημαίνεται το γεγονός αυτό. Ως παράδειγμα για την περίπτωση του σιδήρου θα πρέπει να υπάρχουν 2 είδη ακτινοβολίας φθορισμού 6.4 keV, ένα προγενέστερο της διαδικασίας συντονισμού οφειλόμενο στο OEC και ένα μεταγενέστερο του συντονισμού οφειλόμενο είτε σε φωτοηλεκτρικό φαινόμενο είτε σε μια διαδικασία που αφορά την γ -αποδιέγερση με την ονομασία Internal Conversion (IC) και την οποία θα εξετάσουμε στην συνέχεια.

Για την εκτέλεση πειραμάτων πυρηνικά συντονισμένου φθορισμού χρησιμοποιούνται πυρήνες συμβατοί με την OEC διαδικασία. Επιπλέον για να είναι βιώσιμη από πειραματικής πλευράς θα πρέπει και ο χρόνος ημιζωής της ραδιενεργούς μεταστοιχείωσης β να είναι σχετικά μεγάλος, δηλαδή της τάξης μηνών ή ετών. Εν γένει οι χρόνοι ημιζωής που αφορούν την β -αποδιέγερση έχουν ένα τεράστιο εύρος χρόνων ημιζωής το οποίο κυμαίνεται από μερικά ms έως 10^{16} χρόνια. Παρότι ο σίδηρος διαθέτει πολλές ισοτοπικές μορφές εκ των οποίων 3 σταθερές ^{56}Fe ^{57}Fe ^{58}Fe και το φαινόμενο Mössbauer θα μπορούσε να παρατηρηθεί σε οποιοδήποτε από αυτές, η περίπτωση ^{57}Fe από πλευράς χρόνου ημιζωής της μητρικής β -διάσπασης ^{57}Co είναι η πλέον βιώσιμη εργαστηριακά.

- Αποδιέγερση γ .

Αυτή η μορφή ενεργειακής διέγερσης ή αποδιέγερσης ενός πυρήνα είναι ηλεκτρομαγνητικής και όχι σωματιδιακής φύσης. Η μεταστοιχείωση ενός υλικού η οποία οφείλεται είτε στην πυρηνική διάσπαση α είτε στην β αφήνουν τον πυρήνα σε διεγερμένη κατάσταση. Ο πυρήνας θα επιχειρήσει λοιπόν να μεταβεί στην ελάχιστη ενεργειακή του κατάσταση (ground state) μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Αυτό θα γίνει με αποβολή της πλεονάζουσας ενέργειας υπό μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δηλαδή την αποβολή ενός ή περισσοτέρων ακτίνων γ εντός του ενεργειακού εύρους 0.1 – 10 MeV με αντίστοιχα μήκη κύματος $10^4 - 100$ fm. Αυτά τα μήκη κύματος είναι 10^6 φορές μικρότερα από τα οπτικά που συναντούμε σε ατομικές αποδιεγέρσεις. Ο συγκεκριμένος τρόπος αποδιέγερσης με εκπομπή φωτονίου και ο οποίος δεν άφορα μεταστοιχείωση του πυρήνα ονομάζεται γ -decay.

Η εκπομπή γ -ακτινοβολίας κατά την αποδιέγερση του πυρήνα συνοδεύεται από φαινόμενα ανάκρουσής του (ενότητα 1.3.1) σε βαθμό μάλιστα που ιδιαιτέρως ενεργητικές ακτινοβολίες μπορεί να οδηγήσουν στην πλήρη αποκόλληση ενός ατόμου από την κρυσταλλική του δομή (radiation damage) [Krane (1988)]. Η θεωρητική περιγραφή της ακτινοβολίας στην πυρηνική φυσική

2. Ιοντίζουσα Ακτινοβολία και Ανίχνευση

γίνεται ακολουθώντας τα τυπικά βήματα μετατροπής ενός προβλήματος από την κλασσική στην κβαντική του περιγραφή. Δηλαδή η συμβολική μορφή μιας κβαντικής έκφρασης προκύπτει με αντικατάσταση των παραμέτρων μιας κλασσικής έκφρασης από αντίστοιχους τελεστές.

Η γενική αυτή μέθοδος τεκμαίρεται από την αρχή της αντιστοιχίας (Correspondence Principle) [Krane (1988)], ότι δηλαδή για μεγάλους κβαντικούς αριθμούς τα αποτελέσματα της κβαντικής περιγραφής πρέπει να ίδια με εκείνα της κλασσικής περιγραφής. Στην προκειμένη περίπτωση τα εκπεμπόμενα φωτόνια περιγράφονται ως κλασσικό ηλεκτρομαγνητικό κύμα ανεπτυγμένο υπό μορφή απειροσειράς πολυωνύμων Legendre $P_{2L}(\cos\theta)$ με την ονομασία πολυπολικό ανάπτυγμα (multipole expansion) στο οποίο η τιμή 2^L αφορά την γωνιακή κατανομή της ακτινοβολίας καθενός από τους όρους του αναπτύγματος.

Έτσι για παράδειγμα η τιμή $L = 1$ αντιστοιχεί στο πολυώνυμο Legendre $P_2 = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ και ονομάζεται διπολική ακτινοβολία, η τιμή $L = 2$ αντιστοιχεί στο πολυώνυμο $P_4 = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$ και ονομάζεται τετραπολική ακτινοβολία κοκ [Krane (1988)], [Weisskopf et al. (1952)]. Η στροφορμή L η οποία απομακρύνεται από το σύστημα υπό μορφή φωτονίου συσχετίζεται με αυτόν τον όρο και το αντίστοιχο φωτόνιο ονομάζεται διπολικό, τετραπολικό κοκ. Στην κλασσική περιγραφή τόσο το ηλεκτρικό πεδίο E όσο και το μαγνητικό πεδίο M ενός ΗΜ πεδίου διαθέτουν πολυπολικά αναπτύγματα και έχουν διαφορετική συμπεριφορά κάτω από τον μετασχηματισμό $r \rightarrow -r$, δηλαδή έχουν αντίθετες ισοτιμίες (Parity).

Ισοτιμία όμως διαθέτει και ένας πυρήνας. Για την περίπτωση ενός πυρήνα εάν γνωρίζουμε τις κυματοσυναρτήσεις $\psi(r)$ κάθε ενός νουκλεονίου από τα οποία αποτελείται, τότε ανάλογα με το εάν αυτές ήταν άρτιες οι περιττές θα μπορούσαμε να αποδώσουμε μέσω πολλαπλασιασμού τους μια συνολική τιμή ισοτιμίας π και στον πυρήνα. Παρότι αυτή η τιμή δεν μπορεί να υπολογιστεί, υπάρχουν πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού της. Η επιπλέον αυτή πληροφορία χρησιμοποιείται για να κατατάξει την διαδικασία παραγωγής ενός φωτονίου στροφορμής L ως μαγνητική ή ηλεκτρική μετάβαση. Ο κανόνας χαρακτηρισμού είναι $\pi(M) = (-1)^{L+1}$ για μαγνητική μετάβαση και $\pi(E) = (-1)^L$ ως ηλεκτρική.

Η κλασσική έκφραση για την ακτινοβολούμενη ισχύ είναι [Krane (1988)]:

$$P(\sigma L) = \frac{2L(L+1)c}{\epsilon_0 L(2L+1)!!^2} \left(\frac{\omega}{c}\right)^{(2L+2)} m(\sigma L)^2 \quad (2.6)$$

όπου το σύμβολο $!!$ είναι το διπλό παραγοντικό, το σύμβολο $\sigma \in (E, M)$ απλώς υποδηλώνει εάν πρόκειται για μαγνητική ή ηλεκτρική ακτινοβολία και τέλος $m(\sigma L)$ το πλάτος της ηλεκτρικής ή μαγνητικής ακτινοβολίας.

Η μετάβαση στην κβαντική έκφραση γίνεται με αντικατάσταση του όρου $m(\sigma L)$ από τον αντίστοιχο κβαντικό τελεστή $m_{if}(\sigma L) = \int \psi_f^* m(\sigma L) \psi_i dV$ όπου η ολοκλήρωση αφορά το σύνολο του πυρηνικού όγκου και η κανονικοποίηση

γίνεται στην ελάχιστη μονάδα ενέργειας $\hbar\omega$ ως

$$\lambda(\sigma L) = \frac{P(\sigma L)}{\hbar\omega} = \frac{2L(L+1)c}{\epsilon_0 \hbar L(2L+1)!!^2} \left(\frac{\omega}{c}\right)^{(2L+1)} m(\sigma L)^2 \quad (2.7)$$

Ένα φαινόμενο ανταγωνιστικό της εκπομπής φωτονίου, που αποτελεί εγγενές τμήμα της αποδιέγερσης γ , είναι η εσωτερική μετατροπή (**Internal Conversion IC**). Στην περίπτωση αυτή τα πολυπολικά πεδία του πυρήνα δεν οδηγούν στην εκπομπή φωτονίου, αλλά η αλληλεπίδραση γίνεται με τα εσωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου τύπου s και οδηγεί στην εξαγωγή κάποιου από αυτά εκτός της ατομικής δομής. Δεν πρόκειται για μια διαδικασία 2 βημάτων, δηλαδή δημιουργία πρώτα ενός φωτονίου το οποίο αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο οδηγώντας το εκτός ατομικής δομής αλλά πλήρως ανταγωνιστικό φαινόμενο με την παραγωγή φωτονίου. Η γ -αποδιέγερση του πυρήνα θα λάβει χώρα είτε με την εκπομπή φωτονίου είτε ως Internal Conversion με αποβολή ηλεκτρονίου.

Τα ηλεκτρόνια χαρακτηρηά s που εξάγονται από εσωτερικούς φλοιούς μέσω της διαδικασίας IC διαθέτουν σχετικά υψηλή κινητική ενέργεια. Για παράδειγμα στην περίπτωση του σιδήρου εάν το ηλεκτρόνιο εξαχθεί από τον εσωτερικό φλοιό K, για τον οποίο η ενέργεια δέσμευσης είναι $E_{binding} = 7.112 \text{ keV}$, τότε η κινητική του ενέργεια θα είναι $E_{kinetic} = E_{S_{3/2} \rightarrow S_{1/2}} - E_{binding} = 14.431 - 7.112 \text{ keV} = 7.319 \text{ keV}$, ενώ εάν η εξαγωγή γίνει από τον φλοιό L για τον οποίο $E_{binding} = 0.707 \text{ keV}$ τότε προβλέπεται ακόμα μεγαλύτερη ως $(14.431 - 0.707) \text{ keV} = 13.72 \text{ keV}$. Επιπλέον η ακτινοβολία φθορισμού 6.4 keV του σιδήρου και όχι το φαινόμενο IC, σε διάφορες βιβλιογραφικές πηγές [Chen et al. (2007)] (Εικόνα 4.1), εμφανίζεται ως αιτία εξαγωγής επιπλέον ηλεκτρονίων από την στοιβάδα L ενός ατόμου σιδήρου με κινητική ενέργεια $(6.4 - 0.7) \text{ keV} = 5.7 \text{ keV}$. Οι τιμές των ενεργειών δέσμιων καταστάσεων ηλεκτρονίων για άτομα σιδήρου, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τους παραπάνω υπολογισμούς προέρχονται από την βιβλιογραφική πηγή [Thompson (2001)].

Ένα κρίσιμο χαρακτηριστικό της διαδικασίας IC είναι ότι η πιθανότητα να συμβεί δεν είναι μια σταθερά αλλά εξαρτάται από το ατομικό περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται ο πυρήνας. **Διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα οδηγούν σε διαφορετικούς συντελεστές IC** [Krane (1988)]. Ο συντελεστής a της εξίσωσης υπολογισμού ενεργού διατομής 1.15 δεν είναι λοιπόν μια σταθερά όπως η σχέση αυτή αφήνει να υπονοηθεί, αλλά μπορεί να μεταβληθεί από δείγμα σε δείγμα.

2.2 Ανίχνευση Ακτινοβολίας

Συνοψίζοντας όσα αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.1, όταν ένα υλικό ακτινοβολείται από X-Ray ή γ -Ray τα ενεργειακά ατομικά φαινόμενα που μπορεί να εμφανιστούν είναι:

1. Εκπομπή Χαρακτηριστικής Ατομικής Ακτινοβολίας (Fluorescence).

2. Ιοντίζουσα Ακτινοβολία και Ανίχνευση

2. Παραγωγή φωτοηλεκτρονίων.
3. Αποδιέγερση μέσω μη ακτινοβολούσας διαδικασίας Auger.
4. Ελαστική σκέδαση της ακτινοβολίας.
5. Σκέδαση Compton.
6. Ακτινοβολία επιβράδυνσης.

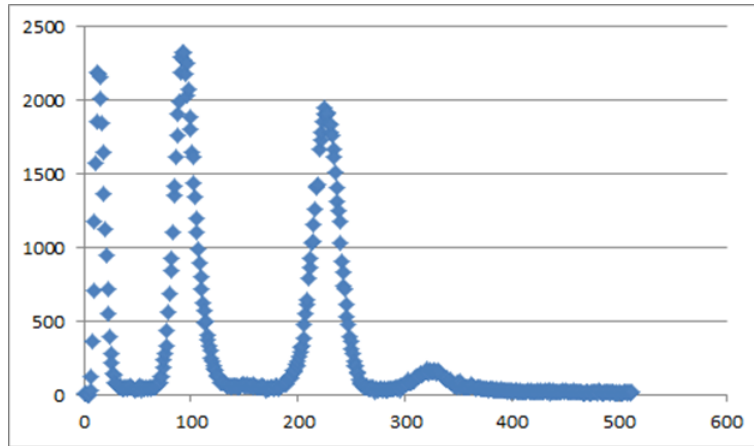
Ο στόχος ενός ανιχνευτή ακτινοβολίας είναι να μετατρέψει την ενέργεια ενός φωτονίου σε ηλεκτρικό παλμό. Ένας ανιχνευτής ακτινοβολίας στην πραγματικότητα δεν είναι παρά ένα υλικό που και το ίδιο αλληλεπιδρά με ΗΜ ακτινοβολία και κατά συνέπεια μπορεί να εμφανίσει στην έξοδο του υπό μορφή ηλεκτρικής τάσης το σύνολο των φαινομένων 1-6. Αυτό που χαρακτηρίζει έναν ανιχνευτή ακτινοβολίας φωτονίων, είναι η αρχή λειτουργίας μετατροπής της ενέργειας φωτονίου σε ηλεκτρικό παλμό, ο γεωμετρικός σχεδιασμός του και η κατάλληλη επιλογή του υλικού που θα αλληλεπιδράσει με την ακτινοβολία. Σε τελική ανάλυση και για οποιοδήποτε αρχή λειτουργίας ενός ανιχνευτή η μετατροπή της ενέργειας ενός φωτονίου σε ηλεκτρικό παλμό απαιτεί την παραγωγή ηλεκτρικών φορτίων. Το τελικό ηλεκτρικό αποτέλεσμα όμως στην έξοδο του ανιχνευτή συμπεριλαμβάνει **αναγκαστικά** και την αλληλεπίδραση του ίδιου με την ακτινοβολία. Αυτό έχει σαν συνέπεια πρόσθετα φαινόμενα πέραν των 1-6 να αποτυπώνονται στο ενεργειακό φάσμα PHA που θα λάβουμε. Δύο τέτοια συνήθη φαινόμενα τα οποία οφείλονται στην αλληλεπίδραση του ίδιου του ανιχνευτή με την ακτινοβολία είναι:

- Κορυφές διαφυγής Escape Peaks
- Αθροιστικές κορυφές Sum Peaks

2.2.1 Ψευδοκορυφές

- Κορυφές διαφυγής.

Όταν ένα υλικό ακτινοβολείται με μία ακτινοβολία στην περιοχή των ακτίνων X και γ , αποκρίνεται παράγοντας χαρακτηριστικές ακτινοβολίες φθορισμού. Παράλληλο αποτέλεσμα είναι να εμφανίζεται κοντά στις ενέργειες αυτές μια απότομη αύξηση του συντελεστή απορρόφησης, του υλικού. Ανάλογα με το είδος της ενεργειακής μετάβασης αυτές ονομάζονται ακμές απορρόφησης (absorption edges) K, L στοιβάδων. Σε έναν ανιχνευτή αερίου όταν η ενέργεια φωτονίου E_γ που ανιχνεύεται, υπερβαίνει τις ενεργειακές τιμές αυτών των ακμών $E_{K,L}$ των ατόμων του αερίου, η διαφορά της ενέργειας $\Delta E = E_\gamma - E_{K,L}$ θα αποδοθεί ως επιπλέον φωτόνιο και σε ένα ενεργειακό διάγραμμα PHA, ως επιπλέον κορυφή. Στην εικόνα 2.5 απεικονίζεται περίπτωση κορυφής διαφυγής για Counter αερίου Kr και ακτινοβολία ^{57}Co .



Εικόνα. 2.5: PHA φασματική συλλογή με χρήση μετρητή αερίου $Kr(CO)$ ακτινοβολίας ραδιενεργής πηγής ^{57}Co . Η πρώτη σε σειρά από τις εμφανιζόμενες κορυφές αφορά ενεργειακή κορυφή διαφυγής.

- Αθροιστικές Κορυφές

Τόσο ο ανιχνευτής όσο και οι επιπλέον ηλεκτρονικές διατάξεις που τον συνοδεύουν (πχ. ενισχυτές, SCA) προσθέτουν φαινόμενα διαπλάτυνσης στα γεγονότα τα οποία ανιχνεύονται ως διακριτοί παλμοί. Για παράδειγμα ενώ ένα ηλεκτρόνιο χρειάζεται χρόνο της τάξης των ns ώστε να διασχίσει την περιοχή απογύμνωσης (depletion) σε έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης η όλη διαδικασία παραγωγής του παλμού είναι της τάξης των μs . Παρόμοια συμπεριφορά θα παρατηρηθεί και σε έναν ανιχνευτή αερίου. Από την δημιουργία ενός γεγονότος κρούσης φωτονίου με άτομο αερίου σε ένα τυχαίο σημείο του όγκου του ανιχνευτή, μέχρι την μετατροπή του γεγονότος σε ηλεκτρικό στο νήμα καθόδου μεσολαβεί χρόνος. Αποτέλεσμα είναι για ραδιενεργές πηγές υψηλής δραστηριότητας διακριτά γεγονότα τα οποία είναι χρονικά κοντά να μην διαχωρίζονται αλλά να εμφανίζονται ως ενιαίο γεγονός με ύψος παλμού ως το άθροισμα αυτών των διακριτών γεγονότων. Έτσι για παράδειγμα δυο διακριτά ενεργειακά γεγονότα 2 και 6 keV με μικρή χρονική απόσταση μεταξύ τους μπορεί να εμφανιστούν σε ένα ενεργειακό διάγραμμα PHA ως ένα μοναδικό και ενιαίο γεγονός 8 keV.

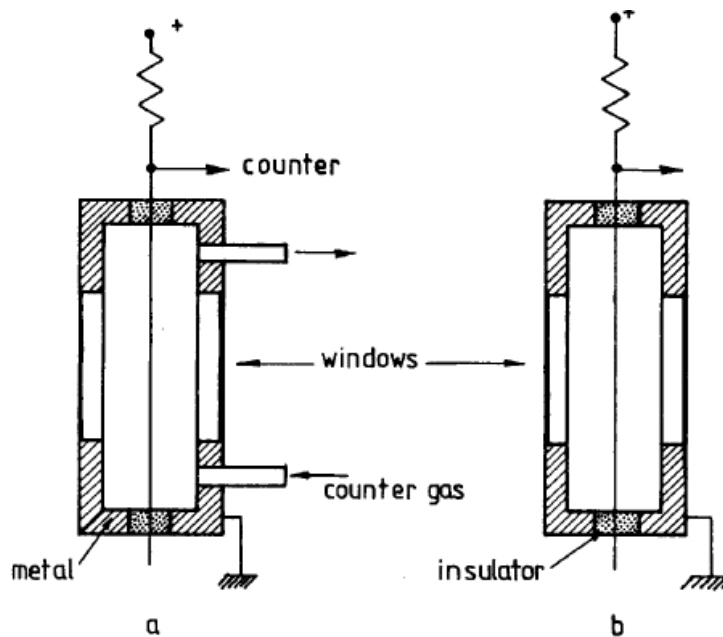
Στις επόμενες 3 ενότητες θα περιγράψουμε ορισμένες από τις κύριες κατηγορίες ανιχνευτών φωτονίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην φασματοσκοπία Mössbauer, ενώ συνολικά οι ανιχνευτές μπορούν να ταξινομηθούν σε 4 κατηγορίες, με διαφορετικά πλεονεκτήματα - μειονεκτήματα η καθεμία από αυτές:

- Αναλογικοί μετρητές αερίου Gas Proportional Counters
- Ανιχνευτές Σπινθηρισμού Scintillation Detectors
- Ημιαγώγιμοι Ανιχνευτές Semiconductor Detectors
- Ανιχνευτές υπεραγώγιμων υλικών φαινομένου σύραγγας Superconducting Tunnel Junction Detectors

2.2.2 Gas Proportional Counters Αναλογικοί Ανιχνευτές Αερίου

Πρόκειται για ανιχνευτές όπου η ενεργειακή μετατροπή σε ηλεκτρικά σήματα, συμβαίνει από αλληλεπιδράσεις μεταξύ φωτονίων και ατόμων ή μορίων αερίου εντός ηλεκτρικού πεδίου (Εικόνα 2.6). Έχουν κυλινδρική γεωμετρία και ο άξονας συμμετρίας τους διατρέχεται από μεταλλικό νήμα. Το κυλινδρικό τους κέλυφος είναι συμπαγές αγώγιμο μεταλλικό υλικό εκτός από μια μικρή περιοχή στο μέσον του, το οποίο κατασκευάζεται από υλικό μικρού ατομικού αριθμού και πάχους.

Η περιοχή αυτή είναι ουσιαστικά ενεργειακά "διάφανη", επιτρέπει δηλαδή την είσοδο της ΗΜ ακτινοβολίας στο εσωτερικό του (παράθυρο εισόδου ακτινοβολίας Radiation Entrance Window). Μεταξύ του μεταλλικού κελύφους και του εσωτερικού νήματος εφαρμόζεται υψηλή ηλεκτρική τάση. Τόσο κατασκευαστικά όσο και λειτουργικά είναι παρόμοιες διατάξεις με τους ανιχνευτές Geiger Müller και η μόνη ουσιαστική διαφορά με αυτούς είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό τους. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ανίχνευση ακτινοβολίας σε περιοχή ενεργειών $< 60 \text{ keV}$ [Fraser (2009)].



Εικόνα. 2.6: Κάθετες τομές όπου εμφανίζεται το εσωτερικό μετρητών αερίου και η ηλεκτρική του σύνδεση. Περίπτωση μετρητή συνεχούς ροής (a) και περίπτωση μετρητή κλειστού τύπου (b).

Η αρχή λειτουργία τους βασίζεται στο γεγονός ότι η αλληλεπίδραση φωτονίων με τα άτομα του αερίου οδηγεί στην παραγωγή φωτοηλεκτρονίων και ιόντων. Αυτά, επιταχυνόμενα εντός του ηλεκτρικού πεδίου που υπάρχει στο εσωτερικό του ανιχνευτή, αποκτούν επιπλέον κινητική ενέργεια με συνέπεια μεταγενέστερες κρούσεις τους με άλλα άτομα του αερίου να οδηγούν στη δημιουργία συνεχώς αυξανόμενου πλήθους ηλεκτρονίων και ιόντων (φαινόμενο χιονοστιβάδας Avalanche effect). Το τελικό αποτέλεσμα είναι μια σημαντική ενίσχυση του πλήθους των κινούμενων ηλεκτρικών φορτίων στο εσωτερικό του ανιχνευτή. Το φαινόμενο της ενίσχυσης αποδίδεται βιβλιογραφικά από τον συντελεστή M Multiplication Factor ο

οποίος έχει έντονη εξάρτηση από το ηλεκτρικό δυναμικό V που εφαρμόζεται στον μετρητή της μορφής $\ln(M) \sim V$ [Tsoulfanidis et al. (2015)]. Η έντονη αυτή εξάρτηση δεν είναι πάντα επιθυμητή και για τον λόγο αυτό εντός του μετρητή εισάγεται και μικρή ποσότητα ενός οργανικού ή πολυ-οργανικού αερίου Quenching Gas ώστε να επιτευχθεί η μείωσή της τιμής του συντελεστή M . Η επιλογή των οργανικών αερίων γίνεται διότι [Tsoulfanidis et al. (2015)]:

- Διασπώνται αντί να παράγουν ηλεκτρόνια, από την υψηλή τιμή της έντασης ηλεκτρικού πεδίου σε περιοχή κοντά ή σε επαφή με την κάθοδο του μετρητή.
- Διασπώνται όταν απορροφούν φωτόνια.
- Έχοντας μικρότερη ενέργεια ιονισμού από το βασικό αέριο του μετρητή, ιονίζονται σε συγκρούσεις με ιόντα του κύριου αερίου με αποτέλεσμα τα τελευταία να εμποδίζονται να φθάσουν στην κάθοδο σε υπερβολικά μεγάλο πλήθος.

Όταν τα ηλεκτρόνια συναντήσουν το μεταλλικό νήμα στο κέντρο της γεωμετρίας ανιχνεύονται ως ηλεκτρικό ρεύμα με την μορφή παλμού. Ανάλογα με την τιμή του ηλεκτρικού δυναμικού το οποίο εφαρμόζεται μεταξύ νήματος και τοιχώματος του ανιχνευτή, το πλήθος των ανιχνεύσιμων παλμών έχει την μορφολογία του σχήματος 2.7 και χωρίζεται σε 5 περιοχές διαφορετικών χαρακτηριστικών [Tsoulfanidis et al. (2015)].

Οι πέντε αυτές διαφορετικές περιοχές οι οποίες εμφανίζονται στο γράφημα της εικόνας 2.7 είναι:

- (i) Περιοχή που αφορά χαμηλά ηλεκτρικά δυναμικά και όπου το ποσοστό επανένωσης ηλεκτρονίων και ιόντων πριν φθάσουν στο νήμα ανίχνευσης είναι υψηλό. Καθώς το δυναμικό αυξάνει, το ποσοστό επανένωσης μειώνεται έως ότου σταθεροποιείται και ξεκινά η δεύτερη χαρακτηριστική περιοχή. Η ονομασία αυτής της περιοχής λειτουργίας του ανιχνευτή ονομάζεται ζώνη επανένωσης Recombination Region.
- (ii) Πρόκειται για περιοχή δυναμικών όπου το πλήθος των παραγόμενων φορτίων εντός του ανιχνευτή παραμένει σταθερό. Η περιοχή ονομάζεται ζώνη ιονισμού Ionization Region
- (iii) Στην περιοχή αυτή τα παραγόμενα φορτία αυξάνουν γραμμικά σε σχέση με την αύξηση του ηλεκτρικού δυναμικού, λόγω δημιουργίας επιπλέον φορτίων, μέσω δευτερογενών συγκρούσεων. Στην περιοχή αυτή παρουσιάζεται μεγάλος πολλαπλασιαστικός συντελεστής και αναλογικότητα όσον αφορά την ενέργεια των φωτονίων σε σχέση με το φορτίο που συλλέγεται από το νήμα ανίχνευσης. Η περιοχή ονομάζεται αναλογική Proportional Region και επιτρέπει τον ενεργειακό διαχωρισμό των ακτινοβολιών.
- (iv) Στην περιοχή αυτή όπως στην προηγούμενη περίπτωση, ακόμη και ένα μοναδικό γεγονός είναι ικανό να εκκινήσει μια διαδικασία δημιουργίας χειμάρρου φορτίων χωρίς όμως να υπάρχει αναλογικότητα στο ύψος του δημιουργούμενου ηλεκτρικού παλμού με την ενέργεια του φωτονίου που τον προκάλεσε.

2. Ιοντίζουσα Ακτινοβολία και Ανίχνευση

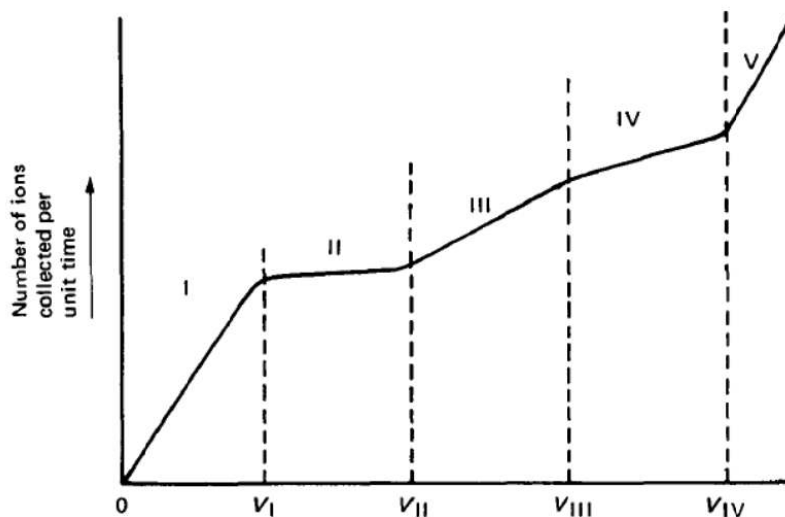
Δηλαδή ένα φωτόνιο χαμηλής ενέργειας οδηγεί στην παραγωγή ίδιου πλήθους φορτίων με ένα φωτόνιο υψηλότερης ενέργειας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανιχνευτής ακτινοβολίας χωρίς όμως την δυνατότητα ενεργειακού διαχωρισμού των γεγονότων. Αυτή η περιοχή λειτουργίας ονομάζεται Geiger Müller Region.

- (v) Ακόμη και ένα μόνο γεγονός οδηγεί σε ηλεκτρικές εκκενώσεις εντός του ανιχνευτή καταστρέφοντας τόσο το νήμα όσο και τα τοιχώματά του. Πρόκειται για την απαγορευμένη περιοχή λειτουργίας του ανιχνευτή Forbidden Region.

Η ονομασία των ανιχνευτών λοιπόν ως Proportional Counter έχει να κάνει με το ότι η λειτουργία τους γίνεται στην περιοχή iii, η οποία παρουσιάζει τόσο ενίσχυση όσο και ενεργειακή αναλογικότητα στο αρχικό γεγονός ενώ ο κατασκευαστικός σχεδιασμός τους είναι ουσιαστικά ίδιος με των ανιχνευτών Geiger Müller.

Πλεονεκτήματα [Jahoda et al. (1988)]

- Μεγάλη αποδοτικότητα (High efficiency). Κβαντική απόδοση της τάξης 90%
- Μεγάλο ενεργειακό εύρος. Τουλάχιστον 2 τάξεις μεγέθους ενεργειακού εύρους λειτουργίας, με αποδόσεις μεγαλύτερες του 30%
- Μεγάλη ανιχνευτική επιφάνεια. Ουσιαστικά δεν υπάρχει περιορισμός στο μέγεθος με το οποίο μπορούν να κατασκευαστούν.
- Χαμηλό background. Ροές μικρότερες από $2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{counts}}{\text{cm}^2 \text{ s keV}}$ ενεργειακές μετρήσεις έως μόλις 70 eV έχουν παρατηρηθεί με χρήση ανιχνευτών που έχουν εκτεθεί σε κοσμική ακτινοβολία εκτός ατμόσφαιρας.



Εικόνα. 2.7: Περιοχές λειτουργίας μετρητών αερίου.

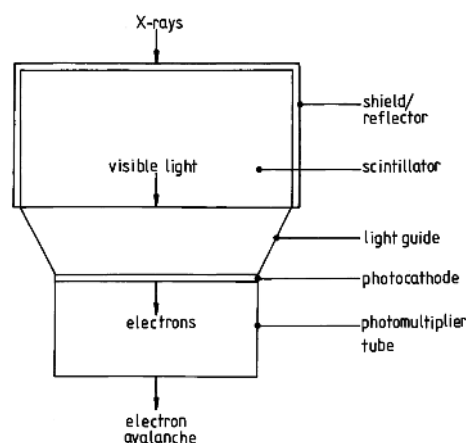
Οι ανιχνευτές αερίου είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι σε χαμηλής ενέργειας ακτινοβολία και ο κύριος περιορισμός στην ανίχνευση ιδιαίτερα χαμηλών ενεργειών οφείλεται στην απορρόφηση από το υλικό το οποίο χρησιμοποιείται ως παράθυρο εισόδου της

ακτινοβολίας στο εσωτερικό του ανιχνευτή. Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι ανιχνευτών αερίου, κλειστού και ανοικτού τύπου.

Οι ανοικτού τύπου ανιχνευτές, δεδομένου ότι ανανεώνουν συνεχώς το αέριο τους μπορούν να διαθέτουν ως παράθυρο εισόδου υλικό πλαστικής μεμβράνης, με συνέπεια σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές [Fraser (2009)], να επιτρέπουν την λειτουργία ως ανιχνευτές σε ενέργειες ακόμη και κάτω του 1 keV . Οι κλειστού τύπου ανιχνευτές είναι ερμητικά κλειστοί για να μην διαφεύγει το αέριο τους το οποίο δεν ανανεώνεται. Κατά συνέπεια το παράθυρό δεν μπορεί να είναι κατασκευασμένο από διαπερατό υλικό (όπως είναι η περίπτωση μιας πλαστικής μεμβράνης), αλλά πρόκειται για συμπαγές υλικό χαμηλού ατομικού αριθμού, όπως το βηρύλλιο. Ανάλογα με το πάχος του υλικού κατασκευής του παραθύρου είναι κατάλληλοι για ανίχνευση ακτινοβολιών $> 1 - 2\text{ keV}$. Η σχέση αναλογικότητας του πλήθους ζεύγους ηλεκτρονίων - ιόντων N , ενέργειας ακτινοβολίας E και έργου ιονισμού του αερίου w είναι $N = E/w$ και τυπικές τιμές $w = 26.2\text{ eV}$ για την περίπτωση αερίου Ar και 25.1 eV για την περίπτωση Kr. Ο πολλαπλασιαστικός συντελεστής είναι της τάξης $10^3 - 10^5$.

2.2.3 Ανιχνευτές Σπινθηρισμού (Scintillation)

Η χρήση υλικών που φωτοβολούν στο ορατό φάσμα παράγοντας σπινθηρισμούς μικρής χρονικής διάρκειας όταν διεγείρονται από υψηλή ενεργειακά ακτινοβολία ήταν η πρώτη μέθοδος ανίχνευσής της ιοντίζουσας ακτινοβολίας. Στα πρώιμα στάδια της μελέτης ιοντίζουσας ακτινοβολίας η παρατήρηση γινόταν δια γυμνού οφθαλμού ενώ η καταγραφή των διακριτών γεγονότων γινόταν χειρωνακτικά. Σύγχρονα υλικά σπινθηρισμού, είναι ιωδιούχες ενώσεις NaI(Tl) , CsI(Na) με προσθήκη θαλλίου (Tl) ή νατρίου Na. Τα υλικά αυτά συνδυάζονται με φωτοπολλαπλασιαστές είτε τύπου λυχνιών είτε στερεάς κατάστασης ενεργών φωτοδιόδων για την αυτόματη καταγραφή των διακριτών γεγονότων.



Εικόνα. 2.8: Τυπική μορφή ανιχνευτή σπινθηρισμού.

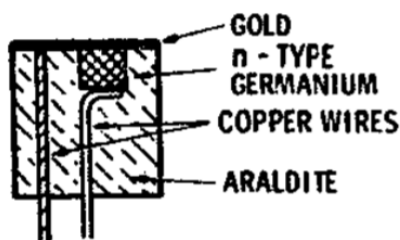
Το φαινόμενο του οπτικού φθορισμού δεν περιορίζεται μόνο σε ανόργανες ενώσεις. Ανιχνευτές σπινθηρισμού βασισμένοι σε οργανικά υλικά έχουν βρει εφαρμογή ήδη από την δεκαετία το 1960. Το πλεονέκτημα των ανιχνευτών

2. Ιοντίζουσα Ακτινοβολία και Ανίχνευση

σπινθηρισμού βασισμένων σε οργανικά υλικά είναι ότι η χρήση οργανικών διαλυτών οδηγεί στην κατασκευή πλαστικών σπινθηριστών με πολύπλοκες γεωμετρίες. Τόσο οι ανόργανοι όσο και οι οργανικοί σπινθηριστές χρησιμοποιούνται για ανίχνευση υψηλών ενεργειακών τιμών ιοντίζουσας ακτινοβολίας $> 20 \text{ keV}$. Η διακριτική τους ικανότητα είναι μικρότερη των ανιχνευτών αερίου. Παράδειγμα γεωμετρίας τυπικού ανόργανου σπινθηριστή απεικονίζεται στην εικόνα 2.8

2.2.4 Ανιχνευτές Στερεάς Κατάστασης (Solid State Detectors)

Οι πρώτες προσπάθειες για κατασκευή ανιχνευτών ακτινοβολίας βασισμένων στην χρήση ημιαγωγικών υλικών ξεκινά ουσιαστικά το 1958 [McKenzie (1979)]. Ήδη όμως από το 1951 υπήρχαν βιβλιογραφικές αναφορές για την παραγωγή ζεύγους ηλεκτρονίου - οπής από απορρόφηση α -σωματιδίου σε ανάστροφα πολωμένη δίοδο γερμανίου. Μέχρι και σήμερα όλες οι πρακτικές εφαρμογές ανιχνευτών στερεάς κατάστασης, βασίζονται στην συλλογή φορτίων που προκύπτουν σε ανάστροφα πολωμένη ηρ διεπαφή. Μέχρι το 1958 είχε επιδειχθεί η ικανότητα διόδων γερμανίου τόσο όσον αφορά την ανίχνευση ενός γεγονότος α όσο και η δυνατότητα για ενεργειακό διαχωρισμό των ανιχνευόμενων διακριτών γεγονότων. Στην εικόνα 2.9 εμφανίζεται μια από εκείνες τις πρώιμες διατάξεις διόδων γερμανίου [McKenzie (1979)].

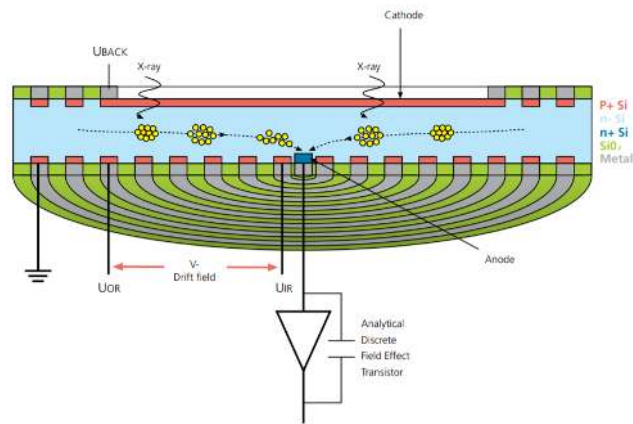


Εικόνα. 2.9: Πρώιμη διάταξη ανιχνευτή στερεάς κατάστασης, με χρήση γερμανίου n τύπου. Αναπαραγωγή από [McKenzie (1979)].

Παρόμοια με τους ανιχνευτές αερίου το πλήθος φορτίων N σε σχέση με την ενέργεια ενός φωτονίου E και το έργο w δημιουργίας ζεύγους ηλεκτρονίου - οπής δίδεται από την έκφραση $N = \frac{E}{w}$. Όπως και στην περίπτωση των ανιχνευτών αερίου τα διαφορετικού προσήμου φορτία (οπές - ηλεκτρόνια) είναι ελεύθερα να κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις υπό την επίδραση ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Τόσο για την περίπτωση του πυριτίου όσο και του γερμανίου το έργο παραγωγής ενός ζεύγους ηλεκτρονίου οπής είναι περίπου 3 eV και κατά μέσο όρο το πλήθος των φορτίων που παράγονται από ίσης ενέργειας γεγονός, είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερο από εκείνο ενός μετρητή αερίου.

Δεν είναι όμως μόνο η παραγωγή μεγαλύτερου πλήθους φορτίων για ίση ποσότητα ενέργειας το πλεονέκτημα των ανιχνευτών στερεάς κατάστασης σε σχέση με τους ανιχνευτές αερίου. Οι στατιστικές διακυμάνσεις αυτού του πλήθους είναι μικρότερες δίνοντας σε αυτές τις διατάξεις μεγαλύτερη ενεργειακή ακρίβεια (energy resolution). Μια κατηγορία ανιχνευτών στερεάς κατάστασης η οποία συνδυάζει

μεγάλη επιφάνεια ανίχνευσης και υψηλή διακριτική ικανότητα είναι η Silicon Drift Detectors SDDs.



Εικόνα. 2.10: Το εσωτερικό διάταξης ανιχνευτή στερεάς κατάστασης SDD.

Αυτού του είδους οι ανιχνευτές διαθέτουν εσωτερική γεωμετρία (Εικόνα 2.10 η οποία δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο μεταβλητής έντασης με τρόπο ώστε όλα φορτία να συγκεντρώνονται στην άνοδο σε ίσες χρονικές αποστάσεις ανεξάρτητα του χωρικού σημείου στο οποίο έγινε η αρχική παραγωγή φορτίων.

Μέρος III
Ερευνητικό Μέρος

Κεφάλαιο 3

Μια νέα μέθοδος συλλογής

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστεί μια νέα μέθοδος συλλογής φασμάτων Mössbauer η οποία θα κάνει χρήση του φυσικού μεγέθους της ροής γεγονότων, (γεγονότα/μονάδα χρόνου) έναντι της συμβατικής μεθόδου συλλογής η οποία κάνει χρήση της άθροισης γεγονότων. Τα αποτελέσματα εφαρμογής της μεθόδου επιτρέπουν την στατιστική ερμηνεία της διαδικασίας συλλογής ενός φάσματος και αναδεικνύουν επιπλέον χαρακτηριστικά, τα οποία δεν είναι εμφανή μέσω της κλασικής μεθόδου συλλογής. Η στατιστική ερμηνεία του φάσματος επιτρέπει επίσης την δημιουργία μια αλγοριθμικής διαδικασίας, η οποία μπορεί να μειώσει το θόρυβο υποβάθρου (background) χωρίς να επιφέρει διαπλάτυνση των γραμμών συντονισμού και μάλιστα αυξάνοντας την αναλογία σήματος προς θόρυβο (Signal to Noise Ratio SNR). Η αλγοριθμική διαδικασία θα τεκμηριωθεί κάνοντας χρήση της έκφρασης ολοκληρώματος διέλευσης (Transmission Integral) και τις ιδιότητες της στατιστικής κατανομής Poisson. Η τεχνική μπορεί να οδηγήσει επίσης και στην κατασκευή φασμάτων μέσω προσομοίωσης από τα οποία χρήσιμα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν όσον αφορά την επίδραση της διαδικασίας αναδίπλωσης Folding των φασμάτων στην ακρίβεια προσδιορισμού των παραμέτρων του. Η μέθοδος μπορεί να επεκταθεί για χρήση σε φασματοσκοπικές τεχνικές πέραν της φασματοσκοπίας Mössbauer όπου η συλλογή ενός φάσματος βασίζεται σε αθροιστική καταγραφή παλμών - γεγονότων.

3.1 Transmission Integral

Όσον αφορά τη συλλογή φασμάτων Mössbauer σε γεωμετρικές διέλευσης το τυπικό μοντέλο σε μονάδες ταχύτητας, που περιγράφει το σχήμα μιας κορυφής συντονισμένης απορρόφησης, από λεπτό ομοιογενές μη-πολωτικό δείγμα αυτό εκφράζεται από μια ολοκληρωματική σχέση με την ονομασία Transmission Integral (δες ενότητα 1.6.1). Η σχέση αυτή αποδίδεται επίσης [Rancourt (1996)] ως:

$$N(v) = BG - \frac{2\eta M f_s}{\pi \Gamma_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_0^2/4}{(\psi+v)^2 + \Gamma_0^2/4} (e^{-\sigma'_a(\psi)} - 1) d\psi \quad (3.1)$$

όπου $N(v)$ είναι το πλήθος των πειραματικά καταγεγραμμένων γεγονότων για συγκεκριμένη ταχύτητα v , $\sigma'_a(\psi)$ είναι η διατομή συντονισμένης απορρόφησης, ψ η

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

ενέργεια φωτονίου, BG η συνεισφορά υποβάθρου, η_M το τμήμα υποβάθρου που οφείλεται σε συνεισφορές της ακτινοβολίας τόσο σε συνθήκες ανάκρουσης όσο και μη ανάκρουσης, f_s το ποσοστό της ακτινοβολίας σε συνθήκες μη ανάκρουσης, και τέλος Γ_0 το φυσικό πλάτος της ενεργειακής μετάβασης. Αυτό που η σχέση 3.1 επιχειρεί να περιγράψει είναι την συνέλιξη (convolution) υπό μορφή αθροιστικού πολλαπλασιασμού (πράξη ολοκλήρωσης γινομένων συναρτήσεων), της Λορεντζιανής μορφής των γραμμών συντονισμού με τον συντελεστή απορρόφησης μάζας (mass attenuation) λόγω πεπερασμένου πάχους του δείγματος. Από την παραπάνω έκφραση το τμήμα που αφορά την συντονισμένη απορρόφηση είναι:

$$A'(v) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_0^2/4}{(\psi+v)^2 + \Gamma_0^2/4} (e^{-\sigma'_a(\psi)} - 1) d\psi \quad (3.2)$$

πολλαπλασιασμένο με μια απλή σταθερά $f = \frac{2\eta_M f_s}{\pi \Gamma_0}$. Κατά συνέπεια ορίζοντας το μέγεθος $A(v) = fA'(v)$, η εξίσωση 3.1 μπορεί να πάρει την απλοποιημένη μορφή

$$N(v) = BG - A(v) \quad (3.3)$$

Αυτή η έκφραση είναι κοινή σε όλες τις φασματοσκοπικές τεχνικές και θα αποτελέσει την βάση της στατιστικής επεξεργασίας των δεδομένων που θα συλλεχθούν με την νέα πειραματική τεχνική που προτείνουμε. Παρότι η εξίσωση 3.3 αφήνει να υπονοηθεί ότι ο όρος BG δεν έχει εξάρτηση από την ταχύτητα, (κάτι το οποίο για την περίπτωση μας δεν είναι αληθές), ακόμη και μια έκφραση της μορφής

$$N(v) = BG(v) - A(v) \quad (3.4)$$

μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην τεκμηρίωση που θα ακολουθήσει. Ο λόγος που το επισημαίνουμε είναι διότι στην περίπτωση της φασματοσκοπίας Mössbauer το υπόβαθρο έχει μη γραμμική εξάρτηση από την ταχύτητα της πηγής όπως επίσης μπορεί να εμφανίσει επιπλέον μη γραμμικές διαταραχές [Gütlich et al. (2011)].

3.2 Η συνάρτηση Poisson και η σχέση της με την ραδιενεργή ακτινοβολία

Στο σημείο αυτό είναι καλό να ανακαλέσουμε την διαδικασία με την οποία συλλέγεται ένα φάσμα σε γεωμετρικές διέλευσης και τι είδους στατιστικές κατανομές συμμετέχουν στην συλλογή αυτού του φάσματος. Παρότι θα χρησιμοποιήσουμε ως παράδειγμα την περίπτωση του σιδήρου δεν προκαλείται καμία βλάβη στην γενίκευση και σε περιπτώσεις άλλων ισοτόπων που εμφανίζουν το φαινόμενο Mössbauer.

Υπενθυμίζουμε λοιπόν ότι κατόπιν ενός γεγονότος συντονισμένης απορρόφησης φωτονίου από τον πυρήνα ένα σύνολο φαινομένων επανεκπομπής ατομικής φύσης διαχεόμενα σε πλήρη στερεά γωνία 4π πρόκειται να ακολουθήσουν (Εικόνα 1.15)[Cadogan et al. (2006)]. Ο διεγερμένος λόγω της απορρόφησης φωτονίου πυρήνας θα αποδιεγερθεί μέσω των δυο συμπληρωματικών δρόμων αποδιέγερσης γ , (είτε ως Internal Conversion IC είτε ως Photon Emission PE). Για την πρώτη

περίπτωση (IC) δεδομένου ότι η ενέργεια του πυρήνα θα απελευθερωθεί υπό μορφή κινητικού ηλεκτρονίου ένας ανιχνευτής φωτονίων δεν θα καταγράψει κανένα άμεσο γεγονός σε αντίθεση με την δεύτερη περίπτωση κατά την οποία ο ανιχνευτής ίσως καταγράψει την παρουσία του σε περίπτωση που αυτό δεν έχει προηγουμένως είτε απορροφηθεί είτε σκεδαστεί ανελαστικά εκτός ενεργειακού παράθυρου παρατήρησης. Κατά συνέπεια η επανεκπεμπόμενη 14.4 keV ακτινοβολία έχει μια πεπερασμένη πιθανότητα ανίχνευσης προς την διεύθυνση την οποία βρίσκεται ο ανιχνευτής φωτονίων (εμπρός - forward) και προς στην οποία όλη η καταγραφή του φαινομένου συντονισμού λαμβάνει χώρα. Ωστόσο το επανεκπεμφθέν προς τα εμπρός φωτόνιο μπορεί να συναντήσει ένα άλλο άτομο (όχι απαραίτητα σιδήρου) χάσει τμήμα της ενέργειάς του λόγω σκεδασμού Compton ή ατομικού φθορισμού και φθάσει στον ανιχνευτή φωτονίων είτε με μειωμένη ενέργεια είτε να μην φθάσει καθόλου λόγω τυπικών φαινομένων απορρόφησης μάζας. Από την άλλη πλευρά θα υπάρχουν περιπτώσεις όπου ένα 14.4 keV φωτόνιο προερχόμενο από την πηγή και όχι από επανεκπομπή του δείγματος το οποίο μπορεί να ακολουθήσει παρόμοιες με τις προηγούμενες διαδρομές αλληλεπίδρασης ή ίσως απλώς να σκεδαστεί ελαστικά (Rayleigh) οπότε και να καταχωρηθεί ως γεγονός από τον ανιχνευτή ή ακόμη και να μην αλληλεπιδράσει καθόλου με το δείγμα οπότε επίσης θα ανιχνευθεί από τον μετρητή φωτονίων της πειραματικής μας διάταξης.

Φυσικά εάν απαριθμούσαμε το σύνολο των περιπτώσεων αλληλεπίδρασης ενός φωτονίου από την γέννησή του στο εσωτερικό ενός πυρήνα της πηγής, την πορεία του μέσω ενός συμπαγούς δείγματος με πλήθος ατομικών συνεισφορών μέχρι την ανίχνευσή του στην συσκευή ανίχνευσης ως ηλεκτρικό σήμα η παραπάνω περιγραφή θα ήταν και φτωχή και θα έπρεπε να συμπληρωθεί με πλήθος άλλων πιθανοτήτων.

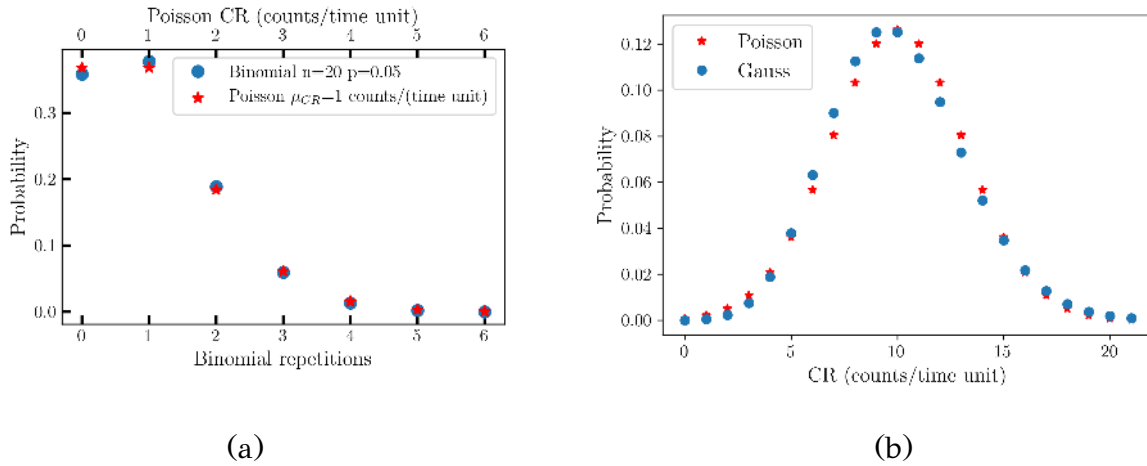
Ο λόγος για τον οποίο κάναμε την προηγούμενη μερική απαρίθμηση είναι διότι σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις μπορούμε να αποδώσουμε σταθερές πιθανότητες να συμβαίνουν, σε κάθε μια από αυτές και για όλη την διάρκεια της πειραματικής καταγραφής. Το σύνολο των περιπτώσεων αλληλεπίδρασης των φωτονίων, ακόμη και αυτών που δεν απαριθμήσαμε πιο πριν, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε 2 μόνο κλάσεις. Φωτόνια τα οποία μετά την αλληλεπίδραση με το δείγμα είτε θα ανιχνευθούν, είτε όχι. Παρότι αυτού του είδους η κατηγοριοποίηση μοιάζει αυτονόητη και απλοϊκή από μαθηματικής πλευράς είναι εξαιρετικά σημαντική, δεδομένου ότι αποτελεί τον ορισμό της διωνυμικής κατανομής.

Παράλληλα αυτή η κατηγοριοποίηση αναδεικνύει το γεγονός ότι το φαινόμενο Mössbauer σε γεωμετρικές διέλευσης είναι ένα φαινόμενο συντονισμού του οποίου η ποιοτική του απόδοση μετράται πειραματικά μέσω της ικανότητας καταγραφής των μη συντονισμένων φωτονίων παρά των συντονισμένων (όπως θα ήταν το αναμενόμενο). Με άλλα λόγια η ύπαρξη του φαινομένου ανιχνεύεται από την έλλειψη καταγραφής της παρουσίας του.

Με βάση τα παραπάνω, θα επιχειρήσουμε να ερμηνεύσουμε την εξίσωση 3.3 σαν να περιγράφει παλμούς (γεγονότα) οι οποίοι συσσωρεύονται αθροιστικά στα αντίστοιχα κανάλια (ταχύτητες) καθώς η πειραματική συλλογή του φάσματος εξελίσσεται στον χρόνο. Δεδομένης της διωνυμικής φύσης του χαρακτηρισμού των φωτονίων ως ανιχνεύσιμα / μη-ανιχνεύσιμα η φυσική επιλογή μιας στατιστικής κατανομής η οποία θα περιέγραφε τα στοχαστικά χαρακτηριστικά της πειραματικής

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

διαδικασίας θα ήταν η διωνυμική κατανομή. Η διωνυμική κατανομή έχει μαζική συνάρτηση πιθανότητας $\binom{n}{k} \cdot p^k(1-p)^{n-k}$ όπου n είναι το πλήθος διαδοχικών επαναλήψεων ενός διωνυμικού πειράματος, k οι εμφανίσεις των γεγονότων με πιθανότητα εμφάνισης p . Η μέση τιμή της διωνυμικής κατανομής είναι $\mu = n \cdot p$.



Εικόνα. 3.1: Σύγκλιση της διωνυμικής κατανομής με παραμέτρους $n = 20, p = 0.05$ όπου n είναι το πλήθος επαναλήψεων ενός διωνυμικού πειράματος με πιθανότητα εμφάνισης $p = 0.05$ και της αντίστοιχης κατανομής Poisson με μέση τιμή ροής $\mu_{CR} = 1 \text{ counts}/(\text{timeunit})$.

Πριν συνεχίσουμε θα εισάγουμε τον ορισμό της ροής γεγονότων ανίχνευσης φωτονίων (ή απλά "γεγονότων") ως $CR = \text{γεγονότα} / \text{μονάδα χρόνου}$ και η οποία αποτελεί φυσικό μέγεθος σε αντιδιαστολή με την έννοια του γεγονότος το οποίο αποτελεί μαθηματικό μέγεθος. Μια στατιστική κατανομή η οποία ενσωματώνει με φυσικό τρόπο την έννοια της ροής είναι η κατανομή Poisson και η οποία έχει PMF $\frac{\mu^k e^{-\mu}}{k!}$ και τα σύμβολα μ, k ερμηνεύονται όπως στην περίπτωση της διωνυμικής κατανομής και ορίστηκαν προηγουμένως. Η κατανομή προκύπτει ως προσέγγιση της διωνυμικής κατανομής και μάλιστα αυτός ήταν και ο τρόπος με τον οποίο αρχικά ανακαλύφθηκε [Haight (1967)]. Η κατανομή αυτή είναι κατάλληλη να περιγράψει επίσης την διωνυμική φύση της κατηγοριοποίησης των φωτονίων ως ανιχνεύσιμα/μη ανιχνεύσιμα για την περίπτωση μικρών πιθανοτήτων εμφάνισης και μεγάλου αριθμού πειραματικών επαναλήψεων. Στο σχήμα 3.1a αποδίδεται η συμπεριφορά σύγκλισης των δύο κατανομών με τις αντίστοιχες παραμέτρους ορισμού αυτών.

Οι κύριες ιδιότητες της κατανομής Poisson είναι:

1. Πρόκειται για γραμμική συνάρτηση όσον αφορά την πράξη της πρόσθεσης σε σχέση με τις ανεξάρτητες στατιστικές μεταβλητές υπό την έννοια ότι το άθροισμα των ανεξάρτητων τυχαίων μεταβλητών Poisson με μέσες τιμές $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ είναι επίσης κατανομή Poisson με μέση τιμή μ το άθροισμα των επιμέρους μέσω τιμών $\mu = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3, \dots$
2. Η συνέλιξη δύο κατανομών Poisson, είναι επίσης κατανομή Poisson δηλαδή

$P(\mu_1) * P(\mu_2) = P(\mu_1 + \mu_2)$ όπου το σύμβολο $*$ αποδίδει την πράξη της συνέλιξης Raikov's Theorem [Haight (1967)].

3. για μικρές τιμές του μ το σχήμα της είναι ασύμμετρο, αλλά όσο η τιμή του μ αυξάνει η ασυμμετρία μειώνεται.
4. Για μεγάλες τιμές του $\mu \gtrsim 10$ προσεγγίζει την κανονική κατανομή Gauss με την επιπλέον ιδιότητα $\text{Var} = \sigma^2 = \mu$, όπου Var και σ η διασπορά και η τυπική απόκλιση της κανονικής κατανομής (Εικόνα 3.1b).

Η συλλογή ενός φάσματος Mössbauer στον ενεργειακό χώρο γίνεται με την βοήθεια της τεχνικής MCS:

Κάθε περίοδος (T) ταλάντωσης της πηγής χωρίζεται σε ένα πλήθος από μικρότερα και ίσης χρονικής διάρκειας διαστήματα DT με χρήση κατάλληλης ηλεκτρονικής διάταξης, τα οποία ονομάζονται κανάλια. Σε κάθε τέτοιο κανάλι ορίζεται ένας απλός αθροιστής ο οποίος καταγράφει το πλήθος των παλμών (γεγονότων φωτονίων) που ο ανιχνευτής φωτονίων εντόπισε. Αυτός ο αθροιστής αφήνεται να λειτουργήσει για ένα μεγάλο πλήθος περιόδων της τάξης των εκατοντάδων χιλιάδων η εκατομμυρίων περιόδων ταλάντωσης της πηγής. Σε διάρκεια μιας ημέρας και τυπικές ταχύτητες για την περίπτωση του σιδήρου θα γίνουν περισσότερες από $2 \cdot 10^6$ πειραματικές επαναλήψεις.

Αυτό που θα γίνει εμφανές από την ανάλυση που θα κάνουμε στην συνέχεια είναι ότι η επικρατούσα αντίληψη, η οποία στηρίζεται στην άθροιση υπαρκτών παλμών αγνοεί το γεγονός του μεγάλου πλήθους πειραματικών επαναλήψεων (δηλαδή την στατιστική επάρκεια ενός πειράματος) και βασίζεται μόνο στην συλλογή μεγάλων αριθμητικών μεγεθών. Θα διαπιστώσουμε όμως ότι και η έλλειψη καταγραφής γεγονότων παρότι δεν συνεισφέρει αριθμητικά στον υπολογισμό της μέσης τιμής διαθέτει εξίσου σημαντικές πληροφορίες.

Μια προσέγγιση της βέλτιστης συνολικής διάρκειας του πειράματος μπορεί να υπολογιστεί από την τιμή του SNR της μέγιστης απορρόφησης (effect) του φάσματος και την μέση τιμή της ροής CR της ακτινοβολίας για το σύνολο των καναλιών [Gütlich et al. (2011)]. Στο τέλος της διαδικασίας το διατεταγμένο πλήθος (Channel Sorted Array) αριθμών $N(v)$ που θα παραχθεί, αποτελεί το φάσμα Mössbauer και αποδίδεται ανά κανάλι από την εξίσωση 3.3.

Εξ ορισμού η εμφάνιση των γεγονότων ανά κανάλι είναι στοχαστική, ενώ είναι γενικά αποδεκτό ότι η στατιστική κατανομή των γεγονότων είναι ίδια με εκείνη που περιγράφει και την ραδιενεργή αποδιέγερση δηλαδή ακολουθεί την κατανομή Poisson [Amersham (1981)], [Gütlich et al. (2011)], [Krane (1988)] κάτι γνωστό ήδη από τα πρώτα πειράματα που εκτέλεσε ο Ruthreford [Rutherford et al. (1910)]. Από τις ιδιότητες της συνάρτησης Poisson που αναφέραμε νωρίτερα προκύπτει ως λήμμα ότι και η στατιστική κατανομή ανά κανάλι πρέπει να είναι επίσης Poisson. Παρότι δεν αναφέρεται ρητά βιβλιογραφικά, η αιτία που η απλή αθροιστική συλλογή είναι η κύρια μέθοδος συλλογής όχι μόνο για την περίπτωση των φασμάτων Mössbauer, αλλά και πολλών άλλων (πέραν του γεγονότος ότι έχει εξαιρετικά απλή ηλεκτρονική υλοποίηση) είναι ο στατιστικός νόμος των μεγάλων αριθμών (Borel Law of Large Numbers) [Dekking et al. (2005)]. Δηλαδή ότι μετά από μεγάλο πλήθος περιόδων (επαναλήψεις ενός πειράματος) η πραγματική μέση τιμή μιας άγνωστης κατανομής

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

θα προσεγγιστεί και ότι η ακρίβεια αυτής της προσέγγισης θα μεγαλώνει όσο το πλήθος των περιόδων (πειραματικών επαναλήψεων) θα αυξάνει.

Για την περίπτωση μας αυτή η μέση τιμή δεν είναι παρά το πλήθος των καταγεγραμμένων γεγονότων $N(v)$ διαιρεμένου με το πλήθος των συνολικών περιόδων που ταλαντώθηκε η πηγή ή με άλλα λόγια το πλήθος επαναλήψεων του πειράματος. Για την περίπτωση των φασμάτων Mössbauer σε γεωμετρικές διέλευσης αυτή η μέση τιμή έχει διάφορες ονομασίες π.χ "Relative Transmission", "Relative Intensity", "Absorption Intensity" ή απλώς "Intensity". Αυτή η τιμή προκύπτει ως κλασματική διαίρεση του συνολικού πλήθους των καταγεγραμμένων παλμών $N(v)$ σε ένα κανάλι με την μέση τιμή ενός πλήθους από κανάλια τα οποία ανήκουν στο μη συντονισμένο τμήμα του φάσματος (η όσο πιο μακριά από αυτό είναι εφικτό) και το οποίο ορίζει την γραμμή βάσης εκτός συντονισμού BaseLine BL) του φάσματός μας.

Από μαθηματικής πλευράς όλες οι αναπαραστάσεις (mean, total count, Relative Transmission, Absorption Intensity, Relative Intensity, Intensity) είναι ισοδύναμες. Θα χρειαστεί επίσης να τονίσουμε ότι η εξίσωση 3.3 ή η 3.1 από την οποία προκύπτει, δεν έχει κανενός είδους εξάρτηση από την ροή ακτινοβολίας της πηγής. Μπορεί να εφαρμοστεί τόσο στην περίπτωση μιας ισχυρής πηγής όσο και στην περίπτωση μια εξαιρετικά εξασθενημένης. Από την παραπάνω τεκμηρίωση καταλήγουμε συμπερασματικά ότι η χρήση της τεχνικής MCS με απλούς αθροιστές δεν είναι παρά :

μια διαδικασία αναζήτησης μέσων τιμών η οποία αδιαφορεί (η δεν εκμεταλεύεται) την στατιστική συμπεριφορά της κατανομής που εμπεριέχεται στο φυσικό φαινόμενο το οποίο μετράμε και από την οποία οι μέσες τιμές αποκτούν το οποιοδήποτε φυσικό η μαθηματικό τους νόημα. Επιπλέον αποκλείεται η οποιαδήποτε συμμετοχή του φυσικού μεγέθους του χρόνου, δεδομένου ότι η "κλασσική" εφαρμογή της διαδικασίας MCS καταλήγει σε ένα μαθηματικό (πλήθος γεγονότων) και όχι φυσικό αντικείμενο όπως είναι η ροή γεγονότων.

3.3 Περιγραφή της νέας μεθόδου στατιστικής συλλογής

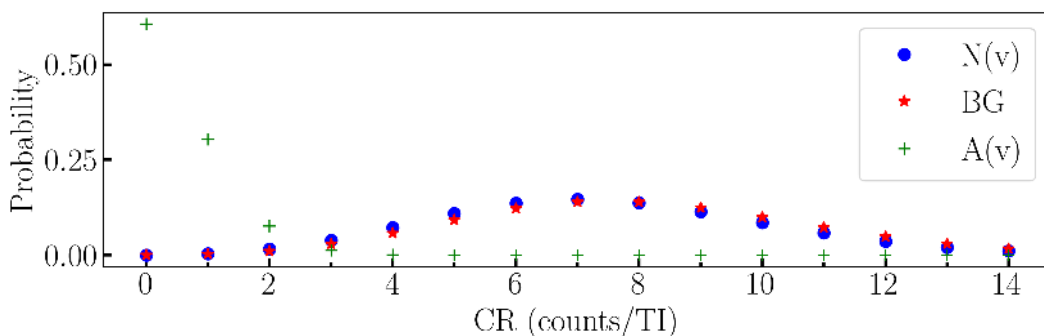
Πριν παρουσιάσουμε την νέα μέθοδο πειραματικής συλλογής που προτείνουμε, θα αναφερόμαστε στην καθιερωμένη τεχνική συλλογής ως Standard MCS (SMCS). Η τροποποίηση της SMCS τεχνικής που θα περιγράψουμε στην συνέχεια, επιστρέφει ένα σύνολο δεδομένων, το οποίο μπορεί να δεχθεί στατιστική ερμηνεία. Παρότι θα παρουσιάσουμε τεχνικές αξιοποίησης των επιπλέον πληροφοριών που παρέχει αυτή η νέα μέθοδος καταγραφής και οι οποίες μπορούν να αξιοποιηθούν στατιστικά, σίγουρα υπάρχουν και άλλες μαθηματικές τεχνικές που μπορεί να αξιοποιήσουν τις επιπλέον πληροφορίες που εμπεριέχονται στα δεδομένα που συλλέγονται ίσως και με πιο αποδοτικό τρόπο. Ο στόχος είναι να αναδείξουμε πιθανές στατιστικές εφαρμογές της νέας μεθόδου συλλογής και όχι να εξαντλήσουμε τις καθαρές μαθηματικές μεθόδους ή τον συνδυασμό τους με φυσικά μοντέλα όσον αφορά την αξιοποίηση των πληροφοριών που εμπεριέχονται στα δεδομένα που επιστρέφει η εφαρμογή αυτής της νέας πειραματικής τεχνικής.

3.3.1 Καταγραφή ρυθμού γεγονότων έναντι γεγονότων

Η νέα τεχνική βασίζεται στην ιδέα καταγραφής του φάσματος όπως εξελίσσεται στον χρόνο ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Σε αντίθεση με την τεχνική άθροισης παλμών SMCS η οποία ουσιαστικά καταλήγει στον υπολογισμό μιας μέσης τιμής, μπορεί να γίνει καταγραφή του πλήρους ιστορικού της χρονικής εξέλιξης του φάσματος. Παρότι ο όγκος των δεδομένων που θα καταγραφούν θα είναι πολύ μεγαλύτερος από τα λίγα Kb της SMCS τεχνικής είναι εφικτό με ορθή χρήση τεχνικών συμπίεσης να περιοριστούν στην τάξη των (1-10 MB / ημέρα συλλογής). Η τροποποίηση της συνήθους SMCS τεχνικής αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα:

1. Ένα χαρακτηριστικό χρονικό διάστημα (Time Interval TI) θα χρειαστεί να οριστεί και να κρατηθεί σταθερό για όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Το χρονικό αυτό διάστημα TI μαζί με το συνολικό αθροιστικό πλήθος (Sum Of Counts SOC) των παλμών που θα καταγραφούν στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα θα ορίσουν το φυσικό μέγεθος ροής παλμών (Count Rate CR) ως $CR = \frac{SOC}{TI}$.
2. για κάθε TI το αντίστοιχο SMCS φάσμα θα καταχωρείται σε κάποιο ηλεκτρονικό μέσο αποθήκευσης (π.χ σκληρός δίσκος, περιοχή μνήμης κλπ)
3. Στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας θα υπολογιστούν οι χρονικά σειριακές διαφορές των δεδομένων που παρήχθησαν στο βήμα 2.

Ο λόγος για την πιο πάνω τροποποίηση της διαδικασίας συλλογής είναι να έχουμε τα δεδομένα σε μια στατιστικά συμβατή μορφή με την συνάρτηση Poisson, η οποία και αναμένουμε από θεωρητικής πλευράς να περιγράφει τα δεδομένα. Με τον τρόπο αυτό θα μπορούσαμε να αναδείξουμε και να αναλύσουμε από στατιστικής πλευράς επιπλέον φαινόμενα τα οποία σε μια συλλογή μέσω τιμών δεν είναι εμφανή. Επιπλέον στην εξίσωση 3.3 μπορεί να αποδοθεί και στατιστική ερμηνεία. Δεδομένου ότι η ποσότητα $N(v)$ η οποία μετράται στο χρονικό διάστημα TI ακολουθεί την κατανομή Poisson τότε και η ποσότητα CR που αντιστοιχεί στην $N(v)$ θα ακολουθεί επίσης την ίδια κατανομή.

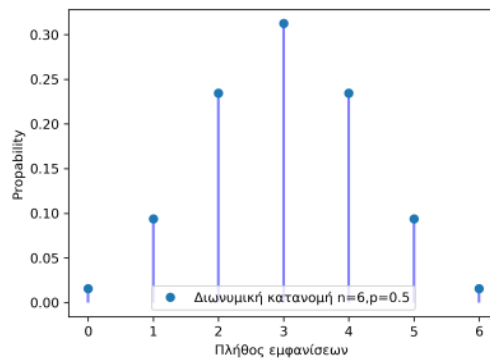


Εικόνα. 3.2: Αναπαράσταση 3 κατανομών Poisson σε κοινό γράφημα. Οι μέσες τιμές των κατανομών είναι $\mu_{N(v)} = 8$, $\mu_{BG} = 7.5$, $\mu_{A(v)} = 0.5$ και συνδέονται από την εξίσωση $\mu_{N(v)} = \mu_{BG} - \mu_{A(v)}$

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

Επιπλέον τόσο η ποσότητα BG όσο και η $A(v)$ της εξίσωσης 3.3, μπορεί να θεωρηθεί ότι ακολουθούν την κατανομή Poisson δεδομένου ότι πρόκειται για παρόμοιες στοχαστικές διαδικασίες. Κατά συνέπεια οι μέσες τιμές των αντίστοιχων τυχαίων μεταβλητών θα συνδέονται επίσης από την εξίσωση 3.3. Για λόγους κατανόησης θα δώσουμε ένα αριθμητικό παράδειγμα συνοδευόμενο από γραφική απεικόνιση των αντίστοιχων κατανομών. Θεωρώντας λοιπόν την περίπτωση του καναλιού όπου εμφανίζεται η μέγιστη απορρόφηση effect channel και μέση τιμή CR για την κατανομή $N(v)$ ίση με $\mu_{CR}^{N(v)} = 7.5$ counts/TI αυτή μπορεί να συνδυαστεί μέσω της εξίσωσης 3.3 με τις κατανομές $A(v)$, BG και αντίστοιχες μέσες τιμές $\mu_{CR}^{A(v)} = 0.5$ counts/TI και $\mu_{CR}^{BG} = 8$ counts/TI. Οι αντίστοιχες κατανομές Poisson εμφανίζονται σε κοινό γράφημα στην εικόνα 3.2

Παρόμοιες εικόνες θα πάρουμε για το σύνολο των καναλιών ενός φάσματος και οι οποίες αναμένουμε να έχουν διαφορετικές κατανομές $N(v)$, $A(v)$ αλλά παρόμοιες BG . Τόσο από την γραφική απεικόνιση της $A(v)$ της εικόνας 3.2, όσο και εκείνης της τυπικής απεικόνισης μια κατανομής Poisson, εικόνα 3.1a μπορούμε να κάνουμε την ακόλουθη παρατήρηση και η οποία κατά την άποψη του συγγραφέα είναι κρίσιμη και για τον λόγο αυτό θα την ερμηνεύσουμε στατιστικά. Η τιμή $CR = 0$ counts/TI, ή



Εικόνα. 3.3: Αναπαράσταση Διωνυμικής κατανομής η οποία περιγράφει τις πιθανότητες εμφάνισης των γεγονότων κορώνα (ή γράμματα) για 6 συνεχόμενες ρίψεις ενός "δίκαιου" κέρματος. Ενός κέρματος δηλαδή με ίσες πιθανότητες εμφάνισης των γεγονότων "κορώνα"- "γράμματα".

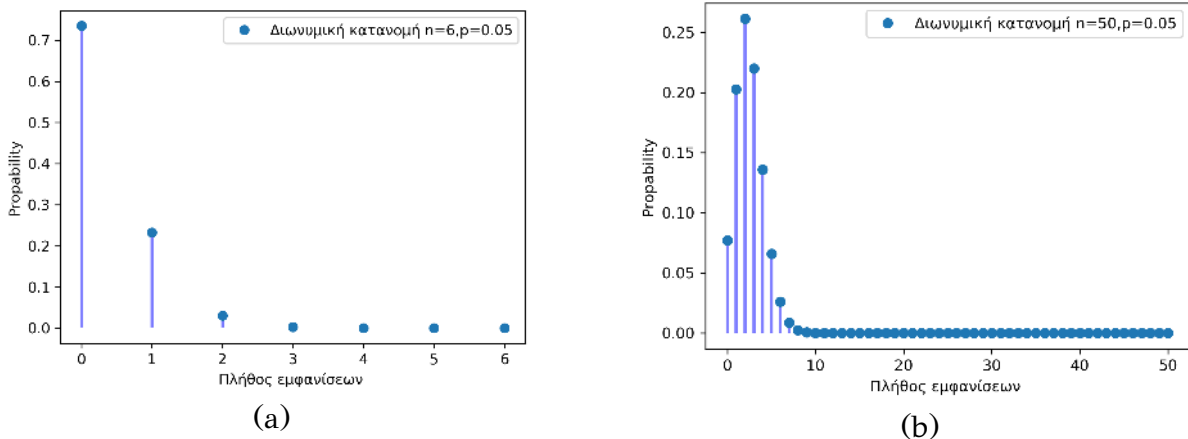
με άλλα λόγια η ροή CR που αντιστοιχεί σε μη-καταγεγραμμένα γεγονότα είναι εμφανές στις πιο πάνω εικόνες ότι έχει πολύ μεγάλη πιθανότητα να συμβεί. Με τον συμβατικό τρόπο σκέψης όσον αφορά την ανίχνευση γεγονότων η συγκεκριμένη μηδενική ροή αφορά όλα τα γεγονότα τα οποία δεν καταγράφονται. Πρόκειται για ένα μαθηματικό μέγεθος που συνδέεται με την διωνυμική φύση της καταγραφής το οποίο όμως έχει και φυσικές συνέπειες, όπως επίσης επιδέχεται και φυσικής ερμηνείας.

Για να γίνει πιο κατανοητό τι σημαίνει πιθανότητα μηδενικής ροής στην κατανομή Poisson θα πρέπει να δούμε την περίπτωση της προγονικής στατιστικής κατανομής με την οποία συνδέεται και την οποία υπό συνθήκες προσεγγίζει. Δηλαδή την διωνυμική κατανομή. Στα βιβλία στατιστικής η διωνυμική κατανομή εισάγεται για να περιγράψει την συμπεριφορά επαναλήψεων του πιο απλού από τα πειράματα τυχειότητας δηλαδή του πειράματος κορώνα γράμματα, στην δίκαια εκδοχή του (fair coin) [Dekking et al. (2005)]. Πρόκειται για την περίπτωση όπου η πιθανότητα

3. Περιγραφή της νέας μεθόδου στατιστικής συλλογής

εμφάνισης "κορώνα" p_K είναι ίδια με την πιθανότητα εμφάνισης "γράμματα", p_γ , δηλαδή $p_\gamma = p_K = 0.5$. Το σύνολο όλων των πιθανών αποτελεσμάτων για 6 συνεχόμενες ρίψεις του νομίσματος θα είναι σύμφωνα με την διωνυμική κατανομή αυτό της εικόνας 3.3

Κάθε σημείο του γραφήματος 3.3 αφορά την περίπτωση να εμφανιστεί (0,1,2,3,4,5 ή 6) φορές συνολικά, το γεγονός "κορώνα" (ή το γεγονός "γράμματα" δεδομένου ότι πρόκειται για ισοπίθανα γεγονότα στην συγκεκριμένη περίπτωση) και ο λόγος συμμετρίας της κατανομής γύρω από την τιμή 3, είναι ότι τα δύο αποτελέσματα (κορώνα ή γράμματα) είναι ισοπίθανα $p = 0.5$. Από το γράφημα γίνεται εμφανές ότι το πιο πιθανό γεγονός (κορυφή του γραφήματος) είναι να εμφανιστεί 3 φορές το γεγονός "γράμματα" (με πιθανότητα ≈ 0.3125), όπως επίσης υπάρχει μη-μηδενική πιθανότητα να μην εμφανιστεί καθόλου ≈ 0.0156 και μάλιστα ίση με το γεγονός να εμφανιστεί 6 συνεχόμενες φορές. Τα πράγματα γίνονται πιο



Εικόνα. 3.4: Διωνυμική κατανομή που αποτυπώνει τις πιθανότητες εμφάνισης του γεγονότος "γράμματα" μετά από 6 (a) και 50 (b) επαναλήψεις ενός πειράματος ρίψης νομίσματος με μη ισοδύναμες πιθανότητες εμφάνισης των πιθανών γεγονότων ($P(\text{κορώνα})=0.95$, $P(\text{γράμματα})=0.05$).

ενδιαφέροντα εάν το παιχνίδι "κορώνα - γράμματα" δεν γίνει με δίκαιο τρόπο, αλλά το νόμισμα είναι κατασκευασμένο ώστε η μια πλευρά του νομίσματος να έχει πολλαπλάσια πιθανότητα εμφάνισης έναντι της άλλης π.χ $P(\text{κορώνα})=0.95$ και $P(\text{γράμματα})=0.05$. Το γράφημα που θα περιγράφει την συμπεριφορά και πάλι 6 συνεχόμενων ρίψεων θα αποδίδεται από την διωνυμική κατανομή της εικόνας 3.4a.

Αυτή την φορά η πιθανότητα να μην εμφανιστεί καθόλου το γεγονός "γράμματα" είναι ≈ 0.74 (και το οποίο έχει την ισοδύναμη ερμηνεία ότι θα εμφανιστεί με πιθανότητα $\approx 1 - 0.74 = 0.26$ το συμπληρωματικό γεγονός "κορώνα"), έναντι των γεγονότων να εμφανιστεί μια φορά $p \approx 0.23$ ή 2 φορές $p \approx 0.03$. Όλα τα υπόλοιπα γεγονότα έχουν εξαιρετικά μικρές πιθανότητες να συμβούν. Η πιθανότητα μηδενικής εμφάνισης του γεγονότος "γράμματα" παραμένει υψηλή ακόμη και σε πλήθος 50 συνεχόμενων ρίψεων ≈ 0.077 (εικόνα 3.4b).

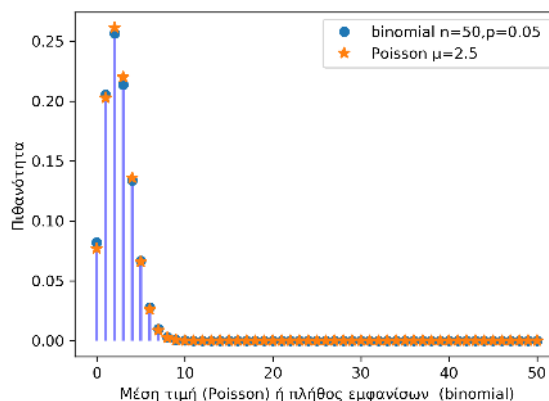
Και τα δύο πιο πάνω παραδείγματα κατανομών πρέπει να κατανοηθούν με το ακόλουθο τρόπο: Αφορούν τις μέσες τιμές εμφάνισης του συνόλου των διακριτών γεγονότων που μπορεί εμφανιστούν εάν η διαδικασία τυχαίας ρίψης του νομίσματος

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

επαναλαμβανόταν άπειρες φορές. Για να γίνει πιο κατανοητή η παραπάνω πρόταση ας πάρουμε ως παράδειγμα την περίπτωση των 50 συνεχόμενων ρίψεων της εικόνας 3.4b. Εκτελώντας 1 πείραμα 50 συνεχόμενων ρίψεων δεν σημαίνει ότι θα εμφανιστεί το γεγονός "γράμματα" 2 φορές όπως η διωνυμική κατανομή της εικόνας 3.4b προβλέπει ως πιο πιθανή τιμή, αλλά ότι εάν επαναληφθεί το συγκεκριμένο πείραμα των 50 συνεχόμενων ρίψεων άπειρες φορές ή σε πολύ μεγάλο πλήθος επαναλήψεων (π.χ 1000 φορές) το πιο συχνό αποτέλεσμα που θα παρατηρείται θα είναι 2 εμφανίσεις του γεγονότος "γράμματα". Προβλέπει μάλιστα ότι για την περίπτωση 1000 επαναλήψεων το γεγονός εμφάνισης 2 φορές "γράμματα" ανά 50 ρίψεις του νομίσματος θα γίνει συνολικά περίπου ≈ 261 φορές.

Όταν τα δύο διακριτά γεγονότα από τα οποία πηγάζει ο ορισμός της διωνυμικής κατανομής (π.χ p_1 "κορώνα", p_2 "γράμματα") ικανοποιούν την σχέση $p_1 \gg p_2$ τότε η διωνυμική κατανομή που περιγράφει την στατιστική συμπεριφορά του γεγονότος με την μικρότερη πιθανότητα (p_2) προσεγγίζεται από την κατανομή Poisson. Το πεδίο ορισμού όμως της κατανομής Poisson είναι διαφορετικό και στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογής της, αφορά το φυσικό μέγεθος της ροής ως γεγονότα / χρόνο. Στην περίπτωση που θα θέλαμε να περιγράψουμε την διωνυμική κατανομή της εικόνας 3.4b σε όρους Poisson θα ορίζαμε μια νέα μεταβλητή μ ως $\mu = n * p$, η οποία θα υπολογιζόταν ως αριθμητική τιμή $\mu = 2.5$ και θα ερμηνευόταν ως μέση τιμή 2.5 εμφανίσεων του γεγονότος "γράμματα" (π.χ 2.5 εμφανίσεις ανά 50 συνεχόμενες ρίψεις ή ισοδύναμα 2500 εμφανίσεις του γεγονότος "γράμματα" ανά 50000 συνεχόμενες ρίψεις ή οτιδήποτε παρόμοιο που οδηγεί όμως στην αριθμητική μέση τιμή 2.5).

Η σύγκλιση της μιας συνάρτησης ως προς την άλλη αποδίδεται στο γράφημα της εικόνας 3.5 ενώ η απόδειξη της σύγκλισης οφείλεται στην προσεγγιστική έκφραση



Εικόνα. 3.5: Αναπαράσταση σε κοινό γράφημα Διωνυμικής και Poisson κατανομής, με κατάλληλη επιλογή παραμέτρων ορισμού αυτών. Στο γράφημα γίνεται εμφανής η ιδιότητα της ασυμπτωτικής προσέγγισης, της κατανομής Poisson ως προς την Διωνυμική.

Stirling $n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$ και μπορεί να αναζητηθεί στο [Haight (1967)].

3.3.2 Οι τεχνικές SMCS, MFP, MXFXP, PMF-0, CDFDAM

Θα περιγράψουμε τώρα πως η νέα μέθοδος καταγραφής που προτείναμε στην παράγραφο 3.3.1 οδηγεί στην στατιστική ερμηνεία της πειραματικής συλλογής και πως η κατανομή Poisson μπορεί να οδηγήσει σε εναλλακτικούς προσδιορισμούς του φάσματος. Θα χρησιμοποιήσουμε ως παράδειγμα πραγματική πειραματική συλλογή η οποία έγινε με χρήση ιδιαίτερος ασθενούς ραδιενεργούς πηγής $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ (πλέον των δέκα ετών από την ημερομηνία παραγωγής της με αρχική ενεργότητα 50 mCi σε πλήρη στερεά γωνία), δείγμα $a - \text{Fe}$ σε μορφή σκόνης επιφανειακής πυκνότητας 3.0 mg/cm^2 , ανιχνευτή ακτινοβολίας γ , τύπου αερίου $\text{Kr}(\text{CO}_2)$, χρονικό παράθυρο $\text{TI} = 30 \text{ s}$, το οποίο έδιδε μέση τιμή $\text{CR} \approx 8 \text{ counts/TI}$ ανά κανάλι $\approx 8 \text{ counts/s}$ ανά κανάλι, στα κανάλια (BL). Η συλλογή του φάσματος έγινε με χρήση 512 καναλιών και ο συνολικός χρόνος πειραματικής συλλογής ήταν $\approx 26 \text{ hours} \approx 1$ ημέρα, και το οποίο μεταφράζεται σε 3141 διαδοχικά TI βήματα.

Οι λόγοι που χρησιμοποιήθηκε ραδιενεργή πηγή τόσο χαμηλής ενεργότητας εκπομπής αφορούν:

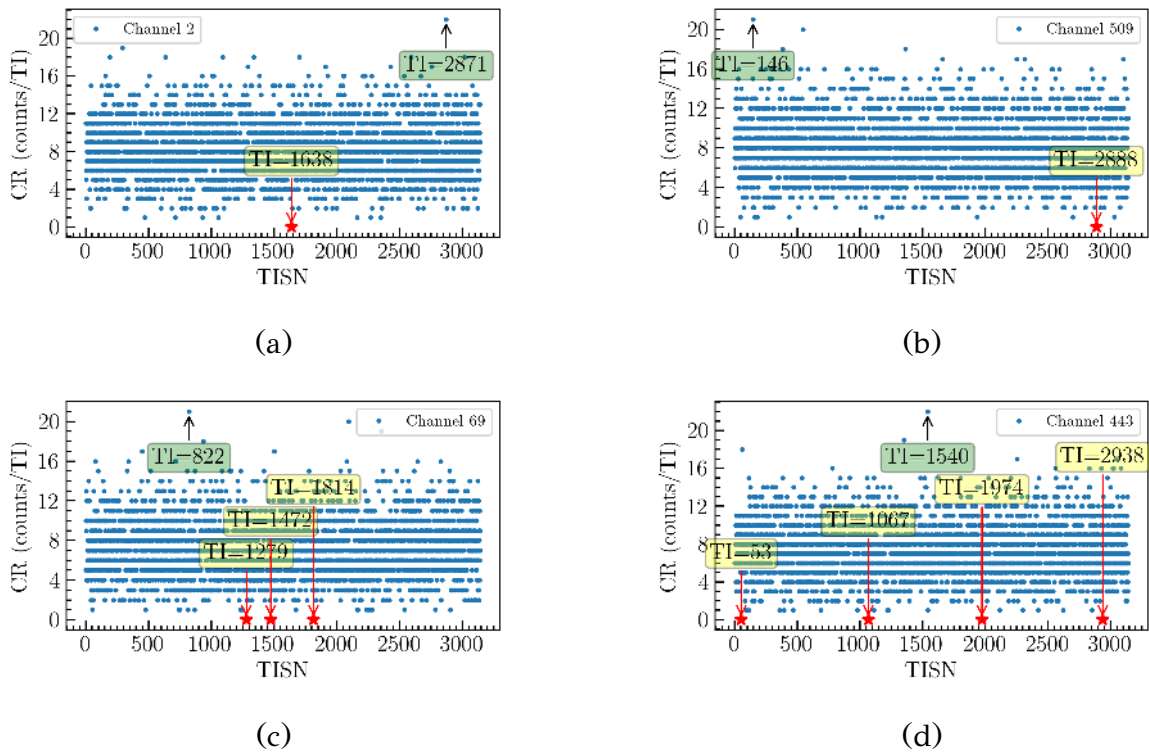
1. Η χαρακτηριστική ασυμμετρία της συνάρτησης Poisson όσο και η καλή διακριτότητά της εμφανίζεται σε χαμηλές μέσες τιμές μ ενώ όταν η μέση τιμή αυξάνει προσεγγίζεται από την κανονική κατανομή με την επιπλέον ιδιότητα $\sigma = \sqrt{\mu}$.
2. Οι τιμές πιθανότητας της κατανομής είναι ακριβείς για χαμηλές τιμές της παραγοντικής έκφρασης που εμπεριέχεται στον ορισμό της. Αριθμητικά μεγάλες τιμές του παραγοντικού υπολογίζονται από την προσεγγιστική έκφραση Stirling [Stirling (1730)].
3. Ήταν η πρόθεσή μας να στοχεύσουμε σε εφαρμογές χρήσης ραδιενεργών πηγών χαμηλής δραστηριότητας¹.

Οι υπολογισμοί κατά την διάρκεια της στατιστικής συλλογής με την νέα τεχνική 3.3.1, όσο και οι επιπλέον αριθμητικοί υπολογισμοί (στατιστικές κατανομές, μη γραμμικές βελτιστοποιήσεις κλπ.) με το πέρας της διαδικασίας συλλογής, όπως επίσης και η παραγωγή των γραφικών παραστάσεων που θα δείξουμε στην συνέχεια, έγιναν με χρήση των βιβλιοθηκών SciPy [Virtanen et al. (2020)], NumPy [Walt et al. (2011)], Matplotlib [Hunter (2007)] εντός του περιβάλλοντος Scientific Python Development Environment (Spyder) [scientific environment Spyder (2009)]. Τα μη επεξεργασμένα δεδομένα αποδίδουν για κάθε ένα από τα 512 κανάλια τις πειραματικά καταγραφόμενες CR τιμές ως συνάρτηση της χρονικής ακολουθίας των TI και θα αναφερόμαστε σε αυτή την μεταβλητή ως TI Sequential Number TISN. Παράδειγμα τέτοιων μη επεξεργασμένων καταγραφών που αφορούν 4 κανάλια, 2 εκ το οποίων ανήκουν στην BL (κανάλια 2, 509) και 2 σε ταχύτητες μέγιστου συντονισμού (κανάλια 69 και 443) εμφανίζονται στο γράφημα της εικόνας 3.6.

Στην εικόνα 3.7 εμφανίζεται η χρονική εξέλιξη του φάσματος σε 4 διαφορετικά χρονικά σημεία ως SMCS αναπαράσταση και τα οποία εμπεριέχονται πλήρως εντός του συνόλου των καταγεγραμμένων δεδομένων.

¹Ραδιενεργές πηγές αρχικής ενεργότητας 50 mCi ηλικίας τεσσάρων ή πλέον ετών θεωρούνται άχρηστες στην φασματοσκοπία Mössbauer, πόσο μάλλον ραδιενεργή πηγή παλαιότητας πλέον των 10 ετών.

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής



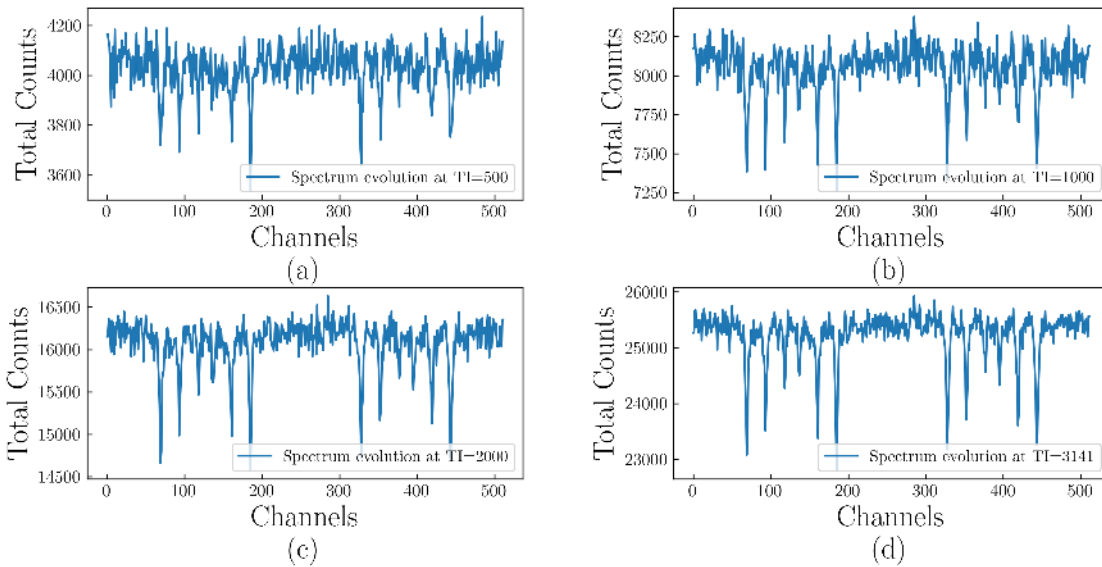
Εικόνα. 3.6: Μη επεξεργασμένες τιμές CRs σαν συνάρτηση του TISN για τα κανάλια 2 (a), 509 (b), 69 (c), 443 (d).

Αυτό το σύνολο δεδομένων αιχμαλωτίζει το πλήρες ιστορικό της χρονικής εξέλιξης ενός φάσματος Mössbauer αλλά μπορεί να δεχθεί επιπλέον στατιστική επεξεργασία, εάν κάποιος το επιθυμήσει. Εστιάζοντας στην χρονική στιγμή TISN=1279 της εικόνας 3.6c θα διαπιστώσουμε ότι ο ανιχνευτής ακτινοβολίας δεν ανίχνευσε κανένα απολύτως γεγονός, ενώ αυτό το στατιστικά σπάνιο γεγονός εμφανίζεται 2 ακόμη φορές στα χρονικά σημεία 1472 και 1814. Επίσης στο ίδιο γράφημα παρατηρούμε ότι την χρονική στιγμή TISN=822 καταγράφεται για πρώτη φορά ένα μέγιστο 21 παλμών. Αυτό αποτελεί ένα εξίσου σπάνιο γεγονός και δεν καταγράφεται καμία άλλη φορά μέχρι το τέλος την πειραματικής συλλογής. Τα μη επεξεργασμένα δεδομένα που εμφανίζονται στην μορφή των σχημάτων της εικόνας 3.6, μπορούν να αποδοθούν με ένα πιο ενδιαφέρον τρόπο όπως αυτόν την εικόνας 3.8a. Κάθε σημείο αυτού του γραφήματος αναπαριστά το συνολικό πλήθος εμφάνισης μια τιμής CR στον κάθετο άξονα ως προς την τιμή του CR στον οριζόντιο. Το συγκεκριμένο γράφημα αφορά το κανάλι μέγιστης απορρόφησης 69, αλλά εν γένει όλα τα κανάλια έχουν παρόμοια συμπεριφορά.

Στην εικόνα 3.8b εμφανίζεται η κανονικοποιημένη μορφή του γραφήματος 3.8a. Η κανονικοποίηση επιτυγχάνεται με την διαίρεση των τιμών CR occurrences με το συνολικό αθροιστικό τους πλήθος, με αποτέλεσμα το γράφημα να αποκτήσει στατιστικά συμβατή μορφή (συνολική πιθανότητα =1).

Φυσικά δεν χρειάζεται να είναι κανείς ειδικός στατιστικολόγος για να αντιληφθεί ότι η εικόνα 3.8b αφορά κάποιου είδους στατιστική κατανομή. Εάν κάποιον ενδιαφέρει μόνο ο υπολογισμός μέσω τιμών όπως κάνει η περίπτωση της SMCS

3. Περιγραφή της νέας μεθόδου στατιστικής συλλογής



Εικόνα. 3.7: SMCS συλλογή στα χρονικά σημεία $t=500$ (a), 1000 (b), 2000 (c) and 3141 (d) TIs.

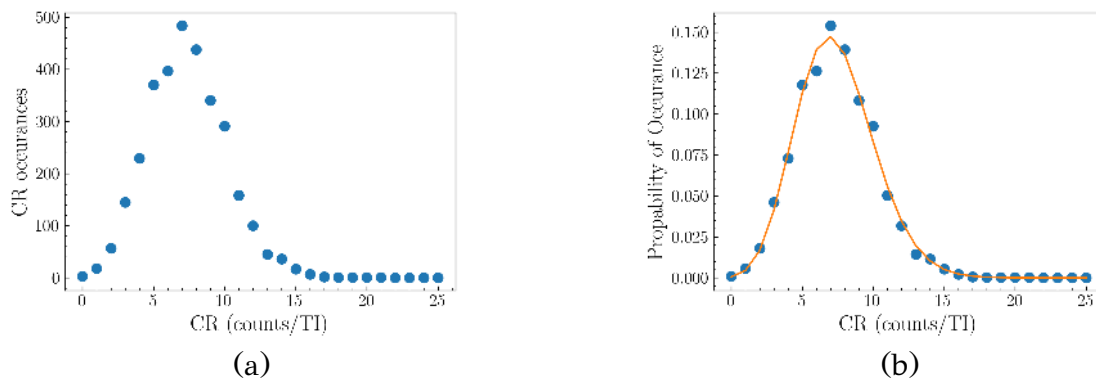


Figure 3.9

Εικόνα. 3.10: Γραφική αναπαράσταση του πλήθους εμφάνισης CR ως προς την μεταβλητή CR για το κανάλι 2 (a). Το σχήμα (b) αποδίδει την ίδια σχέση σε κανονικοποιημένη μορφή.

μεθόδου, τότε φαίνεται ότι η αναπαράσταση των δεδομένων στην μορφή του σχήματος 3.8b θα μας οδηγήσει στην δημιουργία μιας "βιομηχανίας" παραγωγής εκτιμήσεων μέσω τιμών. Αυτό διότι υποθέτοντας ένα στατιστικό μοντέλο βασισμένο σε κάποια φυσικά κριτήρια τότε με χρήση τυπικών διαδικασιών μη γραμμικής βελτιστοποίησης μπορούμε να οδηγηθούμε σε εκτιμήσεις μέσω τιμών εξαρτώμενες από το κάθε φορά χρησιμοποιούμενο μοντέλο και σίγουρα διαφορετικές μεταξύ τους. Μόνο η περίπτωση γραμμικών εξαρτήσεων δίδουν ταυτόσημες τιμές με χρήση του ορισμού της μέσης τιμής και της διαδικασίας γραμμικής βελτιστοποίησης, κάτι το οποίο στην περίπτωση μας δεν ισχύει. Η περίπτωση προσαρμογής μιας κατανομής Poisson εμφανίζεται στο σχήμα της εικόνας 3.10 ως συνεχής καμπύλη με πορτοκαλί χρώμα. Εάν η διαδικασία επαναληφθεί στο σύνολο των καναλιών, τότε το διατεταγμένο πλήθος των μέσων τιμών οι οποίες προκύπτουν από τις μη-γραμμικές

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

ελαχιστοποιήσεις στο σύνολο των καναλιών θα αποτελεί μια εναλλακτική εκτίμηση του φάσματος Mössbauer. Η συνάρτηση Poisson υπολογιζόμενη σε ένα σημείο (x) ορίζεται ως

$$P(\mu; x) = Pr(X = x) = \frac{\mu^x e^{-\mu}}{x!} \quad (3.5)$$

Είναι δηλαδή μονοπαραμετρική και η μέση τιμή μ για την οποία ενδιαφερόμαστε μας επιστρέφεται άμεσα στο τέλος της διαδικασίας βέλτιστης προσαρμογής. Η τεχνική υπολογισμού ενός φάσματος Mössbauer μέσω βελτιστοποίησης στατιστικής κατανομής Poisson θα αναφέρεται στην συνέχεια του κειμένου ως Mean Fit Poisson MFP. Φυσικά κάποιος μπορεί να ισχυριστεί ότι οι νέες μέσες τιμές που θα προκύψουν από την προσαρμογή μιας στατιστικής κατανομής στα πειραματικά μας δεδομένα δεν θα διαφέρουν αριθμητικά και τόσο πολύ από τις μέσες τιμές της τυπικής SMCS διαδικασίας και θα έχει δίκιο. Όμως η μέση τιμή δεν είναι το μοναδικό χαρακτηριστικό μιας στατιστικής κατανομής το οποίο μπορούμε να εκμεταλλευθούμε υπό την προϋπόθεση βέβαια ότι τη διαθέτουμε. Το πλεονέκτημα της νέας μεθόδου συλλογής που προτείνουμε είναι ακριβώς η συλλογή της κατανομής των πειραματικών μετρήσεων που αλλιώς μόνο υποθέσεις για αυτήν μπορούμε να κάνουμε. Θα δούμε στην συνέχεια ότι η γνώση μιας στατιστικής κατανομής για κάθε κανάλι μας προσφέρει επιπλέον πληροφορίες όπως επίσης μας επιτρέπει να ερμηνεύσουμε με ενδιαφέροντες τρόπους τις επιπλέον πληροφορίες που μας παρέχει.

3.3.3 Εναλλακτικός τρόπος υπολογισμού φάσματος μέσης τιμής.

Για μία στατιστική Συνάρτηση Πυκνότητας Πιθανότητας (Probability Density Function PDF) της μορφής $f(x)$ ορίζουμε ως μέση τιμή την ποσότητα

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx \quad (3.6)$$

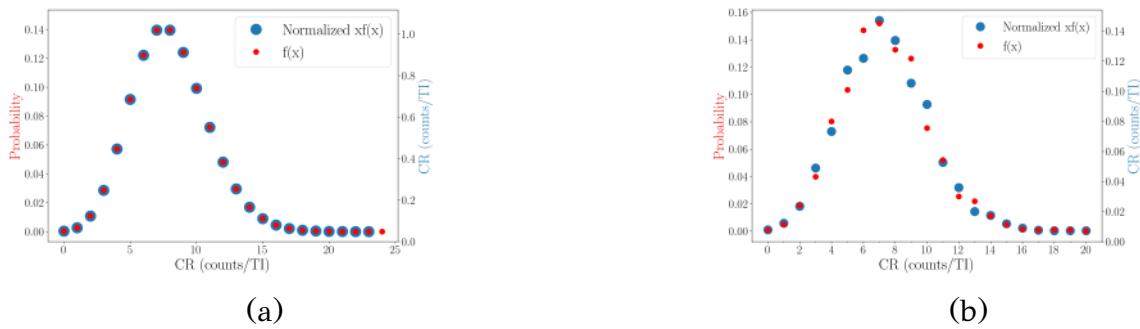
ή για μόνο θετικά οριζόμενες PDF

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} xf(x)dx \quad (3.7)$$

Για διακριτές στατιστικές κατανομές ο αντίστοιχος όρος είναι Συνάρτηση Μαζικής Πιθανότητας Probabilty Mass Function (PMF) ενώ ο ορισμός της μέσης τιμής μετατρέπεται σε διακριτό άθροισμα ως

$$\bar{x} = \sum_{x=0}^{\infty} xf(x) \quad (3.8)$$

Η εξίσωση 3.8 μας δίνει την δυνατότητα και εναλλακτικού προσδιορισμού ενός φάσματος μέσω των τιμών. Αυτή την φορά θα προσαρμόσουμε την συνάρτηση $xf(x)$ στα δεδομένα μας τροποποιημένα ώστε να απεικονίζουν αυτή την νέα συνάρτηση. Παρότι στον ιδανικό μαθηματικό κόσμο δεν περιμένουμε να βρούμε καμία διαφορά στις εκτιμήσεις των μέσων τιμών για αυτές τις δύο διαφορετικές συναρτήσεις



Εικόνα. 3.11: Υπολογισμός θεωρητικών τιμών πιθανοτήτων κατανομής Poisson $f(x)$ (αριστερός κάθετος άξονας) και το αντίστοιχο κανονικοποιημένο γινόμενο $xf(x)$ (δεξιός κάθετος άξονας) σαν συνάρτηση των CR για τιμή $\mu=8.0$ counts/TI γράφημα (a) και των αντίστοιχων πειραματικών τιμών $f(x)$, $xf(x)$ τα οποία αφορούν το κανάλι 69.

(Εικόνα 3.11a) στον πραγματικό πειραματικό κόσμο τα πράγματα είναι αρκετά διαφορετικά (Εικόνα 3.11b). Ο υπολογισμός ενός φάσματος Mössbauer με βελτιστοποίηση των δεδομένων που αφορούν τον ορισμό της μέσης τιμής 3.8 και όχι το όρισμα μ της συνάρτησης Poisson όπως έκανε η τεχνική PMF θα ονομάζεται ως Mean $xf(x)$ Poisson MXFXP .

3.3.4 Υπολογισμός φασμάτων από Αθροιστικές κατανομές Cumulative Distribution Functions (CDF) έναντι PMF.

Αναφέραμε νωρίτερα ότι όταν κάποιος διαθέτει την εκτίμηση μιας στατιστικής κατανομής μπορεί να κάνει πολύ περισσότερους υπολογισμούς από την περίπτωση που διαθέτει μόνο εκτίμηση μιας μέσης τιμής. Το μοναδικό στοιχείο που μας επιστρέφει σαν πληροφορία η τεχνική SMCS είναι η μέση τιμή. Υπάρχουν όμως και άλλα χρήσιμα στοιχεία με φυσικό νόημα που μια στατιστική κατανομή μπορεί να αποκαλύψει πέραν της μέσης τιμής. Για παράδειγμα ο ισοεμβαδικός διαχωρισμός μιας ασύμμετρης στατιστικής κατανομής ονομάζεται "διάμεση τιμή" median. Σε περιπτώσεις όπου η στατιστική κατανομή που επιχειρούμε να προσαρμόσουμε στα δεδομένα μας έχει ορισμό ενδιάμεσης τιμής με μη γραμμική εξάρτηση από την μέση τιμή, όπως είναι η περίπτωση Poisson, για την οποία $Median \approx \mu + 1/3 - 0.02/\mu$, τότε και τα φάσματα που θα προκύψουν εάν υπολογιστούν με χρήση της διάμεσης και όχι της μέσης τιμής θα είναι διαφορετικά.

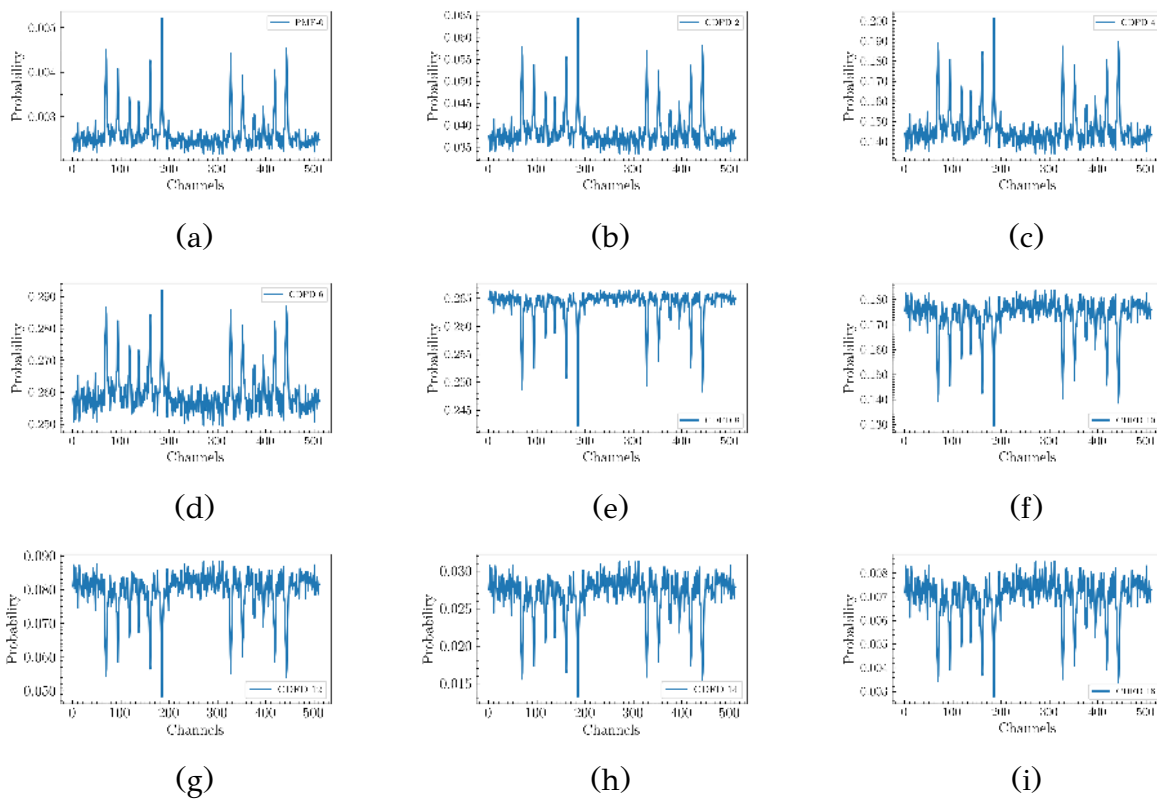
Μια ενδιαφέρουσα ερώτηση που θα μπορούσε να θέσει κάποιος είναι τι είδους φάσμα θα έπαιρνε κανείς εάν χρησιμοποιούσε την πληροφορία μηδενικών καταγραφών (Εικόνα 3.6). Αυτή η πληροφορία εξαιρείται εξ ολοκλήρου στον ορισμό της μέσης τιμής, δεδομένου ότι ακόμη και όταν η πιθανότητα εμφάνισης του συμβάντος $f(x)$ είναι μη μηδενική, ο ορισμός της μέσης τιμής ως $\bar{x} = \sum xf(x)$ αποκλείει την οποιαδήποτε συμμετοχή της τιμής αυτής στο τελικό αποτέλεσμα δεδομένου ότι $x = 0$. Για να απαντήσει κανείς σε αυτήν τη ερώτηση θα χρειαστεί να υπολογίσει τις μη μηδενικές πιθανότητες για το σύνολο των καναλιών, να κάνει δηλαδή χρήση

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

της συνάρτησης PMF υπολογισμένης στο συγκεκριμένο σημείο ($CR=0$, $PMF(0)$). Φυσικά δεν είναι παρά ένα βήμα να επεκτείνει την απορία του στο τι είδους φάσματα θα προκύψουν εάν χρησιμοποιήσει την Αθροιστική Συνάρτηση Κατανομής (Cumulative Distribution Function CDF) αντί της PMF η ακόμη εάν χρησιμοποιούσε διακριτά βήματα αυτών των CDF συναρτήσεων ως

$$CDFD(CR_1, CR_2) = \sum_0^{CR_2} PMF(CR) - \sum_0^{CR_1} PMF(CR) = \sum_{CR_1}^{CR_2} PMF(CR) \quad (3.9)$$

και στις οποίες θα αναφερόμαστε ως CDF Differences (CDFD) στην συνέχεια του κειμένου.



Εικόνα. 3.12: Φασματικές εκτιμήσεις Mössbauer με χρήση της μεθόδου PMF για $CR=0$ (a) και της CDFD μεθόδου με βήμα $CR=2$ ως 1-3 (b), 3-5 (c), 5-7 (d), 7-9 (e), 9-11 (f), 11-13 (g), 13-15 (h) και 15-17 (i) counts/TI όπως περιγράφεται στο κείμενο.

Εάν εκτελέσουμε τους υπολογισμούς PMF(0) και CDFD για την περίπτωση κατανομής Poisson και βήματα εύρους 2 ως εξής: από $CR_1 \rightarrow CR_3$ (CDFD 2), $CR_3 \rightarrow CR_5$ (CDFD 4) κοκ μέχρι την τιμή $CR=17$ counts/TI θα παραχθεί το σύνολο φασμάτων που εμφανίζεται στην εικόνα 3.12. Επιλέξαμε βήμα 2 στον υπολογισμό των CDFD για λόγους πλήθους γραφημάτων ενώ θα μπορούσε ο υπολογισμός να εκτελεστεί ακόμη και σε βήμα μονάδος. Δεν επεκτείναμε το υπολογισμό πέραν της $CR=17$ counts/TI δεδομένου ότι οι τιμές πιθανοτήτων είναι ιδιαίτερος μικρές για τέτοιες τιμές CR. Παρόλα αυτά τίποτα δεν μας εμποδίζει να εκτελέσουμε υπολογισμούς ακόμη και σε τιμές CR μεγαλύτερες των πειραματικά καταγεγραμμένων. Στην πραγματικότητα

το μοντέλο προσαρμογής προβλέπει ότι εάν αφήναμε το πείραμα να εξελιχθεί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα ακόμη πιο ακραίες τιμές CR θα καταγραφόταν.

Με βάση τις φασματικές εκτιμήσεις που εμφανίζονται την εικόνα 3.12 μπορούμε να κάνουμε τα ακόλουθα καταρχήν σχόλια:

1. Τα φάσματα της PMF(0) και CDFD για μικρές τιμές CR έχουν μεγαλύτερες συμβολές στα κανάλια συντονισμού, ενώ σε αντίθεση για υψηλές τιμές CR τα φάσματα υπολογισμένα με την μέθοδο CDFD κυριαρχούνται από συνεισφορές BG. Το αποτέλεσμα αυτό είναι από φυσικής πλευράς αναμενόμενο λόγω της φύσης του πειράματος και συσχετίζει τα κανάλια συντονισμού με χαμηλότερες πιθανότητες ανίχνευσης φωτονίων με φυσικό τρόπο. Αυτή η παρατήρηση μας έδωσε κίνητρο ώστε να αναζητήσουμε με πειραματικό και όχι μαθηματικό τρόπο την ύπαρξη πραγματικών φασμάτων εκπομπής σε γεωμετρικές διέλευσης. Η ύπαρξη τέτοιων φασμάτων επιβεβαιώθηκε πειραματικά τόσο για την περίπτωση ^{57}Fe όσο και ^{119}Sn και η συλλογή των φασμάτων έγινε με χρήση της τυπικής SMCS χωρίς να αφήνει καμία αμφιβολία για την παρουσία τους. Η ακριβής περιγραφή της μεθοδολογίας που ακολουθήσαμε ώστε να γίνει τεχνικά εφικτή η παρατήρηση των φασμάτων εκπομπής εντός γεωμετρών διέλευσης θα αναλυθεί στο κεφάλαιο 5.
2. Το σημείο αντιστροφής επικρατούσας πιθανότητας των φασμάτων συμβαίνει γύρω από την μέση CR τιμή $\approx 8 \text{ counts/TL}$.

Από το σύνολο των φασμάτων της εικόνας 3.12 δύο παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Το πρώτο αφορά την περίπτωση CDFD γύρω από την μέση τιμή ροής του BG (Εικόνα 3.12e) και στο οποίο θα αναφερόμαστε ως CDF Around Mean (CDFDAM) ενώ το δεύτερο αφορά τον υπολογισμό της PMF στον σημείο μηδενικής ροής (PMF-0). Στην ενότητα 3.3.8 θα αποδειχθεί μαθηματικά γιατί τα φάσματα CDFDAM αποτελούν έγκυρες φασματικές προσεγγίσεις μέσω των τιμών.

3.3.5 Η συμπεριφορά των πρωτογενών δεδομένων

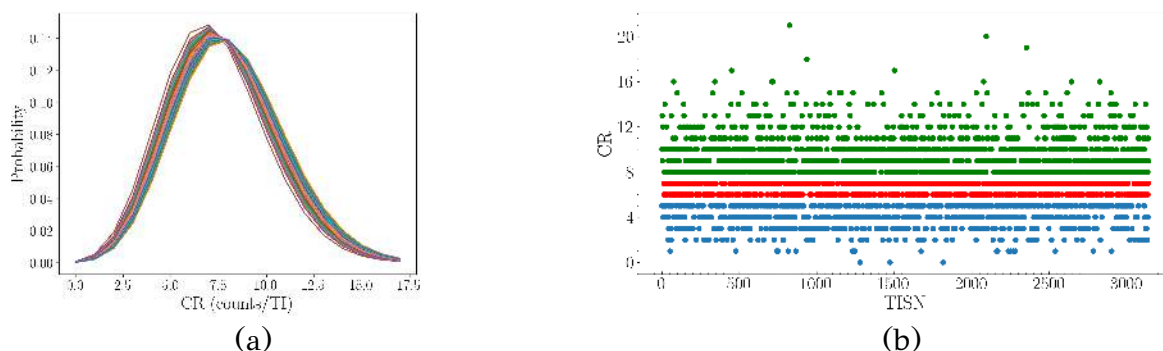
Οι προσεγγίσεις φασμάτων με τις μεθόδους PMF(0), CDFD του σχήματος 3.12 μπορεί να προκαλέσουν μια αρχική έκπληξη στον αναγνώστη όμως αυτή η συμπεριφορά είναι στατιστικά αναμενόμενη και κατά συνέπεια παρόμοια συμπεριφορά θα πρέπει να εμπεριέχεται ακόμη και στα πρωτογενή δεδομένα χωρίς να γίνει κανενός είδους υπόθεση ή επεξεργασία για την στατιστική κατανομή που αυτά ικανοποιούν.

Για να κατασκευάσει κάποιος την **ακριβώς ίδια εκτίμηση** φάσματος από τα πρωτογενή δεδομένα που παράγει η νέα μέθοδος συλλογής με εκείνη της τεχνικής SMCS θα χρειαστεί να εφαρμόσουμε την έκφραση

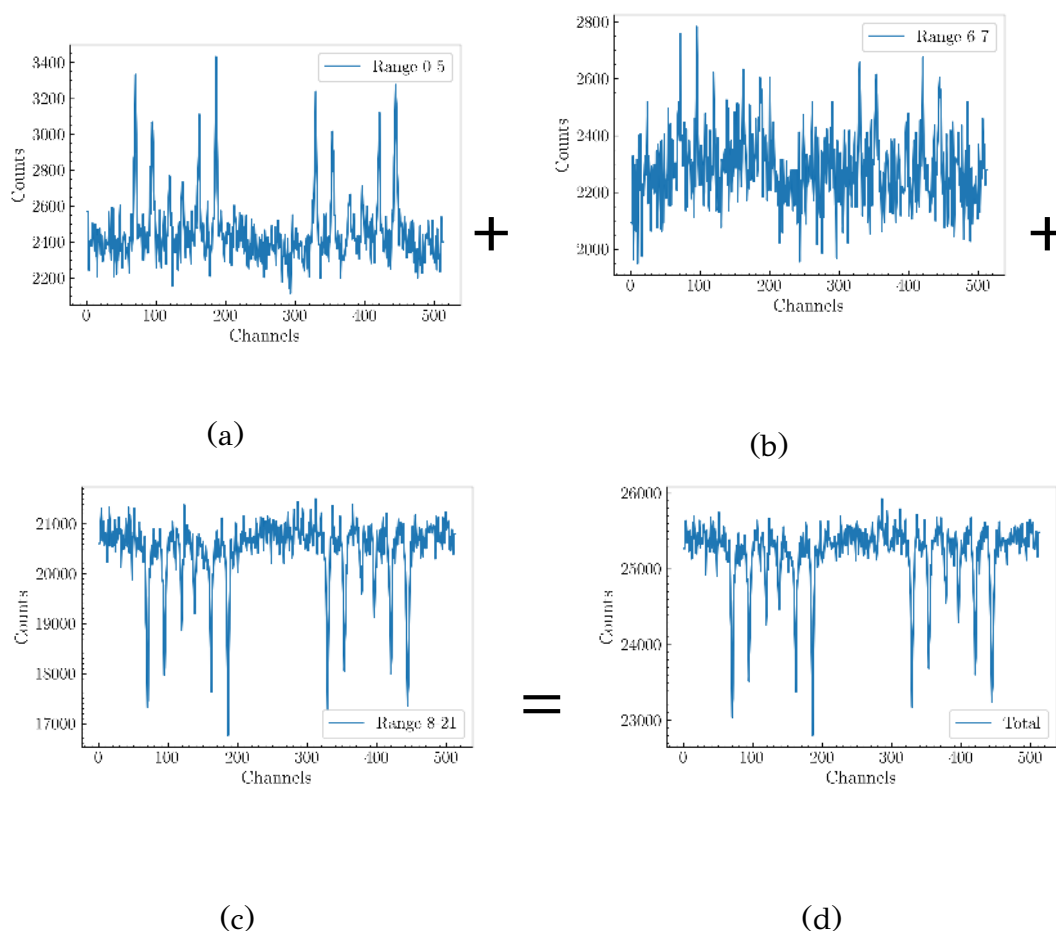
$$\sum_{CR_{min}}^{CR_{max}} CR \cdot O_{CR} \tag{3.10}$$

για το σύνολο των καναλιών, όπου O_{CR} είναι το πλήθος εμφάνισης μιας συγκεκριμένης ροής CR και το άθροισμα έχει όρια από την ελάχιστη πειραματικά εμφανιζόμενη ροή CR_{min} έως την μέγιστη CR_{max} .

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής



Εικόνα. 3.13: Βέλτιστες προσαρμογές κατανομών Poisson για το σύνολο των 512 καναλιών (a). Στο γράφημα (b) τα πειραματικά δεδομένα αφορούν το κανάλι 69 και αποδίδονται 3 διαμερίσεις των τιμών CR με διαφορετικό χρωματισμό. Χαμηλές τιμές (μπλέ χρώμα), ενδιάμεσες τιμές (κόκκινο χρώμα) και υψηλές τιμές (πράσινο χρώμα).



Εικόνα. 3.14: Μερική άθροιση CR των πρωτογενών δεδομένων, εντός των διαμερίσεων του σχήματος 3.13b. Οι 3 SMCS φασματικές συλλογές που προκύπτουν αντιστοιχούν σε χαμηλές (a), ενδιάμεσες (b) και υψηλές CR τιμές (c). Το άθροισμα του πλήθους παλμών των γραφημάτων (a), (b), (c) αποδίδεται στο γράφημα (d).

Δεδομένης της γραμμικής φύσης (επιμερισμός), της προσθετικής διαδικασίας το ίδιο ακριβώς αποτέλεσμα μπορεί να γίνει και από k διαμερίσεις των αρχικού εύρους ροών (Εικόνα 3.13b) δεδομένου ότι $\sum_{CR_{min}}^{CR_{max}} CR \cdot O_{CR} = \sum_{i=1}^k \sum_{CR_{mini}}^{CR_{maxi}} CR \cdot O_{CR}$. Από το σύνολο του πλήθους των πιθανών διαμερίσεων του διατεταγμένου συνόλου ($CR_{min} \dots CR_{max}$) υπάρχει μια διαμέριση η οποία είναι μοναδική και ξεκάθαρη (unambiguous).

Αυτή είναι η διμερής διαμέριση γύρω από την μέση τιμή των ροών του συνόλου των καναλιών και η οποία στην συγκεκριμένη πειραματική συλλογή είναι $CR_{mean} = 8 \text{ counts/TI}$. Η αμέσως μεγαλύτερης τάξης διαμέριση είναι η τριμερής αλλά δεδομένου ότι αυτή δεν ορίζεται με μοναδικό τρόπο θα χρησιμοποιήσουμε σαν οδηγό το γράφημα 3.13a ώστε να προσδιορίζουμε μια κατά το δυνατόν ισοεμβαδική τέτοιου είδους τριμερή διαμέριση (Εικόνα 3.13b).

Χαρακτηρίζοντας τις τιμές του συνόλου των εμφανιζόμενων ροών CR ως μικρές, μεσαίες και μεγάλες και με την βοήθεια της οπτικής εποπτείας, της Εικόνας 3.13a μια τέτοια διαμέριση είναι η $[CR_{min}^{low} = 0, CR_{max}^{low} = 5]$, $[CR_{min}^{central} = 6, CR_{max}^{central} = 7]$ και $[CR_{min}^{high} = 8, CR_{max}^{high} = 21]$, (Εικόνα 3.13b). Το αποτέλεσμα εφαρμογής της έκφρασης 3.10 σε αυτή την διαμέριση και η οποία είναι η ίδια που θα χρησιμοποιούσαμε για τον υπολογισμό μιας SMCS εκτίμησης φάσματος εμφανίζεται στην εικόνα 3.14

Θεωρούμε ότι αυτός ο συγκεκριμένος τρόπος διαμέρισης των πρωτογενών δεδομένων παρότι είναι μαθηματικής φύσης μπορεί να δεχθεί και μια ενδιαφέρουσα φυσική ερμηνεία. Χωρίς ιδιαίτερη δυσκολία μπορεί κάποιος να ερμηνεύσει το τελικό φάσμα που συλλέγει η διαδικασία SMCS εικόνα 3.14d ως άθροισμα τριών επιμέρους διαδικασιών:

1. Μίας διαδικασίας η οποία παράγει φάσματα εκπομπής (χαμηλές ροές).
2. Μίας διαδικασίας η οποία παράγει φάσματα υποβάθρου (μεσαίες ροές) background.
3. Μίας διαδικασίας η οποία παράγει τα συνήθη φάσματα απορρόφησης γεωμετρικών διέλευσης (υψηλές ροές).

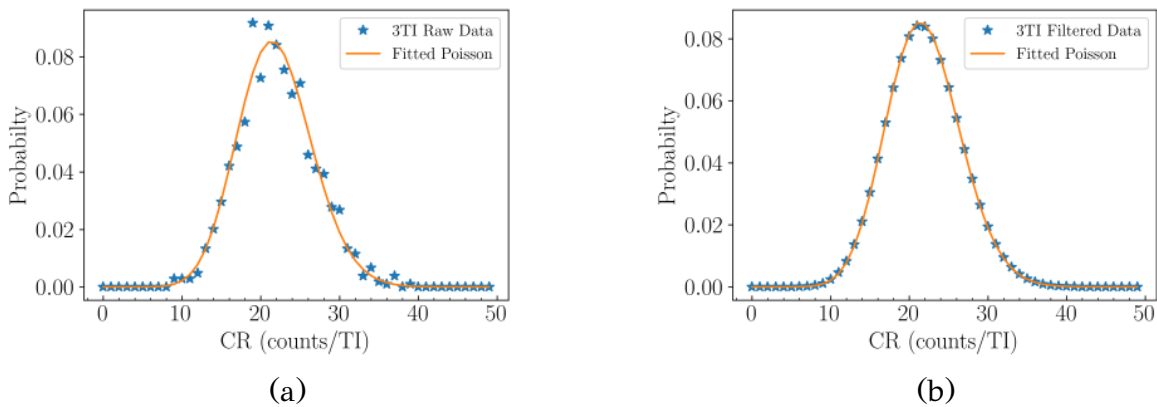
Επιπλέον η συμπεριφορά αυτή παραμένει από την αρχή ως το τέλος της χρονικής διάρκειας συλλογής και είναι ανεξάρτητη από την επιλογή της τιμής TI που θα χρησιμοποιήσουμε. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει ότι στα φάσματα Mössbauer που συλλέγονται σε γεωμετρικές διέλευσης υπάρχουν διαρκώς δύο ανταγωνιστικές διαδικασίες και αφορά ένα πραγματικό πειραματικό και μαθηματικό γεγονός που σχετίζεται με την διωνυμική φύση της διαδικασίας καταγραφής. Η παρατήρηση αυτή μας έδωσε επιπλέον κίνητρο να αναζητήσουμε την ύπαρξη πραγματικών φασμάτων εκπομπής στον ενεργειακό χώρο και χωρίς καμία τροποποίηση της πειραματικής διάταξης, έτσι όπως ακριβώς χρησιμοποιείται στην φασματοσκοπία Mössbauer και γεωμετρικές διέλευσης.

3.3.6 Σχετικά με την επιλογή του TI

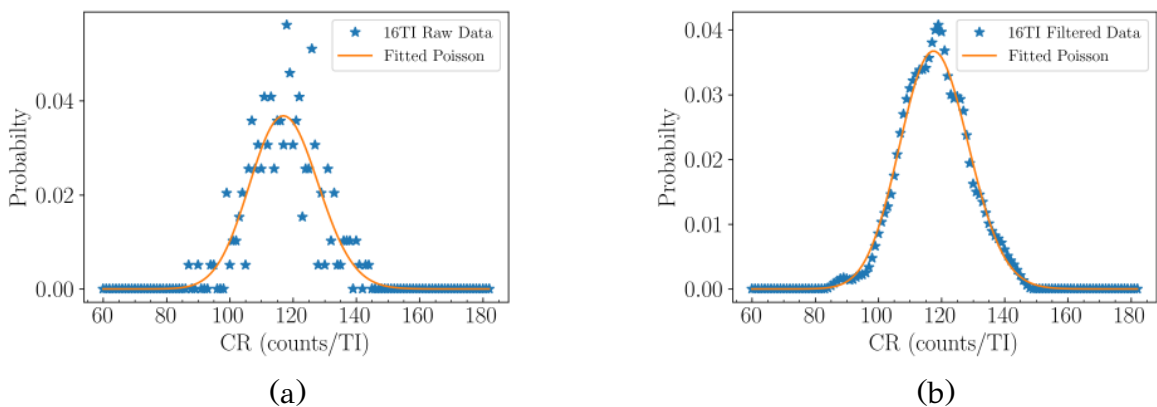
Στην περίπτωση της πειραματικής συλλογής που χρησιμοποιήσαμε ως παράδειγμα αναφέραμε ότι χρησιμοποιήθηκε $TI=30 \text{ s}$ και το οποίο έδινε μέση τιμή ροής στην

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

BL $CR_{BL} \approx 8 \text{ counts/s}$. Θα μπορούσαμε να επιλέξουμε ένα μεγαλύτερο η μικρότερο χρονικό βήμα TI, ωστόσο χρειάζεται να κάνουμε την ακόλουθη επισήμανση. Όλα τα ακέραια η κλασματικά βήματα μεγαλύτερα της αρχικά επιλεγμένης TI τιμής μπορούν να κατασκευαστούν με μονοσήμαντο τρόπο από τα πρωτογενή δεδομένα και ένα νέο σύνολο δεδομένων θα προκύψει. Το νέο αυτό σύνολο δεδομένων θα είναι ακριβώς ίδιο με εκείνο το οποίο θα μετρούσαμε και πειραματικά εάν εξαρχής είχαμε επιλέξει αυτό το μεγαλύτερο χρονικό βήμα TI. Εν γένει για μια ακέραια τιμή n ένα νέο $TI' = n \cdot TI$ μπορεί να οριστεί και μια νέα συλλογή δεδομένων θα προκύψει από την πρόσθεση των τιμών CR n διαδοχικών TISN χρονικών διαστημάτων και ένα νέο σύνολο δεδομένων με διπλάσια μέση τιμή $CR_{BL} \approx n \cdot CR \text{ counts/s}$ θα δημιουργηθεί ενώ το πλήθος των δεδομένων θα μειωθεί κατά $1/n$. Αυτό το καινούργιο σύνολο δεδομένων μπορεί επίσης μέσω των μεθόδων MPF, MFXFP, CDFDAM να οδηγήσει σε νέες μαθηματικά έγκυρες φασματικές εκτιμήσεις.



Εικόνα. 3.15: Κατανομές πιθανότητας για την περίπτωση 3-TI raw (a) και την αντίστοιχη για δεδομένα μετά την δράση χαμηλοπερατού ψηφιακού φίλτρου (b) μαζί με τις βέλτιστες προσαρμογές Poisson.

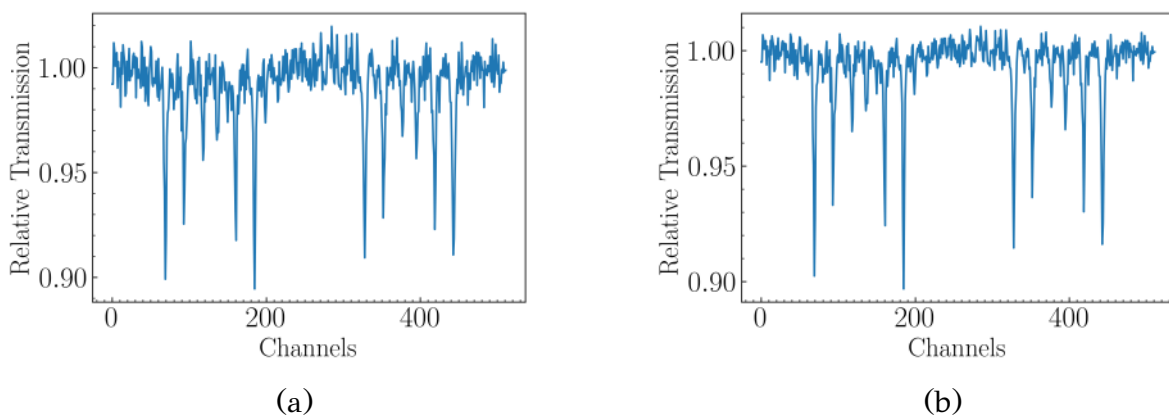


Εικόνα. 3.16: Κατανομές πιθανότητας για την περίπτωση 16-TI raw (a) και την αντίστοιχη για δεδομένα μετά την δράση χαμηλοπερατού ψηφιακού φίλτρου (b) μαζί με τις βέλτιστες προσαρμογές Poisson.

Δεδομένου όμως της μη γραμμικής φύσης της διαδικασίας βελτιστοποίησης αυτές

3. Περιγραφή της νέας μεθόδου στατιστικής συλλογής

οι νέες φασματικές εκτιμήσεις θα είναι ελαφρά διαφορετικές από την αρχική φασματική εκτίμηση. Οι εικόνες 3.15 και 3.16 δείχνουν την μορφολογία των κατανομών CR ενδεικτικά για τις περιπτώσεις $n = 3$ και $n = 16$ αντίστοιχα. Μια πρώτη παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε όσον αφορά τις εικόνες 3.15a, 3.16a είναι ότι η διακριτότητα των δεδομένων αυξάνει όσο η τιμή TI μεγαλώνει. Η διαδικασία ελαχιστοποίησης μπορεί να γίνει στα πρωτογενή δεδομένα (Εικόνες 3.15a, 3.16a). Για λόγους μείωσης του φαινομένου διακριτότητας (digitization), τα δεδομένα μπορούν να υποστούν επεξεργασία χρησιμοποιώντας ένα χαμηλοπερατό φίλτρο (π.χ Hanning Filter) [Hann (1903)] πριν την διαδικασία της βέλτιστης προσαρμογής μιας στατιστικής κατανομής 3.15b, 3.16b. Το αποτέλεσμα της προσέγγισης φάσματος Mössbauer στα ομαλοποιημένα δεδομένα για $n = 3$ εμφανίζονται στην εικόνα 3.17.



Εικόνα. 3.17: Φασματική εκτίμηση για $n=3$ ($TI=90$ s) χρησιμοποιώντας τις μεθόδους MFP (a) και CDFDAM (b) κατόπιν εφαρμογής Hanning φίλτρου στα πρωτογενή δεδομένα.

Η περίπτωση $T_I' = n \cdot TI$, $n > 1$ είναι κάτι που μπορούμε να το χειριστούμε υπολογιστικά. Η αντίστροφη όμως διαδικασία, να μεταβούμε δηλαδή σε χρονικά διαστήματα μικρότερα από εκείνο στο οποίο έγινε η αρχική χρονική μέτρηση δεν είναι τόσο τετριμμένη. Μια μέση ροή $CR = N$ counts/sec που εμφανίστηκε σε χρονικό διάστημα TI δεν σημαίνει απαραίτητα ότι σε 2 διαδοχικά χρονικά διαστήματα $TI/2$ θα εμφανιστούν 2 ίσες $CR/2$ ροές. Η διαμέριση σε μικρότερα χρονικά διαστήματα δεν μπορεί να οριστεί με μονοσήμαντο τρόπο δεδομένου ότι υπάρχει ένα πολύ μεγαλύτερο πλήθος διαμερίσεων που αθροιστικά οδηγεί στο ίδιο αποτέλεσμα (πχ. $1+7 = 2+6 = 8+0 = 8$ counts/sec) και η μελέτη του πλήθους τέτοιου είδους διαμερίσεων είναι ο πυρήνας ορισμού της στατιστικής. Παρότι η διαδικασία σύνθεσης μεγαλύτερων χρονικών διαστημάτων $T_I' = n \cdot TI$ είναι τελεολογική (deterministic) δεν ισχύει το ίδιο για την αποσύνθεση σε μικρότερα χρονικά $T_I' = TI/2$. Ο μόνος τρόπος να συλλέξουμε την πραγματική πειραματική κατανομή είναι να έχουμε θέσει εκ των προτέρων αυτή την μικρότερη χρονική μονάδα ως την μονάδα χρονικής διακριτότητας της πειραματικής διαδικασίας.

Το γεγονός αυτό θέτει το ερώτημα ποια μπορεί να είναι η ελάχιστη τιμή TI .

Όλη η πειραματική διαδικασία της φασματικής συλλογής δεν αποτελεί παρά επανάληψη σε μεγάλο αριθμητικό πλήθος της ταλαντωτικής κίνησης της πηγής.

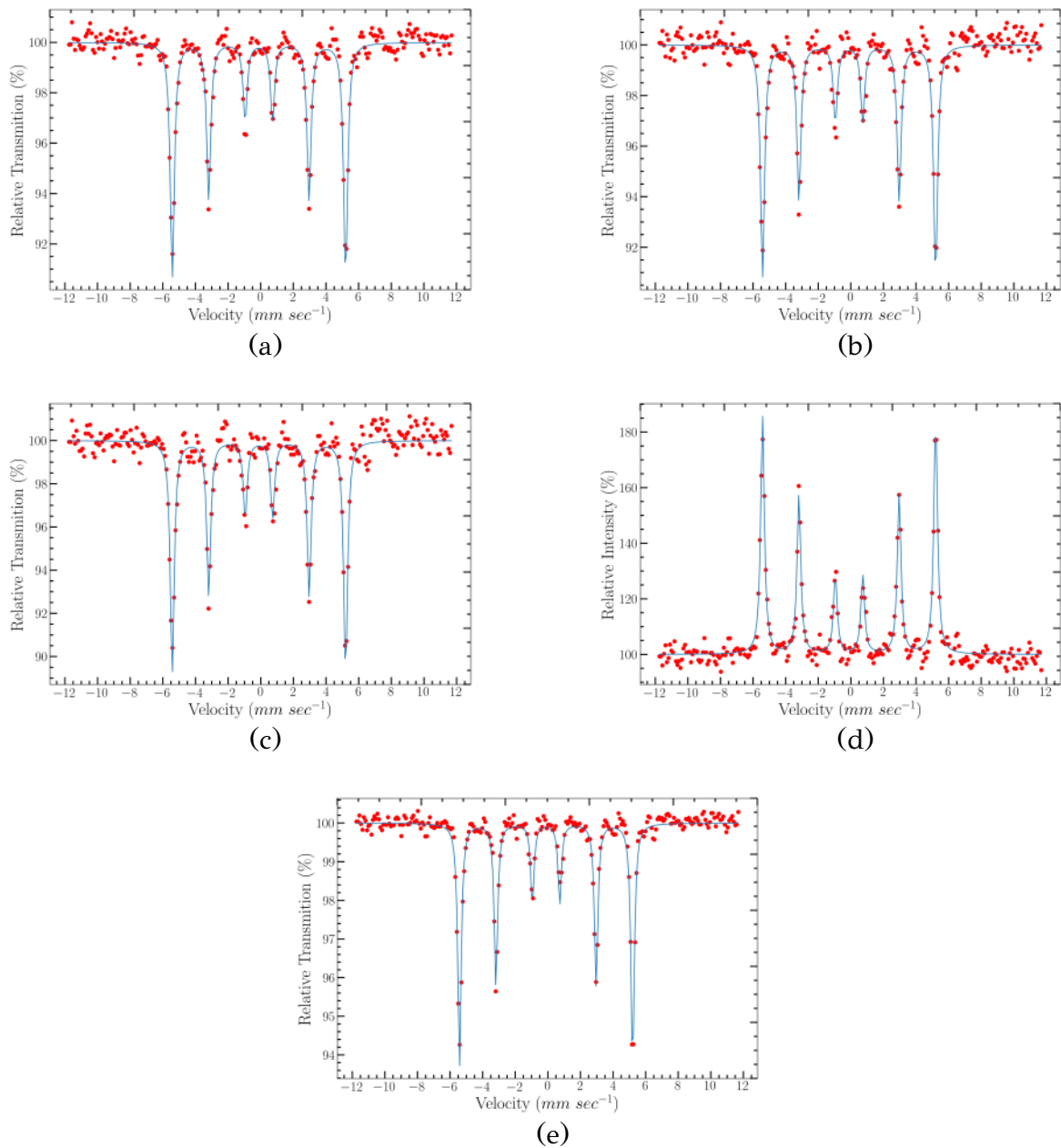
3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

Η περίοδος αυτής της ταλάντωσης T διαιρούμενη με το πλήθος των καναλιών N ορίζει την χρονική διάρκεια $DT = T/N$ του στοιχειώδους πειράματος το οποίο για στατιστικούς λόγους το επαναλαμβάνουμε σε μεγάλο πλήθος $N_{repetitions}$ ώστε οι παλμοί που καταγράφονται συνολικά (Total Counts TC) να συγκλίνουν σε μια μέση τιμή $\mu = TC/N_{repetitions}$ λόγω του στατιστικού νόμου των μεγάλων αριθμών [Borel (1909)]. Αυτή η τιμή DT είναι που καθορίζει και την ελάχιστη τιμή του TI. Για την περίπτωση του σιδήρου και εύρος ταχυτήτων από -12 cm/sec έως 12 cm/sec η περίοδος T είναι $41.96 \dots 51.20 \text{ ms}$ και κατά συνέπεια τα τυπικά μεγέθη της $DT = TI_{min}$ είναι στην περιοχή των $80 \dots 100 \mu\text{s}$. Τη μέση τιμή ροής παλμών εντός αυτού του θεμελιώδους χρονικού διαστήματος θα την ονομάσουμε natural CR και την αντίστοιχη χρονική διάρκεια natural TI. Για τον υπολογισμό της τάξης μεγέθους του αναγκαίου αποθηκευτικού χώρου σε ψηφιακή μορφή θα χρειαστεί να κάνουμε κάποιες αρχικές εκτιμήσεις όσον αφορά την μέγιστη ροή παλμών που μπορεί ανά κανάλι να εμφανιστεί, όπως επίσης και για το πλήθος των καναλιών (ανάλυση του φάσματος) εκφρασμένες στην στοιχειώδη μονάδα ψηφιακής αποθήκευσης δηλαδή σε bit. Για παράδειγμα μια πλήρης πειραματική δειγματοληψία $512=2^9$ καναλιών (μια ταλάντωση της πηγής) με μέσο ρυθμό παλμών $8=2^3 \text{ counts/DT}$ έχει συνολική χωρητικότητα πληροφορίας 12 bit . Το χρονικό διάστημα μίας μέρας περιλαμβάνει $2109375 \approx 2^{21}$ πειραματικές επαναλήψεις. Συνολικά λοιπόν η ασυμπίεστη πληροφορία σε byte $=2^8 \text{ bit}$ απαιτεί περίπου 33MB αποθηκευτικού χώρου. Η χρήση τυπικών αλγορίθμων συμπίεσης μπορεί να οδηγήσει σε μείωση μιας τάξης μεγέθους όποτε ένας ρεαλιστικός υπολογισμός για την περίπτωση δειγματοληψίας σε natural TI οδηγεί σε πειραματικές συλλογές μεταξύ $1-10 \text{ MB}$ ημερησίως κάτι που για τις σύγχρονες αποθηκευτικές δυνατότητες είναι τετριμμένο. Η υπόθεση των 8 counts/DT δεν είναι μια αυθαίρετη υπόθεση αλλά μάλλον κάτι που αντιστοιχεί σε πραγματικές συνθήκες που αφορούν πηγή 50mCi σε χρήση λίγες μόλις μέρες μετά από την κατασκευή της.

Σε κάθε περίπτωση από στατιστικής πλευράς έχουμε την δυνατότητα να υπολογίσουμε και την μέγιστη χωρητικότητα παλμών εντός ενός καναλιού. Η φυσική διαδικασία πυρηνικής αποδιέγερσης στην περίπτωση του σιδήρου είναι $\approx 100 \text{ ns}$ δηλαδή το μικρότερο πλάτος διακριτού παλμού είναι αυτής της τάξης μεγέθους, όμως επιπλέον χαρακτηριστικά τα οποία αφορούν την μετρητική διαδικασία όπως counter's time delay responses, measurement delays, pulse shaping delays etc [Tsoulfanidis et al. (2015)], [Crouthamel et al. (1970)] διαπλατύνουν τους ανιχνεύσιμους παλμούς ώστε να αποκτήσουν ένα φυσικό εύρος στην περιοχή από $1-5 \mu\text{s}$. Κατά συνέπεια ακόμη και για τους στενότερους δυνατά πειραματικά ανιχνεύσιμους παλμούς της τάξης $1 \mu\text{s}$, σε ένα κανάλι τυπικής χρονικής διάρκειας $80 \mu\text{s}$, εάν δεν επιθυμούμε στατιστική διαρροή σε γειτονικά κανάλια (δηλαδή παραμόρφωση σήματος), η μέγιστη δυνατή πειραματικά μετρήσιμη μέση ροή θα πρέπει να περιοριστεί σε $80 - 2 * \sqrt{80} \approx 60 \text{ counts/DT}$. Μάλιστα εάν επιθυμούσαμε μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα στο φάσμα μας, κατά συνέπεια μεγαλύτερο πλήθος καναλιών αυτή η μέγιστη δυνατή ροή θα πρέπει να μειωθεί ακόμη περισσότερο ².

²Στο σύνολο της βιβλιογραφίας δεν γίνεται καμία αναφορά σε αυτό το στατιστικό γεγονός, δηλαδή ότι η διακριτική φασματική ικανότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της έντασης ακτινοβολίας (μέσου πλήθους παλμών ανά μονάδα χρόνου)

3.3.7 Σύγκριση χαρακτηριστικών των φασματικών εκτιμήσεων



Εικόνα. 3.18: Βέλτιστες προσαρμογές με χρήση του κώδικα IMSG σε αναδιπλωμένες φασματικές εκτιμήσεις με χρήση των SMCS (a), MFP (b), MXFXP (c), PMF-0 (d) και CDFDAM (e) μεθόδων.

Στην προηγούμενη ενότητα είδαμε πως μπορούμε να έχουμε τουλάχιστον 5 διαφορετικές αλλά εξίσου μαθηματικά έγκυρες φασματικές εκτιμήσεις. Στη παρούσα ενότητα θα συγκρίνουμε ποιοτικά τα χαρακτηριστικά τους και ποσοτικά τις φυσικές τους παραμέτρους, με χρήση του προγράμματος προσαρμογής φασμάτων Mössbauer IMSG [Douvalis et al. (2009)], το οποίο έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριό μας ώστε να προσαρμόζει με βέλτιστο τρόπο θεωρητικά φάσματα Mössbauer ^{57}Fe

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

και ^{119}Sn σε πειραματικά δεδομένα. Στην εικόνα 3.18 παρουσιάζονται σχηματικά τα αποτελέσματα των προσαρμογών, ενώ ο πίνακας 3.1 περιέχει τα αριθμητικά τους αποτελέσματα.

Procedure	δ mm/s	$\Gamma/2$ mm/s	B_{hf} kG	2ϵ mm/s	SNR	effect (%)
SMCS	-0.002	0.150	330.0	0.007	26	8
MFP	-0.003	0.149	330.1	0.004	24	8
MXFXP	-0.006	0.145	330.0	0.000	22	10
PMF-0	-0.003	0.135	330.1	0.004	32	80
CDFDAM	-0.004	0.125	330.1	0.003	45	6

Table 3.1: Τιμές παραμέτρων Mössbauer που προέκυψαν από την διαδικασία βέλτιστης προσαρμογής τω φασματικών εκτιμήσεων που εμφανίζονται στην Εικόνα 3.18 καθώς και οι αντίστοιχες τιμές των SNR και effect. Τα εκτιμώμενα σφάλματα είναι ± 0.005 mm/s για δ , $\Gamma/2$, και 2ϵ , ± 0.1 kG για το μαγνητικό πεδίο B_{hf} , 1 για το SNR και τέλος 1% για το effect. Η τιμή δ δίδεται ως προς $a - Fe$ σε θερμοκρασία 300K.

Τα μεγέθη που θα συγκρίνουμε είναι η ισομερής μετατόπιση δ η τετραπολική ηλεκτρική διάσπαση 2ϵ , το υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο B_{hf} , το πλάτος των γραμμών συντονισμού $\Gamma/2$ (ημίσειο πλάτος στο ήμισυ του μεγίστου ύψους, Half Width at Half Maximum HWHM) το SNR και το effect (μέγιστο μέγεθος απορρόφησης). Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των φασμάτων ^{57}Fe Mössbauer ήταν ο μεταλλικός $a - Fe$, σε μορφή σκόνης και το φάσμα του υλικού αυτού μπορεί να προσαρμοστεί με μια μόνο μαγνητική συνιστώσα Λορενζιανού σχήματος κορυφών συντονισμού. Η υπολογισμός του SNR έγινε με χρήση της έκφραση $SNR = \frac{effect}{\sigma(BL)}$ όπου $\sigma(BL)$ είναι η τυπική απόκλιση σε σύνολο 60 σημείων BL, με 30 πλευρικά σημεία εκατέρωθεν του κέντρου του φάσματος.

Από τα συγκριτικά αποτελέσματα του πίνακα μπορούμε να εξαγάγουμε τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι τιμές των δ , 2ϵ , B_{hf} όλων των φασματικών προσεγγίσεων είναι πρακτικά ίδιες εντός των ορίων του πειραματικού σφάλματος.
- Η περίπτωση MFP παρουσιάζει μια ασθενή βελτίωση πλάτους γραμμών σε σχέση με την μέθοδο SMCS, συνοδευόμενη από μείωση του SNR της τάξης του $2/26 \approx 8\%$, ενώ το συνολικό effect παραμένει αμετάβλητο.
- Η περίπτωση MXFXP παρουσιάζει επίσης μια ασθενή, αλλά ισχυρότερη βελτίωση πλάτους γραμμών 0.005 mm/s συνοδευόμενη όμως από περαιτέρω μείωση του SNR της τάξης του $4/26 \approx 15\%$ σε σχέση με τα μεγέθη της μεθόδου SMCS με ταυτόχρονη αύξηση του effect της τάξης 10%.
- Η PMF-0 φασματική προσέγγιση εμφανίζει σημαντική βελτίωση του πλάτους γραμμών συνοδευόμενη τόσο από σημαντική βελτίωση του SNR της τάξης του $6/19 \approx 19\%$ ως προς την SMCS και μεγάλη αύξηση του effect από 8% σε 80%. Αυτά τα αποτελέσματα είναι τόσο στατιστικά όσο και φυσικά αναμενόμενα.

Οι χαμηλές ροές συμμετέχουν στην διαμόρφωση των γραμμών συντονισμού ενώ οι υψηλές ροές στην διαμόρφωση του υποβάθρου. Η PMF-0 διαδικασία εκ φύσεως αποκλείει της υψηλές ροές με συνέπεια την ενίσχυση των γραμμών συντονισμού σε σχέση με το υπόβαθρο.

- Η περίπτωση CDFDAM παρουσιάζει μια σημαντική βελτίωση τόσο του πλάτους γραμμών συντονισμού κατά 0.025 mm/s όσο και θεαματική βελτίωση του SNR $\approx 19/26 \approx 73\%$. Το effect είναι της τάξης του 6%. Η αιτία αυτής της συμπεριφοράς δεν είναι άμεσα προφανής αλλά θα αποδειχθεί στην παράγραφο 3.3.8 ότι οφείλεται στην εξίσωση 3.3 και τις ιδιότητες της κατανομής Poisson.

Τα σφάλματα που αφορούν τις εκτιμήσεις παραμέτρων Mössbauer του πίνακα 3.1 καθορίζονται από τις διαδικασίες φασματικής αναδίπλωσης και βαθμονόμησης. Οι τιμές σφαλμάτων για τις παραμέτρους που εκφράζονται σε μονάδες mm/s είναι ± 0.005 mm/s και για την παράμετρο B_{hf} της τάξης ± 0.1 kG. Λαμβάνοντας υπόψη τις τάξεις μεγέθους των σφαλμάτων τόσο η διαδικασία PMF-0 όσο και η CDFDAM δεδομένου ότι οδηγούν σε σημαντικές βελτιώσεις τόσο όσον αφορά την παράμετρο $\Gamma/2$ όσο και τις βελτιώσεις SNR σε σχέση με τα αντίστοιχα μεγέθη της καθιερωμένης SMCS αποτελούν σημαντικό πλεονέκτημα. Συγκεκριμένα στην βιβλιογραφία [Gütlich et al. (2011)] υπάρχει η ακόλουθη προσεγγιστική έκφραση η οποία συνδέει τις τιμές SNR, effect, CR με τον συνολικό χρόνο Δt της πειραματικής διαδικασίας SMCS ως:

$$\Delta t = \frac{SNR^2}{effect^2 CR} \quad (3.11)$$

Αντικαθιστώντας τις αντίστοιχες τιμές του φάσματος CDFDAM ($SNR = 45, effect = 0.06$) και δεδομένου ότι για την πειραματική μας διαδικασία $TI = 30$ s $\rightarrow CR = 8/30 \approx 0.26$ counts/s καταλήγουμε στο συμπέρασμα, ότι μια αντίστοιχη SMCS πειραματική συλλογή θα χρειαζόταν συνολικά περίπου 2109375 s δηλαδή περισσότερες από 24 ημέρες πειραματικής συλλογής!!!! Εάν αντικαταστήσουμε στην έκφραση 3.11 τα πραγματικά δεδομένα της πειραματικής συλλογής με την μέθοδο SMCS, δηλαδή $SNR = 26, effect = 0.08, CR = 0.26$ counts/s η χρονική πρόβλεψη είναι 4.5 περίπου ημέρες ενώ στην πραγματικότητα η πειραματική συλλογή διήρκεσε μια μόνο ημέρα. Αυτό υποδεικνύει κατά την άποψη του συγγραφέα του παρόντος κειμένου ότι οι υποθέσεις στις οποίες βασίστηκε η απόδειξη της έκφρασης 3.11 και υιοθετούνται από το σύνολο σχεδόν της βιβλιογραφίας της φασματοσκοπίας Mössbauer απέχουν πολύ από την πειραματική πραγματικότητα.³ Σε κάθε περίπτωση όμως η χρονική βελτίωση που επιτυγχάνεται με την χρήση της μεθόδου CDFDAM έναντι της κλασσικής μεθόδου συλλογής είναι μιας τάξης μεγέθους.

3.3.8 Γιατί τα φάσματα CDFDAM αποτελούν έγκυρες προσεγγίσεις μέσω των τιμών.

Θα εξηγήσουμε τώρα γιατί τα φάσματα που προκύπτουν από την διαδικασία CDFDAM αποτελούν έγκυρες φασματικές προσεγγίσεις μέσω των τιμών. Η απόδειξη

³Η έκφραση 3.11 είναι ο λόγος που οι πηγές χαμηλής δραστηριότητας θεωρούνται ακατάλληλες για χρήση στην φασματοσκοπία Mössbauer

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

θα γίνει για την περίπτωση συνεχούς και συμμετρικής γύρω από την μέση τιμή στατιστικής κατανομής όπως είναι η κανονική κατανομή και θα μεταφέρουμε το αποτέλεσμα στην περίπτωση της διακριτής κατανομής Poisson.

Θα ξεκινήσουμε παρατηρώντας ότι ένα φάσμα δεν είναι παρά ένα διατεταγμένο σύνολο αριθμών οι οποίοι αντιπροσωπεύουν μέσες τιμές π.χ $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_2, \dots$ και φυσικά το ίδιο ακριβώς φάσμα αναπαρίσταται και από το ήμισυ αυτών των τιμών ως $\frac{\bar{x}_1}{2}, \frac{\bar{x}_2}{2}, \frac{\bar{x}_3}{2}, \dots$. Ο ορισμός της μέσης τιμής μιας θετικά οριζόμενης κατανομής PDF είναι $\bar{x} = \int_0^{\infty} xf(x)dx$ και δεδομένης της υπόθεσης ότι πρόκειται για συμμετρική ως

προς την μέση τιμή κατανομή θα ισχύει $\frac{\bar{x}}{2} = \int_0^{\bar{x}} xf(x)dx$. Ερμηνεύοντας την εξίσωση 3.3 ότι αναπαριστά μέσες τιμές αυτή θα γραφεί ως $\rightarrow \frac{\overline{N(v)}}{2} = \frac{\overline{BG}}{2} - \frac{\overline{A(v)}}{2}$

$$\rightarrow \int_0^{\overline{A(v)}} xf_{A(v)}(x)dx = \int_0^{\overline{BG}} xf_{BG}(x)dx - \int_0^{\overline{N(v)}} xf_{N(v)}(x)dx \quad (3.12)$$

Η εξίσωση 3.12 είναι ακριβής αλλά για τις περιπτώσεις όπου ισχύει $PDF_{N(v)} \approx PDF_{BG}$ όπως αυτές που απεικονίζονται στην εικόνα 3.2 είμαστε στην ευτυχή θέση να προσεγγίσουμε την εξίσωση ως

$$\rightarrow \int_0^{\overline{A(v)}} xPDF_{A(v)}dx \approx \int_0^{\overline{BG}} xPDF_{N(v)}dx - \int_0^{\overline{N(v)}} xPDF_{N(v)}dx = \int_{\overline{N(v)}}^{\overline{BG}} xPDF_{N(v)}dx \quad (3.13)$$

Αυτός είναι ο υπολογισμός που στην πραγματικότητα η μέθοδος CDFDAM εκτελεί. Η εξίσωση 3.13 μπορεί λοιπόν να ερμηνευθεί ως η μέση τιμή του σήματος $A(v)$ χωρίς την συνεισφορά υποβάθρου BG . Αφορά δηλαδή το πραγματικό μέγεθος για το οποίο ενδιαφερόμαστε. Θα χρειαστεί φυσικά να επισημάνουμε ότι η προσέγγιση είναι έγκυρη για τιμές $CR \leq 10$ counts/TI και μικρές τιμές effect $\frac{\overline{A(v)}}{\overline{BL}} \lesssim 6\%$ για να ισχύει η υπόθεση $PDF_{N(v)} \approx PDF_{BG}$. Όσο μικρότερο το effect τόσο καλύτερη η προσέγγιση ακόμα και για μεγαλύτερες CR τιμές. Με βάση τα παραπάνω ένας πιθανός αλγόριθμος ο οποίος θα οδηγούσε σε μείωση του θορύβου υποβάθρου διατηρώντας τα πλάτη των γραμμών συντονισμού μπορεί να είναι ο ακόλουθος:

Αφού πρώτα οριστεί μια οριακή τιμή (threshold value) τότε για τιμές μεγαλύτερες από αυτήν θα εφαρμόζεται η ακριβής εξίσωση ενώ για τιμές μικρότερες η προσεγγιστική έκφραση 3.13. Στην συνέχεια θα περιγράψουμε και έναν επιπλέον αλγόριθμο που μπορεί να αξιοποιήσει της φασματικές συλλογές CDFDAM.

3.4 Ένας νέος αλγόριθμος μείωσης του θορύβου υποβάθρου ο οποίος δεν επηρεάζει το πλάτος των γραμμών συντονισμού

Μπορούμε να εκμεταλλευθούμε τις ιδιότητες (στενότερες γραμμές συντονισμού και αυξημένο SNR) που εμφανίζουν τα φάσματα CDFDAM με τρόπο τέτοιο, ώστε να μειώσουμε τον θόρυβο υποβάθρου στα τυπικά φάσματα SMCS χωρίς να επηρεάσουμε το πλάτος γραμμών συντονισμού. Η βασική ιδέα βασίζεται στο

4. Ένας νέος αλγόριθμος μείωσης του θορύβου υποβάθρου ο οποίος δεν επηρεάζει το πλάτος των γραμμών συντονισμού

γεγονός ότι εάν είναι εφικτός ο διαχωρισμός του σήματος υποβάθρου BG από το σήμα συντονισμού $fA(v)$ τότε η εξίσωση 3.3 θα μας επέτρεπε να επεξεργαστούμε με χαμηλοπερατό (lowpass) φίλτρο το BG τμήμα του φάσματος ως BG_{flt} και να αναδημιουργήσουμε το συνολικό σήμα $N(v)$ χρησιμοποιώντας την ίδια εξίσωση με αυτές τις νέες τιμές BG_{flt} και το αδιατάρακτο τμήμα $fA(v)$. Οι εικόνες 3.19, 3.20 και 3.21 αποδίδουν γραφικά την παραπάνω πρόταση για 3 διαφορετικές περιπτώσεις φασμάτων Mössbauer τα οποία καλύπτουν το συνολικό εύρος της περιοχής μεγεθών απορρόφησης που παρουσιάζονται στην φασματοσκοπία Mössbauer. Δηλαδή την περιοχή υψηλών effect $\sim 10\%$, Εικόνα 3.21, μεσαίων $\sim 3\%$, Εικόνα 3.20 και μικρών $\sim 0.2\%$, Εικόνα 3.19. Η αλγοριθμική διαδικασία που πρόκειται να περιγράψουμε μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιαδήποτε φασματική εκτίμηση μέσω τιμών (SMCS, MFP, MXFXP).

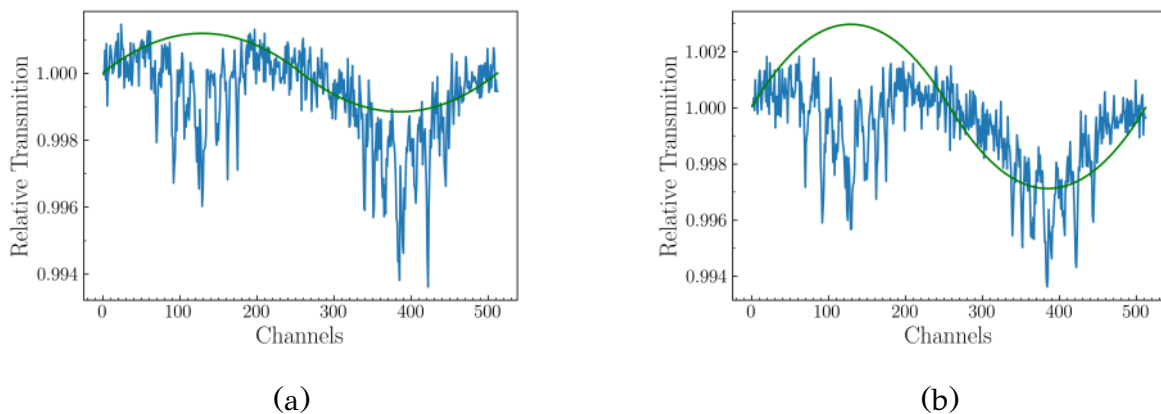
Η εικόνα 3.14 υποδεικνύει, ότι κάτι τέτοιο είναι πράγματι εφικτό. Συμβολίζοντας το επεξεργασμένο με χαμηλοπερατό φίλτρο υπόβαθρο ως $F_{lowpass}(BG)$ το συνολικό σήμα θα αποδίδεται ως

$$N(v) = F_{lowpass}(BG) - fA(v) \quad (3.14)$$

μια σχέση πολύ διαφορετική από την προσπάθεια εξομάλυνσης μιας φασματικής συλλογής με εφαρμογή χαμηλοπερατού φίλτρου στο σύνολο της και η οποία από μαθηματικά θα αποδιδόταν ως :

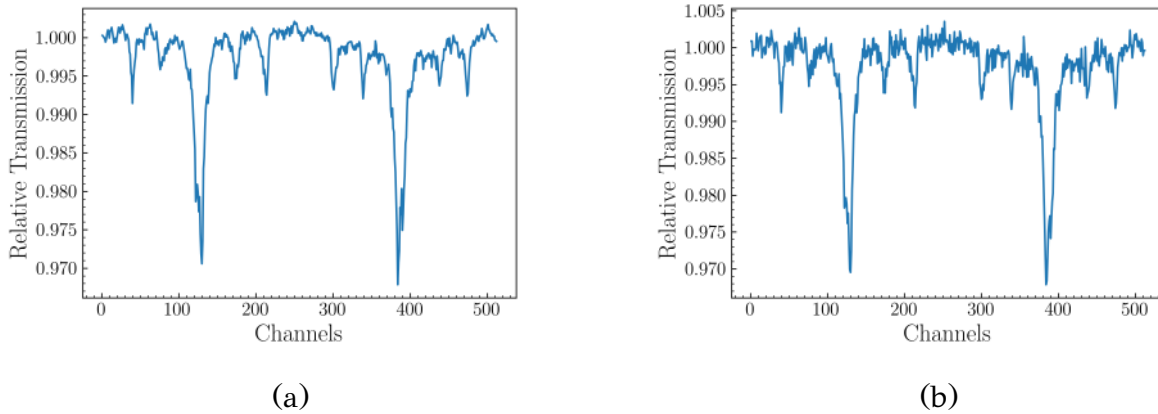
$$F_{lowpass}(N(v)) = F_{lowpass}(BG - fA(v)) \quad (3.15)$$

Η εξίσωση 3.15 αφορά εφαρμογή χαμηλοπερατού φίλτρου στο σύνολο του φάσματος.

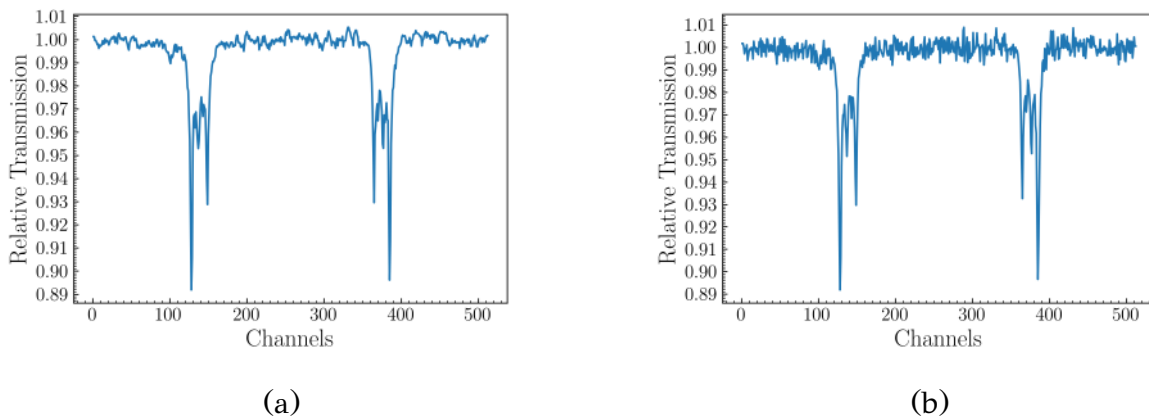


Εικόνα. 3.19: Περίπτωση φάσματος Mössbauer χαμηλού effect. Το σχήμα (a) αποδίδει την φασματική εκτίμηση κατόπιν εφαρμογής της μεθόδου επιλεκτικού φιλτραρίσματος BG, έναντι της φασματικής εκτίμησης που προκύπτει από την τυπική μέθοδο συλλογής SMCS. Με την πράσινη γραμμή αποδίδεται συνεισφορά που οφείλεται στην κίνηση της πηγής και είναι εμφανής η μείωση της έντασής του.

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής



Εικόνα. 3.20: Περίπτωση φάσματος Mössbauer ενδιάμεσης τιμής effect. Το σχήμα (a) αποδίδει την φασματική εκτίμηση κατόπιν εφαρμογής της μεθόδου επιλεκτικού φιλτραρίσματος BG, έναντι της φασματικής εκτίμησης που προκύπτει από την τυπική μέθοδο συλλογής SMCS.



Εικόνα. 3.21: Περίπτωση φάσματος Mössbauer υψηλού effect. Το σχήμα (a) αποδίδει την φασματική εκτίμηση κατόπιν εφαρμογής της μεθόδου επιλεκτικού φιλτραρίσματος BG, έναντι της φασματικής εκτίμησης που προκύπτει από την τυπική μέθοδο συλλογής SMCS.

Η χρήση της σχέσης 3.14 αποφεύγει όλα τα παράπλευρα φαινόμενα που θα εμφανιστούν ως διαπλάτυνση γραμμών από την εφαρμογή οποιασδήποτε μορφής ψηφιακού φίλτρου στο συνολικό σήμα $N(v)$.

Τα αλγοριθμικά βήματα για την υλοποίηση της παραπάνω διαδικασίας είναι απλά και ξεκάθαρα και αποδίδονται γραφικά βήμα προς βήμα στην εικόνα 3.22:

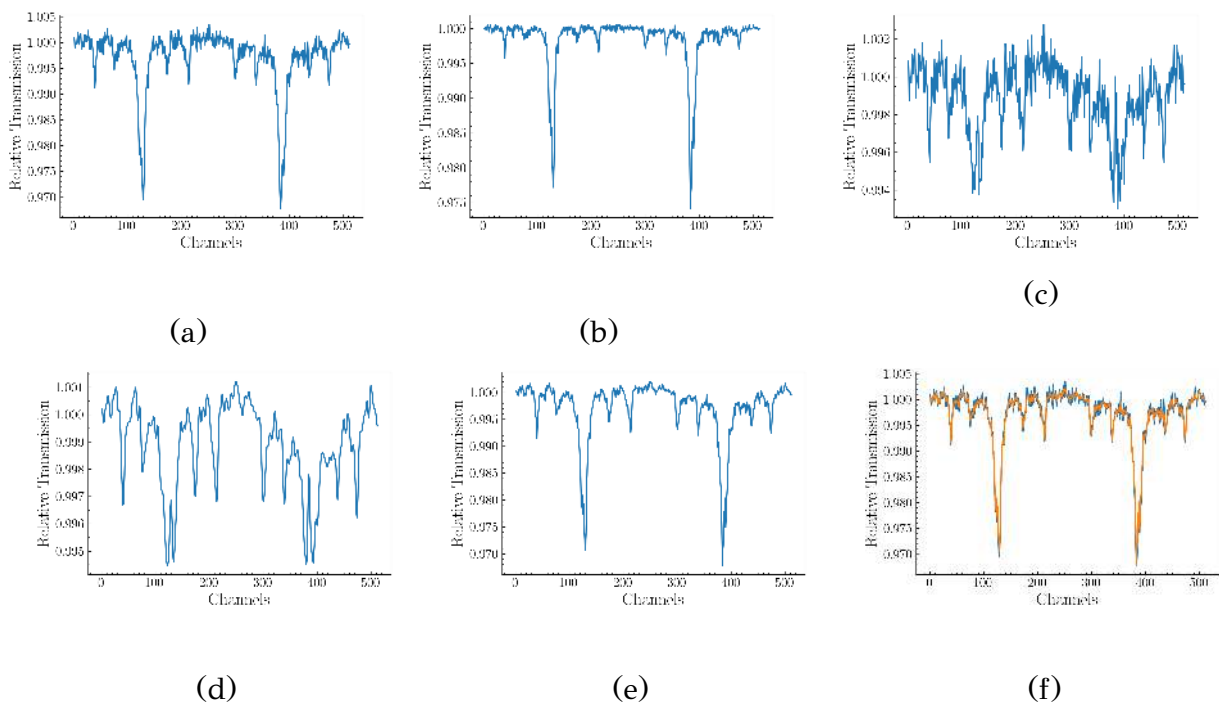
1. Κατασκευάζουμε αρχικά μια φασματική εκτίμηση μέσης τιμής (πχ SMCS, MPF, MXFXP) την οποία θα ονομάσουμε $Spec_{MEAN}$, 3.22a.
2. Κατασκευάζουμε στην συνέχεια μια φασματική εκτίμηση βασισμένη στην διαδικασία (CDFDAM) την οποία θα ονομάσουμε $Spec_{CDFDAM}$, 3.22b.
3. Κανονικοποιούμε και τα δύο φάσματα $Spec_{MEAN}$, $Spec_{CDFDAM}$ σε κοινό άξονα και τα αφαιρούμε μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα είναι μια προσέγγιση του

4. Ένας νέος αλγόριθμος μείωσης του θορύβου υποβάθρου ο οποίος δεν επηρεάζει το πλάτος των γραμμών συντονισμού

φασματικού υποβάθρου το οποίο θα ονομάσουμε $Spec_{BG}$, 3.22c.

4. Επεξεργαζόμαστε με χαμηλοπερατό φίλτρο την φασματική προσέγγιση $Spec_{BG}$ και το αποτέλεσμα της διαδικασίας το ονομάζουμε $Spec_{fH(BG)}$, 3.22d.

5. Τέλος προσθέτουμε το $Spec_{fH(BG)}$ στην φασματική εκτίμηση $Spec_{CDFDAM}$ και το αποτέλεσμα το ονομάζουμε $Spec_{ALGO}$, 3.22e.

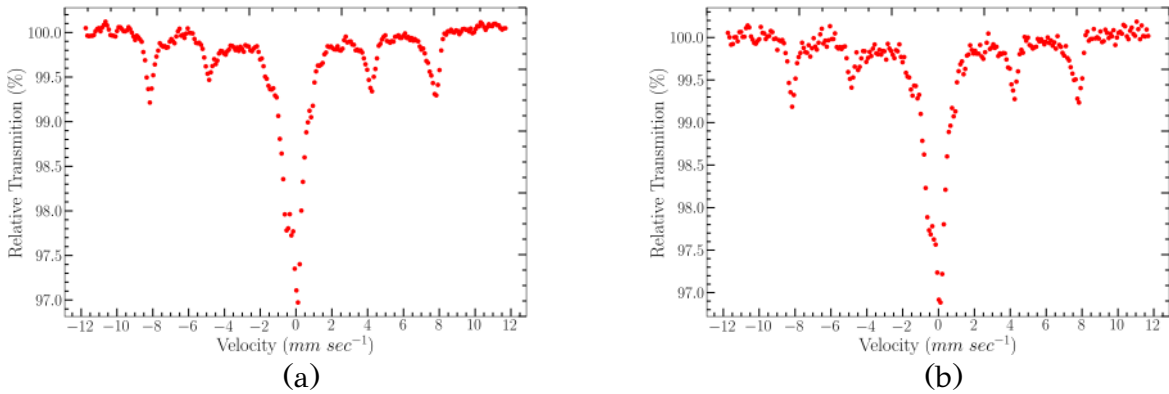


Εικόνα. 3.22: Φασματικές εκτιμήσεις οι οποίες αντιστοιχούν στα αλγοριθμικά βήματα 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e) της μεθόδου επιλεκτικού φιλτραρίσματος BG (ALGO), εφαρμοσμένη σε φασματική συλλογή ενδιάμεση τιμής effect. Η εικόνα (f) αποδίδει σε κοινούς άξονες για σύγκριση την φασματική εκτίμηση με την μέθοδο SMCS (μπλε χρώμα) και αυτή της μεθόδου ALGO (πορτοκαλί χρώμα).

Η μείωση του θορύβου υποβάθρου είναι εμφανής στο σύνολο των περιπτώσεων των εικόνων 3.19, 3.20, 3.21. Ειδικά στην περίπτωση του εξαιρετικά χαμηλού effect (Εικόνα 3.19) η μείωση αφορά και το γεωμετρικό αποτέλεσμα (ημιτονοειδές) της κίνησης της πηγής και το οποίο εμφανίζεται ως η συνεχής πράσινη γραμμή στην εικόνα 3.19. Μάλιστα η αποτελεσματικότητα της αλγοριθμικής διαδικασίας γίνεται ακόμη πιο εμφανής όταν το φάσμα υποστεί και την επιπλέον διαδικασία της γεωμετρικής αναδίπλωσης (Εικόνα 3.23).

Υπάρχουν όμως και επιπλέον εφαρμογές των τεχνικών που μέχρι τώρα έχουμε περιγράψει.

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

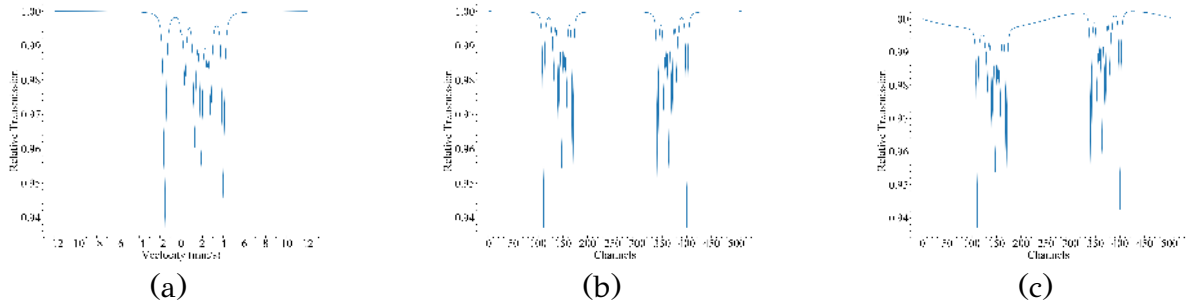


Εικόνα. 3.23: Σύγκριση αναδιπλωμένων φασμάτων με χρήση της μεθόδου ALGO (a) και της μεθόδου SMCS (b).

3.5 Προσομοίωση φασμάτων με χρήση Poisson γεννητριά δεδομένων

Η νέα τεχνική πειραματικής συλλογής που περιγράψαμε μπορεί να εφαρμοστεί και ανάστροφα. Μπορεί δηλαδή να χρησιμοποιηθεί ώστε να προσομοιώσει την διαδικασία συλλογής δεδομένων που χρησιμοποιεί η τυπική SMCS μέθοδος. Ξεκινώντας από ένα θεωρητικό φάσμα για το οποίο γνωρίζουμε όλες τις θεωρητικές παραμέτρους χωρίς κανενός είδους πηγές θορύβου, μπορούμε με χρήση της κατανομής Poisson να δημιουργούμε τυχαία δείγματα τα οποία έχουν μέσες τιμές ροής αυτές ακριβώς που εμφανίζονται στο θεωρητικό φάσμα που δημιουργούμε και μάλιστα σε ότι χρονικά διαστήματα επιθυμούμε. Μπορούμε να προσομοιώσουμε ισχυρές οι ασθενείς πηγές διαλέγοντας διαφορετικά CR ή TI. Μπορούμε στην συνέχεια να συγκρίνουμε όλες τις προηγούμενες φασματικές προσεγγίσεις ως προς την ακρίβειά τους σε σχέση με τις απολύτως γνωστές παραμέτρους δημιουργίας του θεωρητικού φάσματος. Έχουμε επίσης την δυνατότητα να εντοπίσουμε διαφορές μεταξύ της διαδικασίας προσομοίωσης μιας πειραματικής συλλογής σε σχέση με την πραγματική πειραματική διαδικασία.

Για να γίνει κατανοητή η μέθοδος που προτείνουμε θα χρησιμοποιήσουμε ένα μη-τετριμμένο φάσμα που αποτελείται από μια μόνο φασματική συνιστώσα και μετάβασης $3/2 \rightarrow 1/2$ η οποία αφορά ^{57}Fe σε πολυκρυσταλλική μορφή. Οι παράμετροι της πλήρους Χαμιλτονιανής που θα χρησιμοποιηθούν είναι $B_{\text{hf}} = 130.0 \text{ kG}$, $QS = 2.000 \text{ mm/s}$, $\eta = 0.700$, $\theta = 63.0^\circ$, $\varphi = 80.0^\circ$ με χρήση του κώδικα υπολογισμών ο οποίος θα περιγραφεί στο κεφάλαιο 5. Οι παράμετροι που δεν συμμετέχουν στον υπολογισμό της Χαμιλτονιανής επιλέχθηκαν ως $\Gamma/2 = 0.120 \text{ mm/s}$, $\text{effect} = 6\%$, $\delta = 1.400 \text{ mm/s}$ και η οποία είναι συμβατή με κατάσταση Fe(II) , High Spin ($S=2$).



Εικόνα. 3.24: Θεωρητική συνιστώσα Mössbauer που παρήχθη με χρήση του κώδικα IMSG χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που αναφέρονται στο κείμενο (a), και υλοποίηση μη - αναδιπλωμένων φασμάτων ανάλυσης 512 καναλιών χωρίς (b) και με (c) προσθήκη τυπικού μεγέθους γεωμετρικού φαινομένου.

Το σχήμα των γραμμών επιλέχθηκε να ακολουθεί την Λορεντζιανή κατανομή. Το εύρος ταχυτήτων τέθηκε σε $-12 \rightarrow +12 \text{ mm/s}$ και η ανάλυση του φάσματος σε 256/512 (αναδιπλωμένα/μη-αναδιπλωμένα) (folded/unfolded) κανάλια. Τέλος προστέθηκε μια παραβολική συνιστώσα συνολικού effect 0.3% η οποία προσομοιώνει το ημιτονοειδές γεωμετρικό αποτέλεσμα της κίνηση της πηγής. Το θεωρητικό φάσμα σε διαφορετικές φάσεις της κατασκευής του απεικονίζεται στις εικόνες 3.24a, 3.24b, 3.24c. Η υλοποίηση της γεννήτριας τυχαίων δειγμάτων τα οποία ακολουθούν την κατανομή Poisson έγινε με τον ακόλουθο τρόπο:

Δεδομένου ότι οι τιμές της γραμμής εκτός συντονισμού είναι κανονικοποιημένες στην μονάδα, κάθε τιμή καναλιού του φάσματος πολλαπλασιάζεται με μια σταθερά η οποία αντιπροσωπεύει την μέση τιμή CR. Δεδομένου ότι η τιμή CR είναι πλέον γνωστή ζητάμε από την γεννήτρια τυχαίων δειγμάτων να εξάγει μια τυχαία τιμή από μια κατανομή Poisson με μέση τιμή $\mu = CR$ και με αυτό τον τρόπο γίνεται η προσομοίωση μιας περιόδου natural TI. Εάν επιθυμούμε την προσομοίωση μεγαλύτερου αριθμού περιόδων N τότε ζητάμε από την γεννήτρια τυχαίων δειγμάτων την εξαγωγή N πλήθους δειγμάτων τα οποία τα αθροίζουμε σε μια και μοναδική τιμή. Για το παράδειγμα που θα ακολουθήσει θεωρήθηκε ραδιενεργή πηγή με τιμή $CR=8 \text{ counts /natural TI}$, ενώ ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης τέθηκε σε 10000 natural TIs. Οι βέλτιστες προσαρμογές έγιναν με χρήση του προγράμματος IMSG [Douvalis et al. (2009)] και τα δεδομένα της προσομοίωσης μαζί με τα αντίστοιχα φάσματα και τις βέλτιστες προσαρμογές τους εμφανίζονται στην εικόνα 3.25. Τα αριθμητικά αποτελέσματα των προσαρμογών εμφανίζονται στον πίνακα 3.2.

Από την σύγκριση των δεδομένων των 5 διαφορετικών τεχνικών SMCS, MFP, CDFDAM, ALGO, PMF-0 που εμφανίζονται γραφικά στην εικόνα 3.25 και τα αντίστοιχα αριθμητικά τους αποτελέσματα οδηγούμαστε στην εξαγωγή των ακόλουθων συμπερασμάτων:

1. Οι βέλτιστες προσαρμογές όλων των μεθόδων προσέγγισαν με ακρίβεια τις πραγματικές θεωρητικές τιμές των παραμέτρων $\delta, B_{lf}, QS, \theta$.
2. Η διαδικασία αναδίπλωσης δεδομένου ότι στην πραγματικότητα αποτελεί αλγόριθμο υπολογισμού μέσω των τιμών εισάγει μια διαπλάτυνση των γραμμών

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

Μέθοδος	δ <i>mm/s</i>	$\Gamma/2$ <i>mm/s</i>	QS <i>mm/s</i>	B_{hf} <i>kG</i>	η	θ°	φ°	SNR	effect
Folded	1.401	0.135	2.018	130.0	0.655	62.9	90.0	∞	5
SMCS	1.405	0.139	2.001	130.3	0.675	62.9	82.9	31	5
MFP	1.405	0.136	1.988	130.1	0.694	62.8	79.4	24	5
CDFDAM	1.406	0.118	2.009	129.5	0.673	62.6	86.3	34	5
ALGO	1.405	0.139	1.998	129.8	0.712	62.7	79.1	35	5
PMF-0	1.405	0.126	2.001	129.8	0.677	62.7	82.9	28	23

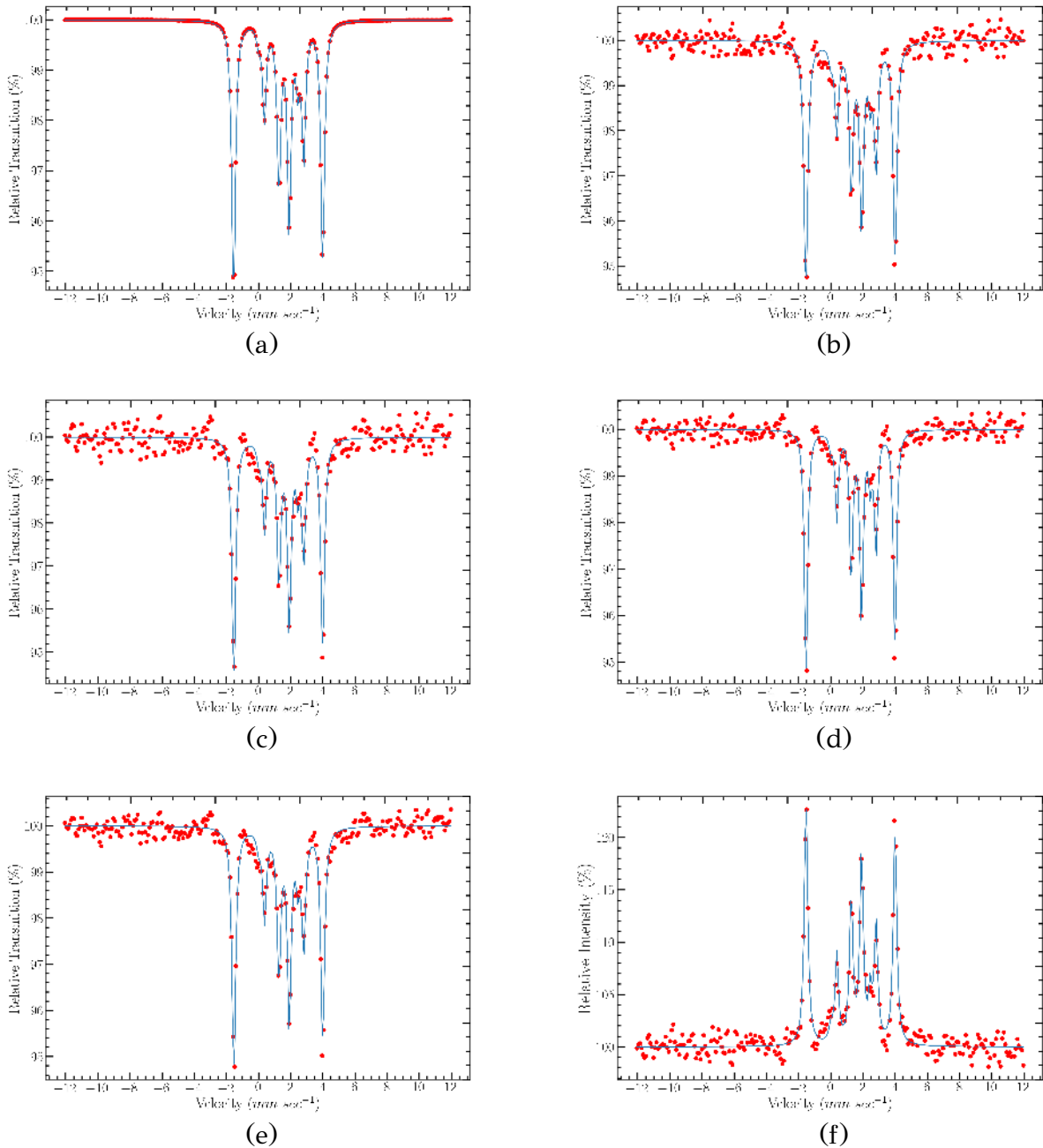
Πίνακας 3.2: Τιμές παραμέτρων Mössbauer οι οποίες προέκυψαν από διαδικασία βέλτιστης προσαρμογής των δεδομένων της εικόνας 3.24. Τα εκτιμώμενα σφάλματα είναι ± 0.005 *mm/s* για τις παραμέτρους δ , $\Gamma/2$ και QS , ± 0.1 *kG* για το πεδίο B_{hf} , ± 0.001 για την παράμετρο η , και $\pm 0.1^\circ$ για τις γωνίες θ , φ , 1 για το SNR και 1% το effect.

συντονισμού ακόμα και στην περίπτωση του ιδανικού θεωρητικού φάσματος 3.25a και το οποίο με την σειρά του μοιάζει να επηρεάζει την ακρίβεια υπολογισμού των παραμέτρων η και φ . Ακόμη και εάν η διαδικασία της πειραματικής συλλογής είχε άπειρη χρονική διάρκεια αυτό το φάσμα αποτελεί το όριο της. Παρόλα αυτά η βελτιστοποίηση δεν μπορεί να εντοπίσει τις πραγματικές θεωρητικές τιμές. Τόσο η παράμετρος η όσο και η παράμετρος φ μοιάζουν να περιέχουν μεγαλύτερες αβεβαιότητες σε σχέση με τις παραμέτρους δ , B_{hf} , QS , θ .

3. Η αλγοριθμική διαδικασία ALGO παράγει τις ακριβέστερες εκτιμήσεις στο σύνολο των παραμέτρων διατηρώντας το εύρος γραμμών της διαδικασία SMCS ενώ επιπλέον έχει βελτιωμένο SNR σε σχέση με αυτήν και κατά συνέπεια τεκμηριώνει και τον λόγο εισαγωγής της, ως νέας μεθόδου υπολογισμού φασματικών προσεγγίσεων.
4. Οι διαδικασίες PMF-0 και CDFDAM είναι αυτές που προσεγγίζουν με την μεγαλύτερη ακρίβεια το πραγματικό πλάτος φασματικών γραμμών με την PMF-0 να υπολείπεται σε SNR .
5. Συγκρίνοντας την αποτελεσματικότητα των νέων μεθόδων υπολογισμού φασματικών εκτιμήσεων η εφαρμογή τους στα δεδομένα προσομοίωσης δεν μοιάζει να είναι της ίδιας τάξης όσο όταν εφαρμόζονται σε πραγματικά πειραματικά δεδομένα. Μάλιστα η περίπτωση της PMF-0 όταν εφαρμόζεται σε δεδομένα προσομοίωσης έχει μικρότερο SNR σε σχέση με την διαδικασία SMCS, κάτι το οποίο έρχεται σε σταθερά αντίθετη συμπεριφορά όταν η ίδια τεχνική εφαρμόζεται σε πραγματικά πειραματικά δεδομένα. Η ερμηνεία που αποδώσαμε σε αυτό το αποτέλεσμα είναι ότι στα πραγματικά πειραματικά δεδομένα, επιπρόσθετες διεργασίες πρέπει να συμβαίνουν και οι οποίες θεωρήσαμε ότι θα έχουν σχέση με πραγματικές συνεισφορές φαινομένων εκπομπής (δες κεφ. 4). Αποκτήσαμε λοιπόν ένα επιπλέον κίνητρο για την αναζήτηση πραγματικών φασμάτων εκπομπής Mössbauer σε γεωμετρικές διέλευσης. Τέτοια φάσματα όπως επίσης και οι τεχνικές που ακολουθήσαμε

5. Προσομοίωση φασμάτων με χρήση Poisson γεννήτρια δεδομένων

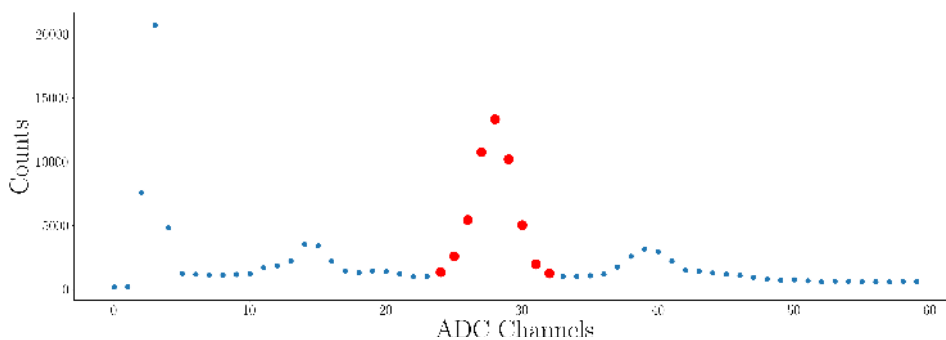
για τον εντοπισμό τους τόσο για την περίπτωση του σιδήρου όσο και του κασιτέρου, θα περιγραφούν στο επόμενο κεφάλαιο 4.



Εικόνα. 3.25: Θεωρητικές βέλτιστες προσαρμογές με χρήση του κώδικα IMSG σε αναδιπλωμένα φάσματα. Στο γράφημα (a) εμφανίζεται το θεωρητικό φάσμα μέσω του οποίου έγινε η προσομοίωση πειραματικών δεδομένων με χρήση Poisson γεννήτριας τυχαίων αριθμών. Σε σειρά εμφανίζονται οι βέλτιστες προσαρμογές μαζί με τα προσομοιωμένα δεδομένα και για τις φασματικές εκτιμήσεις SMCS (b) MFP (c) ALGO (d) PMF-0 (e) (f)

3.6 Ροές εντός του PHA ενεργειακού φάσματος.

Η στατιστική είναι εξ ορισμού μια μαθηματική τεχνική. Παρότι στις προηγούμενες παραγράφους επιχειρήσαμε να αναδείξουμε την φυσική ερμηνεία κάποιων μαθηματικών γεγονότων, η γενική τεκμηρίωση είναι κυρίως μαθηματικής φύσης και μάλλον υποτιμά φυσικά γεγονότα τα οποία είναι οφθαλμοφανή. Για παράδειγμα η εικόνα 3.26 αναπαριστά ένα πραγματικό ενεργειακό διάγραμμα PHA που αφορά περίπτωση ακτινοβόλησης ενός τυπικού δείγματος το οποίο περιέχει σίδηρο αλλά όχι απαραίτητα μόνο σίδηρο. Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η φασματοσκοπία Mössbauer δεν έχει στόχο να ανιχνεύσει μόνο την παρουσία του σιδήρου (^{57}Fe) σε ένα δείγμα, αλλά κυρίως να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο ανίχνευσης της κατάστασης του γειτονικού περιβάλλοντος στο οποίο αυτός συμμετέχει. Αυτό το γειτονικό περιβάλλον φυσικά αποτελείται από άτομα διαφορετικά του σιδήρου και τα οποία όταν ακτινοβολούνται αφήνουν την ενεργειακή τους υπογραφή στα φάσματα PHA. Η συλλογή ενός φάσματος Mössbauer ξεκινά όπως είχαμε αναφέρει σε προηγούμενο



Εικόνα. 3.26: Τυπικό μη - ενεργειακά βαθμονομημένο φάσμα PHA που λήφθηκε με χρήση μετρητή αερίου Kr/CO₂. Σε κόκκινο χρώμα εμφανίζονται τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν την ενεργειακή κορυφή 14.4 keV και αντιστοιχεί στην αποδιέγερση I3/2 → 1/2 του σιδήρου ^{57}Fe .

κεφάλαιο, από τον προσδιορισμό της ενεργειακής ζώνης η οποία συμμετέχει στο φαινόμενο συντονισμού. Για την περίπτωση της εικόνας 3.26 αυτή είναι η περιοχή των σημείων με το κόκκινο χρώμα και το κέντρο της κορυφής αντιστοιχεί σε ενέργεια 14.4 keV, το δε συνολικό εύρος της κορυφής είναι της τάξης των 6 keV. Εντός αυτής της ενεργειακής ζώνης δεν είναι απαραίτητο ότι όλα τα φωτόνια (ανεξάρτητα από την εγγύτητά τους ως προς το κέντρο της κορυφής) να οδηγούν σε ίδιες SMCS φασματικές εκτιμήσεις. Η συνήθης πρακτική συλλογής ενός SMCS φάσματος (δεδομένου ότι οδηγείται από την στατιστική των μεγάλων αριθμών και όχι από την στατιστική συμπεριφορά της ενεργειακής κατανομής) είναι να συλλέγονται όλα τα γεγονότα (που αφορούν τα σημεία με κόκκινο χρώμα) ως ίδιας συνεισφοράς και χωρίς κανένα διαχωρισμό (π.χ με εναλλακτική χρήση κάποιας συνάρτησης βάρους η οποία να λαμβάνει υπόψη την πραγματική ενέργεια του φωτονίου). Πειραματικά αποδεικνύεται ότι κάθε ένα από τα σημεία με κόκκινο χρώμα δίδει το δικό του διαφορετικό φάσμα SMCS και μάλιστα οι διακυμάνσεις μεταξύ των effect αυτών των φασμάτων είναι της τάξης του 30-40%. Στην πραγματικότητα η πειραματική συλλογή που χρησιμοποιεί το πλήρες εύρος της 14.4 keV PHA κορυφής

δεν είναι παρά η μέση τιμή όλων αυτών των ανεξάρτητων φασμάτων. Σε αυτό το σημείο θα χρειαστεί να θυμηθούμε την εξίσωση 3.1 (Transmission Integral) και να αναρωτηθούμε εάν η ενεργειακή εξάρτηση σε αυτή αφορά την καταγεγραμμένη PHA ενεργειακή κορυφή. Η πειραματική συλλογή περιγράφεται ορθότερα από την παρακάτω έκφραση 3.16 η οποία λαμβάνει υπόψιν το γεγονός ότι πρόκειται για μια διαδικασία μέσων τιμών.

$$\int_{p_1}^{p_2} \left[BG - \frac{2\eta Mf}{\pi\Gamma_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_0^2/4}{(E+v)^2 + \Gamma_0^2/4} (e^{-\sigma'_a(E)} - 1) dE \right] dp \quad (3.16)$$

Η ίδια εξίσωση για λόγους καλύτερης κατανόησης μπορεί να αποδοθεί και σε πιο απλή μορφή ως

$$\int_{E_{PHA_1}}^{E_{PHA_2}} N(E_{PHA}, v) dE_{PHA} \quad (3.17)$$

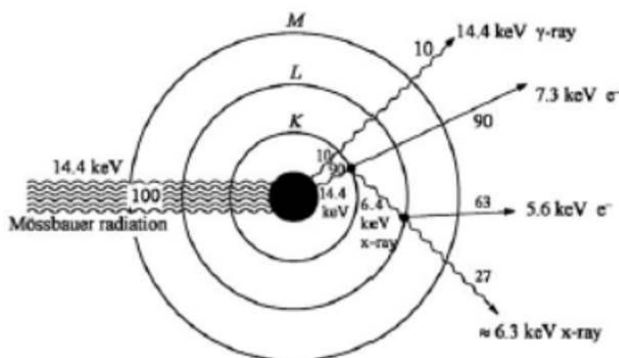
όπου η ποσότητα E_{PHA} είναι η πειραματικά καταγεγραμμένη PHA ενέργεια και τα όρια E_{PHA_1} και E_{PHA_2} αφορούν τα παράθυρα επιλογής της. Από στατιστικής πλευράς κάθε διακριτό σημείο της PHA κατανομής αφορά και μια Poisson κατανομή με το δικό του CR, δεδομένης όμως της ιδιότητας Poisson τα αθροίσματα κατανομών Poisson να μπορούν να αντικατασταθούν από μια Poisson με CR την μέση τιμή των αθροισμάτων, η κοινή πρακτική συλλογής είναι δικαιολογημένη. Απο φυσικής όμως πλευράς δεν είναι. Τα φάσματα τα οποία προκύπτουν σε κάθε ξεχωριστό σημείο του PHA και διαφορετικό CR είναι παρόμοια αλλά όχι ίδια. Αυτό που προτείνουμε είναι η χρήση της πραγματικής PHA κορυφής ως πιθανό στατιστικό μοντέλο σε τεχνικές αποσυνέλιξης (deconvolution) των στατιστικών καταγραφών που συλλέγονται με την νέα τεχνική συλλογής ροής γεγονότων που περιγράψαμε.

3. Μια νέα μέθοδος συλλογής

Κεφάλαιο 4

Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

Τα ενδιαφέροντα και εκ πρώτης όψεως αναπάντεχα αποτελέσματα της στατιστικής περιγραφής των δεδομένων που συλλέγονται με την νέα μέθοδο καταγραφής που περιγράψαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο ήγειραν υποψίες, ότι πραγματικά φάσματα Mössbauer εκπομπής πρέπει να εμφανίζονται και σε γεωμετρίες διέλευσης και να είναι μετρήσιμα σε μέγεθος. Η εικόνα 4.1 από το βιβλίο αναφοράς [Chen et al. (2007)], εμφανίζει (με τρόπο παρόμοιο της εικόνας 1.15), τα κύρια πιθανά συνοδά ατομικά και πυρηνικά φαινόμενα που θα συντελεστούν εντός ενός δείγματος το οποίο περιέχει πυρήνες ^{57}Fe , μετά από ακτινοβόληση με δέσμη φωτονίων που προέρχονται από αποδιέγερση ενός πυρήνα ^{57}Fe .



Εικόνα. 4.1: Πιθανά ενεργειακά φαινόμενα οφειλόμενα σε πυρηνικές (14.4 keV επανεκπομπή φωτονίων, IC εξαγωγή ηλεκτρονίων) και ατομικές διεργασίες (6.4 keV φθορισμός, εξαγωγή ηλεκτρονίων ανώτερων στοιβάδων Auger) μετά από απορρόφηση συντονισμένης ακτινοβολίας 14.4 keV σε άτομο ^{57}Fe .

Για λόγους διευκόλυνσης του αναγνώστη, θα υπενθυμίσουμε τόσο τις δύο βασικές διεργασίες που μπορεί να συντελεστούν κατόπιν αλληλεπίδρασης ενός ατόμου με ενεργητική ακτινοβολία, δηλαδή τις Radiative και non-Radiative διαδικασίες, όσο και ατομικά φαινόμενα που περιγράψαμε στο κεφ. 2.

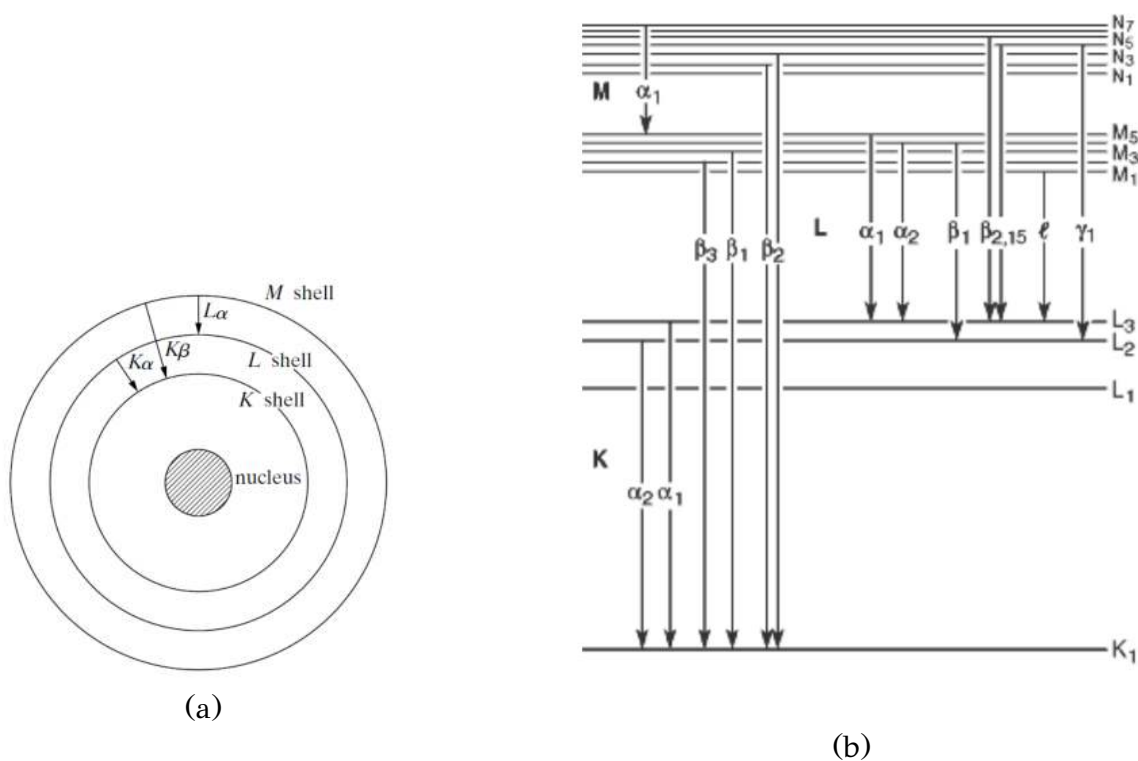
Η Radiative διαδικασία αφορά την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας υπό μορφή ακτίνων X κατόπιν αποβολής ηλεκτρονίου από **εσωτερικό** φλοιό ενός ατόμου. Μετά την αποβολή του ηλεκτρονίου το άτομο μένει σε ασταθή κατάσταση και

4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

ένα ηλεκτρόνιο ανώτερης στοιβάδας έρχεται να καλύψει το ενεργειακό κενό με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας X. Εάν η αποβολή του ηλεκτρονίου γίνει από την στοιβάδα K ($n=1$) και η κενή ενεργειακή θέση συμπληρωθεί από ηλεκτρόνιο της άμεσης επόμενης στοιβάδας L ($n=2$) η ακτινοβολία ονομάζεται K_{α} , ενώ εάν το ηλεκτρόνιο προέρχεται από την στοιβάδα M ($n=3$) η ακτινοβολία ονομάζεται K_{β} . Βασικές περιπτώσεις εμφανίζονται στην εικόνα 4.2a και οι κανόνες ονοματολογίας τους στην 4.2. Η ενέργεια της ακτινοβολίας περιγράφεται από τον κανόνα

$$E = \frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_f} - \frac{1}{n_i} \right) (Z-1)^2 \quad (4.1)$$

όπου m_e η μάζα του ηλεκτρονίου e το φορτίο του ηλεκτρονίου, n_f, n_i οι κύριοι κβαντικοί αριθμοί της αρχικής (initial) και τελικής (final) στοιβάδας και Z ο ατομικός αριθμός του ατόμου. Η εξίσωση 4.1 ήταν από τις πρώτες επιτυχίες της κβαντικής θεωρίας στην ερμηνεία ενός εμπειρικού νόμου που είχε ανακαλυφθεί ήδη το 1912, από τον Henry Moseley και μέχρι σήμερα η έκφραση αυτή φέρει το όνομά του. Ο αριθμητικός υπολογισμός της έκφρασης 4.1 για την περίπτωση σιδήρου ($Z=26$) θα μας αποδώσει την ενεργειακή τιμή 6.34 keV και είναι προσεγγιστική δεδομένου ότι η έκφραση 4.1 προκύπτει από την υδρογονοειδή προσέγγιση ενός ατόμου. Σε ακριβή υπολογισμό της ενέργειας μπορούμε να καταλήξουμε με χρήση πινάκων ενεργειών δέσμιων καταστάσεων ηλεκτρονίων του ατόμου σιδήρου [Thompson (2001)], δεδομένου ότι η πρώτη μη απαγορευμένη μετάβαση $L \rightarrow K$ είναι η $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ και $\Delta E = E_{1s} - E_{2p} = 7112 - 706.8 \text{ eV} = 6405.2 \text{ eV}$.



Εικόνα. 4.2: Το φαινόμενο του ατομικού φθορισμού. (a) γενική απεικόνιση. (b) Αναλυτική απεικόνιση.

Η παραγωγή ακτινοβολίας X με την παραπάνω μέθοδο δεν απαιτεί κάποιου είδους ενεργειακή συμμετοχή από τον πυρήνα ενός ατόμου και αποτελεί καθαρό ατομικό φαινόμενο.

Σε περιπτώσεις όμως που ένας πυρήνας βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση η αποδιέγερσή του, είναι δυνατόν να γίνει μεταφέροντας την ενέργειά του σε ατομικά ηλεκτρόνια τύπου s (τα οποία έχουν μη μηδενική πιθανότητα να βρεθούν στο εσωτερικό του πυρήνα), αναγκάζοντάς τα σε εξαγωγή από την ατομική δομή (δες φαινόμενο IC ενότητα 2.1.1). Το επακόλουθο φαινόμενο είναι όπως και προηγουμένως η ατομική δομή να βρεθεί με έλλειμμα ηλεκτρονίων **εσωτερικών** στοιβάδων και κατά συνέπεια σε ασταθή ενεργειακή κατάσταση. Η ατομική ισορροπία θα επέλθει μετά από μια εσωτερική αναδιοργάνωση των ηλεκτρονίων εσωτερικών φλοιών του ατόμου με τελικό αποτέλεσμα είτε και πάλι παραγωγή φαινομένων ατομικού φθορισμού, είτε επιπλέον εξαγωγή ηλεκτρονίων ανώτερης στοιβάδας μέσω της non-Radiative διαδικασίας Auger.

Όσον αφορά τις ακτινοβολίες φθορισμού που θα προκύψουν, ενεργειακά αυτές θα είναι ίδιες είτε η φυσική εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου εσωτερικής στοιβάδας οφείλεται σε αλληλεπίδραση με φωτόνιο (HM αλληλεπίδραση), είτε σε αλληλεπίδραση με τον πυρήνα (IC). Η ενέργειες φθορισμών εξαρτώνται από τις διαφορές ενεργειών των ατομικών στοιβάδων και οι οποίες είναι ίδιες και στις δύο περιπτώσεις. Η μελέτη των **ενεργειακών κατανομών ηλεκτρονίων** που εξάγονται από τις εσωτερικές ηλεκτρονιακές στοιβάδες μελετάται από τις φασματοσκοπίες με τον γενικό τίτλο Inner Shell Spectroscopies και διακρίνονται σε Photo-Electron Spectroscopy και Conversion Electron Spectroscopy [Hollander et al. (1970)].

Απαριθμώντας όλα τα φαινόμενα που εμφανίζονται στην εικόνα 4.1, θα διαπιστώσουμε ότι συνολικά αφορούν 4 περιπτώσεις:

1. Περίπτωση απορρόφησης 14.4 keV ακτινοβολίας.
2. Περίπτωση επανεκπομπής 14.4 keV ακτινοβολίας.
3. Περίπτωση παραγωγής φωτοηλεκτρονίων.
4. Περίπτωση φθορισμού ακτίνων X.

Οι τρεις πρώτες περιπτώσεις αυτών των φαινομένων έχουν οδηγήσει και σε αντίστοιχες φασματοσκοπικές τεχνικές. Συγκεκριμένα

1. Η περίπτωση απορρόφησης φωτονίων οδηγεί στην πλέον διαδεδομένη τεχνική καταγραφής φασμάτων Mössbauer.
2. Η περίπτωση επανεκπομπής φωτονίων οδηγεί στην Mössbauer Back Scatter τεχνική καταγραφής MoBS.
3. Η περίπτωση παραγωγής φωτοηλεκτρονίων στην τεχνική Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy CEMS.

Αυτό που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι ότι η τέταρτη πιθανή διαδρομή ανίχνευσης του φαινομένου μέσω του φθορισμού σε γεωμετρία διέλευσης (Forward Scattering), απουσιάζει κυριολεκτικά πλήρως από την βιβλιογραφία. Ενώ στην περίπτωση ^{57}Fe

4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

υπάρχουν ακόμη και αναφορές για αμφισβητούμενες παρατηρήσεις του φαινομένου Mössbauer για την περίπτωση ενεργειακής πυρηνικής μετάβασης $S = 5/2 \rightarrow S = 1/2$ σε κλασσικές γεωμετρίες διέλευσης, στην σχεδόν ενεργειακά απαγορευμένη περιοχή των 136 keV (κυρίως λόγω της χαμηλής τιμής του συντελεστή Lamb Mössbauer δεξ ενότητα 1.6.2) [Greenwood et al. (1971)], δεν υπάρχει καμία αναφορά για την ανίχνευση του φαινομένου, στην ενεργειακά ευνοϊκή περιοχή μετάβασης $3/2 \rightarrow 1/2$ με χρήση σύγχρονων γεγονότων, σε ενέργειες φθορισμών και γεωμετρίες διέλευσης.

Μάλιστα πλήθος βιβλίων αναφοράς (π.χ [Greenwood et al. (1971)], [Frauenfelder (1963)], [Gütlich et al. (2011)]) του φαινομένου Mössbauer, στην τυπική του μορφή, δηλαδή μετρήσεις στον ενεργειακό χώρο και γεωμετρίες διέλευσης, παρότι αναγνωρίζουν το φαινόμενο επανεκπομπής της ακτινοβολίας 14.4 keV από το δείγμα και τα επακόλουθα φαινόμενα φθορισμού του δείγματος, εν γένει αποθαρρύνουν τον πειραματιστή από το να ασχοληθεί με αυτά, θεωρώντας τέτοιου είδους φαινόμενα είτε ως ενοχλητικές συνεισφορές είτε ως ασήμαντα. Για παράδειγμα διαβάζουμε από το [Greenwood et al. (1971)]:

"Consequently the number of secondary events recorder at the detector in a collimated transmission experiment are few and are usually neglected."

Σε αντίθεση οι νεώτερες τεχνικές ανίχνευσης του φαινομένου στο χρονικό πεδίου, με χρήση ακτινοβολίας SR, όχι μόνο ενδιαφέρονται για τα επακόλουθα φαινόμενα φθορισμών της πηγής αλλά αποτέλεσαν και πεδίο έρευνας της σχετικά νέας φασματοσκοπικής τεχνικής NRXIS [Sturhahn (2004)].

Σύμφωνα με την βιβλιογραφική πηγή [Greenwood et al. (1971)], ο χρόνος που ένας πυρήνας σιδήρου μένει στην διεγερμένη κατάσταση πριν αποδιεγερθεί επανεκπέμποντας το συντονισμένο φωτόνιο είναι της τάξης των $\approx 10^{-7} \text{ s} = 100 \text{ ns}$ και κατά συνέπεια για χρονικές μετρήσεις της τάξης του $1 \mu\text{s}$ τα οποία αφορούν την ακρίβεια των μετρητικών διατάξεων που χρησιμοποιούνται στην φασματοσκοπία Mössbauer τα επακόλουθα υπερταχέα φαινόμενα φθορισμών τάξης, ps , fs μπορούν να θεωρηθούν κυριολεκτικά ως σύγχρονα (δες υποσημείωση 1 κεφ. 2 ή [Drescher et al. (2002)]).

Επιπλέον από την μελέτη της εικόνας 4.1 τα ηλεκτρόνια με κινητική ενέργεια 5.6 keV , τα οποία εμφανίζονται σε αυτήν και την ενέργειά τους που προσδιορίσαμε αριθμητικά σε προηγούμενη παράγραφο ότι οφείλεται στην ακτινοβολία φθορισμού 6.4 keV (και κατά συνέπεια μεταφέρουν την ίδια ουσιαστική φασματοσκοπική πληροφορία με αυτά), καθιστά μάλλον παράδοξο το γεγονός, η συλλογή αυτών να αποτελεί ουσιαστικό αντικείμενο της φασματοσκοπικής τεχνικής CEMS, αλλά η προγονική ακτινοβολία η οποία τα δημιουργεί να αγνοείται.

Στο παρόν κεφάλαιο θα εξηγήσουμε την πειραματική τεχνική με την οποία έγινε εφικτή η συλλογή φασμάτων Mössbauer εκπομπής από ενεργειακές περιοχές που αφορούν ατομικά φαινόμενα φθορισμού και θα παρουσιάσουμε επίσης τέτοιου είδους φασματικές συλλογές. Τα φάσματα που θα παρουσιαστούν, συλλέχθηκαν χωρίς καμία τροποποίηση της πειραματικής διάταξης η οποία χρησιμοποιείται σε γεωμετρίες διέλευσης σε αντίθεση με τις τεχνικές MoBS, CEMS οι οποίες απαιτούν ειδικές πειραματικές διατάξεις. Τα φάσματα συλλέχθηκαν σε ενεργειακές περιοχές όπου εμφανίζονται τα συνοδά της πυρηνικής αποδιέγερσης φαινόμενα φθορισμών και τα οποία χρονικά έπονται αναγκαστικά μιας διαδικασίας συντονισμένης πυρηνικής απορρόφησης από ένα ακτινοβολούμενο δείγμα. Οι πρώτες συλλογές

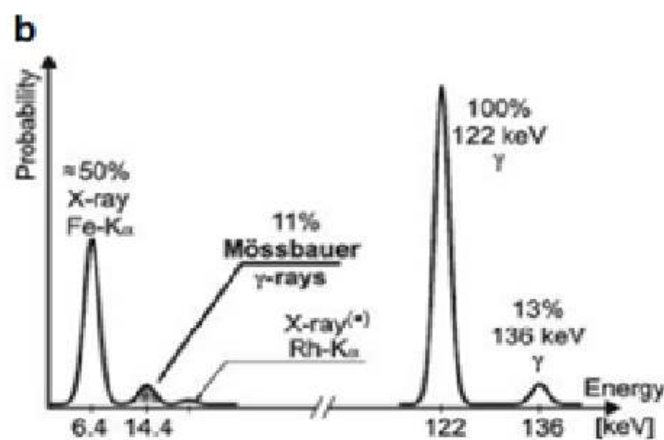
πραγματοποιήθηκαν στην περίπτωση του σιδήρου, ενώ στην συνέχεια η τεχνική εφαρμόστηκε με επιτυχία και στην περίπτωση του κασσιτέρου και με την οποία εξαντλήσαμε και τις τεχνικές δυνατότητες του εργαστηρίου.

4.1 Μέθοδος Ανίχνευσης

Κρίσιμο ρόλο αρχικά στην ανίχνευση του φαινομένου έπαιξε μια SCA, MCA ηλεκτρονική διάταξη (Moss-card) [Douvalis et al. (2011)], η οποία κατασκευάστηκε στο εργαστήριο μας και χρησιμοποιείται για φασματικές συλλογές Mössbauer από το 2010. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της ηλεκτρονικής διάταξης ήταν το γεγονός ότι είχε κατασκευαστεί από τους ίδιους τους χρήστες της και συνεπώς μπορούσε να προσαρμοστεί σε συνθήκες που οι διαθέσιμες εμπορικές συσκευές τίθονταν εκτός προδιαγραφών. Ένα από τα πλεονεκτήματα αυτής της διάταξης ήταν ότι διέθετε ψηφιακή ανάλυση ADC 12 bit σε μικρό εύρος Voltage=3.3 V και επέτρεπε την λειτουργία της σε ενεργειακή ολοκλήρωση ακρίβειας 1bit ~ 0.8 mV .

Η έλλειψη βιβλιογραφικών αναφορών για παρατήρηση καταγραφής φασμάτων εκπομπής, του φαινομένου πυρηνικού συντονισμού σε περιοχές φθορισμών και γεωμετρίας διέλευσης, δεν σημαίνει απαραίτητα ότι δεν έχουν γίνει προσπάθειες εντοπισμού του φαινομένου από άλλους πειραματιστές. Μάλλον όμως σημαίνει ότι οι προσπάθειες ακόμη και εάν έγιναν ενδεχομένως να μην απέδωσαν. Η αιτία μπορεί να βρίσκεται στην συνήθη πρακτική ενεργειακής ολοκλήρωσης στο σύνολο μια κορυφής.

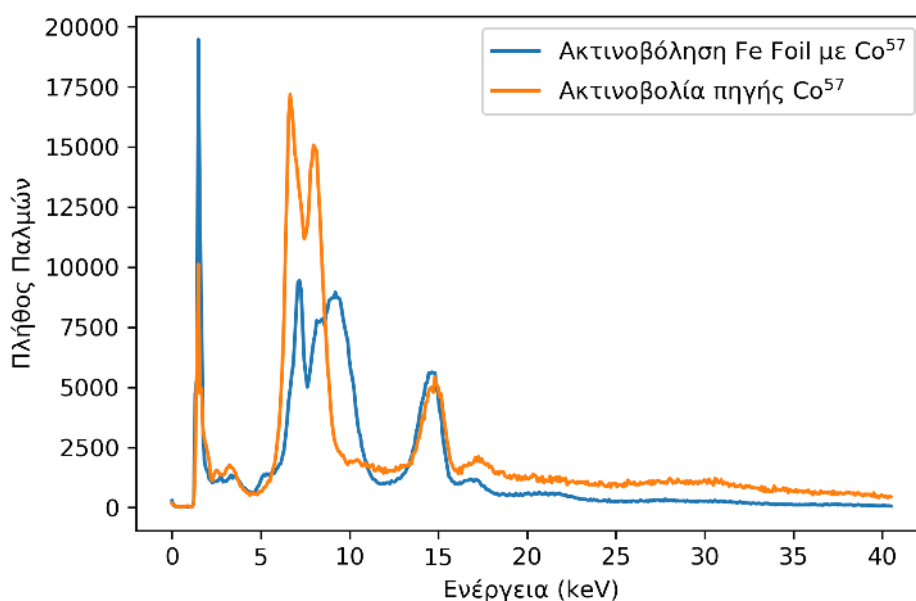
Στο κεφάλαιο 2 που αφορούσε θέματα ανίχνευσης ακτινοβολίας, αναφέρθηκε ότι το σύνολο των ανιχνευτών έχουν διαφορετικά ενεργειακά όρια λειτουργίας σε συνθήκες αποδεκτής διακριτικής ικανότητας. Αν χρησιμοποιήσουμε ως παράδειγμα την περίπτωση του σιδήρου φασματοσκοπίας Mössbauer ^{57}Fe με χρήση πηγής ^{57}Co το ενεργειακό εύρος των κύριων ακτινοβολιών που συναντούμε και αφορούν την φασματοσκοπία Mössbauer, εκτείνεται από τα 0 – 136 keV (Εικόνα 4.3).



Εικόνα. 4.3: Τυπική βιβλιογραφική απεικόνιση του ενεργειακού εύρους των ακτινοβολιών που εμφανίζονται στην φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe . Αναπαραγωγή από [Gütlich et al. (2011)].

4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

Κανένα από τα τρία είδη ανιχνευτών (αερίου, σπινθηρισμού, στερεάς κατάστασης) δεν μπορεί να καλύψει με την ίδια διακριτική ικανότητα μόνο του όλο αυτό το ενεργειακό εύρος. Η εικόνα 4.3 που εμφανίζεται σε διάφορες βιβλιογραφικές πηγές, είναι τεχνητή και δεν πρέπει να ερμηνευθεί κυριολεκτικά, δεδομένου ότι μικρή μόνο σχέση έχει με την πραγματικότητα όπως θα διαπιστώσουμε στην συνέχεια. Όταν κάποιος ερμηνεύσει τις ενεργειακές κατανομές PHA με την συνήθη βιβλιογραφική τους περιγραφή, θα θεωρήσει ότι η ενεργειακή συλλογή πρέπει να γίνει σε όλο το εύρος μιας κορυφής, και μάλλον θα επιχειρήσει να συλλέξει πειραματικά το σύνολο της ενεργειακής περιοχής 6.4 keV που στην εικόνα 4.3 εμφανίζεται ως ενιαία. Στην περίπτωση αυτή το φασματικό αποτέλεσμα θα είναι ένα δι-παραβολικό υπόβαθρο γνωστό στην βιβλιογραφία ως cosine effect [Gütlich et al. (2011)] και το οποίο αποτυπώνει την κίνηση της πηγής. Εάν όμως κάποιος έχει δει το στατιστικό φαινόμενο της εικόνας 3.14 διαθέτει τουλάχιστον έναν μαθηματικό λόγο να θεωρήσει ότι μια PHA κορυφή, μπορεί να είναι ενεργειακά σύνθετη και συνδυασμένα υπαρκτά φαινόμενα απλώς να αλληλοακυρώνονται ή να υποκρύπτονται σε ένα ενεργειακό υπόβαθρο μιας κυρίαρχης συμπεριφοράς.



Εικόνα. 4.4: Στο σχήμα αποδίδονται δύο PHA φασματικές συλλογές σε κοινούς άξονες. Με πορτοκαλί χρώμα εμφανίζεται η PHA συλλογή χωρίς ενδιάμεσο δείγμα μεταξύ πηγής και ανιχνευτή φωτονίων (ακτινοβολία μόνο πηγής). Με μπλε χρώμα εμφανίζεται η PHA συλλογή όταν ενδιάμεσα ραδιενεργούς πηγής και μετρητή μεσολαβεί δείγμα *Fe Foil*. Οι φασματικές συλλογές αφορούν ίδιο πλήθος γεγονότων 14.4 keV. Στο ενεργειακό διάγραμμα είναι εμφανής η μείωση του πλήθους γεγονότων στην ενεργειακή περιοχή 6-7 keV, η εμφάνιση επιπλέον ενεργειακών κορυφών στην περιοχή 8-10 keV και η έντονη αύξηση γεγονότων στην περιοχή 0-2 keV όταν μεταξύ πηγής ακτινοβολίας και μετρητή φωτονίων μεσολαβεί δείγμα. Η συλλογή αφορά μετρητή αερίου *Kr(CO₂)*

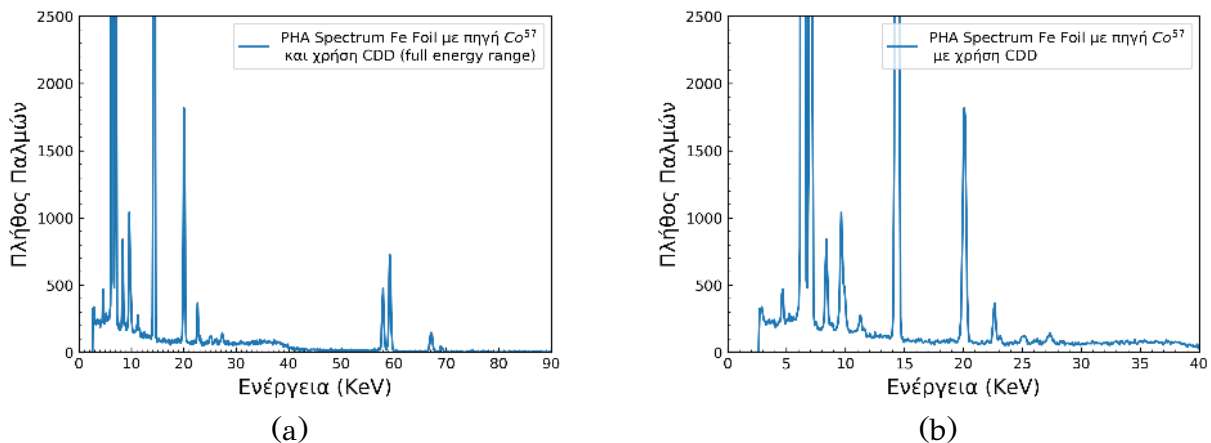
Ειδικά η παρατήρηση ότι οι μηδενικές ροές της κατανομής Poisson όταν ειδωθούν υπό το πρίσμα ενός διωνυμικού πειράματος ερμηνεύονται ως πραγματικές ροές του

στατιστικά συμπληρωματικού γεγονότος, μας έπεισαν ότι αξίζει μια πιο επίμονη και συστηματική μελέτη των ενεργειακών κορυφών φθορισμού.

Οι πρώτες προσπάθειες συλλογής φασμάτων του φαινομένου πυρηνικού συντονισμού σε κορυφές φθορισμών έγιναν αρχικά σε δείγματα σιδήρου με χρήση της κάρτας συλλογής Mosscaud και μερική ενεργειακή ολοκλήρωσή των κορυφών φθορισμού στην περιοχή 6.4 keV . Το ενεργειακό φάσμα PHA το οποίο συνέλεξε η διάταξη Mosscaud και αφορά πηγή ^{57}Co υψηλής ραδιενεργούς δραστηριότητας, με χρήση ανιχνευτή αερίου $\text{Kr}(\text{CO}_2)$, τόσο χωρίς δείγμα όσο και με δείγμα λεπτού φύλλου καθαρού μεταλλικού σιδήρου Fe foil αποδίδονται στην εικόνα 4.4. Οι μετρητές αερίου διαθέτουν πολύ χαμηλότερη ανάλυση από αντίστοιχους στερεάς κατάστασης, όμως τα κύρια ενεργειακά χαρακτηριστικά αποτυπώνονται με ικανοποιητική ακρίβεια.

Στην εικόνα 4.5 εμφανίζεται το ενεργειακό διάγραμμα PHA του ίδιου δείγματος Fe foil αλλά η συλλογή αφορά χρήση υψηλής ανάλυσης ανιχνευτή στερεάς κατάστασης Silicon Drift Detector SDD. Το διάγραμμα αυτό μπορούμε να το χρησιμοποιήσουμε ώστε να ερμηνεύσουμε καλύτερα το χαμηλής ανάλυσης PHA ενεργειακό φάσμα της εικόνας 4.4.

Από το υψηλής ανάλυσης ενεργειακό διάγραμμα 4.5 η διπλή κορυφή η οποία εμφανίζεται στην ενεργειακή περιοχή $6-7 \text{ keV}$ πρέπει να γίνει αντιληπτή ως οι K_α , K_β ακτινοβολίες φθορισμού τόσο του σιδήρου, όσο και της $K_\alpha \text{ Co}$ της πηγής. Η ενεργειακή διαπλάτυνση στην περιοχή ενεργειών $8-10 \text{ keV}$ (Εικόνα 4.4) όταν ακτινοβολείται το δείγμα οφείλεται σε πραγματικά φαινόμενα τα οποία αποτυπώνονται και στο υψηλής ανάλυσης φάσμα (εικόνα 4.5) στην ίδια ενεργειακή περιοχή.



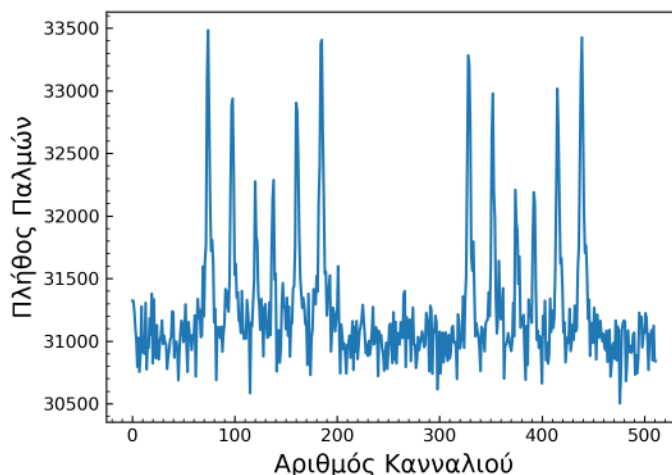
Εικόνα. 4.5: Υψηλής ανάλυσης ενεργειακό διάγραμμα PHA δείγματος Fe Foil με χρήση SDD διάταξης. (a) Εμφανίζεται το σύνολο των ενεργειακών κορυφών στο πλήρες εύρος του ανιχνευτή. (b) Οπτική εστίαση του γραφήματος (a) στην ενεργειακή περιοχή $0-40 \text{ keV}$ ώστε να γίνουν εμφανή ενεργειακά φαινόμενα φθορισμών. Η ενεργειακή περιοχή $6-7 \text{ keV}$ είναι εμφανώς διπλή.

Η ενεργειακή κορυφή στην περιοχή ενεργειών $0-2 \text{ keV}$ και η οποία εμφανίζεται μόνο στο ενεργειακό διάγραμμα $\text{Kr}(\text{CO}_2)$ αφορά κορυφή διαφυγής (Escape Peak) του αερίου Kr , του ανιχνευτή. Η κορυφή αυτή αυξάνει σε ένταση όταν μεσολαβεί το δείγμα μεταξύ της ακτινοβολίας πηγής και ανιχνευτή. Το φαινόμενο αύξησης

4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

έντασης της κορυφής διαφυγής αποτυπώνεται εμφανώς στην εικόνα 4.4). Η ικανότητα συλλογής φασμάτων **απορρόφησης** με χρήση αυτής της ψευδο-κορυφής είναι κάτι βιβλιογραφικά γνωστό [Cadogan et al. (2006)]. Όπως θα δούμε στην συνέχεια εμφανίσεις τέτοιου είδους ψευδοκορυφών με **κατάλληλη επιλογή αερίου**, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε **φάσματα εκπομπής** να ληφθούν και από εμπορικές διατάξεις MCA πέραν της Moss-card.

Ο εντοπισμός των φασμάτων εκπομπής αρχικά έγινε θέτοντας το εύρος ορίων του PHA έτσι ώστε να σαρωθεί η κορυφή φθορισμού K_{α} 6.4keV του σιδήρου (η διπλή κορυφή με το μέγιστο ύψος της εικόνας 4.4) σε μικρά ενεργειακά βήματα του PHA από αριστερά έως δεξιά σε όλο το εύρος της. Η κοντινή ενεργειακή περιοχή 7 keV η οποία εμφανώς εισχωρεί εντός της 6.4 keV (Εικόνα 4.4) δεν αναμέναμε να είναι κατάλληλη για την ανίχνευση, δεδομένης της υψηλής συμμετοχής ακτινοβολίας φθορισμού Co της πηγής. Με βάση τα αποτελέσματα από την στατιστική προσέγγιση αναμέναμε το φαινόμενο εάν υπήρχε, να ήταν μια τάξη μεγέθους μικρότερο (δες αναλογίες $BL \approx \frac{2400}{20000} \approx 0.12$ εικόνα 3.14). Για το λόγο αυτό οι αρχικές μετρήσεις έγιναν σε Fe-foil το οποίο δίδει φάσματα απορρόφησης με μεγάλα effect της τάξης του 20%. Ο ανιχνευτής αερίου που χρησιμοποιήθηκε αρχικά ήταν $Kr(CO_2)$ και ένα από τα πρώτα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 4.6. Αξίζει να επισημανθεί ότι το συνολικό effect του φάσματος εκπομπής είναι της τάξης του 12% αξιοσημείωτα υψηλό σε σχέση με την αρχική μας εκτίμηση. Το επόμενο



Εικόνα. 4.6: Φάσμα εκπομπής σε γεωμετρία διέλευσης με χρήση της διάταξης Moss-card στην ενεργειακή περιοχή φθορισμών 6.4 keV , δείγματος Fe foil και μετρητή αερίου $Kr(CO)$ κλειστού τύπου.

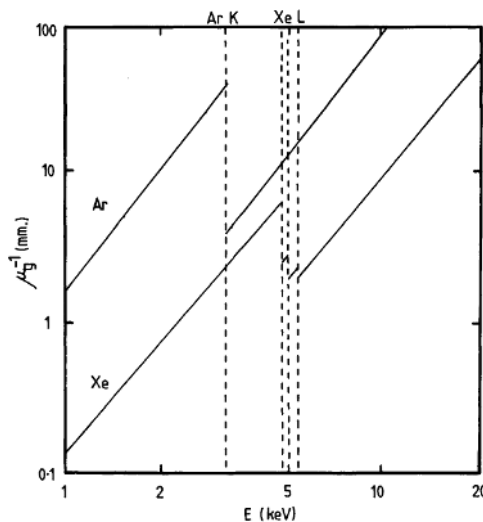
βήμα ήταν η προσπάθεια επιβεβαίωσης του φαινομένου με χρήση και διαφορετικής διάταξης από την Moss-card. Οι εμπορικές διατάξεις που ήταν διαθέσιμες στο εργαστήριό μας και οι οποίες ήταν ικανές για MCS, PHA συλλογές, ήταν η PCA II και η Multiport II. Το πρόβλημα που αντιμετωπίζαμε και με τις δύο πιο πάνω διατάξεις ήταν ότι η ψηφιακή τους ανάλυση (ADC) ήταν μεν υψηλή (12 bit) αλλά για πολύ μεγαλύτερο εύρος ηλεκτρικού δυναμικού (ενεργειών φωτονίων) (0-40 V έναντι 0-3.3 V της Moss-card) καθιστώντας αδύνατο τον σχετικά εμφανή ενεργειακό διαχωρισμό που επιτύγχανε η διάταξη Moss-card (Εικόνα 4.4). Ο εργαστηριακός εξοπλισμός της φασματοσκοπίας Mössbauer έχουμε ήδη αναφέρει ότι είναι σε μεγάλο μέρος του

είναι πανομοιότυπος με εκείνον της πυρηνικής γ-φασματοσκοπίας με συνέπεια οι εμπορικές διατάξεις να σχεδιάζονται με σκοπό να καλύπτουν τον πολύ ευρύτερο ενεργειακά χώρο που συναντάμε στην πυρηνική φασματοσκοπία και κατά συνέπεια να έχουν περιορισμένη ψηφιακή διακριτική ικανότητα σε μικρές τιμές ηλεκτρικών δυναμικών.

Η τεχνική που εφαρμόσαμε ώστε να επιτύχουμε την συλλογή φασμάτων εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης αξιοποιώντας ενέργειες φθορισμών σε αυτές τις διατάξεις (PCA II, Multiport II) ήταν διαφορετική από την τεχνική της άμεσης μερικής ενεργειακής ολοκλήρωσης που εφαρμόσαμε στην διάταξη Mossard. Να επισημάνουμε ότι η διάταξη Mossard χρησιμοποιήθηκε και με αυτή την εναλλακτική μέθοδο καταγράφοντας επίσης με επιτυχία φάσματα εκπομπής.

4.1.1 Εναλλακτική μέθοδος συλλογής φασμάτων εκπομπής.

Για να γίνει κατανοητή η εναλλακτική μέθοδος συλλογής χρειάζεται να υπενθυμίσουμε το φαινόμενο καταγραφής κορυφών διαφυγής σε διατάξεις ανίχνευσης ακτινοβολίας (δες ενότητα 2.2.1). **Βιβλιογραφικά είναι γνωστό** [Cadogan et al. (2006)] ότι φάσματα απορρόφησης ^{57}Fe με χρήση ανιχνευτών αερίου $\text{Kr}(\text{CO}_2)$ μπορούν να συλλεχθούν όχι μόνο στην ενεργειακή περιοχή των 14.4 keV αλλά και στην πολύ χαμηλότερη των 1.8 keV . Αυτή η ενεργειακή κορυφή η οποία εμφανίζεται σε φασματικές συλλογές PHA, δεν οφείλεται σε φαινόμενα φθορισμών τα οποία συμβαίνουν εντός του ακτινοβολούμενου δείγματος αλλά σε φαινόμενα τα οποία συμβαίνουν εντός του ανιχνευτή φωτονίων ο οποίος περιέχει το αέριο Kr.



Εικόνα. 4.7: Αναπαραγωγή από [Fraser (2009)]. Στο σχήμα εμφανίζονται ενεργειακές θέσεις ακμών απορρόφησης ανιχνευτών αερίου κλειστού τύπου με ενεργό στοιχείο Ar και Xe.

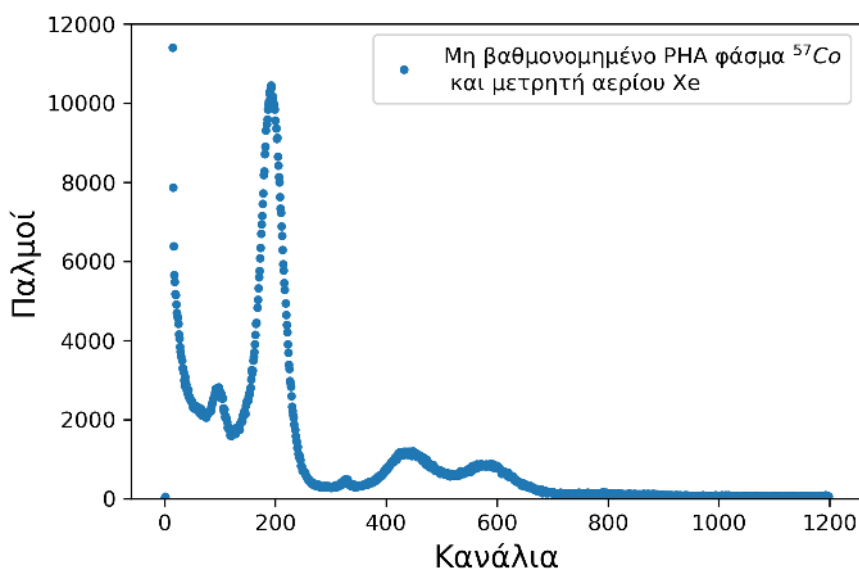
Το αέριο Kr παρουσιάζει κύρια κορυφή φθορισμού K_α σε ενέργεια 12.648 keV . Η ενέργεια 14.4 keV ενός φωτονίου που προέρχεται από πυρηνική ενεργειακή μετάβαση καταστάσεων Spin πυρήνα $I_e = 3/2 \rightarrow I_g = 1/2$ (για την περίπτωση του σιδήρου) δεδομένου ότι είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που εμφανίζεται η

4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

κορυφή φθορισμού του αερίου Kr, καθιστά μη δυνατή την πλήρη απορρόφησή του από ένα άτομο Kr και ένα σημαντικό ποσοστό της ενέργειας ακτινοβολίας 14.4 keV, που θα ανιχνεύσει ένα μετρητής Kr(CO₂), θα παραμένει διαθέσιμο ως επιπλέον φωτόνιο. Η ανίχνευση αυτής της πλεονάζουσας ενέργειας θα εμφανιστεί στην θέση της ενεργειακής διαφοράς 14.4 – 12.6 ≈ 1.8 keV ως πρόσθετη κορυφή και ονομάζεται κορυφή διαφυγής [Tsoulfanidis et al. (2015)].

Επιπλέον οι θέσεις εμφάνισης των κορυφών φθορισμού είναι στενά συνδεδεμένες με ένα επιπλέον φαινόμενο που αφορά όλα τα είδη ανιχνευτών, αλλά φυσικά και τους μετρητές αερίου. Το φαινόμενο αυτό αφορά την απότομη αύξηση του συντελεστή απορρόφησης (ή ισοδύναμα αύξηση της ενεργού διατομής απορρόφησης) για ενέργειες κοντά σε εκείνες του φθορισμού του υλικού το οποίο ο μετρητής φωτονίων χρησιμοποιεί ως ανιχνευτικό μέσο. Στην εικόνα 4.7 [Fraser (2009)], αυτή η απότομη μεταβολή απορρόφησης, εμφανίζεται με την μορφή των κάθετων διακεκομμένων γραμμών και οι ενεργειακές θέσεις του φαινομένου ονομάζονται ακμές απορρόφησης K,L (K-Edge, L-Edge). Το φαινόμενο αξιολογείται από τις φασματοσκοπικές τεχνικές Xray Absorption Spectroscopy XAS, Xray Absorption Fine Structure XAFS.

Η ενεργειακή περιοχή η οποία έδωσε τα φάσματα εκπομπής (και αναμένεται θεωρητικά να δίνει τέτοια φάσματα) στην διάταξη Mossard ήταν η περιοχή φθορισμών σιδήρου 6.4 keV και δεδομένου ότι είναι χαμηλότερη της K_α του αερίου Kr, φαινόμενα κορυφών διαφυγής για αυτήν την ενεργειακή περιοχή δεν μπορούν να παρουσιαστούν. Το αέριο Xe όμως είναι καταλληλότερο για την εμφάνιση φαινομένων κορυφών διαφυγής για την περίπτωση της χαμηλής ενέργειας 6.4 keV φθορισμού του σιδήρου.



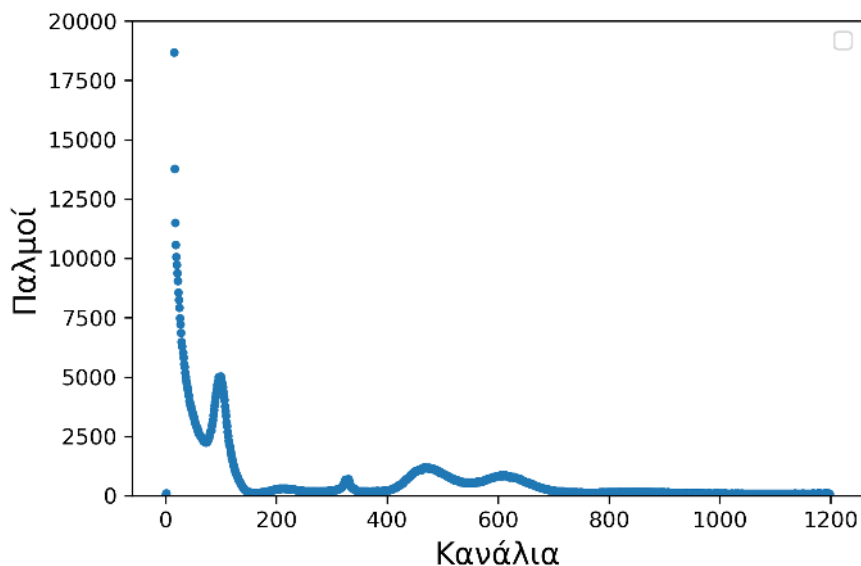
Εικόνα. 4.8: Μη ενεργειακά βαθμονομημένη PHA φασματική συλλογή ακτινοβολίας ⁵⁷Co με χρήση εμπορικής διάταξης Multiport II και προγράμματος διαχείρισης Genie 2000 από ανιχνευτή αερίου Xe.

Για την περίπτωση του αερίου Xe η ενεργειακή θέση φθορισμού K_α είναι 29.775 keV και δεν θα εμφανίσει κορυφές διαφυγής από την μικρότερης ενέργειας

14.4 keV ακτινοβολίας διέγερσης. Όμως θα εμφανίσει κορυφές διαφυγής, οφειλόμενες σε L φθορισμούς και φαινόμενα ακμών L-Edge. Στην εικόνα 4.8 εμφανίζεται φασματική συλλογή PHA ραδιενεργής πηγής ^{57}Co με χρήση ανιχνευτή αερίου Xe, πολυκαναλικό αναλυτή Multiport II, πρόγραμμα διαχείρισης Genie 2000 [Canberra (2006)] και η οποία δεν έχει ακόμη βαθμονομηθεί.

Αυτή η **πραγματική πειραματική** PHA φασματική συλλογή εμφανώς, μικρή σχέση έχει με την συνήθη βιβλιογραφική παρουσίαση της εικόνας 4.3 ειδικά όσον αφορά τις χαμηλές ενεργειακές περιοχές που μπορεί να ανιχνεύσουν οι αναλογικοί ανιχνευτές αερίου (Proportional Gas Counter).

Για την ορθή ενεργειακή βαθμονόμηση του **πειραματικού** PHA φάσματος της εικόνας 4.8 χρειάζεται να αναγνωριστούν τουλάχιστον δύο ενεργειακές θέσεις από το πλήθος των κορυφών που εμφανίζονται σε αυτό. Η αναγνώριση της έντονης κορυφής στην θέση καναλιού ≈ 200 ως η κορυφή φθορισμών K_a, K_b του σιδήρου και K_a, K_b του κοβαλτίου της πηγής είναι τεχνικά μάλλον εύκολη. Δεδομένης της μικρότερης ενέργειας που εμφανίζει αυτή η κορυφή με θεωρητική θέση εμφάνισης τα $\approx 6.4 - 7 \text{ keV}$ έναντι της κύριας ακτινοβολίας 14.4 keV αναμένουμε να μειωθεί σε ένταση όταν ενδιάμεσα της πηγής και του μετρητή θα μεσολαβεί ένα δείγμα σιδήρου η και άλλων ατόμων, λόγω τυπικών φαινομένων απορρόφησης μάζας. Αυτή η PHA φασματική συλλογή εμφανίζεται στην εικόνα 4.9. Αυτό που γίνεται άμεσα εμφανές είναι ότι η ενεργειακή κορυφή που εμφανιζόταν στην θέση καναλιού ≈ 200 έχει ουσιαστικά εξαφανισθεί από το ενεργειακό διάγραμμα αλλά οι κορυφές σε μικρότερες θέσεις καναλιών έχουν ενισχυθεί σημαντικά.

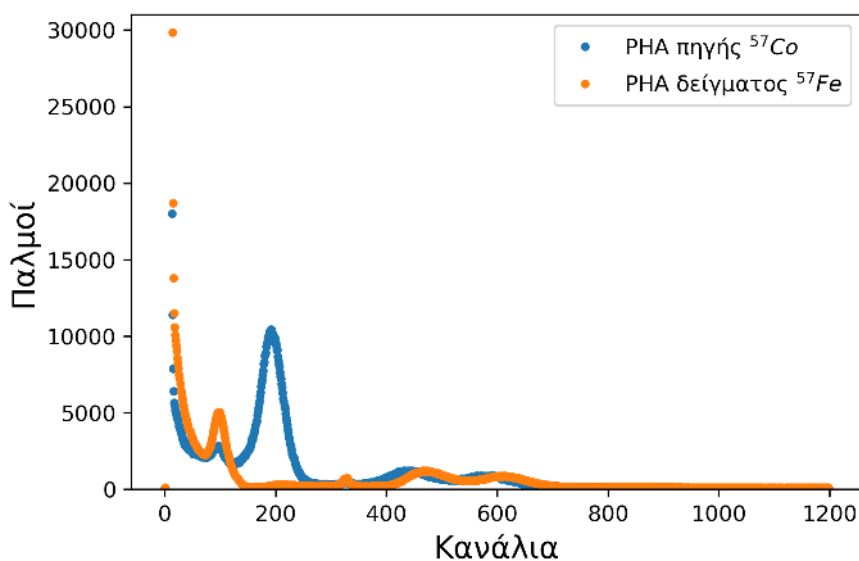


Εικόνα. 4.9: Μη ενεργειακά βαθμονομημένη PHA φασματική συλλογή ακτινοβολίας ^{57}Co , μετά την διέλευσή του από δείγμα Fe foil το οποίο συλλέχθηκε με χρήση εμπορικής διάταξης Multiport II, προγράμματος διαχείρισης Genie 2000 και αναλογικό ανιχνευτή αερίου Xe.

Η απεικόνιση σε κοινούς άξονες και των δύο γραφημάτων θα αποδώσει καλύτερα το τι ακριβώς έχει συμβεί, πριν και μετά την μεσολάβηση ενός δείγματος μεταξύ της ραδιενεργούς πηγής εκπομπής και του μετρητή φωτονίων αερίου Xe. Το γράφημα

4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

αυτό αποδίδεται στην εικόνα 4.10 και εκεί εμφανίζονται δύο κορυφές στο εύρος καναλιών 400-700 οι οποίες διατηρούν τις ίδιες σχετικές αναλογίες, τόσο στην περίπτωση που μεσολαβεί δείγμα μεταξύ πηγής και μετρητή, όσο και χωρίς τη ύπαρξη αυτού. Αυτό το πειραματικό γεγονός έχει την συνέπεια ότι οι δύο αυτές διακριτές κορυφές δεν μπορεί να ερμηνευθούν ως δύο διαφορετικά ενεργειακά φαινόμενα. Ο λόγος είναι ότι εάν αντιστοιχούσαν σε πραγματικά διαφορετικές ενέργειες, τότε η εκθετικής μορφής, ενεργειακή εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης μάζας θα προέβλεπε να εμφανίζονται με διαφορετικές και όχι ίδιες αναλογίες, πριν και μετά την μεσολάβηση ενός δείγματος. Σε αντίθεση δηλαδή με τα πειραματικά αποτελέσματα που εμφανίζονται στην εικόνα 4.9.



Εικόνα. 4.10: Μη ενεργειακά βαθμονομημένες PHA συλλογές, σε κοινούς άξονες. Το γράφημα με το μπλε χρώμα αφορά ακτινοβολία μόνο της πηγής, ενώ το γράφημα με το πορτοκαλί χρώμα αφορά την περίπτωση όπου ενδιάμεσα πηγής και μετρητή Xe μεσολαβεί δείγμα Fe foil.

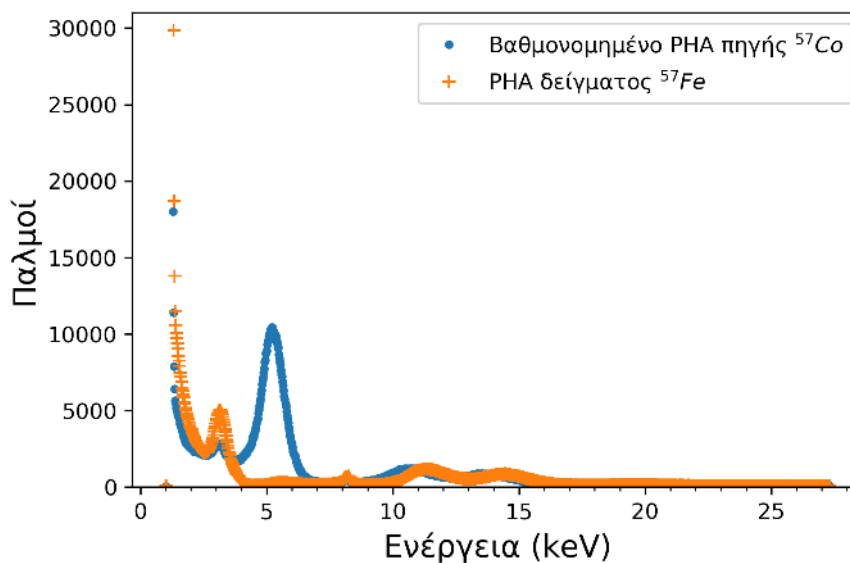
Η πιθανή εξήγηση ότι η ενεργειακή κορυφή με μέγιστο στο κανάλι ≈ 600 μπορεί να προέρχεται από φθορισμούς της υψηλής κυβικής συμμετρίας υλικού της πηγής (Rh Matrix) που υποστηρίζει την διασπορά των ενσωματωμένων ραδιενεργών πυρήνων ^{57}Co , δεν είναι δυνατή και οι λόγοι είναι πολλαπλοί.

- Η K_{α} ενέργεια φθορισμού του ροδίου είναι 20.216 keV και η ακτινοβολία 14.4 keV της πηγής δεν επαρκεί για την διέγερσή του. Ο μοναδικός πιθανός τρόπος φθορισμού είναι από τις 2 πολύ μεγαλύτερες ενεργειακά ακτινοβολίες πυρηνικής φύσης 122 keV ή 136 keV . Το πρόβλημα είναι ότι η ραδιενεργή πηγή έχει πάχος μερικών μm και για τόσο ενεργητικές ακτινοβολίες το ύψος αυτής της κορυφής θα έπρεπε να είναι πολύ μικρότερο της 14.4 keV και όχι συγκρίσιμο με αυτήν.
- Και οι δύο κορυφές δίδουν παρόμοιας τάξης φάσματα Mössbauer απορρόφησης. Επιπλέον η κορυφή κοντά στο κανάλι 600 δίδει SMCS φάσματα

απορρόφησης με μεγαλύτερο effect από την κορυφή που εμφανίζεται στην θέση ≈ 430 στα διαγράμματα των εικόνων 4.8, 4.9, 4.10 παρότι εμφανίζεται με μεγαλύτερο ύψος από την κορυφή στην θέση καναλιού ≈ 600 .

Ο δεύτερος μάλιστα λόγος είναι καταλυτικός ως επιχείρημα ότι η κορυφή στην θέση καναλιών ≈ 600 δεν μπορεί να αφορά φθορισμούς του Rh της πηγής.

Η εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς η οποία αφορά πειραματικά δεδομένη PHA συλλογή μπορεί να γίνει με πολύ πιο απλό τρόπο και αποτέλεσε την αιτία να αναζητήσουμε την δυνατότητα συλλογών φασμάτων συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού σε ενεργειακές θέσεις οι οποίες αφορούν τυπικά φαινόμενα ατομικών φθορισμών.



Εικόνα. 4.11: Η εικόνα αφορά τις ίδιες PHA πειραματικές συλλογές της εικόνας 4.10 ενεργειακά βαθμονομημένες όμως αυτή τη φορά, με γραμμικό μοντέλο.

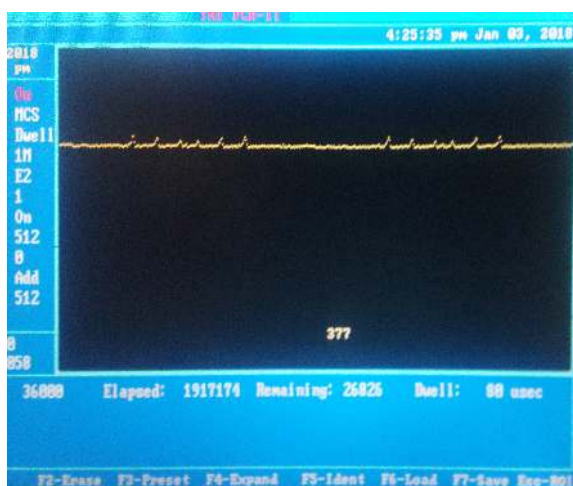
Μία απλή ερμηνεία των φασματικών PHA διαγραμμάτων της εικόνας 4.10, αλλά και του γεγονότος ότι δυο γειτονικές κορυφές δίδουν παρόμοια φάσματα απορρόφησης είναι η ακόλουθη:

Τόσο η ενεργειακή κορυφή 14.4 keV όσο και η κορυφή φθορισμού 6.4 keV αναμένεται να εμφανισθούν διπλές με είδωλα κορυφών διαφυγής σε ένα ενεργειακό διάγραμμα PHA εάν λάβουμε υπόψη ότι το αέριο Xe διαθέτει ακμές απορρόφησης L_{α} σε ενεργειακή θέση μικρότερη τόσο της 14.4 keV όσο και της 6.4 keV ακτινοβολίας (δες εικόνα 4.7). Μάλιστα οι ενεργειακές θέσεις αυτών των κορυφών διαφυγής, οι οποίες θα προκύψουν αναμένονται στην περιοχή της ενεργειακής διαφοράς E_{diff} μεταξύ της ακτινοβολίας διέγερσης E_{exc} και της αντίστοιχης ενέργειας φθορισμού E_{fl} του αερίου ανίχνευσης ως $E_{diff} = E_{exc} - E_{fl}$. Στην προκειμένη περίπτωση για μετρητή αερίου Xe και ενέργεια φθορισμού $E_{fl} = 4.1 \text{ keV}$ [Thompson (2001)], ο αριθμητικός υπολογισμός προβλέπει εμφάνιση κορυφών διαφυγής στις θέσεις $14.4 - 4.1 \approx 10.3 \text{ keV}$ και $6.4 - 4.1 \approx 2.3 \text{ keV}$. Αν αυτή η ερμηνεία είναι ορθή θα πρέπει η ενεργειακή βαθμονόμηση του φάσματος να προβλέπει σωστά τις θέσεις αυτών των επιπλέον κορυφών διαφυγής.

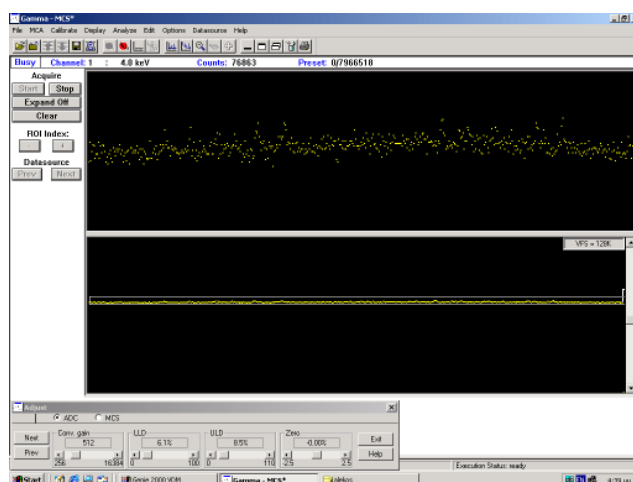
4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

Πράγματι υποθέτοντας ότι στο διάγραμμα της εικόνας 4.8 τα κανάλια ≈ 192 , 589 αντιστοιχούν στις ενεργειακές θέσεις 6.4, 14.4 keV οι υπόλοιπες ενεργειακές κορυφές εμφανίζονται στις σωστές θεωρητικά προβλεπόμενες ενεργειακές θέσεις ως κορυφές διαφυγής ≈ 10.3 keV, 2.3 keV. Αυτό το ενεργειακά βαθμονομημένο διάγραμμα εμφανίζεται στην εικόνα 4.11.

Η ύπαρξη αυτής της επιπλέον κορυφής των ≈ 2.4 keV μας έδωσε την δυνατότητα της πειραματικής επιβεβαίωσης ύπαρξης **φασμάτων εκπομπής** στην ενεργειακή περιοχή φθορισμών του δείγματος σιδήρου, με χρήση της εμπορικής διάταξης MCA PCA-II. Η εικόνα 4.12a δείχνει φωτογραφική απεικόνιση συλλογής φάσματος εκπομπής από διάταξη PCA II η οποία λήφθηκε κατά την διάρκεια συλλογής του. Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των SMCS φασμάτων εκπομπής που συλλέγονται



(a)



(b)

Εικόνα. 4.12: Στην εικόνα (a) εμφανίζεται φωτογραφική αποτύπωση του προγράμματος ελέγχου της πειραματικής διάταξης PCA II κατά την διάρκεια συλλογής φάσματος εκπομπής με χρήση κορυφής διαφυγής ≈ 2.4 keV μετρητή αερίου Xe. Η εικόνα (b) είναι αποτύπωση οθόνης (screenshot) προγράμματος χειρισμού (Genie 2000) διάταξης συλλογής Multiprot II κατά την διάρκεια πειραματικής καταγραφής, σε ενεργειακή περιοχή < 1.8 keV με χρήση αναλογικού μετρητή φωτονίων αερίου Kr και εμφανίζεται φάσμα εκπομπής.

χρησιμοποιώντας εύρος παραθύρων SCA το οποίο αντιστοιχεί σε L_{α} κορυφές διαφυγής αερίου Xe, της ακτινοβολίας φθορισμού σιδήρου 6.4 keV, είναι οι εξαιρετικά λεπτές γραμμές συντονισμού που τα φάσματα αυτά παρουσιάζουν όπως επίσης επιπρόσθετα φαινόμενα στα πλευρικά όρια των γραμμών συντονισμού αυτών των SMCS φασμάτων. Παρουσίαση τέτοιων φασματικών συλλογών και σχολιασμός των χαρακτηριστικών τους θα γίνει στην ενότητα 4.1.2.

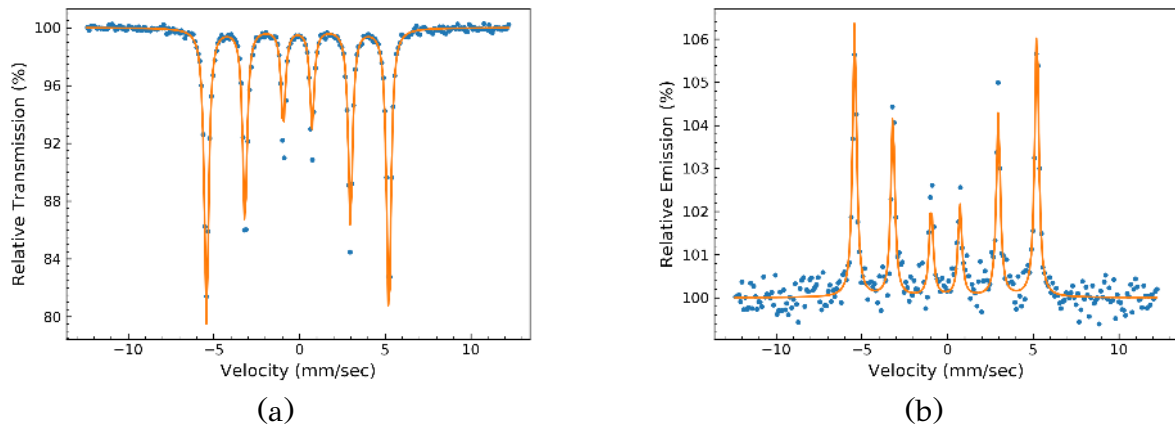
Το φαινόμενο έγινε επίσης ανιχνεύσιμο εστιάζοντας σε ακόμη χαμηλότερες ενέργειες φθορισμών σε αντίστοιχα φάσματα PHA συλλεγμένα με ανιχνευτή $Kr(CO_2)$, ηλεκτρονική διάταξη Multiprot II και πρόγραμμα φασματικών μετρήσεων Genie 2000 (Εικόνα 4.12b), επιβεβαιώνοντας το φαινόμενο για μια ακόμη φορά με χρήση και επιπλέον εμπορικής διάταξης πέραν των PCA-II, Moss-card. Τέτοιες φασματικές συλλογές και σχολιασμός των χαρακτηριστικών τους θα γίνει στην ενότητα 4.1.3.

Είναι εκτίμηση του συγγραφέα της παρούσης εργασίας, ότι η ύπαρξη αυτών των φασμάτων εκπομπής από ακτινοβολίες φθορισμών μπορεί να οδηγήσει σε τεχνικές συλλογής με χρονισμό των ακτινοβολιών 14.4 keV και 6.4 keV και με τρόπο ανάλογο υπαρκτών μεθόδων χρονισμού των ακτινοβολιών 122 και 14.4 keV, χωρίς όμως τις ίδιες τεχνικές δυσκολίες. Η ενεργειακές περιοχές είναι τέτοιες που μόνο ένα είδος ανιχνευτή είναι αρκετό ενώ ούτε η γεωμετρία του πειράματος χρειάζεται να αλλάξει δεδομένου ότι η ανίχνευση γίνεται προς την εμπρός κατεύθυνση.

4.1.2 Η περίπτωση ^{57}Fe

Στην εικόνα 4.13 εμφανίζονται SMCS φάσματα δείγματος λεπτού φύλλου πάχους 25 μm μεταλλικού σιδήρου (Fe foil) τα οποία συλλέχθηκαν τόσο με χρήση της τυπικής διαδικασίας συλλογής της κορυφής 14.4keV, όσο και κάνοντας χρήση της κορυφής διαφυγής ενέργειας ≈ 2.3 keV,¹ που εμφανίζει μετρητής αερίου Xe λόγω ακτινοβολίας φθορισμού 6.4 keV του δείγματος. Οι αναλογίες effect του φάσματος εκπομπής 4.13b σε σχέση με εκείνο της απορρόφησης 4.13a είναι της τάξης του 30%.

Η διαδικασία βέλτιστης προσαρμογής των δύο φασμάτων καταλήγουν στην εκτίμηση ίδιων παραμέτρων εκτός της παραμέτρου πλάτους γραμμών συντονισμού. Συγκεκριμένα το πλάτος γραμμών του φάσματος εκπομπής είναι 0.137 ± 0.005 mm/sec σε σχέση με 0.151 ± 0.005 mm/sec του φάσματος απορρόφησης.



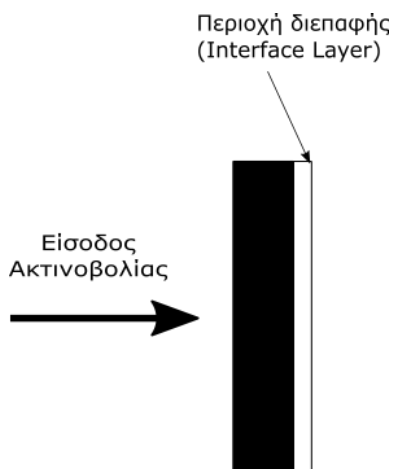
Εικόνα. 4.13: (a) SMCS Φάσμα απορρόφησης Fe Foil στην ενεργειακή θέση 14.4keV με χρήση μετρητή αερίου Xe και διάταξη Mossard. (b) Φάσμα εκπομπής Fe Foil σε ενεργειακή θέση κορυφής διαφυγής 2.4keV με χρήση μετρητή αερίου Xe και διάταξη Mossard.

Όπως γίνεται εμφανές από το PHA ενεργειακό γράφημα της εικόνας 4.4 η ακτινοβολία 6.4 keV είναι αρκετά διεισδυτική στην ύλη. Μάλιστα σε ένα οποιοδήποτε δείγμα θα υπάρχει πάντα ένα τμήμα στην επιφανείας του το οποίο θα επηρεάζεται ελάχιστα ή καθόλου από φαινόμενα απορρόφησης μάζας (Εικόνα 4.14). Συγκεκριμένα όλοι οι πυρήνες που βρίσκονται στην περιοχή της διεπαφής πρόκειται να επανεκπέμψουν (εάν προηγουμένως είχαν διεγερθεί συντονισμένα)

¹Ενδεικτικά PHA φάσματα εμφανίζονται στην εικόνα 4.11

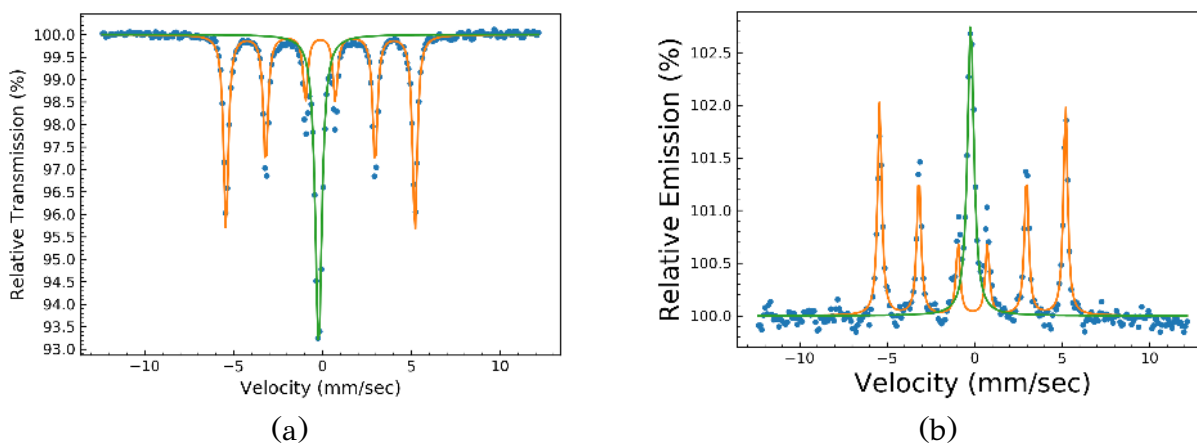
4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

την ακτινοβολία 14.4 keV ενώ και οι ατομικές ακτινοβολίες φθορισμών 6.4 keV θα διαδοθούν χωρίς να έχουν μπροστά τους κάποιο εμπόδιο ύλης.



Εικόνα. 4.14: Σε ένα οποιοδήποτε δείγμα πεπερασμένου πάχους πάντα θα υπάρχει μια περιοχή η οποία όσον αφορά τα φαινόμενα φθορισμών θα δρα ως καθαρός εκπομπός χωρίς φαινόμενα απορρόφησης μάζας (περιοχή διεπαφής).

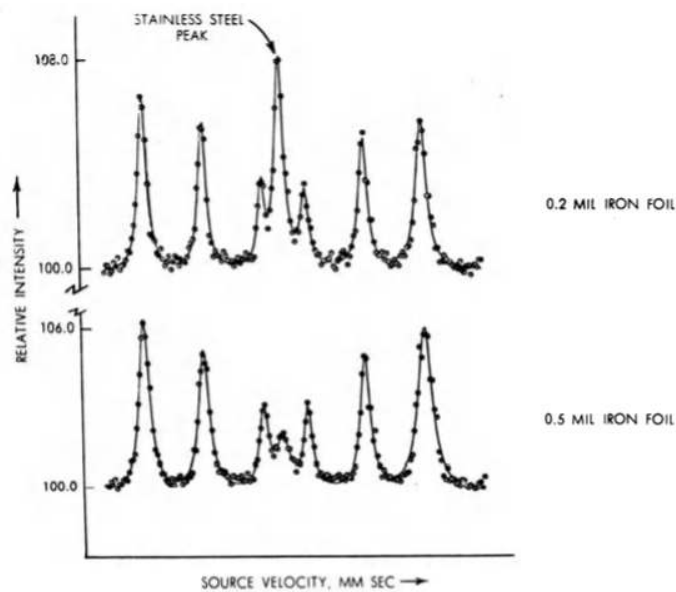
Για την εισερχόμενη στο δείγμα, 6.4 keV ακτινοβολία της πηγής η οποία δεν περιέχει πληροφορίες συντονισμού, το μεγαλύτερο τμήμα του δείγματος δρα ως καθαρός απορροφητής. Δεδομένου ότι η συλλογή τέτοιου είδους φωτονίων (φθορισμοί πηγής) έχει μόνο συνεισφορές υποβάθρου το μεγαλύτερο πάχος ενός δείγματος μοιάζει να δρα ευνοϊκά όσον αφορά τα φάσματα εκπομπής. Το κύριο τμήμα του σώματος ενός δείγματος δρα ως καθαρός απορροφητής για αυτού του είδους την ακτινοβολία, με συνέπεια την μείωση της συνεισφοράς του. Όσον αφορά όμως τα φαινόμενα φθορισμού που συμβαίνουν εντός ενός δείγματος και τα οποία είναι σύγχρονα και αφορούν φαινόμενα συντονισμένης εκπομπής κατόπιν αντίστοιχης διαδικασίας απορρόφησης, θα υπάρχει πάντα μια περιοχή στα γεωμετρικά όρια του δείγματος η οποία θα δρα ως καθαρός εκπομπός ακτινοβολίας (περιοχή διεπαφής εικόνα 4.14).



Εικόνα. 4.15: Φάσματα απορρόφησης (a) και εκπομπής (b) δύο εν σειρά δειγμάτων Stainless Steel foil και Fe Foil .

Για να διαπιστώσουμε την συμπεριφορά των φασμάτων εκπομπής σε σχέση με το πάχος των δειγμάτων χρησιμοποιήσαμε δύο δείγματα σε σειρά. Το ένα ήταν δείγμα λεπτού φύλλου ανοξείδωτου ατσαλιού (Stainless Steel foil, SS) και το δεύτερο λεπτό φύλλο μεταλλικού σιδήρου (Fe foil) με διάταξη πηγή → SS → Fe → ανιχνευτής. Τα φασματοσκοπικά αποτελέσματα εμφανίζονται στην εικόνα 4.15.

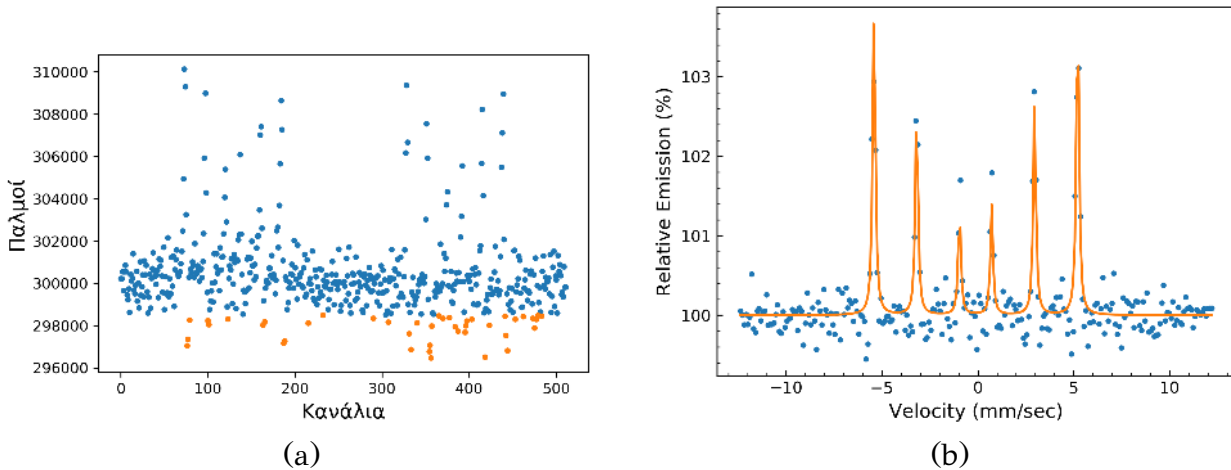
Ο τρόπος διεξαγωγής αυτού του είδους των πειραμάτων είναι τυπική πρακτική για backscatter γεωμετρικές διατάξεις, ώστε να διαπιστωθεί η διεισδυτικότητα της ακτινοβολίας στην ύλη [May (1971)].



Εικόνα. 4.16: Φάσματα X-ray MoBS εν σειρά δειγμάτων Stainless Steel, Iron Foil για δύο διαφορετικά πάχη 0.2, 0.5 mil Iron Foil. Ακριβής αναπαραγωγή από [May (1971)]

Τα εμπρόσθιας σκέδασης (forward scattering) πειράματα που εκτελέσαμε (εικόνα 4.17β), συγκρινόμενα με τα τυπικά αποτελέσματα αντιστοιχών πειραμάτων σε διατάξεις οπισθοανάκλασης τα οποία αναζητήσαμε σε βιβλιογραφικές πηγές, μοιάζουν να είναι 30% μειωμένα σε απόδοση (effect). Οι στατιστικές μέθοδοι επεξεργασίας που παρουσιάσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, μπορούν να οδηγήσουν σε ισοδύναμης απόδοσης φάσματα χωρίς να απαιτείται καμία μεταβολή στην πειραματική διάταξη, προσδίδοντας στην νέα μέθοδο συλλογής σημαντικά πλεονεκτήματα. Επιπλέον δεδομένου ότι δύο διαφορετικά σύγχρονης φύσεως φάσματα μπορούν να συλλεχθούν ταυτόχρονα, επιτρέπουν στην νέα πειραματική μέθοδο να αξιοποιηθεί και με επιπλέον τεχνικές και μόνη απαιτούμενη αλλαγή του λογισμικού firmware της ηλεκτρονικής διάταξης πειραματικής συλλογής (π.χ MossCard). Είναι δηλαδή δυνατός ο διαχωρισμός των συντονισμένων με τα μη συντονισμένα γεγονότα τα οποία συλλέγονται σε διατάξεις απορρόφησης, με κανόνες χρονικής εγγύτητας των γεγονότων ανίχνευσης των διαφορετικής ενέργειας φωτονίων και τρόπο παρόμοιο της TDMES τεχνικής χωρίς όμως τις τεχνικές πειραματικές δυσκολίες αυτής.

4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης



Εικόνα. 4.17: Μη αναδιπλωμένο φάσμα Mössbauer εκπομπής (a) και το αντίστοιχα αναδιπλωμένο (b). Τα φάσματα αφορούν δείγμα $a-Fe$ και η συλλογή έγινε σε περιοχή κορυφής διαφυγής αερίου Xe η οποία εμφανίζεται στην ενεργειακή θέση $\approx 2.4 keV$ λόγω φθορισμών του δείγματος σε ενέργεια $6.4 keV$. Στο σχήμα (a) παρατηρείται απόκλιση των φασματικών γραμμών από την πλήρη συμμετρία και η απόκλιση αποδίδεται στο σχήμα με αλλαγή χρωματισμού (πορτοκαλί χρωματισμός) των συγκεκριμένων θέσεων. Η απόσταση πηγής ανιχνευτή ήταν $30cm$ και ενδιάμεσα στην θέση $15cm$ βρισκόταν δείγμα πολυκρυσταλλικού $a-Fe$ επιφανειακής πυκνότητας $3 \frac{mg}{cm^2}$

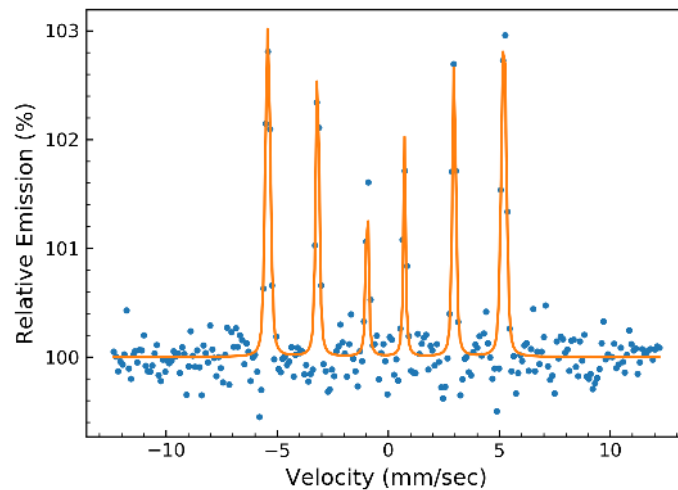
Ένα ενδιαφέρον φαινόμενο εμφανίζεται στα φάσματα εκπομπής στην περίπτωση που τα δείγματα περιέχουν μικρές ποσότητες σιδήρου σε σχέση με εκείνες ενός Fe foil. Στην εικόνα 4.17a απεικονίζεται η συλλογή από δείγμα σκόνης Fe με επιφανειακή πυκνότητα $3 mg/cm^2$ $a-Fe$. Το συνολικό effect του φάσματος εκπομπής είναι και πάλι της τάξης του 30% σε σχέση με το αντίστοιχο απορρόφησης, όπως ήταν και η περίπτωση του Fe foil.

Τα αναδιπλωμένα φάσματα όμως για την περίπτωση πολυκρυσταλλικού $a-Fe$ παρουσιάζουν πλάτη γραμμών μικρότερα ή στα όρια του θεωρητικού πλάτους $\sim 0.087 mm/s$. Τα μη αναδιπλωμένα φάσματα προφανώς παρουσιάζουν ακόμα μικρότερο πλάτος γραμμών συντονισμού. Περίπτωση τέτοιου αναδιπλωμένου φάσματος εμφανίζεται στην εικόνα 4.17b. Ο συντελεστής ποιότητας προσαρμογής του φάσματος βελτιώνεται εάν η προσαρμογή γίνει με χρήση κατανομής πλήθους Λορεντζιανών γραμμών συντονισμού αντί χρήσης μιας μόνο συνιστώσας. Το πλάτος γραμμών αυτήν την φορά μειώνεται σε $0.045 mm/s$ και τέτοια προσαρμογή εμφανίζεται στην εικόνα 4.18. Ο τυπικός τρόπος ερμηνείας φασματικών "παραμορφώσεων" όπως της εικόνας 4.17a στην βιβλιογραφία είναι μέσω ενός γεωμετρικού φαινομένου το οποίο ονομάζεται Cosine Smearing [Gütlich et al. (2011)].

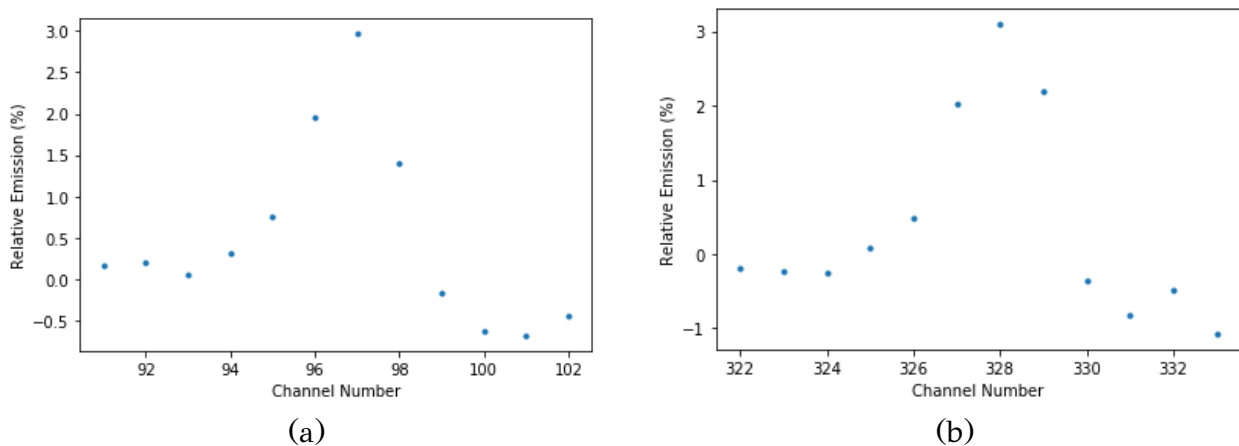
Το παρατηρούμενο όμως φαινόμενο "παραμόρφωσης" στα φάσματα εκπομπής, μοιάζει να έχει σχέση μόνο με το πάχος του δείγματος και παραμένει ανεξάρτητα της εγγύτητας της θέσης του, σε σχέση με την πηγή ή τον μετροητή φωτονίων (και εν γένει της γεωμετρίας). Η εμφάνιση του Cosine Smearing προϋποθέτει κάποιου είδους γεωμετρική ασυμμετρία, κάτι που δεν αφορούσε τα συγκεκριμένα είδη πειραμάτων που εκτελέσαμε. Το φαινόμενο θυμίζει περισσότερο την

συμπεριφορά μηχανικών φαινομένων συντονισμού με φαινόμενα απόσβεσης (δες ενότητα 1.2) παρά γεωμετρικά φαινόμενα που το μοντέλο του Cosine Smearing επιχειρεί να εξηγήσει. Η συνολική συμπεριφορά μοιάζει περισσότερο σε φαινόμενα "παραμορφώσεων" των γραμμών συντονισμού τα οποία εμφανίζονται σε φάσματα που συλλέγονται με την μέθοδο TDMES.

Η ομοιότητα του φαινομένου με εκείνο που προκύπτει από την επίλυση της διαφορικής εξίσωσης ο οποία περιγράφει το γενικό φαινόμενο μηχανικού συντονισμού με απόσβεση, μπορεί να τονιστεί καλύτερα εάν αποδώσουμε γραφικά, μεμονωμένα τα πειραματικά δεδομένα των κορυφών συντονισμού της φασματικής συλλογής 4.17a. Στις εικόνες 4.19 απεικονίζονται δύο κορυφές μέγιστου συντονισμού για θετικές και αρνητικές ταχύτητες κίνησης της πηγής που αφορούν το φάσμα $\alpha - Fe$ και η ομοιότητα των γραμμών συντονισμού με την εικόνα 1.4 είναι προφανής.



Εικόνα. 4.18: Φασματική συλλογή πολυκρυσταλλικού δείγματος $\alpha - Fe$ 3 mg/cm^2 με χρήση μετρητή αερίου Xe κορυφής διαφυγής 6.4 keV .



Εικόνα. 4.19: Εστίαση σε περιοχές μέγιστου συντονισμού της φασματικής συλλογής $\alpha - Fe$ της εικόνας 4.17a

Θα επιμείνουμε λίγο παραπάνω στις πιο πάνω επισημάνσεις. Θα χρειαστεί

καταρχήν να υπενθυμίσουμε ότι μια μαθηματική εξίσωση δεν αποτελεί από μόνη της κάποιο αληθές γεγονός, δεδομένου ότι αποτυπώνει απλώς σε υπολογιστική μορφή το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίησή της. Για παράδειγμα η εξίσωση που χρησιμοποιείται για να αποδώσει την μορφολογία των γραμμών συντονισμού στην φασματοσκοπία Mössbauer και ονομάζεται Transmission Integral προκύπτει από ένα μοντέλο συνέλιξης μιας συμμετρικής κατανομής Lorentz με μια εκθετική συνάρτηση που αφορά την απορρόφηση μάζας. Ένα μοντέλο από την στιγμή που εξ ορισμού κάνει χρήση μόνο συμμετρικών κατανομών δεν μπορεί με κανένα τρόπο να περιγράψει ασυμμετρίες παρά μόνο εάν το ίδιο το μοντέλο τροποποιηθεί. Στην περίπτωση του κλασσικού συντονισμού με απόσβεση το μοντέλο είναι διαφορετικό. Σε εκείνη την περίπτωση ο αντίστοιχος όρος της "απορρόφηση-μάζας" είναι μια αποσβεστική δύναμη με δυναμικότητα, εξαρτώμενη δηλαδή από την ενεργειακή κατάσταση του συστήματος και οδηγεί στην διαφορική εξίσωση συντονισμού. Αυτή η διαφορική εξίσωση 1.3 είναι που επιδέχεται ασύμμετρες Lorentzian λύσεις. Οι διαφορές στην συμμετρία των γραμμών συντονισμού, μεταξύ ίδιων δειγμάτων αλλά διαφορετικού πάχους (η μείωση του πάχους οδηγεί σε περισσότερο ασύμμετρα φάσματα εκπομπής), πιθανότατα αποτυπώνει πρόσθετα φαινόμενα που η τυπική βιβλιογραφική περιγραφή των γραμμών συντονισμού (Transmission Integral) δεν λαμβάνει υπόψη.

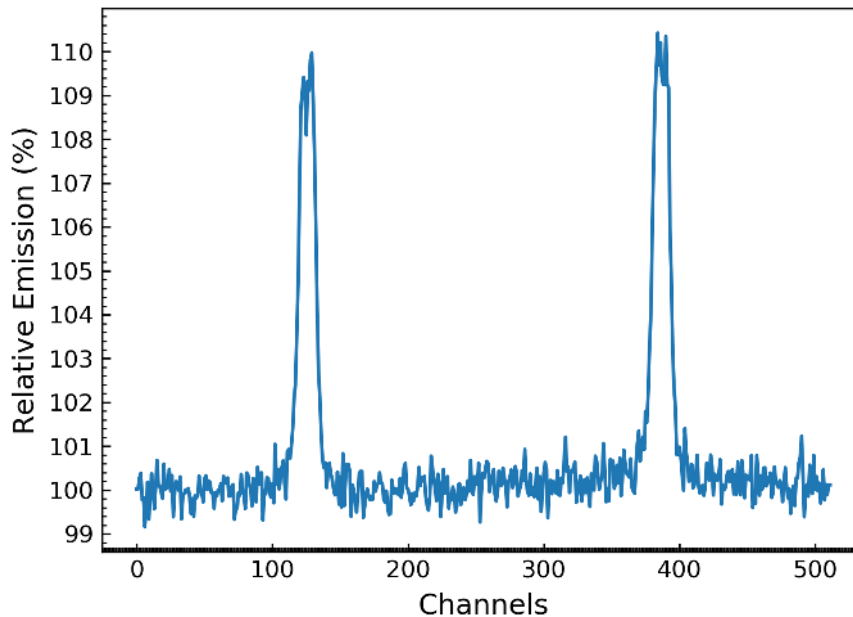
Σε βιβλιογραφικές πηγές που αναλύουν αποτελέσματα πειραμάτων προς τα εμπρός σκέδασης (Nuclear Forward Scattering) ακτινοβολίας Mössbauer, η εμφάνιση ασυμμετριών στις κορυφές συντονισμού εξηγείται ως αποτέλεσμα ενός δυναμικού φαινομένου αλληλεπίδρασης (φαινομένων συμβολής) μεταξύ της ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (Rayleigh) από την κρυσταλλική δομή και της ακτινοβολίας επανεκπομπής [Chen et al. (2007)].

4.1.3 Η περίπτωση δειγμάτων φύλλων αλουμινίου κοινής εμπορικής προέλευσης που περιέχουν προσμίξεις ατόμων Fe

Για να μελετήσουμε περαιτέρω την συμπεριφορά των φασμάτων εκπομπής σε σχέση με το πάχος ενός δείγματος, επιλέξαμε να εκτελέσουμε μια σειρά πειραμάτων σε ένα κοινόχρηστο υλικό (εμπορικά διαθέσιμο αλουμινόχαρτο) το οποίο περιέχει ίχνη ατόμων Fe και επιτρέπει με πολύ εύκολο τρόπο την αλλαγή πάχους του δείγματος, μέσω απλών αναδιπλώσεων. Επιπλέον η μαζική χρήση του αλουμινόχαρτου σημαίνει ότι η διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής του δεν αφορά πολύ υψηλής καθαρότητας υλικό, όπως αυτά που προμηθεύουν οι εταιρείες παραγωγής χημικών αντιδραστηρίων, γεγονός το οποίο για την περίπτωσή μας εκτιμήσαμε ότι αποτελεί πλεονέκτημα. Η μη καθαρότητα του υλικού σημαίνει ότι θα περιέχει και ίχνη σιδήρου καθιστώντας το υλικό κατάλληλο για χρήση σε φασματοσκοπική μελέτη μέσω του φαινομένου Mössbauer. Στα κοινής χρήσης αλουμινόχαρτα εμπεριέχονται ίχνη άλλων στοιχείων όπως Mn, Si, Mg, Cu αλλά και Fe σε στοιχειομετρικές ποσότητες < 0.4% [Chang et al. (1989)]. Το πάχος του συγκεκριμένου αλουμινόχαρτου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.015 mm.

Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων ήταν σχετικά απροσδόκητα. Φάσματα εκπομπής ήταν εμφανή μετά την πρώτη αναδίπλωση σε πάχος ~ 0.03 mm. Τα φάσματα εκπομπής είχαν συνεχώς αυξανόμενα effect σε σχέση με το πλήθος των

αναδιπλώσεων, για σχετικά μικρό αριθμό αναδιπλώσεων. Στην πέμπτη αναδίπλωση του αλουμινόχαρτου με την προσθήκη επιπλέον 8 διακριτών φύλλων (40 διακριτά φύλλα συνολικού πάχους $\sim 0.6\text{mm}$) εμφανίστηκε φάσμα εκπομπής τάξης 10% (Εικόνα 4.20).



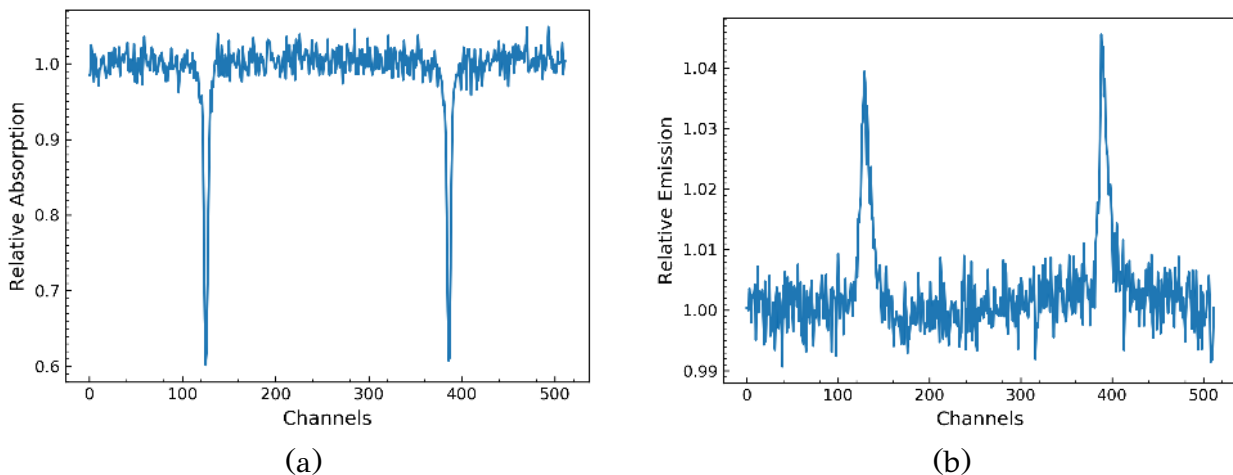
Εικόνα. 4.20: Φάσμα Mössbauer εκπομπής που αφορά περίπτωση 5 αναδιπλώσεων κοινού αλουμινόχαρτου με επιπρόσθεση 8 διακριτών φύλλων ($2^5 = 32 + 8 = 40$ διακριτά φύλλα συνολικού πάχους $\approx 0.6\text{mm}$).

Δεδομένου ότι δείγμα stainless steel foil πάχους $25\ \mu\text{m}$ (εικόνα 4.21) εμφανίζει φάσμα απορρόφησης με effect της τάξης του 40%, ενώ το αντίστοιχο εκπομπής έχει effect της τάξης μόλις 4% η εμφάνιση φασμάτων με effect τάξης 10% για το αλουμινόχαρτο, ήταν μάλλον κάτι απροσδόκητο.

Το effect ενός φάσματος απορρόφησης Mössbauer πέραν της τιμής recoilless fraction f , εξαρτάται και από την επιφανειακή συγκέντρωση των πυρήνων ^{57}Fe ενός δείγματος. Στην περίπτωση του αλουμινόχαρτου το πλήθος των πυρήνων ^{57}Fe είναι προφανώς τάξεις μεγέθους μικρότερο σε σχέση με εκείνο ενός stainless steel foil χημικής καθαρότητας 99.99%.

Επιπλέον αντίθετα με τις προβλέψεις της έκφρασης Transmission Integral και η οποία προβλέπει διαπλάτυνση γραμμών ως συνάρτηση του γεωμετρικού πάχους ενός δείγματος, δεν παρατηρήθηκε κανενός είδους διαπλάτυνση των γραμμών συντονισμού στα φάσματα εκπομπής γραμμών συντονισμού των φύλλων αλουμινίου, ακόμη και για αναδιπλώσεις με συνολικό πάχος δείγματος $\approx 2\text{mm}$.

4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης



Εικόνα. 4.21: Περίπτωση φασμάτων Mössbauer Steel Foil. Αριστερά (a) φάσμα απορρόφησης που προέκυψε από τυπική δειγματοληψία 14.4 keV PHA ενεργειακής κορυφής. Δεξιά (b) φάσμα εκπομπής με μερική ενεργειακή ολοκλήρωση της 6.4 keV κορυφής φθορισμών, ηλεκτρονική διάταξη MossCard και χρήση ανιχνευτή αερίου $\text{Kr}(\text{CO}_2)$ και πηγής υψηλής ροής γεγονότων. Είναι εμφανής η σχεδόν μιας τάξης μεγέθους διαφορά στα effect των δύο διαφορετικών φασμάτων (40% στην περίπτωση φάσματος απορρόφησης, έναντι 4% για το φάσμα εκπομπής).

Εξίσου απροσδόκητο ήταν και το γεγονός ότι για το δείγμα Fe foil που χρησιμοποιήθηκε για την διαδικασία της βαθμονόμησης και η οποία αφορούσε μικρό εύρος ταχυτήτων $-4 \dots 4 \text{ mm/s}$ τόσο τα φάσματα απορρόφησης όσο και τα φάσματα εκπομπής εμφάνισαν παρόμοιας τάξης effect 20% και 18% αντίστοιχα (Εικόνα 4.22). Δεδομένης της αναλογίας 1:2:3 των κορυφών ενός δείγματος σιδήρου² η κορυφή που είναι εκτός εύρους ταχυτήτων στην εικόνα 4.22a θα εμφανιζόταν με συνολικό effect 30%. Το ίδιο δείγμα σε φασματική συλλογή εύρους ταχυτήτων $-12 \dots 12 \text{ mm/sec}$ (εικόνα 4.13) εμφανίζει effect της τάξης του 20% και 7% αντίστοιχα για την περίπτωση απορρόφησης και εκπομπής³.

Στο γράφημα 4.23 απεικονίζεται το effect των αναδιπλούμενων δειγμάτων αλουμινόχαρτου, σαν συνάρτηση του πλήθους αναδιπλώσεων τόσο για περίπτωση φασμάτων εκπομπής όσο και των αντίστοιχων απορρόφησης από το οποίο αναδεικνύεται το γεγονός ότι υπάρχει περιοχή επιφανειακής πυκνότητας του δείγματος όπου τα φάσματα εκπομπής είναι πιο αποδοτικά από τα αντίστοιχα απορρόφησης. Κατά συνέπεια οι κανόνες επιλογής της βέλτιστης⁴ ποσότητας υλικού για φάσματα

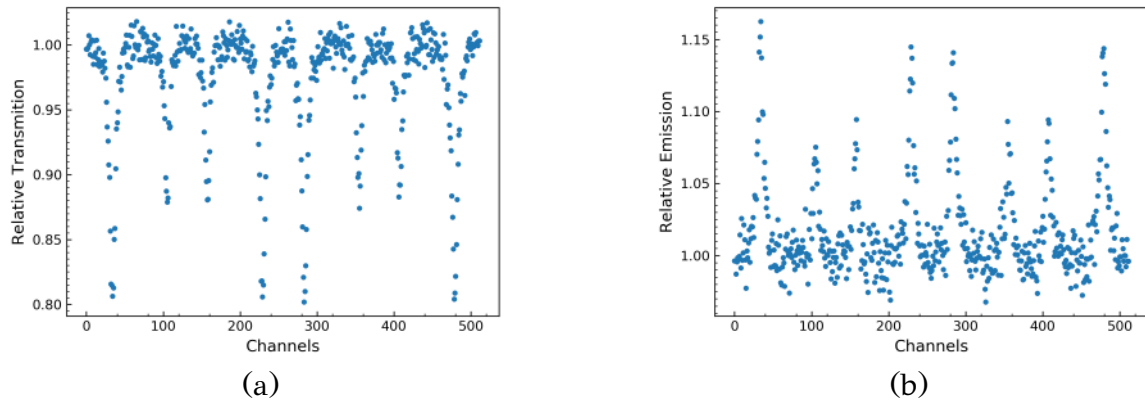
² Παρότι σε δείγματα Fe foil μπορεί λόγω υπαρχής προτιμητέου προσανατολισμού μαγνητικού πεδίου η αναλογία 1:2:3 να μην είναι ακριβής παραμένει προσεγγιστικά ορθή

³ Η φασματική συλλογή της εικόνας 4.13 έγινε με counter αερίου Xe σε ενεργειακή θέση που αντιστοιχούσε σε κορυφή διαφυγής 2.4 keV της ακτινοβολίας φθορισμών 6.4 keV , ενώ της φασματικής συλλογής 4.22a με counter Kr στην θέση φθορισμών 6.4 keV και μερική ενεργειακή ολοκλήρωση. Χρειάζεται να επισημάνουμε ότι το είδος του αερίου που χρησιμοποιείται έχει μετρήσιμα αποτελέσματα στην αποτύπωση των χαρακτηριστικών που αφορούν τις γραμμές συντονισμού ενός φάσματος Mössbauer για συλλογές σε ίδιες ενεργειακές περιοχές. Οι γραμμές συντονισμού ενός φάσματος Mössbauer ακόμη και για τα SMCS τυπικά φάσματα απορρόφησης, που συλλέγονται στην ενεργειακή περιοχή 14.4 keV με μετρητή αερίου Xe διαθέτουν κορυφές συντονισμού πάντα πιο στενές αλλά μικρότερου effect, από τις αντίστοιχες αερίου Kr, για το ίδιο δείγμα.

⁴ Όσον αφορά το effect αλλά και το πλάτος γραμμών συντονισμού

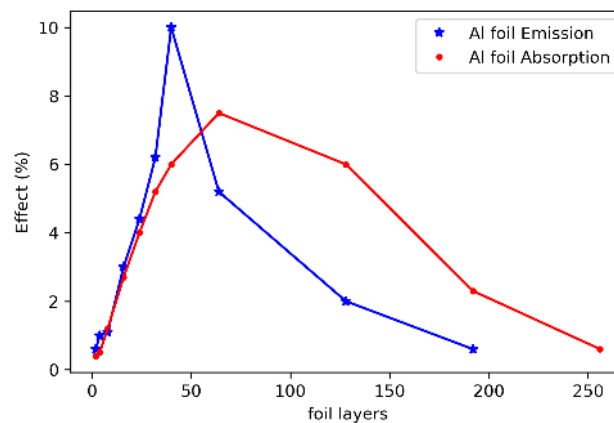
απορρόφησης δεν είναι ίδιοι με εκείνων των φασμάτων εκπομπής.

Δεδομένου ότι η εμπορική διάταξη PCA II ήταν ικανή να συλλέξει φάσματα εκπομπής μόνο σε θέσεις κορυφών διαφυγής αερίου Xe, ενώ αντίθετα η διάταξη Mosscard μπορούσε να συλλέγει φάσματα, και στην ενεργειακή περιοχή των 6.4 keV αδιάφορα του είδους ανιχνευτή αερίου, όλες οι πειραματικές συλλογές που αφορούν τα δείγματα φύλλων αλουμινίου έγιναν με χρήση της διάταξης Mosscard.



Εικόνα. 4.22: Φάσμα απορρόφησης Fe foil (a) και εκπομπής (b) τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την ενεργειακή βαθμονόμηση των φασμάτων εκπομπής φύλλων αλουμινίου.

Το σύνολο των πειραμάτων της παρούσης ενότητας εκτελέστηκαν με χρήση της κάρτας Mosscard σε τμήμα της ενεργειακής περιοχής φθορισμών 6.4 keV και χρήση μετρητή αερίου $Kr(CO_2)$.



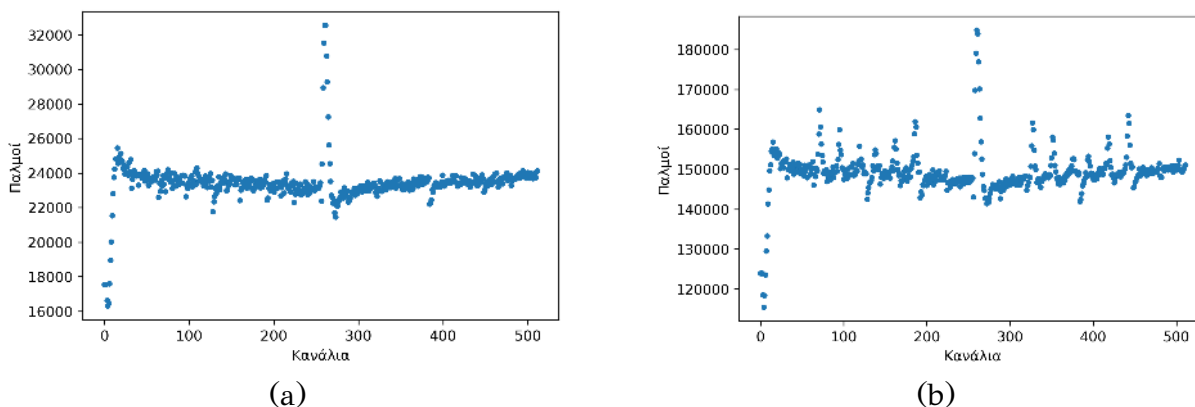
Εικόνα. 4.23: Μέγιστο ύψος effect φασμάτων εκπομπής και απορρόφησης φύλλων αλουμινίου ως συνάρτηση του πάχους αυτών (πλήθος διακριτών φύλλων) σε κοινούς άξονες.

Συλλογές φασμάτων εκπομπής σε ακόμη χαμηλότερες ενέργειες φθορισμών

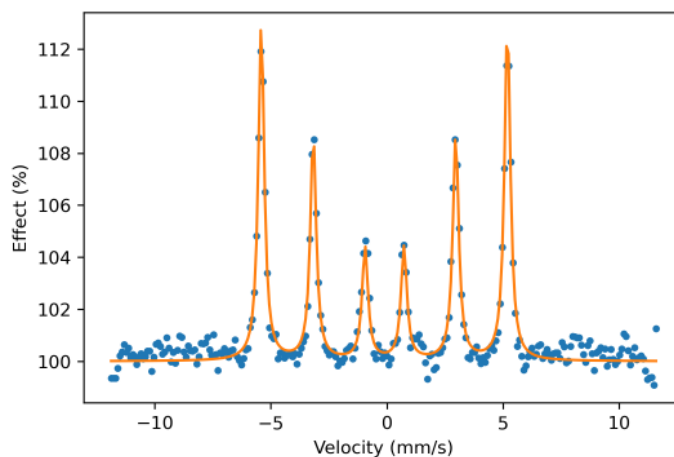
Οι φασματικές συλλογές που πρόκειται να παρουσιαστούν στην συνέχεια, συλλέχθηκαν από δείγμα πολυκρυσταλλικού μεταλλικού α -Fe, επιφανειακής πυκνότητας $3mg/cm^2$, σε υποδοχέα plexiglass (PMMA polymethyl methacrylate PMMA)

4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

με μετρητή αερίου $Kr(CO_2)$ και εμπορική διάταξη MCA Multiport II, η οποία οδηγούνται από πρόγραμμα ελέγχου - φασματικών αναλύσεων Genie 2000 .



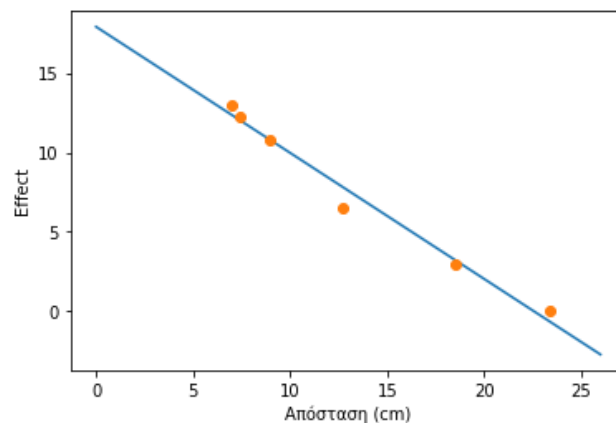
Εικόνα. 4.24: Φασματικές συλλογές με χρήση διάταξης Multiport II Genie 2000 και μετρητή $Kr(CO_2)$. Η συλλογή έγινε στα χαμηλότερα όρια της PHA φασματικής συλλογής περιλαμβάνοντας φαινόμενα ηλεκτρονικού θορύβου (ενδεικτική τέτοια PHA συλλογή εμφανίζεται στην εικόνα 4.4 η ενεργειακή περιοχή όπου έγιναν οι συλλογές φασμάτων Mössbauer αφορά την πρώτη κορυφή σε αυτή την εικόνα). Το σχήμα (a) αποδίδει φασματική συλλογή όταν ενδιάμεσα πηγής και μετρητή μεσολαβεί παχύ φύλλο μολύβδου ώστε κανένα φωτόνιο να μην μπορεί να φθάσει στον μετρητή. Το σχήμα (b) αποδίδει την φασματική συλλογή όταν μεταξύ πηγής και μετρητή μεσολαβούσε δείγμα πολυκρυσταλλικού σιδήρου.



Εικόνα. 4.25: Βαθμονομημένο φάσμα Mössbauer εκπομπής το οποίο προκύπτει από την αφαίρεση των φασμάτων της εικόνας 4.24, μετά από κανονικοποίηση και αφορά δείγμα πολυκρυσταλλικού $\alpha - Fe$ επιφανειακής πυκνότητας $3 \frac{mg}{cm^2}$. Η βέλτιστη προσαρμογή του φάσματος αποδίδει την φασματική συνιστώσα με $HWHM = 0.149 \text{ mm/s}$. Το δείγμα είναι τοποθετημένο στην τεχνικά εγγύτερη απόσταση σε σχέση με τον μετρητή φωτονίων. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η υψηλή τιμή του effect για το συγκεκριμένο είδος δείγματος.

Έχουμε ήδη αναφέρει ότι βιβλιογραφικά είναι γνωστό το γεγονός της εμφάνισης

κορυφής διαφυγής της ακτινοβολίας 14.4 keV στην ενεργειακή περιοχή $\approx 1.8 \text{ keV}$ για αέριο (Kr) και η οποία μπορεί να αποδώσει πλήρως αξιοποιήσιμα φάσματα απορρόφησης. Τα ενεργειακά PHA φάσματα όμως για αυτό το αέριο, εμφανίζουν και πρόσθετη κορυφή σε ακόμη χαμηλότερες ενέργειες, η οποία σχετίζεται με επιπλέον φαινόμενα φθορισμών τα οποία συμβαίνουν στο εσωτερικό του ανιχνευτή. Όπως με την περίπτωση του αερίου Xe όπου η κορυφή διαφυγής σχετιζόταν με την ακτινοβολία 6.4 keV του δείγματος και έδιδε φάσματα εκπομπής, θεωρήσαμε ότι άξιζε τον κόπο να μελετηθεί και η συγκεκριμένη ενεργειακή κορυφή.



Εικόνα. 4.26: Γράφημα το οποίο αποδίδει την σχέση effect φασμάτων εκπομπής $a - Fe$ ως συνάρτηση της απόστασης του δείγματος από το γεωμετρικό κέντρο του ανιχνευτή φωτονίων.

Το γεγονός ότι η κορυφή αυτή εμφανίζεται σε πολύ χαμηλή ενεργειακή θέση, σημαίνει επίσης ότι οι ηλεκτρικοί παλμοί που συλλέγονται θα περιέχουν και πολύ χαμηλού ηλεκτρικού δυναμικού παλμούς προερχόμενους από γεγονότα σχετιζόμενα με τον ηλεκτρονικό θόρυβο της πειραματικής διάταξης. Πηγές ηλεκτρονικού θορύθου μπορεί να αποτελούν τόσο η γεννήτρια τριγωνικών παλμών κίνησης της πηγής, όσο και οι ηλεκτρονικοί ενισχυτικές σήματος της πειραματικής διάταξης.

Η ενεργειακή κορυφή που εμφανίζεται σε αυτές τις πολύ χαμηλές ενέργειες, είχε εμφανή εξάρτηση από την παρουσία ή όχι του δείγματος ενδιάμεσα της θέσης της πηγής ακτινοβολίας και του ανιχνευτή φωτονίων με τρόπο παρόμοιο με αυτόν της εικόνας 4.4, και αυτός ήταν και ο λόγος που επιχειρήσαμε να διαπιστώσουμε εάν εμπεριέχει πληροφορίες που αφορούν το φαινόμενο του συντονισμένου πυρηνικού φθορισμού. Στις εικόνες 4.24 εμφανίζονται 2 φασματικές συλλογές που προέκυψαν με χρήση αυτής της ιδιαίτερα χαμηλής ενεργειακής κορυφής⁵.

Στην εικόνα 4.24a εμφανίζεται μια φασματική συλλογή όταν ενδιάμεσα της πηγής ακτινοβολίας και του μετρητή μεσολαβούσε παχύ φύλλο μολύβδου Pb πάχους 0.5 cm , ώστε καμία ακτινοβολία να μην φθάνει στον μετρητή φωτονίων. Η φασματική συλλογή εμπεριέχει μόνο πληροφορίες του συνολικού ηλεκτρονικού θορύθου

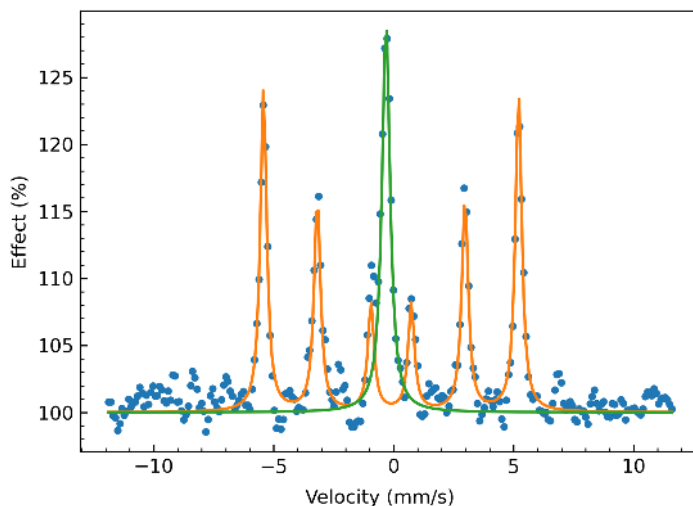
⁵Η τεχνική συλλογής είναι η ακόλουθη: Όταν μεσολαβεί το παχύ δείγμα μολύβδου δεν υπάρχει ουσιαστικά κανενός είδους εμφάνιση ενεργειακών κορυφών στην PHA φασματική συλλογή, εκτός κάποιων γεγονότων τα οποία εμφανίζονται στα αρχικά όρια αυτού (πρώτη κορυφή εικόνα 4.4) και τα οποία εύκολα μπορούν να ερμηνευθούν ως ηλεκτρονικός θόρυθος. Αυτή ακριβώς η PHA περιοχή χρησιμοποιείται στην συνέχεια για την συλλογή του φάσματος.

4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

της πειραματικής διάταξης. Στην εικόνα 4.24b εμφανίζεται φασματική συλλογή δείγματος 3 mg/cm^2 πολυκρυσταλλικού $\alpha - \text{Fe}$ σε απόσταση $\approx 6 \text{ cm}$ από τον μετρητή φωτονίων και διαπιστώνουμε την ύπαρξη φάσματος εκπομπής ενσωματωμένου στο ίδιο υπόβαθρο θορύβου.

Οι δύο φασματικές συλλογές μπορούν να συσχετιστούν και μετά από αφαίρεση του υποβάθρου προκύπτει ένα πλήρως αξιοποιήσιμο φάσμα εκπομπής (εικόνα 4.25). Όλα τα φάσματα που προκύπτουν με χρήση αυτής της εξαιρετικά χαμηλής ενεργειακά κορυφής εμφανίζουν έντονη εξάρτηση του effect από την απόσταση του δείγματος ως προς τον ανιχνευτή φωτονίων και απολύτως αντίστροφη στην τρέχουσα περίπτωση συμπεριφορά των μεγεθών αυτών σε σχέση με τις τυπικές φασματικές συλλογές απορρόφησης. Αυξάνονται σε effect όσο η απόσταση του δείγματος από τον ανιχνευτή φωτονίων μειώνεται, δηλαδή όσο η στερεά γωνία του ανιχνευτή από την θέση του δείγματος αυξάνει, μια συμπεριφορά συμβατή με εκείνη που αναμένει κανείς για φάσματα εκπομπής. Στην εικόνα 4.26 εμφανίζεται η εξάρτηση του effect των μετρήσεων αυτών ως προς την απόσταση του δείγματος από τον ανιχνευτή φωτονίων με αρχή του άξονα το γεωμετρικό κέντρο του ανιχνευτή.

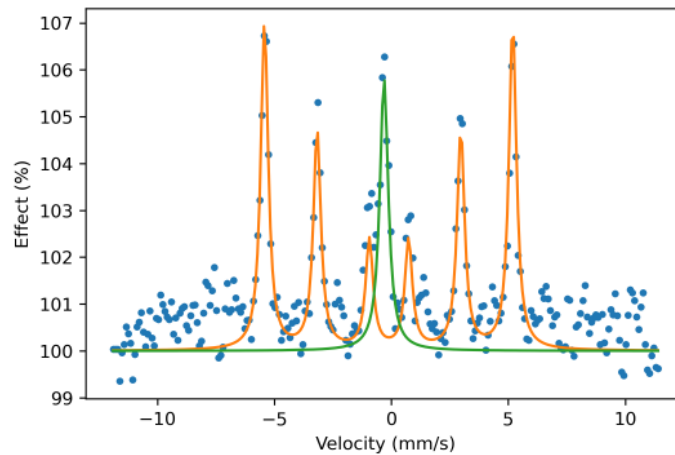
Ένα επιπλέον ενδιαφέρον φαινόμενο που παρουσιάζουν αυτού του είδους τα φάσματα είναι η πλήρης απουσία φαινομένων cosine smearing ακόμη και για στερεά γωνία σχεδόν 2π . Στην εικόνα 4.27 εμφανίζεται πειραματική συλλογή φάσματος για περίπτωση δείγματος αποτελούμενο από δύο διαδοχικά σε σειρά λεπτά φύλλα $25 \mu\text{m}$ $\alpha - \text{Fe}$ και stainless steel τοποθετημένα σχεδόν σε επαφή με το παράθυρο εισόδου ακτινοβολίας του ανιχνευτή.



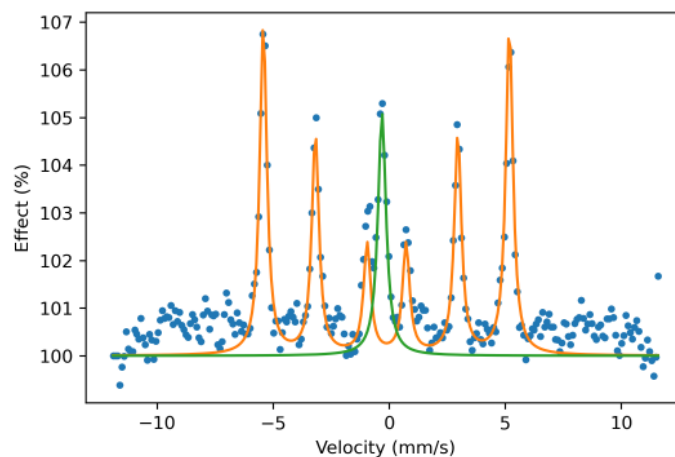
Εικόνα. 4.27: Φάσμα εκπομπής δύο εν σειρά δειγμάτων Stainless Steel και Fe-foil σε ενεργειακές θέσεις $< 1.8 \text{ keV}$ με χρήση ανιχνευτή αερίου $\text{Kr}(\text{CO}_2)$ διάταξη Multiport II και πρόγραμμα ελέγχου Genie 2000. Τα δείγματα είναι τοποθετημένα στην εγγύτερη τεχνικά εφικτή απόσταση από τον μετρητή. Από την πλευρά του ανιχνευτή το εγγύτερο δείγμα είναι το fe-foil.

Η απλή αλλαγή της σειράς διάταξης των δειγμάτων στις ίδιες γεωμετρικές θέσεις παράγει εμφανώς διαφορετικές αναλογίες στις φασματικές συνιστώσες. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται στις εικόνες 4.28 και 4.29. Παρότι η μείωση συνεισφοράς (effect) της συνιστώσας Stainless Steel (περίπτωση 4.29 έναντι 4.28) είναι εύκολα

ερμηνεύσιμη από τα αποτελέσματα των πειραμάτων εξάρτησης effect ως προς την απόσταση δείγματος - ανιχνευτή (εικόνα 4.26), η βέλτιστη προσαρμογή των φασματικών συνιστωσών για τις δυο διαφορετικές διατάξεις, αποκαλύπτει και επιπλέον ενδιαφέροντα φαινόμενα.



Εικόνα. 4.28: Φάσμα εκπομπής δύο εν σειρά δειγμάτων Stainless Steel, Fe-foil σε απόσταση ≈ 6 cm από τον ανιχνευτή. Το πιο κοντινό στον ανιχνευτή δείγμα είναι το Steel-foil.



Εικόνα. 4.29: Φάσμα εκπομπής δύο εν σειρά δειγμάτων Stainless Steel, Fe-foil σε ίδια απόσταση από τον ανιχνευτή όπως η περίπτωση της εικόνας 4.28. Η σειρά των δειγμάτων όμως είναι αυτή την φορά αντεστραμμένη. Όσον αφορά το πιο κοντινό στον ανιχνευτή δείγμα είναι το Fe-foil.

Συγκεκριμένα η συνιστώσα Steel foil εμφανίζεται με μειωμένο μεν effect αλλά με μικρότερο πλάτος γραμμών στην διάταξη 4.29 έναντι της διάταξης 4.28. Το τυπικό πλάτος γραμμής που παρουσιάζει δείγμα Stainless Steel foil σε φάσμα απορρόφησης και PHA δειγματοληψίας της κύριας 14.4 keV κορυφής είναι εν γένει στην περιοχή $0.18 - 0.19$ mm/s. Στα πειράματα διπλών δειγμάτων η διαπλάτυνση των γραμμών εμφανίζεται αυξημένη της τάξης $0.21 - 0.22$ mm/s κάτι που σίγουρα

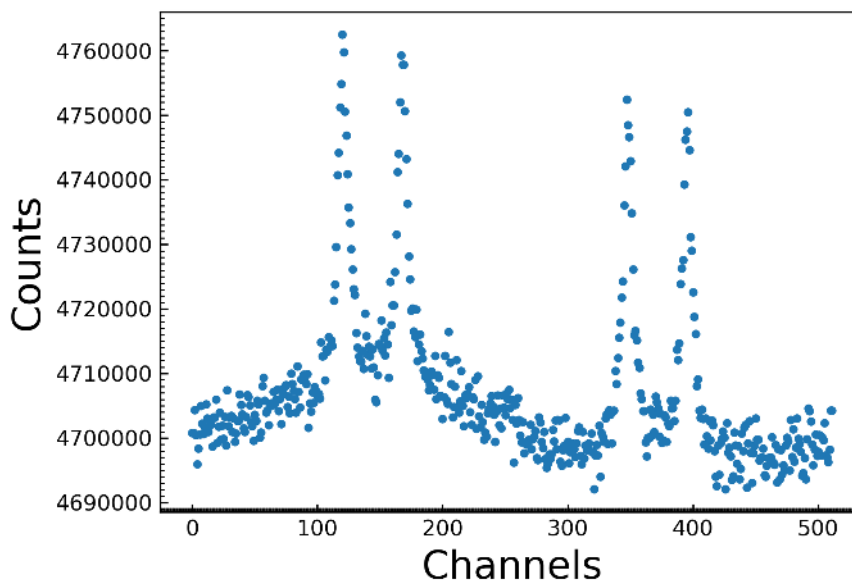
4. Φάσματα Mössbauer εκπομπής σε γεωμετρίες διέλευσης

είναι συμβατό με τις προβλέψεις του Transmission Integral. Παρόλα αυτά το πειραματικό αποτέλεσμα που εμφανίζεται στις εικόνες 4.29 και 4.28 είναι εν μέρει ασύμβατο κατά την άποψη του συγγραφέα με τις προβλέψεις της κλασικής περιγραφής του Transmission Integral.

Συγκεκριμένα όταν δείγμα Steel foil είναι πίσω από το δείγμα Fe foil και εμφανίζεται με μικρότερη συνεισφορά ως effect έχει επιπλέον και μικρότερη διαπλάτυνση HWHM (0.21 mm/s έναντι 0.22 mm/s).

4.1.4 Η περίπτωση ^{119}Sn

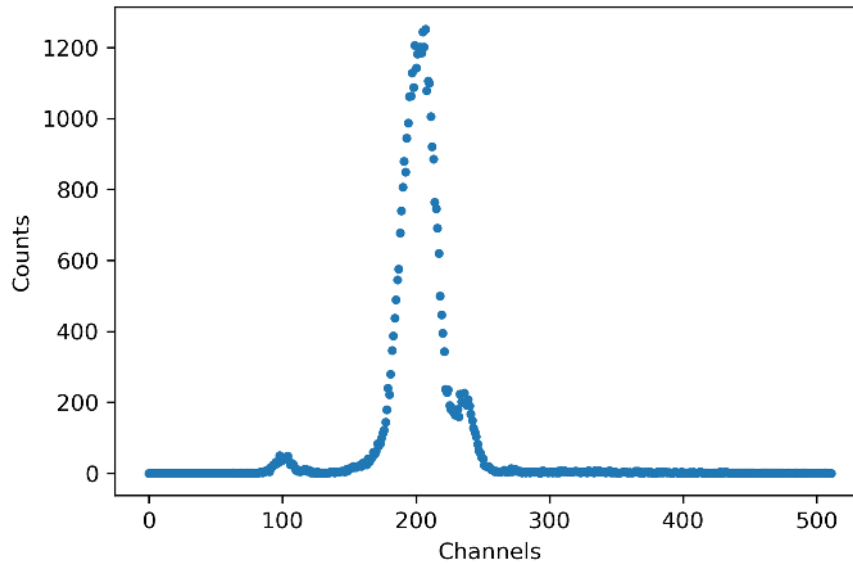
Η ανίχνευση φασμάτων εκπομπής στον κασσίτερο έγινε με χρήση ανιχνευτή μίγματος αερίου αργού με αέριο quenching ξένου Ar(Xe). Η ενεργειακή ακμή απορρόφησης K_α του Ar είναι $E_{K_\alpha} \sim 2.9 \text{ keV}$ [Fraser (2009)] ενώ η αντίστοιχη L_α φθορισμού του Sn $E_{L_\alpha} \sim 3.44$. Το κριτήριο $E_{L_\alpha}^{\text{sample}} > E_{K_\alpha}^{\text{counter}}$ για την δημιουργία κορυφών διαφυγής ικανοποιείται και σε αυτή την περίπτωση. Η μόνη διαφορά με την περίπτωση του ^{57}Fe και του ανιχνευτή αερίου Xe(CO₂) είναι ότι τώρα πρόκειται για μια ενεργειακά πολύ χαμηλή κορυφή διαφυγής και σε θέση όπου υπάρχουν ηλεκτρονικά σήματα θορύβου προερχόμενα από άλλες ανεπιθύμητες αιτίες (π.χ τριγωνικός παλμός κίνησης της πηγής, θερμοκρασιακός θόρυβος του ενισχυτή κ.α). Παρόλα αυτά η ανίχνευση φασμάτων εκπομπής είναι εύκολη και με μεγάλους ρυθμούς συλλογής δεδομένων.



Εικόνα. 4.30: Η φασματική συλλογή αφορά διπλό εν σειρά δείγμα SnO₂ υψηλής χημικής καθαρότητας και σχετικά λεπτού φύλλου υλικού συγκόλλησης ηλεκτρονικών διατάξεων Sn60Pb40 solder alloy.

Απόπειρες να συλλεχθούν τέτοιου είδους φάσματα με ανιχνευτές άλλων αερίων (π.χ Kr, Xe) στην ενεργειακή περιοχή L_α φθορισμού του Sn αποδίδουν μόνο την διπαραβολική κατανομή θορύβου λόγω κίνησης της πηγής. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ως αναγκαία συνθήκη για συλλογές φασμάτων εκπομπής την ενεργειακή

γεινίαση κορυφών φθορισμού του δείγματος με το υλικό ανίχνευσης φωτονίων του μετρητή. Ένα ενδεικτικό PHA φάσμα ^{119m}Sn εμφανίζεται στην εικόνα 4.30 και η κορυφή που χρησιμοποιήθηκε για την συλλογή φασμάτων εκπομπής εμφανίζεται στην θέση 100 σε αυτή την εικόνα.



Εικόνα. 4.31: Τυπική μη ενεργειακά βαθμονομημένη PHA φασματική συλλογή πηγής ^{119m}Sn όταν ενδιάμεσα πηγής και μετρητή μεσολαβεί δείγμα που περιέχει πυρήνες Sn . Η φασματική συλλογή συλλέχθηκε με διάταξη Mosscaud. Στην θέση 100 του γραφήματος εμφανίζεται η κορυφή που χρησιμοποιήθηκε για την συλλογή της εικόνας 4.30

Κεφάλαιο 5

Μια ανοικτού κώδικα υλοποίηση ολικής Χαμιλτονιανής για βέλτιστη προσαρμογή δεδομένων φασματοσκοπίας Mössbauer

Υπάρχουν δύο κατηγορίες προγραμμάτων Η/Υ που αφορούν την φασματοσκοπία Mössbauer. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει προγράμματα τα οποία υλοποιούν προσεγγιστικές λύσεις υπό την συνθήκη $H_M \gg H_Q$ ή $H_M \cong 0$ και είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν αξιόπιστα μόνο σε πολυκρυσταλλικά δείγματα σιδήρου ^{57}Fe . Ελάχιστα από τα προγράμματα αυτής της κατηγορίας συνοδεύονται από τον υπολογιστικό κώδικα ώστε ο χρήστης να έχει την δυνατότητα να διορθώσει πιθανές εσφαλμένες υπολογιστικές υλοποιήσεις ή να προσθέσει δυνατότητες τις οποίες ο αρχικός συγγραφέας του προγράμματος δεν υλοποίησε. Η δεύτερη κατηγορία αφορά εμπορικά προγράμματα τα οποία επιχειρούν να επιλύσουν μεγαλύτερο εύρος πυρήνων συμβατών με το φαινόμενο Mössbauer χρησιμοποιώντας την πλήρη Χαμιλτονιανή όπως επίσης και να περιγράψουν τις περιπτώσεις μονοκρυστάλλων, ή άλλων ιδιαίτερης φύσης δειγμάτων (λεπτά υμένα, μωσαϊκά κρυστάλλων) ή συνθηκών πειραμάτων (π.χ μετρήσεις υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο). Το πρόβλημα με αυτή την δεύτερη κατηγορία των προγραμμάτων είναι ότι δεδομένου το σύνολο αυτών είναι κλειστού κώδικα, ο χρήστης δεν γνωρίζει για την ακρίβεια των επιλύσεων που παρέχουν. Ακόμη όμως και η πρόσβαση σε σημαντικές παραμέτρους του προβλήματος όπως π.χ οι γυρομαγνητικές σταθερές μπορεί να παρέχονται από το πρόγραμμα χωρίς δυνατότητα παρέμβασης από τον χρήστη.

5.1 Γιατί υπάρχει η ανάγκη για μια ανοικτού τύπου υλοποίηση

Όπως θα δούμε πιο αναλυτικά στην επόμενη ενότητα 5.1.1 πολλά λάθη είτε στην μορφή της συμβολικής Χαμιλτονιανής, είτε σε εκφράσεις υπολογισμού εντάσεων των φασματικών κορυφών, που υπάρχουν στην γενική βιβλιογραφία, δικαιολογούν βάσιμες υποψίες από την πλευρά του χρήστη ότι οι υπολογισμοί ενός προγράμματος κλειστού κώδικα ίσως να βασίζεται σε κάποια από τις αρκετές όπως θα διαπιστώσουμε εσφαλμένες εκφράσεις που συναντώνται εκεί. Είναι αυτονόητο ότι η μέθοδος του ανοικτού κώδικα είναι από την φύση της πολύ πιο συμβατή με την

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

συνεργατική μέθοδο peer reviewed την οποία η επιστημονική κοινότητα εφαρμόζει από την δεκαετία του 1930 και έπειτα. Επιτρέπει όχι μόνο την διόρθωση σφαλμάτων ενός προγράμματος αλλά και την επέκτασή του. Μπορεί επίσης η μελέτη του κώδικα ενός προγράμματος ειδικά όταν μάλιστα συνοδεύεται από αναλυτική τεκμηρίωση όπως η παρούσα υλοποίηση, να βοηθήσει έναν χρήστη στην καλύτερη κατανόηση του φαινομένου.

5.1.1 Το πλήθος των εσφαλμένων εκφράσεων που απαντώνται στο σύνολο της βιβλιογραφίας Mössbauer

Μια συνήθης αιτία σφαλμάτων που αφορούν την μορφή της συμβολικής Χαμιλτονιανής, η οποία περιγράφει της ενεργειακές μεταβάσεις που συναντούμε στην φασματοσκοπία Mössbauer ίσως ξεκινά από την ομοιότητα των συμβόλων I_x και I_+ οι οποίοι αφορούν τελεστές στροφορμής αλλά σε εντελώς διαφορετικούς χώρους. Η ομοιότητα της απεικόνισης των συμβόλων μπορεί εύκολα να οδηγήσει σε τυπογραφικά λάθη αλλά τα αποτελέσματα θα είναι πολύ διαφορετικά όταν υλοποιηθούν υπολογιστικά με ακριβή απόδοση της ερμηνείας του συμβολισμού τους. Ο πρώτος τελεστής αφορά των γεωμετρικό χώρο του προβλήματος ενώ ο δεύτερος ο οποίος ονομάζεται τελεστής δημιουργίας αφορά αφηρημένο αλγεβρικό χώρο. Παράδειγμα τέτοιας εσφαλμένης έκφρασης μπορούμε να δούμε στην εικόνα 5.1 από το άρθρο [Voyer et al. (2006)]. Το λάθος αφορά στο γεγονός ότι η αναπαράσταση της συμβολικής Χαμιλτονιανής στον χώρο δημιουργίας - καταστροφής του Spin του πυρήνα, παρουσιάζεται ως πράξη αφαίρεσης ενώ οι τελεστές θα έπρεπε να αθροίζονται. Η έκφραση με την αφαίρεση αφορά τις γεωμετρικές συνιστώσες \hat{S}_x, \hat{S}_y , του τελεστή \hat{S} κα όχι τους τελεστές δημιουργίας - καταστροφής. Οι ορθές εκφράσεις της συμβολικής Χαμιλτονιανής στους δύο διαφορετικούς χώρους είναι :

- Γεωμετρικός Χώρος

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)} \left((3S_z^2 - S^2) + \eta(S_x^2 - S_y^2) \right) \quad (5.1)$$

- Αλγεβρικός Χώρος

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)} \left((3S_z^2 - S^2) + \frac{\eta}{2}(S_+^2 + S_-^2) \right)$$

όπου η παράμετρος η οποία ονομάζεται συντελεστής ασυμμετρίας, V ο τανυστής κλίσης του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το οποίο αισθάνεται ο πυρήνας στο κέντρο του, S, S_x, S_y, S_z οι τελεστές Spin του πυρήνα και οι γεωμετρικές του προβολές αντίστοιχα, S_+, S_- , οι τελεστές δημιουργίας και καταστροφής του Spin, e το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου και τέλος Q η ηλεκτρική τετραπολική ροπή του πυρήνα. Και οι δύο παραπάνω συμβολικές εκφράσεις θα αποδειχθούν στην συνέχεια από πρώτες αρχές.

1. Θεωρητική Τεκμηρίωση και Εξαγωγή της πλήρους Χαμιλτονιανής από πρώτες αρχές

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 - \hat{I}_-^2) \right] \quad (6)$$

Εικόνα. 5.1: Ακριβής αναπαραγωγή εσφαλμένης αναπαράστασης της Χαμιλτονιανής (Image Capture) από το [Voyer et al. (2006)]. Η έκφραση $\hat{I}_+^2 - \hat{I}_-^2$ πρέπει να διορθωθεί ως $\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2$.

$$H = -g_n \mu_n \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} + eQV_{zz} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + 1/2\eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)]$$

Εικόνα. 5.2: Ακριβής αναπαραγωγή (Image Capture) από το [Maddock (1997)] Η έντονη γραφή δεν αφήνει υπόνοιες ότι η εσφαλμένη αναπαράσταση της Χαμιλτονιανής δεν έγινε από τυχαίο τυπογραφικό σφάλμα. Τα λάθη στην προκειμένη περίπτωση αφορούν την τιμή του συντελεστή η , όπως επίσης και την έλλειψη εξάρτησή της H_Q από την τιμή του Spin, λείπει δηλαδή ένας ο όρος της μορφής $I(2I-1)$.

Άλλη μια εσφαλμένη έκφραση της ολικής Χαμιλτονιανής από την βιβλιογραφική πηγή [Maddock (1997)] εμφανίζεται στην εικόνα 5.2. Παρόμοιο τυπογραφικό λάθος βλέπουμε στην εικόνα 5.3 και αφορά το βιβλίο [Cadogan et al. (2006)] όπου αυτή την φορά ο τελεστής στροφορμής χρειάζεται να είναι υψωμένος στο τετράγωνο. Η έκφραση της εικόνας 5.3 είναι αλγεβρικά συνεπής και μπορεί να οδηγήσει σε επιλύσιμη Χαμιλτονιανή δεν είναι όμως διαστατικά συνεπής.

$$H = H_M + H_Q = -g_n \mu_n B_{hf} \left[\hat{I}_z \cos \theta + (\hat{I}_x \cos \phi + \hat{I}_y \sin \phi) \sin \theta \right] + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I} + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right], \quad (5.8)$$

Εικόνα. 5.3: Ακριβής αναπαραγωγή (Image Capture) από το [Cadogan et al. (2006)]

Μια από τις πρώτες προσπάθειες ανεύρεσης απλοποιημένης αναλυτικής έκφρασης που αφορά υπολογισμό εντάσεων στην απλή περίπτωση προσανατολισμένων δειγμάτων σιδήρου [Hoy et al. (1967)] (π.χ περίπτωση μονοκρυστάλλου ή δείγματος εντός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου) εικόνα 5.4 είναι ελλιπής και περιέχει σφάλματα προσήμων με συνέπεια να οδηγεί υπό περιπτώσεις σε υπολογισμό εμφανώς εσφαλμένων θεωρητικών φασμάτων. Το γεγονός αυτό έχει ήδη επισημανθεί στην βιβλιογραφία [Rowan-Weetaluktuk et al. (2014)]. Ακόμη και το σημαντικό άρθρο του [Kundig (1967)] το οποίο άνοιξε τον δρόμο για την υπολογιστική προσαρμογή φασμάτων πολυκρυσταλλικών δειγμάτων ^{57}Fe

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

$$\begin{aligned}
 I(\Lambda_i^e \leftrightarrow \Lambda_j^g) = & (|A|^2 + |C|^2)(1 + \cos^2\theta) + |B|^2 \sin^2\theta \\
 & + \operatorname{Re}(AB^* \sqrt{2} \exp(i\varphi) \sin 2\theta) \\
 & + 2\operatorname{Re}(AC^* \exp(2i\varphi) \sin^2\theta) \\
 & + \operatorname{Re}(BC^* \sqrt{2} \exp(-i\varphi) \sin 2\theta), \quad (12)
 \end{aligned}$$

Εικόνα. 5.4: Ακριβής αναπαραγωγή (Image Capture) από το [Hoy et al. (1967)]. Η επίλυση έχει σφάλματα προσήμων και επιπλέον είναι προσεγγιστική (παράλειψη όρων).

οδηγεί υπό περιπτώσεις σε εσφαλμένες λύσεις, εάν εφαρμόσουμε την έκφραση κυριολεκτικά και με ακρίβεια όπως εμφανίζεται (εικόνα 5.5). Δεν έχουμε υπόψη μας κάποια βιβλιογραφική επισήμανση του λάθους.

$$\begin{aligned}
 P\left(\frac{3}{2}, i; \frac{1}{2}, j\right) = & \left\{ \left| C_{\left(\frac{1}{2}, j\right)}^{\frac{1}{2}*} C_{\left(\frac{3}{2}, i\right)}^{\frac{3}{2}} + 3^{-\frac{1}{2}} C_{\left(\frac{1}{2}, j\right)}^{\frac{1}{2}*} C_{\left(\frac{3}{2}, i\right)}^{-\frac{1}{2}} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + C_{\left(\frac{1}{2}, j\right)}^{-\frac{1}{2}*} C_{\left(\frac{3}{2}, i\right)}^{-\frac{3}{2}} + 3^{-\frac{1}{2}} C_{\left(\frac{1}{2}, j\right)}^{-\frac{1}{2}*} C_{\left(\frac{3}{2}, i\right)}^{\frac{1}{2}} \right|^2 + \right. \\
 & \left. + \left| C_{\left(\frac{1}{2}, j\right)}^{\frac{1}{2}*} C_{\left(\frac{3}{2}, i\right)}^{\frac{3}{2}} - 3^{-\frac{1}{2}} C_{\left(\frac{1}{2}, j\right)}^{\frac{1}{2}*} C_{\left(\frac{3}{2}, i\right)}^{-\frac{1}{2}} + \right. \right. \\
 & \left. \left. - C_{\left(\frac{1}{2}, j\right)}^{-\frac{1}{2}*} C_{\left(\frac{3}{2}, i\right)}^{-\frac{3}{2}} + 3^{-\frac{1}{2}} C_{\left(\frac{1}{2}, j\right)}^{-\frac{1}{2}*} C_{\left(\frac{3}{2}, i\right)}^{\frac{1}{2}} \right|^2 + \right. \\
 & \left. + \frac{4}{3} \left| C_{\left(\frac{1}{2}, j\right)}^{\frac{1}{2}} C_{\left(\frac{3}{2}, i\right)}^{\frac{1}{2}} + C_{\left(\frac{1}{2}, j\right)}^{-\frac{1}{2}*} C_{\left(\frac{3}{2}, i\right)}^{-\frac{1}{2}} \right|^2 \right\} \frac{4}{3} \pi.
 \end{aligned}$$

Εικόνα. 5.5: Ακριβής αναπαραγωγή (Image Capture) από το [Kundig (1967)]. Ο όρος $C_{\left(\frac{3}{2}, j\right)}^{\frac{1}{2}}$ παρουσιάζεται χωρίς μιγαδική συζυγία. Ο τελεστής Χαμιλτονιανής είναι ερμητιανός. Παρότι για την αναπαράσταση του τελεστή σε μορφή πίνακα, τα διαγώνια στοιχεία στοιχεία του μπορούν να αποδοθούν χωρίς χρήση της μιγαδικής συζυγίας τα εκτός διαγωνίου στοιχεία όπως είναι η συγκεκριμένη περίπτωση πρέπει να συμπεριλαμβάνουν την μιγαδική συζυγία.

Ένα από τα πιο σημαντικά βιβλία αναφοράς στην φασματοσκοπία Mössbauer [Greenwood et al. (1971)], δίδει εσφαλμένη αναφορά για τον τύπο υπολογισμού των συντελεστών Clebsch Gordan $E2 \rightarrow 1/2$ ενώ δίδει διαφορετική μέθοδο υπολογισμού για την περίπτωση $M1 \rightarrow 5/2$, παρότι ο τύπος υπολογισμού είναι ενιαίος και γενικός όπως θα δείξουμε στην πορεία.

Σε κάθε περίπτωση το σύνολο των δημοσιευμένων αριθμητικών στοιχείων του εν λόγω βιβλίου θεωρήσαμε ότι χρειαζόταν αυτοματοποιημένη υπολογιστική επιβεβαίωση, κάτι το οποίο και κάναμε. Οι εσφαλμένες εκφράσεις που συναντώνται στην βιβλιογραφία και αναφέραμε πιο πάνω είναι ενδεικτικές. Η λίστα των βιβλιογραφικών λαθών περιλαμβάνει και άλλες περιπτώσεις τις οποίες δεν θα παρουσιάσουμε για λόγους έκτασης της παρούσας ενότητας.

5.2 Θεωρητική Τεκμηρίωση, κατασκευή της συνολικής Χαμιλτονιανής φασματοσκοπίας Mössbauer από πρώτες αρχές

Με τον όρο ολική χαμιλτονιανή (Total Hamiltonian) περιγράφουμε την πλήρη μορφή των τελεστών οι οποίοι μπορούν να περιγράψουν ύστερα από την δράση τους τις ιδιοτιμές της ενεργειακής κατάστασης του πυρήνα ενός ατόμου Mössbauer συμπεριλαμβανομένων των ενεργειακών του αλληλεπιδράσεων με το ηλεκτρονικό περιβάλλον του ατόμου στο οποίο βρίσκεται. Τοποθετώντας ένα πυρήνα ο οποίος βρίσκεται αρχικά σε ενεργειακή κατάσταση H_0 , σε ένα περιβάλλον όπου υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο E και μαγνητικό πεδίο M αυτός θα διαταραχθεί ενεργειακά και η ενεργειακή του κατάσταση τότε θα περιγράφεται από την Χαμιλτονιανή $H = H_0 + H_M + H_Q$. Εν γένει η ακριβής μορφή των αλληλεπιδράσεων H_M και H_Q είναι άγνωστες όμως καθορίζονται από την γεωμετρική κατανομή των φορτίων (μαγνητικού και ηλεκτρικού) του αντικειμένου το οποίο τοποθετούμε εντός αυτών των πεδίων.

Οι πυρήνες των ατόμων δεν αντιμετωπίζονται ως σημειακά αντικείμενα αλλά ως αντικείμενα που καταλαμβάνουν πεπερασμένη χωρική έκταση και το ηλεκτρικό τους φορτίο διαμοιράζεται σε ένα επιφανειακό εμβαδό. Πυρήνες με τιμή $S_{spin} > \frac{1}{2}$ αποδίδονται ως αντικείμενα με ελλειψοειδή χωρική γεωμετρία. Όσον αφορά τις ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις ενός πυρήνα έχουμε ήδη περιγράψει στην ενότητα 1.6.6 την γενική μέθοδο με την οποία αυτές μπορούν να υπολογιστούν. Είχαμε λοιπόν διαπιστώσει ότι η κατανομή φορτίων ενός πυρήνα μπορούσε αποδοθεί ως μια σύνθεση γεωμετρικά συμμετρικών και ασύμμετρων κατανομών. Είχαμε μάλιστα καταφέρει να συσχετίσουμε το συμμετρικό κομμάτι της κατανομής φορτίου του πυρήνα με την ισομερή μετατόπιση, αφήνοντας όμως την μελέτη της συμπεριφοράς του ασύμμετρου τμήματος για την παρούσα ενότητα. Επιπλέον όμως των ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων ο πυρήνας διαθέτει μαγνητική ροπή και κατά συνέπεια αλληλεπιδρά και με μαγνητικά πεδία. Οι δύο αυτές εναπομείνουσες αλληλεπιδράσεις

- Μαγνητική αλληλεπίδραση
- Ηλεκτρική αλληλεπίδραση οφειλόμενη στις ασύμμετρες κατανομές φορτίων του πυρήνα

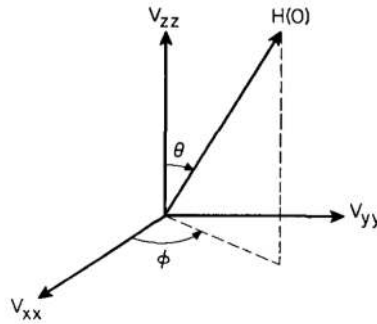
συνθέτουν την συνολική Χαμιλτονιανή $H = H_M + H_Q$ την οποία θα επιχειρήσουμε να περιγράψουμε ώστε στην συνέχεια να την επιλύσουμε.

Μαγνητικά ο πυρήνας θεωρείται ως ένα απλό μαγνητικό δίπολο. Ο μαγνητικός όρος της Χαμιλτονιανής δεν παρουσιάζει κάποιο ιδιαίτερο πρόβλημα στην περιγραφή του, είναι απλώς $H_M = -g\mu_N \vec{B} \cdot \hat{S}$ όπου \hat{S} ο τελεστής S_{spin} , ενώ στον γεωμετρικό χώρο του προβλήματος και καρτεσιανές συντεταγμένες $H_M = -g\mu_N B (\hat{S}_x + \hat{S}_y + \hat{S}_z)$ και όπου B η τιμή του μαγνητικού πεδίου στην θέση του πυρήνα. Δεδομένου ότι ο τελεστής S_{spin} είναι τελεστής στροφορμής ο οποίος υπακούει στην άλγεβρα στροφορμών, η σχέση αντιμετάθεσης $[\hat{S}_x, \hat{S}_z] = -i\hbar\hat{S}_y$ επιβάλλει το γεγονός ότι δεν μπορούμε να γνωρίζουμε ταυτόχρονα και τις 3 γεωμετρικές του συνιστώσες. Για να προχωρήσουμε στην ανάλυσή του προβλήματος χρειάζεται πρώτα από όλα να

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

ορίσουμε έναν αυθαίρετο άξονα στο γεωμετρικό χώρο που το περιγράφει (άξονας κβάντωσης), Εικόνα 5.6.

Η συνήθης περιγραφή είναι ο άξονας κβάντωσης να επιλέγεται με βάση την ασυμμετρία του ηλεκτρικού πεδίου καθότι εάν επιλέγαμε ως άξονα κβάντωσης το μαγνητικό πεδίο η έκφραση της συμβολικής Χαμιλτονιανής στην οποία θα καταλήγαμε θα ήταν πιο πολύπλοκη (παρότι ισοδύναμη). Ο λόγος είναι ότι εάν επιλέγαμε ως κύριο άξονα ορισμού το διάνυσμα του μαγνητικού πεδίου, το ηλεκτρικό πεδίο θα αναπτυσσόταν σε τριγωνομετρικούς όρους δεύτερης τάξης, κάτι εμφανώς πιο πολύπλοκο. Η επιλογή του άξονα κβάντωσης ως ταυτόσημου της διεύθυνσης κύριας συνιστώσας του ηλεκτρικού πεδίου, μέσω μιας μεταβλητής η οποία ονομάζεται παράγοντας ασυμμετρίας η εισάγει έναν βαθμό αβεβαιότητας στο πρόβλημα, αλλά παράλληλα το απλοποιεί σημαντικά. Θα αναφερθούμε αναλυτικά στο γεγονός αυτό στην ενότητα 5.2.3. Με βάση αυτή την επιλογή αξόνων το



Εικόνα. 5.6: Ο ορισμός του κύριου άξονα κβάντωσης είναι η μέγιστη συνιστώσα του ταυυστή κλίσης του ηλεκτρικού πεδίου

μαγνητικό μέρος της Χαμιλτονιανής θα πρέπει να μετασχηματιστεί ως

$$H_M = -g\mu_N B (\sin\theta \cos\phi \hat{S}_x + \sin\theta \sin\phi \hat{S}_y + \cos\theta \hat{S}_z). \quad (5.2)$$

Εάν επιλέξουμε την αναπαράσταση της Χαμιλτονιανής εκτός γεωμετρικού χώρου και χρήση των τελεστών δημιουργίας και καταστροφής \hat{S}_+ , \hat{S}_- τότε μέσω των ορισμών

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y, \hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y, \hat{S}_x = \frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2}, \hat{S}_y = \frac{\hat{S}_+ - \hat{S}_-}{2i}$$
 η εξίσωση 5.2 θα γίνει

$$H_M = -g\mu_N B (\sin\theta \cos\phi \frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2} + \sin\theta \sin\phi \frac{\hat{S}_+ - \hat{S}_-}{2i} + \cos\theta \hat{S}_z). \quad (5.3)$$

και δεδομένης της ταυτότητας $e^{\pm i\phi} = \cos\phi \pm i\sin\phi$ καταλήγουμε και στην ακόλουθη ισοδύναμη έκφραση

$$H_M = -g\mu_N B (\hat{S}_z \cos\theta + \frac{1}{2} \sin\theta (\hat{S}_+ e^{-i\phi} + \hat{S}_- e^{i\phi})). \quad (5.4)$$

Για συμβολικούς υπολογισμούς που γίνονται με το χέρι η γραφή της Χαμιλτονιανής σε αυτή την μορφή μπορεί να μας βοηθήσει σε απλοποίηση πράξεων. Σε υπολογιστικά περιβάλλοντα όμως με ικανότητα συμβολικών πράξεων, όπως για παράδειγμα το περιβάλλον SymPy [Meurer et al. (2017)] η γεωμετρική μορφή της Χαμιλτονιανής 5.2 είναι το ίδιο επαρκής ενώ είναι και υπολογιστικά πιο απλή από την σχέση 5.4.

Σε κάθε περίπτωση η σχέση 5.4 είναι μια άλλη μορφή του μαγνητικού μέρους της ολικής Χαμιλτονιανής η οποία συναντάται στην βιβλιογραφία. Για την περίπτωση του ηλεκτρικού τετραπολικού όρου H_Q η απόδειξη θα γίνει στην ενότητα 5.2.3 και θα βασιστεί στην υπόθεση ότι ο πυρήνας έχει ελλειψοειδή γεωμετρία. Η έκφραση στην οποία θα καταλήξουμε είναι

$$H_Q = A(3S_z^2 - \hat{S}^2 + \eta(S_x^2 - S_y^2)). \quad (5.5)$$

όπου $A = \frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)}$, και η ο συντελεστής ασυμμετρίας του ηλεκτρικού πεδίου ο οποίος **θα οριστεί** ως $\eta = \frac{(V_{xx}-V_{yy})}{V_{zz}}$, ενώ V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} είναι τα διαγώνια στοιχεία του τανυστή της κλίσης του ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή του πυρήνα, ανεπτυγμένου στο κύριο σύστημα αξόνων του και Q η τετραπολική ροπή του πυρήνα. Αφορά δηλαδή ο συμβολισμός την διαγωνιοποιημένη του μορφή. Συνολικά λοιπόν στον γεωμετρικό χώρο η συμβολική ολική Χαμιλτονιανή και η οποία έχει εξάρτηση από γεωμετρικά χαρακτηριστικά τα οποία μπορεί να μεταβάλλονται θα είναι

$$H = -g\mu_N B (\sin\theta \cos\varphi \hat{S}_x + \sin\theta \sin\varphi \hat{S}_y + \cos\theta \hat{S}_z) + A(3S_z^2 - \hat{S}^2 + \eta(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)). \quad (5.6)$$

Από την στιγμή που διαθέτουμε την έκφραση για την συμβολική Χαμιλτονιανή το πρόβλημα χρειάζεται να μετατραπεί σε αλγεβρικό και στην συνέχεια αριθμητικό ώστε να μπορέσει να επιλυθεί. Τα αλγοριθμικά βήματα που χρειάζεται να υλοποιήσουμε και στα οποία θα δώσουμε αναλυτική τεκμηρίωση για κάθε ένα από αυτά στις ενότητες που ακολουθούν είναι:

- Η έκφραση της συμβολικής Χαμιλτονιανής τόσο για την διεγερμένη όσο και για την βασική κατάσταση του πυρήνα πρέπει να μετατραπεί σε μορφή αλγεβρικών πινάκων. Οι πίνακες αυτοί κατόπιν της διαδικασίας της διαγωνιοποίησης μπορούν να μας επιστρέψουν τις ιδιοτιμές των ενεργειών και τις ιδιοκαταστάσεις τόσο για την βασική όσο και την διεγερμένη κατάσταση του πυρήνα. Η θέση των ενεργειακών κορυφών ενός φάσματος Mossbauer θα προσδιοριστεί με βάση τον ορισμό της ενεργειακής διαφοράς $\Delta E = E_{excited} - E_{ground}$.
- Δεδομένου ότι η συλλογή ενός φάσματος Mossbauer γίνεται κατόπιν της αλληλεπίδρασης φωτονίου με τον πυρήνα (δες ενότητα 5.2.1), το φαινόμενο εν γένει αφορά είτε διέγερση είτε αποδιέγερση πυρήνα, ενώ οι μετρήσεις γίνονται στο χώρο των σύνθετων στροφορμών (πρόσθεσης ή αφαίρεσης στροφορμών). Οι ιδιοκαταστάσεις όμως που διαθέτουμε από την διαγωνιοποίηση των πινάκων του προηγούμενου βήματος ορίζονται στο χώρο των διακριτών στροφορμών, πριν την αλληλεπίδρασή τους (δηλαδή την πρόσθεση ή αφαίρεσή τους).

Συνέπεια αυτού είναι ότι χρειαζόμαστε μία σαφή μέθοδο (έναν μετασχηματισμό) για να μεταβαίνουμε από τον ένα χώρο στον άλλο, από τον χώρο δηλαδή των διακριτών στροφορμών στον χώρο των σύνθετων στροφορμών. Ο μετασχηματισμός αυτός επιτυγχάνεται με χρήση των συντελεστών Clebsch - Gordan CG ή γενικότερα των 3-j Wigner συμβόλων [Varshalovich et al. (1988)]. Οι τιμές των ιδιοκαταστάσεων σε συνδυασμό με τις τιμές αυτών των συμβόλων (CG) σχετίζονται με τις εντάσεις των ενεργειακών κορυφών συντονισμού ενός φάσματος Mössbauer.

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

Επιπλέον χρειάζεται να περιγράψουμε και την συμπεριφορά του φωτονίου το οποίο αλληλεπιδρά με τον πυρήνα. Το φωτόνιο θα περιγραφεί ως ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και δεδομένης της σφαιρικής συμμετρίας του προβλήματός μας η βάση ανάπτυξης είναι οι διανυσματικές σφαιρικές αρμονικές (Vector Spherical Harmonics) [Weisskopf et al. (1952)]. Η περιγραφή ενός άγνωστου εν γένει HM πεδίου ως άθροισμα αποτελούμενο από απλούστερα πεδία (μονόπολο, δίπολο, τετράπολο κοκ) έχει ήδη περιγραφεί στην ενότητα 1.6.6 και ονομάζεται πολυπολικό ανάπτυγμα [Jackson (1962)].

Το πρόβλημα της αλληλεπίδρασης του Spin φωτονίου με το Spin του πυρήνα, τεχνικά είναι ίδιο με το πρόβλημα της αλληλεπίδρασης ενός φωτονίου χαμηλής ενέργειας με την συνολική ενεργειακή κατάσταση ενός άτομου.

Στην ατομική φυσική τα οπτικά φάσματα περιέχουν ενεργειακές λεπτομέρειες (λεπτή υφή) οι οποίες εξηγούνται ως αλληλεπιδράσεις φωτονίων χαμηλής ενέργειας με ατομικά ηλεκτρόνια που επιφέρουν μικρές ενεργειακές μεταβολές οφειλόμενες σε αλλαγές της συνολικής στροφορμής του ατόμου. Είτε η περίπτωση LS coupling είτε η περίπτωση jj coupling είναι πράξεις σύνθεσης στροφορμών και συνιστά έναν καλό οδηγό για το πως το πρόβλημα θα πρέπει να περιγραφεί στην πυρηνική του εκδοχή. Στην περίπτωση της ατομικής φυσικής η ένταση του φαινομένου Spin Orbit Coupling θα περιγραφόταν σε συμβολική γραφή ως ένα γινόμενο δύο συναρτήσεων, ένα εκ των οποίων δεν έχει καμία γωνιακή εξάρτηση ενώ το άλλο περιγράφει όλες τις γωνιακές εξαρτήσεις, θα αποδιδόταν λοιπόν σε συμβολική γραφή ως:

$$I(\Lambda_i^{excited} \rightarrow \Lambda_i^{ground}) = \left| \langle \Psi_{excited} | O(LM) | \Psi_{ground} \rangle Y_L^M(\theta, \varphi) \right|^2 \quad (5.7)$$

όπου $Y_L^M(\theta, \varphi)$ το σύνθητες γωνιακό τμήμα της ατομικής κυματοσυνάρτησης και $\langle \Psi_{ground} | O(LM) | \Psi_{excited} \rangle$ το πλάτος πιθανότητας μετά την δράση του τελεστή $O(LM)$ ο οποίος περιγράφει τον μηχανισμό που επιφέρει αυτή την ενεργειακή μεταβολή. Βιβλιογραφικά η τεκμηρίωση της έντασης γραμμών φασμάτων λεπτής υφής μπορεί να αναζητηθεί στα [Bethe et al. (1957)], [Condon et al. (1959)].

Η έκφραση κατά συνέπεια στην αντίστοιχη πυρηνική εκδοχή της αλληλεπίδρασης της στροφορμής ενός φωτονίου με ένα πυρήνα θα μπορούσε να υποτεθεί ως:

$$I(\Lambda_i^{excited} \rightarrow \Lambda_i^{ground}) = \left| \langle \Psi_{ground} | O(LM) | \Psi_{excited} \rangle X_L^M(\theta, \varphi) \right|^2 \quad (5.8)$$

Όπου αυτή την φορά ο όρος $X_L^M(\theta, \varphi)$ είναι οι διανυσματικές σφαιρικές αρμονικές οι οποίες περιγράφουν το φωτόνιο. Τόσο ο [Kundig (1967)] όσο και ο Hoy [Hoy et al. (1967)] δίνουν την έκφραση 5.8 ως την ορθή έκφραση υπολογισμού των εντάσεων των κορυφών συντονισμού φασμάτων Mössbauer, χωρίς περαιτέρω τεκμηρίωση ή αναφορές. Ίδια έκφραση υπολογισμού εντάσεων (Εξίσωση 5.8), χρησιμοποιείται και από τον Yi-Long Chen [Chen et al. (2007)] με παρόμοια τεκμηρίωση αυτής που αποδίδουμε και εμείς, ότι

δηλαδή πρόκειται για κατά αναλογία μεταφορά της ατομικής περιγραφής στην πυρηνική της εκδοχή.

Μια εναλλακτική τεκμηρίωση της έκφρασης 5.8 από παραδοχές του κλασικού ηλεκτρομαγνητισμού υπάρχει στο άρθρο [Voyer et al. (2006)]. Εκεί η έκφραση της έντασης των κορυφών συντονισμού τεκμηριώνεται από τον ορισμό της ισχύος του HM πεδίου ως $E \cdot E^*$, ενώ το HM πεδίο εκφράζεται σαν πολυπολικό ανάπτυγμα ως [Jackson (1962)], [Voyer et al. (2006)] $E(\theta, \varphi) = \sum_{l,m} (-1)^{l+1} [a_E(l, m) \mathcal{Y}_l^m \times \Gamma + a_M(l, m) \mathcal{Y}_l^m]$, όπου a_E, a_M οι ηλεκτρικοί και μαγνητικοί όροι του αναπτύγματος αντίστοιχα και είναι η μέθοδος τεκμηρίωσης της έκφρασης 5.8 που επιλέγει και ο Weisskopf στο [Weisskopf et al. (1952)]. Σε κάθε περίπτωση ενώ πολλές βιβλιογραφικές πηγές συμφωνούν ότι η έκφραση υπολογισμού των εντάσεων των κορυφών είναι η 5.8, δεν συμβαίνει το ίδιο για τον ορισμό των διανυσματικών σφαιρικών αρμονικών.

Παρότι ο ορισμός των διανυσματικών σφαιρικών αρμονικών υπάρχει και στην βιβλιογραφία του κλασικού Ηλεκτρομαγνητισμού [Jackson (1962)] στην παρούσα υπολογιστική υλοποίηση προτιμήσαμε τον ορισμό από την βιβλιογραφία της θεωρητικής πυρηνικής φυσικής [Weisskopf et al. (1952)]. Η τεκμηρίωση για την επιλογή αυτή θα γίνει στην ενότητα 5.2.4.

- Δεδομένου ότι οι μετρήσεις ενός φάσματος Mössbauer γίνονται σε μονάδες ταχυτήτων (mm/sec) ενώ οι συντελεστές γυρομαγνητικών σταθερών των πυρήνων εξαρτώνται από σταθερές οι οποίες συναντώνται στην βιβλιογραφία [Fuller (1976)] ως αδιάστατα μεγέθη (Isospin factors) χρειαζόμαστε μια μέθοδο μετατροπής από το ένα σύστημα μονάδων στο άλλο.
- Με χρήση των δεδομένων από τα προηγούμενα 3 βήματα είναι δυνατή η κατασκευή ενός θεωρητικού μοντέλου το οποίο στην συνέχεια μπορεί να προσαρμοστεί στα πειραματικά μας δεδομένα, με βέλτιστο τρόπο χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε μαθηματική τεχνική μη γραμμικής βελτιστοποίησης [Marquart (1963)], [Nelder et al. (1965)], [Cauchy (1847)].

5.2.1 Αλληλεπίδραση σωματιδίου με φωτόνιο. Οι πολυπολικές μεταβάσεις

Στην κβαντική φυσική η στροφορμή είναι ένα μέγεθος το οποίο υπακούει σε μια διαφορετικού τύπου άλγεβρα από την συνήθη άλγεβρα των αριθμών. Μια στροφορμή Spin S_1 που αλληλεπιδρά με μια στροφορμή S_2 μπορεί να δημιουργήσει μια σύνθετη κατάσταση στροφορμής S με τιμές γεωμετρικών προβολών της, οποιαδήποτε ακέραια ή ημιακέραια τιμή εντός του εύρους $|S_1 - S_2| < S < |S_1 + S_2|$. Στην κβαντική φυσική η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιγράφεται από σωματίδια που διαθέτουν στροφορμή με ελάχιστη αριθμητική τιμή Spin=1 και τα οποία ονομάζουμε φωτόνια. Η αλληλεπίδραση απορρόφησης για παράδειγμα ενός φωτονίου από ένα πυρήνα σε κατάσταση στροφορμής $1/2$ θα δημιουργήσει μια μικτή κατάσταση πυρήνα που θα περιγράφεται ως γραμμικός συνδυασμός των 2 επιτρεπτών καταστάσεων στροφορμής $(1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}, 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2})$.

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

Ένας αρχικά ακίνητος πυρήνας μπορεί απορροφώντας ένα φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας να μεταβεί από μια χαμηλή ενεργειακή στάθμη σε μια υψηλότερη. Παρόμοια ο ίδιος πυρήνας μπορεί να μεταβεί από μια διεγερμένη σε μια χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση εκπέμποντας ένα φωτόνιο. Τόσο η αρχική όσο και η τελική κατάσταση του πυρήνα έχουν δεδομένες τιμές στροφορμής και ισοτιμίας (parity) και το εκπεμπόμενο φωτόνιο πρέπει να συνδέει τις 2 αυτές καταστάσεις με τρόπο ώστε και οι 2 αυτές ποσότητες να διατηρούνται.

Κάθε φωτόνιο μπορεί να έχει ακέραιο αριθμό μονάδων στροφορμής \hbar . Ένα φωτόνιο χρειάζεται να μεταφέρει τουλάχιστον $1 \hbar$ στροφορμής με συνέπεια η μετάβαση $\Delta L = 0$ να μη είναι εφικτή. Οι στροφορμές της αρχικής και τελικής κατάστασης L_i, L_f και η διαφορά τους θα συνδέονται ως $\Delta L = |L_f - L_i| \hbar$. Το εκπεμπόμενο φωτόνιο πρέπει να έχει τουλάχιστον στροφορμή $\Delta L = 1 \hbar$, όμως οι κανόνες ζεύξης στροφορμών που αναφέραμε νωρίτερα επιτρέπουν στο φωτόνιο στην περίπτωση της αποδιέγερσης, να απομακρύνει από το σύστημα έως $|L_i + L_f| \hbar$ μονάδες στροφορμής. Η τιμή αυτή $2^{\Delta L}$ ονομάζεται πολυπολικότητα του φωτονίου (multipolarity) [Krane (1988)], [Loveland et al. (2017)], [Weisskopf et al. (1952)] σε αναλογία με την ορολογία του κλασσικού ηλεκτρομαγνητισμού και η περίπτωση φωτονίου με $\Delta L = 1$ ονομάζεται διπολικό φωτόνιο $\Delta L = 2$ τετραπολικό κοκ.

Το σημείο στο οποίο χρειάζεται να εστιάσουμε από την παραπάνω περιγραφή για την σωστή μοντελοποίηση ενός θεωρητικού φάσματος Mossbauer είναι ότι η πειραματική διαδικασία ανιχνεύει φωτόνια προερχόμενα από την αποδιέγερση ενός πυρήνα και η περίπτωση αυτή αποτελεί περίπτωση αφαίρεσης και όχι πρόσθεσης στροφορμών. Η μικτή κατάσταση στροφορμής αφορά το εκπεμπόμενο φωτόνιο και όχι τον πυρήνα. Θα αναφερθούμε αναλυτικά για την ορθή υπολογιστική αντιμετώπιση αυτού του γεγονότος στην ενότητα 5.2.6.

5.2.2 Πυρηνικός Μαγνητικός συντονισμός και η σχέση του με την φασματοσκοπία Mössbauer

Αναφέραμε ήδη από το εισαγωγικό κεφάλαιο ότι η τεχνική της φασματοσκοπίας του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) είχε ήδη αναπτυχθεί αρκετά νωρίτερα από την ανάπτυξη της τεχνικής της φασματοσκοπίας Mössbauer. Και οι δύο φασματοσκοπικές τεχνικές πραγματεύονται το φαινόμενο υπέρλεπτης υφής, των αλληλεπιδράσεων δηλαδή του πυρήνα με το γειτονικό του ηλεκτρομαγνητικό περιβάλλον (ηλεκτρόνια και άλλα ηλεκτρικά γειτονικά φορτία και μαγνητικά πεδία). Δεν πρέπει λοιπόν να αποτελεί έκπληξη ότι η θεωρία των αλληλεπιδράσεων υπέρλεπτης υφής περιγράφεται πολύ πιο αναλυτικά και τεκμηριωμένα στην βιβλιογραφία NMR, NQR, σε σχέση με την βιβλιογραφία Mössbauer. Η καινοτομία του φαινομένου Mössbauer έγκειται στο γεγονός ότι απεδείχθη πως είναι δυνατή η μελέτη φαινομένων υπέρλεπτης υφής χωρίς η ανάκρουση του πυρήνα να δημιουργεί τεχνικά προβλήματα στην ανίχνευση του συντονισμού. Συνέπεια αυτού είναι ότι η βιβλιογραφία Mössbauer ασχολείται κυρίως με την ανάλυση της θεωρίας για τις συνθήκες που επιτρέπουν την ανίχνευση του φαινομένου, όπως για παράδειγμα τον συντελεστή Lamb Mössbauer, η την χρήση του φαινομένου ως εργαλείο ανάλυσης χημικών δεσμών, παρά με τη θεωρία του φαινομένου αυτού καθεαυτού.

Είδαμε επίσης νωρίτερα ότι η περιγραφή και ο υπολογισμός του μαγνητικού

μέρους της ολικής Χαμιλτονιανής από πρώτες αρχές είναι ευθύς και χωρίς ιδιαιτερότητες. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για το ηλεκτρικό μέρος της Χαμιλτονιανής και το οποίο αρκετές φορές δίδεται σε λανθασμένες μορφές στην βιβλιογραφία. Είναι αυτονόητο λοιπόν ότι για να προχωρήσουμε στον ορθό υπολογισμό ενός θεωρητικού φάσματος πρέπει να γνωρίζουμε την σωστή μορφή της συμβολικής Χαμιλτονιανής και ο καλύτερος τρόπος για να γίνει αυτό, είναι να την κατασκευάσουμε μόνοι μας από πρώτες αρχές. Η βιβλιογραφία η οποία ενδεικνύεται και που μπορεί να μας βοηθήσει στην επίτευξη αυτού του σκοπού, είναι η βιβλιογραφία της φασματοσκοπίας NMR, NQR [Slichter (1989)].

5.2.3 Η μοντελοποίηση του πυρήνα ως ελλειψοειδές

Για να ολοκληρώσουμε την κατασκευή της ολικής Χαμιλτονιανής από πρώτες αρχές θα χρειαστεί να απαντήσουμε στα ακόλουθα ερωτήματα:

- Από που προέρχεται ο όρος $S(2S-1)$ στην έκφραση $A = \frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)}$ (εξίσωση 5.5).
- Σε αντίθεση με το μαγνητικό μέρος της Χαμιλτονιανής όπου η αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου, με την μαγνητική ροπή του πυρήνα είναι ένα απλός πολλαπλασιασμός και οι συνιστώσες του τελεστή Spin υπολογίζονται χωρίς περιπλοκές, δεν μπορούμε να πούμε το ίδιο και για την έκφραση $A(3S_z^2 - \hat{S}^2 + \eta(S_x^2 - S_y^2))$ του ηλεκτρικού τετραπολικού όρου, όπως είναι η συνηθισμένη βιβλιογραφική του μορφή. Ειδικά χρειάζεται να τεκμηριώσουμε πως εμφανίζεται το πρόσημα - μεταξύ των γεωμετρικών συνιστωσών S_x^2, S_y^2 .
- Που οφείλεται ο ορισμός του συντελεστή ασυμμετρίας $\eta = \frac{(V_{xx}-V_{yy})}{V_{zz}}$ και εάν ο σωστός ορισμός του χρειάζεται να διορθωθεί ως $\eta = \left| \frac{(V_{xx}-V_{yy})}{V_{zz}} \right|$. Πρέπει να ξεκαθαρίσουμε σε αυτό το σημείο ότι το σύμβολο V_{ij} αφορά το εξωγενές ηλεκτρικό πεδίο με το οποίο η ηλεκτρική τετραπολική συνιστώσα του πυρήνα αλληλεπιδρά και δεν αφορά την τετραπολική συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου την οποία γεννά η γεωμετρική κατανομή των φορτιών του πυρήνα.

Στην βιβλιογραφία NMR [Slichter (1989)], [Wasylishen et al. (2012)] μπορεί να αναζητηθεί η ακριβής απόδειξη (rigorous proof), για την ορθή και ακριβή μορφή της Χαμιλτονιανής που πρέπει να αναπαριστά την τετραπολική αλληλεπίδραση. Η πλήρης απόδειξη κάνει χρήση του θεωρήματος Wigner - Eckart και απαντά σε όλα τα ερωτήματα που θέσαμε. Η ορθή αυτή μορφή την οποία αποδίδουμε με την ίδια συμβολική μορφή που εμφανίζεται στο [Slichter (1989)] είναι η ακόλουθη:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6S(2S-1)} \sum_{a,\beta=x,y,z} V_{a,\beta} \left[\frac{3}{2} (\hat{S}_a \hat{S}_\beta + \hat{S}_\beta \hat{S}_a) - \delta_{a,\beta} S(S+1) \right] \quad (5.9)$$

όπου $V_{a,\beta} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial a \partial \beta} \right|_{r=0}$, \hat{S}_a, \hat{S}_β τελεστές Spin και $\delta_{a,\beta}$ το σύμβολο Kronecker, ενώ $a, \beta \in \{x, y, z\}$ και V το ηλεκτροστατικό δυναμικό στο γεωμετρικό κέντρο της θέσης του πυρήνα και το οποίο δημιουργείται από το ατομικό περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται ο πυρήνας. Με βάση την σχέση 5.9, την υπόθεση της ελλειψοειδούς συμμετρίας, τον

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

τανυστή $V_{a,\beta}$ ανεπτυγμένο στο κύριο σύστημα αξόνων του όπου $V_{a,\beta} = 0$ για $a \neq \beta$, η απόδειξη της έκφρασης 5.5 είναι απλή υπό την προϋπόθεση ότι ισχύει η εξίσωση Laplace $\sum_a V_{aa} = 0$ [Slichter (1989)].

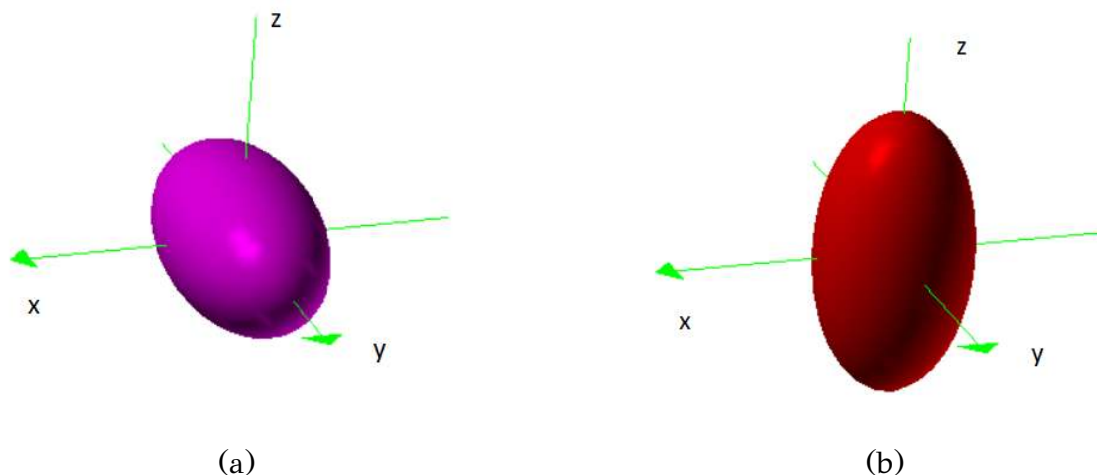
Στην παρούσα ενότητα θα επιχειρήσουμε να περιγράψουμε την μέθοδο με την οποία μπορούμε να καταλήξουμε αρχικά στην σχέση 5.9 και κατόπιν στη σχέση 5.5 από πρώτες αρχές, με πιο κατανοητό πιστεύουμε τρόπο χωρίς όμως να θυσιάσουμε τίποτα από την φυσική της περιγραφής ενώ θα καταφέρουμε να απαντήσουμε σε όλα τα ερωτήματα που θέσαμε προηγουμένως. Σαν πρώτο βήμα θα χρειαστεί να θυμηθούμε με χρήση ποιών κανόνων μετατρέπουμε ένα πρόβλημα από την κλασσική στην κβαντική περιγραφή του, και κυρίως να περιγράψουμε με σαφήνεια ποιο είναι το πρόβλημα που χρειάζεται να επιλύσουμε. Τα βήματα για την μετατροπή ενός προβλήματος από την κλασσική στην κβαντική του περιγραφή παρουσιάζεται σε όλα τα βιβλία κβαντομηχανικής [Griffiths (2005)] και είναι τα ακόλουθα:

- Επιλύουμε το κλασσικό πρόβλημα ώστε να καταλήξουμε σε μια συνάρτηση της μορφής $\mathcal{F}(r, p, L, H, E)$ όπου r το διάνυσμα χωρικών συντεταγμένων, p το διάνυσμα ορμής, L το διάνυσμα στροφορμής και H, E τα διανύσματα του ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου αντίστοιχα.
- Στην συνέχεια αντικαθιστούμε κάθε σύμβολο της κλασσικής σχέσης με τους αντίστοιχους κβαντικούς τελεστές π.χ $r \rightarrow \hat{r}, p \rightarrow \hat{p} = -i\hbar\nabla, L \rightarrow \hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = -i\hbar r \times \nabla, H \rightarrow \hat{H}, E \rightarrow \hat{E}$.

Στην περίπτωση μας πρέπει να υπολογίσουμε την αλληλεπίδραση των ασύμμετρων κατανομών ηλεκτρικών φορτίων του πυρήνα με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στην θέση του πυρήνα, κάτι το οποίο το έχουμε ήδη επιτύχει στην ενότητα 1.6.6. Για περιπτώσεις μη κυβικών κρυσταλλικών δομών, λόγω της γεωμετρικής ασυμμετρίας των ατομικών φορτίων, αλλά και των εξωατομικών φορτίων των γειτόνων θα υπάρχει ένα εναπομείναν μη μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο στην θέση του πυρήνα με το οποίο αυτός θα αλληλεπιδράσει. Το μοντέλο που χρησιμοποιείται στην πυρηνική φυσική για την περιγραφή του ασύμμετρου τμήματος κατανομής φορτίων ενός πυρήνα είναι το συσσωμάτωμα με μερική σφαιρική γεωμετρική συμμετρία (ελλειψοειδές) (εικόνα 5.7).

Οι αλλαγές Spin του πυρήνα επιφέρουν μόνο γεωμετρικούς επαναπροσανατολισμούς δρώντας ως τελεστές περιστροφής σε αυτό. Να υπενθυμίσουμε ότι οποιεσδήποτε μεταβολές οι οποίες έχουν να κάνουν με ακτινικές μεταβολές του πυρήνα έχουν ενσωματωθεί στις συμμετρικές κατανομές αυτού και τα αποτελέσματά τέτοιου είδους ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων απορροφήθηκαν στον ορισμό της ισομερούς μετατόπισης (δες ενότητα 1.6.6) Υποθέτοντας ως αρχικό άξονα τον z , κάθε επαναπροσανατολισμός του συσσωματώματος θα σχετίζεται με τις διαφορές μετατόπισης των επιμέρους κατανομών $\int z^2 \rho dr, \int y^2 \rho dr, \int x^2 \rho dr$, όπου ρ η πυκνότητα φορτίου και θα επιφέρει μεταβολή της ενέργειας του. Αυτή η ενεργειακή μεταβολή θα είναι ανάλογη με το άθροισμα όλων των μερικών διαφορών της γεωμετρίας δηλαδή θα πρέπει να ισχύει $\Delta E \sim \int (z^2 - x^2) \rho dr + \int (z^2 - y^2) \rho dr + \int (z^2 - z^2) \rho dr \rightarrow$

$$\Delta E \sim \int (z^2 - x^2) \rho dr + \int (z^2 - y^2) \rho dr. \quad (5.10)$$



Εικόνα. 5.7: Παράδειγμα ελλειψοειδούς κατανομής φορτίων σε δύο διαφορετικούς άξονες (a) (oblate) Ελλειψοειδές $x^2 + 0.3y^2 + z^2$ και (b) (prolate) Ελλειψοειδές $x^2 + y^2 + 0.3z^2$

Για την καρτεσιανή περιγραφή των συντεταγμένων θα ισχύει $r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \rightarrow z^2 - r^2 = -x^2 - y^2 \rightarrow z^2 + z^2 - r^2 = z^2 - x^2 - y^2 \rightarrow 2z^2 - r^2 = (z^2 - x^2) - y^2 \rightarrow z^2 + 2z^2 - r^2 = (z^2 - x^2) + (z^2 - y^2)$ και τελικά

$$3z^2 - r^2 = (z^2 - x^2) + (z^2 - y^2). \quad (5.11)$$

$$\Delta E \sim \int (z^2 - x^2) + (z^2 - y^2) \rho dr = \int (3z^2 - r^2) \rho dr \quad (5.12)$$

Σε παρόμοιες σχέσεις θα καταλήγαμε και για τους άλλους δύο γεωμετρικούς άξονες. Ο όρος $\int (3z^2 - r^2) \rho dr$ επίσης συναντάται στην βιβλιογραφία [Greenwood et al. (1971)] σε σφαιρικές συντεταγμένες ως $\int \rho (3\cos^2\theta - 1) r^2 dr^3$. Συγκεκριμένα η έκφραση αυτή προκύπτει δεδομένης της σχέσης $z = r \cos\theta$ η οποία ισχύει σε σφαιρικές συντεταγμένες. Για την ανάλυση που θα ακολουθήσει η απόδοση του όρου στην μορφή $\int (3z^2 - r^2) \rho dr$ είναι πιο χρήσιμη. Σε κάθε περίπτωση ο όρος αυτός περιγράφει όπως θα δούμε τώρα την τετραπολική ροπή του πυρήνα Q . Η εξίσωση αναλογίας 5.12 έγινε χωρίς την υπόθεση κανενός είδους συμμετρίας, όπως για παράδειγμα είναι η ελλειψοειδής γεωμετρία. Αυτή ανήκει στην κυλινδρική συμμετρία για την οποία επιπλέον ισχύει ότι $z^2 - x^2 = z^2 - y^2$ οπότε στην περίπτωση αυτή η εξίσωση 5.11 μπορεί να γραφεί ως

$$\frac{3z^2 - r^2}{2} = (z^2 - x^2). \quad (5.13)$$

ενώ η εξίσωση 5.10 θα γραφόταν ως $\frac{\Delta E}{2} \sim \int (z^2 - x^2) \rho dr$. Η ποσότητα του ολοκληρώματος 5.12 αναγνωρίζεται άμεσα ως μια από τις συνιστώσες του ταυστή της τετραπολικής ροπής ο ορισμός του οποίου για n διακριτά φορτία είναι $Q_{ij} = \sum_n q_n \left(3r_{i,n} r_{j,n} - |\vec{r}|^2 \delta_{i,j} \right)$ [Jackson (1962)]. Οι δείκτες $i, j \in 1, 2, 3$ αφορούν τις 3 ορθογώνιες συνιστώσες του με την αντιστοίχιση $r_1 \rightarrow x, r_2 \rightarrow y, r_3 \rightarrow z$. Θα χρειαστεί

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

στο σημείο αυτό να υπενθυμίσουμε το πολυπολικό ανάπτυγμα που συναντήσαμε και στην ενότητα 1.6.6

$$H = \int \rho(r) dr^3 \left(V_0 + \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial r_j} \right)_0 r_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 r_i r_j + \dots \right) \quad (5.14)$$

Στην έκφραση 5.14 ο δείκτης 0 αναφέρεται στο σημείο γύρω από το οποίο το ανάπτυγμα έχει ισχύ και συνήθως αφορά το κέντρο ορισμού των καρτεσιανών συντεταγμένων στις οποίες όλη η γεωμετρία ενός προβλήματος θα περιγραφεί. Οι δείκτες $i, j \in 1, 2, 3$ όπως και προηγουμένως, αφορούν τις 3 ορθογώνιες συνιστώσες του καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων με την αντιστοίχιση $r_1 \rightarrow x$, $r_2 \rightarrow y$, $r_3 \rightarrow z$. Η εξίσωση 5.14, αποτελεί την εξίσωση ορισμού τόσο της ποσότητας ηλεκτρικής διπολικής ροπής $\int \rho(r) r_j dr^3$, όσο και της ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής $Q = \int \rho(r) r_i r_j dr^3$. Επιπλέον παρατηρούμε ότι τόσο ο όρος της κλίσης του ηλεκτρικού πεδίου $\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j}$ όσο και αυτός της ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής, αφορούν τανυστές 2ης τάξης, τετραγωνικούς δηλαδή πίνακες 3×3 ενώ η ενέργεια αλληλεπίδρασης ενός τετραπόλου Q με τον τανυστή της κλίσης ενός ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να αποδοθεί πιο συνοπτικά ως $H_Q = \frac{eQV^2}{2}$. Με τον τανυστή $\nabla^2 V$ διαγωνοποιημένο στους κύριους άξονές του, η προηγούμενη συμβολική έκφραση θα αποδίδεται πλέον σε μορφή πινάκων ως:

$$H_Q = \frac{e}{2} (Q_{xx} V_{xx} + Q_{yy} V_{yy} + Q_{zz} V_{zz}) \quad (5.15)$$

Αντικαθιστώντας την έκφραση 5.15 στην έκφραση 5.12 θα ισχύει:

$$H_Q = \frac{e}{2} \left(\int (3z^2 - r^2) \rho dr V_{zz} + \int (3y^2 - r^2) \rho dr V_{yy} + \int (3x^2 - r^2) \rho dr V_{xx} \right) \quad (5.16)$$

Η εξίσωση 5.16 αποτελεί την κλασσική περιγραφή που πρέπει να μεταφέρουμε στην κβαντική της εκδοχή. Η μετατροπή αυτή γίνεται όπως ήδη αναφέραμε αναγνωρίζοντας ποια σύμβολα θα αντικατασταθούν από τον κλασσικό στον κβαντικό τους ορισμό. Η υπόθεση από την οποία ξεκινήσαμε και περιγράψαμε στην εισαγωγή της ενότητας είναι ότι οι τελεστές περιστροφής Spin, είναι εκείνοι που επιφέρουν τις γεωμετρικές μεταβολές οι οποίες και οδηγούν τελικά στην ενεργειακή διαφορά ΔE . Κατά συνέπεια το πρώτο βήμα για την κατασκευή της κβαντικής εκδοχής της εξίσωσης 5.16 είναι η αντικατάσταση των συμβόλων που περιγράφουν την περιστροφή με την αντίστοιχη κβαντική τους εκδοχή, δηλαδή $x^2 \rightarrow S_x^2$, $y^2 \rightarrow S_y^2$, $z^2 \rightarrow S_z^2$, $r^2 \rightarrow S^2$ και κατά συνέπεια

$$\Delta E = \frac{e}{2} \left(\int (3S_x^2 - S^2) \rho dr V_{zz} + \int (3S_y^2 - S^2) \rho dr V_{yy} + \int (3S_z^2 - S^2) \rho dr V_{xx} \right) \quad (5.17)$$

Η πρώτη παρατήρηση που πρέπει να κάνουμε στην κβαντική εκδοχή της αλληλεπίδρασης 5.17 είναι ότι οι τελεστές Spin δρουν σε εντελώς διαφορετικό αλγεβρικό χώρο και καμία σχέση δεν έχουν με τον γνωστό γεωμετρικό. Επομένως όσον

αφορά την έκφραση του ολοκληρώματος αυτά τα σύμβολα (τελεστές) είναι απλώς σταθερές. Η εξίσωση 5.17 μπορεί να ξαναγραφεί λοιπόν ως

$$\Delta E = \frac{e}{2} \left(\int \rho dr \right) \left((3S_x^2 - S^2) V_{zz} + (3S_y^2 - S^2) V_{yy} + (3S_x^2 - S^2) V_{xx} \right) \quad (5.18)$$

Η δεύτερη παρατήρηση που χρειάζεται να κάνουμε είναι ότι η κβαντική μετατροπή δεν είναι ακόμη πλήρης, η κατανομή ηλεκτρικού φορτίου $\int \rho dr$ την οποία θα ονομάσουμε για την ώρα $Q(r)$ συνεχίζει να εξαρτάται από γεωμετρικές μεταβλητές ενώ ως κβαντικό μέγεθος θα επιθυμούσαμε να είναι τελεστής με εξάρτηση από την μεταβλητή Spin [Cohen et al. (1957)].

Η υπόθεση που μπορούμε να κάνουμε για να έχουμε μια πλήρη κβαντική περιγραφή είναι η ακόλουθη. Θα επιχειρήσουμε να βρούμε την μέγιστη δυνατή τιμή της άγνωστης ποσότητας $Q(S)$ και να την διαμοιράσουμε με γραμμικό τρόπο κάνοντας χρήση και της ελλειψοειδούς υπόθεσης (εξίσωση 5.13). Η έκφραση που αποδίδει την ελλειψοειδή κατανομή των φορτίων ενός πυρήνα είναι $3z^2 - r^2$. Αυτή είναι η έκφραση που αποδίδει την απόκλιση της κατανομής των φορτίων ενός πυρήνα από την σφαιρική συμμετρία, δεδομένου ότι για σφαιρική συμμετρία ισχύει $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ενώ επιπλέον $x^2 = y^2 = z^2$. Κατά συνέπεια για σφαιρικές συμμετρίες ο όρος $3z^2 - r^2$ είναι ταυτοτικά 0, ενώ για αποκλίσεις κατά τον άξονα z (prolate Spheroid) αποκτά θετική τιμή ενώ και για αποκλίσεις κάθετα προς την z διεύθυνση (oblate spheroid) αρνητικές. Σε κβαντική εκδοχή η απόδοση της μέγιστης τιμής αυτού του όρου θα είναι

$$Q(S)_{max} = 3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2 = 3M^2 - S(S+1) = 3S^2 - S^2 - S = 2S^2 - S = S(2S-1)$$

όπου M η προβολή Spin στον άξονα κβάντωσης για την οποία η μέγιστη τιμή της είναι $M=S$. Ορίζοντας μια σταθερά ποσότητα χωρίς εξάρτηση από το Spin η οποία θα εκφράζει την μέγιστη τετραπολική ροπή του πυρήνα ως Q η κατά μέσο όρο τιμή μεταξύ των ορίων $0 \dots Q_{max}$ θα είναι $\frac{Q_{max}}{2}$. Κατά αναλογία λοιπόν η εξαρτώμενη από το Spin αντίστοιχη ποσότητα (κατά μέσο όρο και πάλι) $Q(S)$ μπορεί πλέον να αποδοθεί μέσω μιας διαίρεσης με την μέγιστη τιμή $S(2S-1)$ που υπολογίσαμε νωρίτερα, δηλαδή ως:

$$Q(S) = \frac{Q}{2S(2S-1)} \quad (5.19)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 5.19 στην εξίσωση 5.18 έχουμε

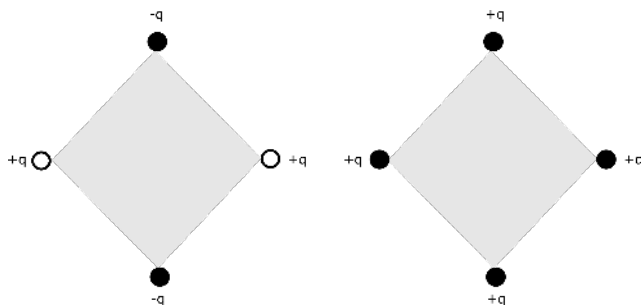
$$\Delta E = \frac{eQ}{4S(2S-1)} \left((3S_z^2 - S^2) V_{zz} + (3S_y^2 - S^2) V_{yy} + (3S_x^2 - S^2) V_{xx} \right) \quad (5.20)$$

Η εξίσωση αυτή είναι μια πλήρης κβαντική εκδοχή του προβλήματος σε συμβολική γραφή. Είναι μάλιστα στην ίδια μορφή όπως η ορθή κβαντική λύση 5.9. Η έκφραση αυτή βέβαια δεν είναι η συνήθης μορφή με την οποία συναντούμε στην βιβλιογραφία Mössbauer την τετραπολική αλληλεπίδραση, αλλά επειδή κατασκευάστηκε από πρώτες αρχές έχουμε μια πολύ σαφή εικόνα για όλα τα σύμβολα και τις παραμέτρους της. Παράλληλα τεκμηριώσαμε πως εμφανίζεται ο όρος $2S(2S-1)$ και απαντήσαμε στο πρώτο ερώτημα που θέσαμε στην εισαγωγική παράγραφο της παρούσης ενότητας. Η εξίσωση στην οποία έχουμε καταλήξει έχει εξάρτηση

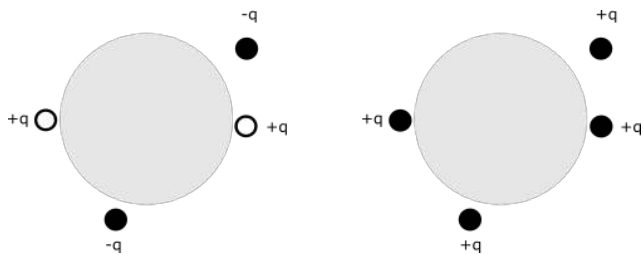
5. Υπολογιστική Υλοποίηση

από 4 συνολικά άγνωστες παραμέτρους τις Q , V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} και φυσικά θα ήταν ευχής έργο εάν εκμεταλλευόμενοι επιπλέον πληροφορίες που διαθέτουμε για το πρόβλημα μας να μειώσουμε αυτό το πλήθος των εξαρτήσεων. Όπως θα δούμε τώρα διαθέτουμε μια ακόμη πληροφορία για το σύστημά μας την οποία δεν έχουμε ακόμα αξιοποιήσει. Αυτή είναι η εξίσωση Laplace $\nabla^2 V = 0$.

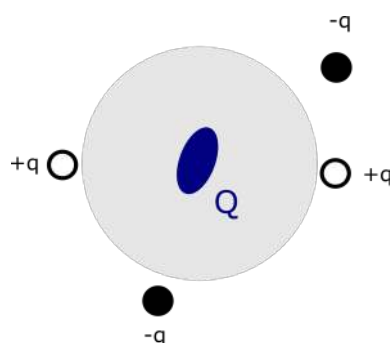
Σε μια περιοχή του χώρου με άθροισμα φορτίων 0, η εξίσωση του Maxwell $\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon_0}$ γνωστή ως νόμος του Gauss μετατρέπεται στην εξίσωση Laplace $\nabla \cdot E = 0 \rightarrow \nabla^2 V = 0$. Τόσο συμμετρικές όσο και ασύμμετρες κατανομές φορτίων ικανοποιούν την απαίτηση μηδενικού αθροίσματος φορτίων στο εσωτερικό τους. Τέτοιες ενδεικτικές περιπτώσεις κατανομών φορτίων εμφανίζονται στις εικόνες 5.8 και 5.9 με ενδεικτικά σχιασμένη περιοχή όπου η εξίσωση Laplace είναι αληθής.



Εικόνα. 5.8: Ενδεικτικές συμμετρικές κατανομές φορτίων με σχιασμένη την γεωμετρική περιοχή όπου η εξίσωση Laplace ικανοποιείται. Κατανομές φορτίων αυτού του είδους δεν συνεισφέρουν στην δημιουργία κλίσης ηλεκτρικού πεδίου στο γεωμετρικό κέντρο της κατανομής.



Εικόνα. 5.9: Ενδεικτικές ασύμμετρες κατανομές φορτίων με σχιασμένη την γεωμετρική περιοχή όπου η εξίσωση Laplace ικανοποιείται. Κατανομές φορτίων αυτού του είδους αποτελούν την αιτία δημιουργίας κλίσης ηλεκτρικού πεδίου στο γεωμετρικό κέντρο της σχιασμένης περιοχής.



Εικόνα. 5.10: Το σχήμα περιγράφει το μοντέλο που χρησιμοποιούμε για την απόδοση της αλληλεπίδρασης τετραπολικής ροπής του πυρήνα Q με εξωτερική κατανομή ηλεκτρικών φορτίων.

Το μοντέλο που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για να αποδώσουμε την αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής ενός πυρήνα με ενδεικτικά ασύμμετρη κατανομή φορτίου εμφανίζεται στην εικόνα 5.10.

Το γεγονός μόνιμης ύπαρξης αρνητικών φορτίων (ηλεκτρόνια τύπου s) στο εσωτερικό ενός πυρήνα και το οποίο θα μας εμπόδιζε να εφαρμόσουμε την εξίσωση Laplace δεν είναι κάτι που πρέπει να μας απασχολεί. Με τον διαχωρισμό της κατανομής φορτίων του πυρήνα σε συμμετρικό και ασύμμετρο όρο (εξίσωση 1.28), η παρουσία τους απουσιάζει πλήρως από την τετραπολική αλληλεπίδραση και η ισχύς της εξίσωσης Laplace παραμένει έγκυρη.

Σε περιγραφή πίνακα η εξίσωση Laplace σημαίνει ότι ο ταυιστής V_{ij} στο κύριο σύστημα αξόνων του (Principal Axis System) έχει μηδενικό ίχνος δηλαδή $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$. Η επιπλέον αυτή πληροφορία μπορεί να μας οδηγήσει να μειώσουμε κατά 1 βαθμό τις παραμέτρους εξάρτησης της εξίσωσης 5.12.

Κάνοντας χρήση της ιδιότητας των πινάκων Spin $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$ ο όρος $(3S_y^2 - S^2)V_{yy} + (3S_x^2 - S^2)V_{xx}$ αναπτύσσεται ως

$$3V_{xx}\hat{S}_x^2 - V_{xx}(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2) + 3V_{yy}\hat{S}_y^2 - V_{yy}(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2)$$

Αναπτύσσοντας περαιτέρω και απλοποιώντας όπου χρειάζεται

$V_{xx}\hat{S}_x^2 + V_{yy}\hat{S}_y^2 + (V_{xx} - V_{yy})\hat{S}_x^2 + (V_{yy} - V_{xx})\hat{S}_y^2 - (V_{xx} + V_{yy})\hat{S}_z^2$ και κάνοντας χρήση της εξίσωσης Laplace $V_{xx} + V_{yy} = -V_{zz}$ και του ορισμού $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$

$$(V_{xx} + V_{yy} + V_{zz})\hat{S}^2 + (V_{xx} - V_{yy})\hat{S}_x^2 + (V_{yy} - V_{xx})\hat{S}_y^2$$

Δεδομένου όμως ότι $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ η έκφραση 5.20 μπορεί πλέον να πάρει την μορφή

$$H_Q = \frac{eQ}{4S(2S-1)} \left(V_{zz}(3S_z^2 - S^2) + (V_{xx} - V_{yy})(S_x^2 - S_y^2) \right) \quad (5.21)$$

Αυτή την φορά οι παράμετροι εξάρτησης είναι 3: Q , V_{zz} , $(V_{xx} - V_{yy})$ και η μορφή της εξίσωσης είναι τέτοια που με τον ορισμό ενός συντελεστή τον οποίο θα ονομάσουμε η η εξάρτηση μπορεί να μειωθεί σε μόνο 2 παραμέτρους $\frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)}$, $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ ενώ η

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

εξίσωση 5.20 θα πάρει την συνήθη μορφή με την οποία εμφανίζεται στην βιβλιογραφία.

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)} \left((3S_z^2 - S^2) + \eta(S_x^2 - S_y^2) \right) \quad (5.22)$$

Σε ορισμένα βιβλία ο όρος V_{zz} αντικαθίσταται από την μέγιστη τιμή της κλίσης του ηλεκτρικού πεδίου ως $V_{zz} = eq$ όπου ως q αποδίδεται η τετραπολική προσέγγιση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, με συνέπεια η έκφραση 5.22 να εμφανίζεται βιβλιογραφικά και ως

$$H_Q = \frac{e^2qQ}{4S(2S-1)} \left((3S_z^2 - S^2) + \eta(S_x^2 - S_y^2) \right) \quad (5.23)$$

Να επισημάνουμε ότι το τελευταίο βήμα το οποίο αφορά τον ορισμό του η , δεν αποτελεί πραγματική μείωση βαθμού ελευθερίας αλλά είναι ένα μαθηματικό τρικ. Το σύνθετο μέγεθος QV_{zz} παραμένει δι-παραμετρικό. Ο ορισμός της παραμέτρου ασυμμετρίας η γίνεται με την παραδοχή ότι ο άξονας z είναι αυτός όπου παρουσιάζεται η μεγαλύτερη θετική τιμή της ασυμμετρίας δηλαδή $V_{zz} > V_{xx}$, $V_{zz} > V_{yy}$, $V_{zz} > 0$. Σε αυτή την περίπτωση και ανάλογα με το εάν $V_{xx} > V_{yy}$ ή $V_{yy} > V_{xx}$ το εύρος τιμών του η θα είναι $0 < \eta < 1$ ή $-1 < \eta < 0$. Δηλαδή $0 < |\eta| < 1$. Αυτή η υπόθεση είναι λιγότερο περιοριστική από την $V_{zz} > V_{xx} > V_{yy}$ που είναι η συνήθης βιβλιογραφική μορφή της.

Το σύνολο της βιβλιογραφίας η οποία αφορά το φαινόμενο Mössbauer δίδει την εξίσωση 5.23 ως ένα γεγονός χωρίς να θεωρεί ότι χρειάζεται κάποια περαιτέρω εξήγηση για την μορφή της, ενώ όπως ήδη αναφέραμε δεν είναι λίγες οι φορές που αποδίδεται λανθασμένα. Στην περίπτωση του Greenwood [Greenwood et al. (1971)] για παράδειγμα αλλά και πλήθους άλλων βιβλιογραφικών πηγών (π.χ [Gruverman (1996)], [Gibb (1976)]), η αρχική εξίσωση αποδίδεται λανθασμένα ως $\frac{eQ}{2S(2S-1)} (V_{xx}S_x^2 + V_{yy}S_y^2 + V_{zz}S_z^2)$ ενώ η μετάβαση στην σχέση 5.23 γίνεται χωρίς εμφανή τρόπο (**κάτι αδύνατο να γίνει διότι δεν είναι η ορθή έκφραση**) και μόνη επιπλέον παραδοχή τον ορισμό της παραμέτρου ασυμμετρίας η .

Να επισημάνουμε ξανά τις προφανείς διαφορές της εσφαλμένης έκφρασης $\frac{eQ}{2S(2S-1)} (V_{xx}S_x^2 + V_{yy}S_y^2 + V_{zz}S_z^2)$ η οποία απαντάται σε πλήθος βιβλιογραφικών πηγών που αφορούν την φασματοσκοπία Mössbauer με την ορθή κβαντική σχέση 5.9.

Η εξίσωση 5.22 μπορεί να πάρει μια ισοδύναμη μορφή η οποία επίσης συναντάται στην γενική βιβλιογραφία και προκύπτει κάνοντας χρήση των ορισμών $S_+ = S_x + iS_y$, $S_- = S_x - iS_y$ και αντικατάσταση σε αυτήν των αντίστοιχων συμβόλων. Η ισοδύναμη μορφή στην οποία θα καταλήξουμε με χρήση μόνο αλγεβρικών πράξεων είναι

$$\Delta E = \frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)} \left((3S_z^2 - S^2) + \frac{\eta}{2}(S_+^2 + S_-^2) \right) \quad (5.24)$$

Είμαστε πλέον σε θέση να γράψουμε μια συμβολική έκφραση της ολικής Χαμιλτονιανής και γνωρίζουμε πλέον επακριβώς την ερμηνεία όλων των συμβόλων που περιέχονται σε αυτή. Το ανάπτυγμά της ολικής Χαμιλτονιανής στον γεωμετρικό χώρο εντός του οποίου περιγράφεται η ενεργειακή κατάσταση του πυρήνα θα είναι

λοιπόν

$$H = -g\mu_N B (\sin\theta \cos\varphi S_z + \sin\theta \sin\varphi S_y + \cos\theta S_x) + \frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)} ((3S_z^2 - S^2) + \eta(S_x^2 - S_y^2)) \quad (5.25)$$

5.2.4 Το φωτόνιο ως ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και η περιγραφή του από τις Διανυσματικές Σφαιρικές Αρμονικές Συναρτήσεις

Η περιγραφή του φωτονίου ως ηλεκτρομαγνητικού πεδίου μπορεί να αναζητηθεί σε βιβλία θεωρητικής πυρηνικής φυσικής [Weisskopf et al. (1952)]. Συγκεκριμένα η γωνιακή εξάρτηση της στροφορμής ενός φωτονίου αποδίδεται από τις συναρτήσεις με την ονομασία Διανυσματικές Σφαιρικές Αρμονικές (Vector Spherical Harmonics VSH). Η έκφραση 5.26 είναι ο ορισμός τους και τον αποδίδουμε στην ίδια συμβολική γραφή που χρησιμοποιεί ο Weisskopf από την βιβλιογραφική πηγή αναφοράς [Weisskopf et al. (1952)], από όπου ανασύραμε και την έκφραση.

$$X_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{LY_{lm}(\theta, \varphi)}{\sqrt{l(l+1)}} \quad (5.26)$$

Στον ορισμό 5.26 το σύμβολο $L = -ir \times \nabla$ είναι ο συνήθης κβαντικός ορισμός της στροφορμής και $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ οι συνήθεις βαθμωτές σφαιρικές αρμονικές. Στο παρόν κείμενο θα χρησιμοποιηθεί για την απόδοσή τους και ο συμβολισμός X_l^m , όταν θεωρούμε πως αποσαφηνίζει καλύτερα την διάκριση των συμβόλων l, m . Οι VSH συναρτήσεις δεν συναντώνται μόνο στον χώρο της θεωρητικής πυρηνικής φυσικής, αλλά χρησιμοποιούνται και στην θεωρία του κλασσικού ηλεκτρομαγνητισμού (κλασσική ηλεκτροδυναμική). Διαβάζουμε από την βιβλιογραφική πηγή θεωρητικής πυρηνικής φυσικής [Weisskopf et al. (1952)]:

"A complete description of the emission and absorption of light by a quantum-mechanical system such as the nucleus requires the quantum theory of radiation. However, considerable information can be obtained from a study of the classical radiation field emitted by a distribution of charges and currents which vary with time".

Δυστυχώς στην βιβλιογραφία του κλασσικού ηλεκτρομαγνητισμού [Jackson (1962)] και κυρίως όσον αφορά τον ορισμό τους, οι VSH δεν αποδίδονται με την σαφήνεια και την καθαρότητα στον ορισμό τους όπως είναι η περίπτωση του [Weisskopf et al. (1952)].

Από την ίδια βιβλιογραφική πηγή [Weisskopf et al. (1952)] διαβάζουμε επίσης για ένα επιπλέον χαρακτηριστικό που διαθέτει η ΗΜ ακτινοβολία στην κλασσική της περιγραφή:

"Since the Maxwell equation for the magnetic field H alone (obtained by eliminating E from the usual Maxwell equations) is unchanged by a change of sign of the coordinates, we conclude that we can divide $H(r)$ into an even part and an odd part, each of which is separately a solution of the Maxwell equation for H :

- Even parity wave: $H(-r) = +H(r)$

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

- Odd parity wave: $H(-r) = -H(r)$ "

Επιπλέον η εξίσωση του Maxwell¹ $\nabla \times E = -\frac{\partial H}{\partial t}$ συνδέει χωρικές μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου με αντίθετο πρόσημο με τις χρονικές μεταβολές του μαγνητικού πεδίου. Η εφαρμογή της εξίσωσης Maxwell $\nabla \times H = \mu_0(J + \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t})$ σε ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο της μορφής $E = E_0 e^{i\omega t}$ και σε περιβάλλον χωρίς την δυνατότητα παραγωγής πυκνότητας ηλεκτρικού ρεύματος (π.χ κενό όπου $J = 0$) θα μας δώσει την ακόλουθη σχέση:

$$\nabla \times H = -\mu_0 \epsilon_0 i \omega E \quad (5.27)$$

Κατά συνέπεια μια μαγνητική κυματική λύση $H(r)$ άρτιας ισοτιμίας θα συνδέεται με περιττή ισοτιμία ηλεκτρικής κυματικής λύσης $E(r)$ και το αντίστροφο. Αυτός είναι ο λόγος που στον κλασσικό ηλεκτρομαγνητισμό συναντούμε τους κανόνες χαρακτηρισμού των πολυπολικών αναπτυγμάτων ως

- Ισοτιμία ηλεκτρικού πολύπολου (multipole) τάξης $l, m = (-1)^l$
- Ισοτιμία μαγνητικού πολύπολου (multipole) τάξης $l, m = -(-1)^l$

Όσον αφορά τον κλασσικό ηλεκτρομαγνητισμό αυτή η "αθώα" ιδιότητα έχει πολύ σημαντικές συνέπειες στην συμπεριφορά της ενεργειακής διάδοσης ενός ΗΜ κύματος. Η κατεύθυνση ροής της ενέργεια ενός ΗΜ κύματος, όσο και η έντασή της αποδίδεται από ένα διάνυσμα \vec{S} με την ονομασία Poynting Vector ο μαθηματικός ορισμός του οποίου είναι $\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{H}$ [Weisskopf et al. (1952)]. Δεδομένου ότι είτε το H είτε το E (αλλά όχι και τα δύο ταυτόχρονα) μπορούν να αλλάξουν πρόσημο κατά την αλλαγή από $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ η κατεύθυνση του διανύσματος αντιστρέφεται. Το τελικό αποτέλεσμα στην περίπτωση ενός εξερχόμενου κύματος είναι το διάνυσμα \vec{S} να κατευθύνεται πάντα προς τα έξω (στην κατεύθυνση αυξανόμενου $|r|$) είτε για την περίπτωση \vec{r} είτε $-\vec{r}$.

Παρόμοια συμπεριφορά διαπιστώνουμε και στην περίπτωση της κβαντικής περιγραφής σωματιδίων τα οποία είτε διαθέτουν μάζα (ηλεκτρόνια, νουκλεόνια) είτε όχι (φωτόνια).

Η κατηγοριοποίηση της ακτινοβολίας που απομακρύνει ένα φωτόνιο από ένα πυρήνα κατά την μετάβαση του πυρήνα από υψηλότερη σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, καθορίζεται από την στροφορμή l που αυτό μεταφέρει και θα ισούται με την μεταβολή της στροφορμής του συστήματος Δl . Αυτή η μεταβολή στροφορμής Δl ορίζει με την σειρά της, την τιμή ισοτιμίας της ακτινοβολίας.

Οι κανόνες χαρακτηρισμού της ακτινοβολίας για τις περιπτώσεις E1,M1,E2,M2,E3,M3 κοκ μπορεί να γίνει με χρήση του πίνακα 5.1 [Slichter (1989)].

Η έκφραση ορισμού των VSH (εξίσωση 5.26), είναι σε συμβολική γραφή και αποδίδει τις VSH σε οποιαδήποτε τάξη l, m . Τα σύμβολα l, m έχουν την συνήθη κβαντική τους ερμηνεία. Το σύμβολο l αποδίδει την στροφορμή ενός φωτονίου ενώ m είναι οι τιμές προβολής της στον άξονα κβάντωσης ο οποίος και ορίζει το ορθογώνιο σύστημα συντεταγμένων του προβλήματός μας. Οι γωνίες θ, φ των

¹Για λόγους κατανόησης συμβολίζουμε ως H το μαγνητικό πεδίο όπως κάνει ο Weisskopf, παρότι βιβλιογραφικά το σύνθητες σύμβολο μαγνητικού πεδίου των εξισώσεων Maxwell στο κενό είναι το B .

2. Θεωρητική Τεκμηρίωση, κατασκευή της συνολικής Χαμιλτονιανής φασματοσκοπίας Mössbauer από πρώτες αρχές

Είδος Μετάβασης	$l = \Delta l$	$\Delta\pi$ Αλλαγή Ισοτιμίας
E1 Ηλεκτρική Διπολική	1	Ναι
M1 Μαγνητική Διπολική	1	Όχι
E2 Ηλεκτρική Τετραπολική	2	Όχι
M2 Μαγνητική Τετραπολική	2	Ναι
E3 Ηλεκτρική Οκταπολική	3	Ναι
M3 Μαγνητική Οκταπολική	3	Όχι

Πίνακας 5.1

βαθμωτών σφαιρικών αρμονικών $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ που περιλαμβάνεται στον ορισμό των VSH αφορούν την κατεύθυνση κίνησης του φωτονίου ως προς τον άξονα κβάντωσης.

Για να εκτελεστούν πραγματικοί υπολογισμοί η συμβολική έκφραση 5.26 πρέπει να μετατραπεί σε αναλυτική μορφή. Δυστυχώς τέτοιου είδους αναλυτικές εκφράσεις δεν καταφέραμε να εντοπίσουμε βιβλιογραφικά. Ακόμη και σε προχωρημένα βιβλία αναφοράς της κλασσικής ηλεκτροδυναμικής όπως αυτό του [Jackson (1962)] εκείνο που αναπαράγεται είναι η εξίσωση ορισμού 5.26. Μάλιστα ο ίδιος ο Jackson, παραπέμπει τον αναγνώστη που επιθυμεί επιπλέον πληροφορίες οι οποίες αφορούν τις VSH στο βιβλίο αναφοράς του Weisskopf [Weisskopf et al. (1952)]. Αναζήτηση τέτοιων αναλυτικών μορφών των VSH σε δημοσιεύσεις περιοδικών, μάλλον θα προκαλέσει σύγχυση στον αναγνώστη καθότι ακόμη και ο φορμαλισμός ορισμού αυτών (πόσο μάλλον ο αναλυτικός τους προσδιορισμός) μπορεί να είναι διαφορετικός από τον αντίστοιχο της πυρηνικής φυσικής (π.χ $\Phi_{lm} = r \times \nabla Y_{lm}$, [Barrera et al. (1985)]).

Εξαρχής ένας από τους στόχους της υπολογιστικής υλοποίησης που θέλαμε να υλοποιήσουμε, ήταν η κατά το δυνατόν αποφυγή εκτέλεσης συμβολικών υπολογισμών "χειρωνακτικά". Κατά συνέπεια για τον υπολογισμό αναλυτικών εκφράσεων των VSH όσον αφορά τις περιπτώσεις E1, M1, E2 που εμφανίζονται στην φασματοσκοπία Mössbauer, αυτές υπολογίστηκαν από τον ορισμό 5.26 με χρήση ενός στοιχειώδους προγράμματος που υλοποιήσαμε κάνοντας χρήση της βιβλιοθήκης συμβολικών υπολογισμών SymPy.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για κάθε διανυσματική συνιστώσα θ, φ ξεχωριστά είναι: Περίπτωση E1, M1

$$X(\theta)_{1-1} = \frac{\sqrt{3}e^{-i\varphi}}{4\sqrt{\pi}}\hat{\theta}, \quad X(\theta)_{10} = 0, \quad X(\theta)_{11} = \frac{\sqrt{3}e^{i\varphi}}{4\sqrt{\pi}}\hat{\theta}$$

$$X(\varphi)_{1-1} = -\frac{\sqrt{3}e^{-i\varphi}\cos(\theta)}{4\sqrt{\pi}}\hat{\varphi}, \quad X(\varphi)_{10} = \frac{\sqrt{6}\sin(\theta)}{4\sqrt{\pi}}\hat{\varphi}, \quad X(\varphi)_{11} = \frac{\sqrt{3}e^{i\varphi}\cos(\theta)}{4\sqrt{\pi}}\hat{\varphi}$$

Περίπτωση E2

$$X(\varphi)_{2-2} = \frac{\sqrt{5}e^{-2i\varphi}\sin(\theta)}{4\sqrt{\pi}}\hat{\varphi}, \quad X(\varphi)_{2-1} = \frac{\sqrt{5}e^{-i\varphi}\sin(2\theta)}{8\sqrt{\pi}\sin(\theta)}\hat{\varphi}, \quad X(\varphi)_{20} = 0,$$

$$X(\varphi)_{21} = \frac{\sqrt{5}e^{i\varphi}\sin(2\theta)}{8\sqrt{\pi}\sin(\theta)}\hat{\varphi}, \quad X(\varphi)_{22} = -\frac{\sqrt{5}e^{2i\varphi}\sin(\theta)}{4\sqrt{\pi}}\hat{\varphi}$$

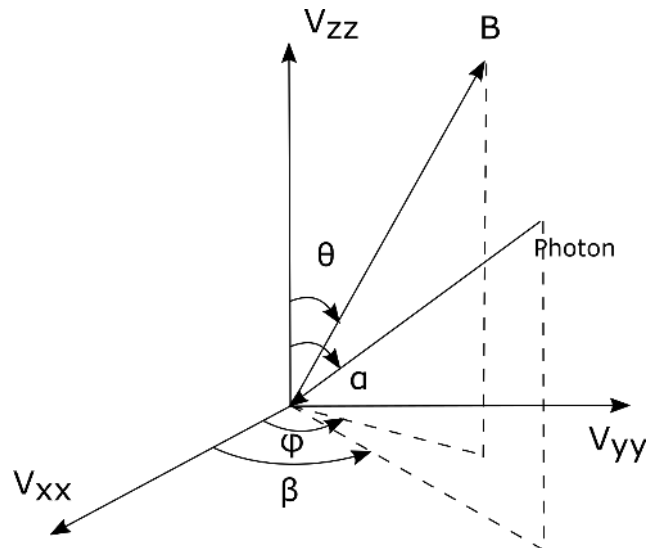
5. Υπολογιστική Υλοποίηση

$$X(\theta)_{2-2} = \frac{\sqrt{5}ie^{-2i\varphi} \sin(\theta) \cos(\theta)}{4\sqrt{\pi}} \hat{\theta}, X(\theta)_{2-1} = \frac{\sqrt{5}ie^{-i\varphi} \cos(2\theta)}{4\sqrt{\pi}} \hat{\theta},$$

$$X(\theta)_{20} = -\frac{\sqrt{30}i \sin(\theta) \cos(\theta)}{4\sqrt{\pi}} \hat{\theta}, X(\theta)_{21} = -\frac{\sqrt{5}ie^{i\varphi} \cos(2\theta)}{4\sqrt{\pi}} \hat{\theta},$$

$$X(\theta)_{21} = \frac{\sqrt{5}ie^{2i\varphi} \sin(\theta) \cos(\theta)}{4\sqrt{\pi}} \hat{\theta}$$

Οι γωνιακές εξαρτήσεις των διανυσματικών σφαιρικών αρμονικών θ, φ , δεν πρέπει να συγχέονται με τις γωνίες θ, φ που χρησιμοποιήσαμε για να περιγράψουμε το διάνυσμα του μαγνητικού πεδίου (Εικόνα 5.6). Οι γωνίες στην προκειμένη περίπτωση αφορούν την κατεύθυνση κίνησης του φωτονίου στο σύστημα αξόνων που ορίζει η ασυμμετρία του ηλεκτρικού πεδίου. Για τον λόγο αυτό στην εικόνα 5.11 χρησιμοποιούνται εναλλακτικά τα σύμβολα a, β ώστε να αποδώσουν τις γωνίες χωρίς να προκαλέσουν σύγχυση στον αναγνώστη.



Εικόνα. 5.11: Η απόδοση των γωνιών θ, φ που αφορούν τις σφαιρικές αρμονικές αποδίδονται με τα σύμβολα a, β .

5.2.5 Πίνακες Spin και διαγωνιοποίηση (Ιδιοτιμές - Ιδιοδιανύσματα)

Αναφερθήκαμε στην εισαγωγή του παρόντος κεφαλαίου στην ανάγκη μετατροπής του προβλήματος καταρχήν σε αλγεβρική μορφή και στην συνέχεια αριθμητική ώστε να είναι δυνατή η επίλυσή του. Στην κβαντική φυσική διαθέτουμε σαφείς κανόνες για την περιγραφή των τελεστών Spin στην κατάλληλη αλγεβρική μορφή.

Οι τελεστές Spin αποδίδονται αλγεβρικά ως πίνακες και τα στοιχεία τους έχουν σαφείς κανόνες υπολογισμού είτε στον γεωμετρικό χώρο είτε στο αφηρημένο χώρο δημιουργίας - καταστροφής. Οι σχέσεις υπολογισμού των τελεστών στροφορμής σε αναπαράσταση πίνακα μπορούν να κατασκευαστούν από τις σχέσεις ορισμού των τελεστών δημιουργίας και καταστροφής $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i \hat{S}_y$, παρατηρώντας ότι οι δύο

τελεστές συνδέονται με μιγαδική συζυγία $\hat{S}_+^* = \hat{S}_-$. Με χρήση απλών αλγεβρικών πράξεων καταλήγουμε στην ιδιότητα $\hat{S}_- \hat{S}_+ = \hat{S}_+^* \hat{S}_+ = S^2 - S_z^2 - \hbar S_z$. Το εσωτερικό γινόμενο $\langle S, j | \hat{S}_+^* \hat{S}_+ | S, j \rangle$ (όπου με το σύμβολο j αποδίδεται η προβολή του Spin S) καθίσταται λοιπόν αριθμητικά υπολογίσιμο:

$$\langle S, j | \hat{S}_+^* \hat{S}_+ | S, j \rangle = \langle S, j | S^2 - S_z^2 - S_z | S, j \rangle = \hbar^2 [S(S+1) - j^2 - j]$$

Δεδομένης της εξίσωσης ορισμού του τελεστή δημιουργίας η οποία είναι $\hat{S}_+ | S, j \rangle = c_{Sj} | S, j+1 \rangle$, όπου c_{Sj} ένας μιγαδικός αριθμός, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι $|c_{Sj}|^2 = \hbar^2 [S(S+1) - j^2 - j]$. Κατά συνέπεια λοιπόν θα ισχύει εν γένει η ταυτότητα $\hat{S}_+ | S, j \rangle = \sqrt{(S-j)(S+j+1)} \hbar | S, j+1 \rangle$ και μεταξύ δύο αυθαίρετων καταστάσεων $| S', i \rangle$, $\hat{S}_+ | S, j \rangle$ το εσωτερικό γινόμενο θα αποδίδεται ως

$$\langle S', i | \hat{S}_+ | S, j \rangle = \sqrt{(S-j)(S+j+1)} \hbar \delta_{S', S} \delta_{i, j} \quad (5.28)$$

ενώ ακολουθώντας τα ίδια βήματα, για τον τελεστή καταστροφής \hat{S}_- θα καταλήξουμε σε παρόμοια συμμετρική έκφραση

$$\langle S', i | \hat{S}_- | S, j \rangle = \sqrt{(S+j)(S-j+1)} \hbar \delta_{S', S} \delta_{i, j} \quad (5.29)$$

Για την περίπτωση που μας ενδιαφέρει ισχύει $S' = S$ και η χρήση αυτών των συμβόλων δεν είναι απαραίτητη για τον σαφή και με μονοσήμαντο τρόπο προσδιορισμό οποιoδήποτε στοιχείου του πίνακα Spin S .

Οι σχέσεις προσδιορισμού των στοιχείων πινάκων Spin με τιμή S μπορούν να αποδοθούν λοιπόν από τις ακόλουθες απλούστερες εκφράσεις:

Γεωμετρικός Χώρος

- $\langle i | \hat{S}_x | j \rangle = (\delta_{(i, j+1)} + \delta_{(i+1, j)}) \frac{1}{2} \sqrt{(S(S+1) - ij)}$
- $\langle i | \hat{S}_y | j \rangle = (\delta_{(i, j+1)} - \delta_{(i+1, j)}) \frac{1}{2i} \sqrt{(S(S+1) - ij)}$
- $\langle i | \hat{S}_z | j \rangle = \delta_{(i, j)} j$
- $\langle i | \hat{S}^2 | j \rangle = \delta_{(i, j)} S(S+1)$

Χώρος Τελεστών Δημιουργίας - Καταστροφής

- $\langle i | \hat{S}_+ | j \rangle = \delta_{(i, j+1)} \sqrt{(S(S+1) - ij)}$
- $\langle i | \hat{S}_- | j \rangle = \delta_{(i+1, j)} \sqrt{(S(S+1) - ij)}$

Το σύμβολο $\delta_{(i, j)}$ είναι το σύμβολο Kronecker και η αλγεβρική αναπαράσταση των πινάκων Spin η οποία αποδίδεται από τις πιο πάνω εκφράσεις σε υπολογιστικά περιβάλλοντα όπως τα SymPy, NumPy, έχει τετριμμένη υλοποίηση.

Παραδείγματα τέτοιων πινάκων για την περίπτωση 3/2, 2 και 5/2 είναι τα ακόλουθα:

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

$$S_x = \begin{bmatrix} 0 & 0.5\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0.5\sqrt{3} & 0 & 1.0 & 0 \\ 0 & 1.0 & 0 & 0.5\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0.5\sqrt{3} & 0 \end{bmatrix} \quad S_z = \begin{bmatrix} 1.5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1.5 \end{bmatrix}$$

$$S_y = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{\sqrt{3}i}{2} & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}i}{2} & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -\frac{\sqrt{3}i}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}i}{2} & 0 \end{bmatrix} \quad S^2 = \begin{bmatrix} 3.75 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3.75 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3.75 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3.75 \end{bmatrix}$$

Πίνακας 5.2: Πίνακες Spin= $\frac{3}{2}$ με συνιστώσες στον γεωμετρικό χώρο

$$S_x = \begin{bmatrix} 0 & 1.0 & 0 & 0 & 0 \\ 1.0 & 0 & 0.5\sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0.5\sqrt{6} & 0 & 0.5\sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & 0.5\sqrt{6} & 0 & 1.0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.0 & 0 \end{bmatrix} \quad S_z = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}$$

$$S_y = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & -\frac{\sqrt{6}i}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{6}i}{2} & 0 & -\frac{\sqrt{6}i}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{6}i}{2} & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 \end{bmatrix} \quad S^2 = \begin{bmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \end{bmatrix}$$

Πίνακας 5.3: Πίνακες Spin=2 με συνιστώσες στον γεωμετρικό χώρο

$$S_x = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{5}}{2} & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{2} & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} & 0 \end{bmatrix} \quad S_y = \begin{bmatrix} 0 & 0.5\sqrt{5}i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0.5\sqrt{5}i & 0 & 1.0\sqrt{2}i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1.0\sqrt{2}i & 0 & 1.5i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1.5i & 0 & 1.0\sqrt{2}i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1.0\sqrt{2}i & 0 & 0.5\sqrt{5}i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0.5\sqrt{5}i & 0 \end{bmatrix}$$

$$S_z = \begin{bmatrix} 2.5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1.5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2.5 \end{bmatrix} \quad S^2 = \begin{bmatrix} 8.75 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8.75 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8.75 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8.75 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 8.75 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8.75 \end{bmatrix}$$

Πίνακας 5.4: Πίνακες Spin=5/2 με συνιστώσες στον γεωμετρικό χώρο

5.2.6 Συντελεστές Clebsch Gordan και η σχέση τους με τα σύμβολα 3-j Wigner

Θα ξεκινήσουμε δίνοντας τον τεχνικό ορισμό των συντελεστών Clebsch Gordan (Clebsch Gordan Coefficients) και στην συνέχεια θα επιχειρήσουμε με ένα απλό παράδειγμα να τον καταστήσουμε κατανοητό. Η ακριβής αναπαραγωγή του ορισμού από τον Varshalovich [Varshalovich et al. (1988)] είναι η ακόλουθη:

"The Clebsch-Gordan coefficients are vector addition coefficients. They play an important role in the decomposition of reducible representation of rotation group into irreducible representations. All re-coupling coefficients or 3nj symbols can be determined as the sums of products of the Clebsch-Gordan coefficients. The aforesaid explains the extensive application of these coefficients in the quantum theory of angular momentum"

Υποθέτοντας την απλή περίπτωση πρόσθεσης δύο στροφορμών $j_1 = \frac{1}{2}$, $j_2 = \frac{1}{2}$, τότε οι προβολές αυτών των στροφορμών m_1 , m_2 θα μπορούν να λάβουν τιμές από το πεδίο τιμών $m_1 = (-j_1..j_1)$, $m_2 = (-j_2..j_2)$ δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση του παραδείγματος $m_1 = m_2 \in (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, η σύνθεση όμως των δύο στροφορμών $J = j_1 + j_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ θα έχει προβολές M με τιμές από ένα διαφορετικό διάστημα και συγκεκριμένα $M \in (-J..J) = (-1, 0, 1)$. Οι ιδιοκαταστάσεις στροφορμών στους δύο αυτούς διαφορετικούς χώρους θα πρέπει να συνδέονται μεταξύ τους και οι συντελεστές Clebsch-Gordan αποδίδουν τις μεταξύ τους σχέσεις. Για παράδειγμα τα ιδιοδιανύσματα του ενός χώρου $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ και τα ιδιοδιανύσματα του άλλου χώρου $|j_1, j_2, J, M\rangle$ συνδέονται ως

$$\begin{pmatrix} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1 \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0 \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1 \right\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{pmatrix} \quad (5.30)$$

Τα στοιχεία του αραιού πίνακα² (sparse matrix) του συστήματος εξισώσεων 5.30 είναι οι συντελεστές Clebsch - Gordan και θα αναφερόμαστε στο υπόλοιπο του κειμένου σε αυτούς ως CG. Οι μηδενικοί συντελεστές ονομάζονται τετριμένοι (trivial CG coefficients) και σχετίζονται με τις απαγορευμένες καταστάσεις. Οι μηδενικοί συντελεστές ισχύουν για όλες εκείνες τις περιπτώσεις που δεν καλύπτονται από

²Αραιός πίνακας ονομάζεται κάθε πίνακας με μεγάλο πλήθος μηδενικών στοιχείων.

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

την τριγωνική ανισότητα $|j_1 - j_2| \leq J \leq |j_1 + j_2|$ η δεν ικανοποιείται η σχέση $M = m_1 + m_2$. Μέχρι και την δεκαετία του 50 ο όρος που περιέγραφε τους συντελεστές ήταν Vector Coupling παρά Clebsch Gordan. Ούτε η αναπαράστασή τους στην βιβλιογραφία μέχρι σήμερα έχει τυποποιηθεί [Varshalovich et al. (1988)]. Μια από τις συνήθειες μορφές που συναντούμε τους συντελεστές στην βιβλιογραφία της κβαντικής, είναι η $C(j_1, m_1, j_2, m_2; JM)$ αλλά μπορεί να τους συναντήσουμε σε πολύ μεγαλύτερο πλήθος μορφών. Στο παρόν κείμενο θα χρησιμοποιηθεί ο συμβολισμός $CG_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{JM}$ για την απόδοσή τους.

Στην βιβλιογραφία κβαντικής η σχέση απεικόνισης του χώρου $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ στον χώρο $|JM\rangle$ στην γενική της περίπτωση αποδίδεται ως

$$|j_1, j_2, J, M\rangle = |JM\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} CG_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{JM} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$$

Η θεωρητική διαδικασία υπολογισμού του συνόλου των συντελεστών CG απαιτεί την δημιουργία ενός πλήθους εξισώσεων που δημιουργείται με την συνεχή δράση του τελεστή καταστροφής σε διαδοχικά βήματα $J_- \left(\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} CG_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{JM} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \right)$ το οποίο συμπληρώνεται και με εξισώσεις κανονικοποίησης. Το πλήθος των εξισώσεων που δημιουργούνται κατά αυτόν τον τρόπο είναι πάντα επιλύσιμο και αρκετό για τον προσδιορισμό του συνόλου των συντελεστών.

Η τελευταία πρόταση με την πλάγια γραφή, αφορά το θεώρημα Wigner - Eckart και το οποίο σε τεχνική ορολογία είναι [Varshalovich et al. (1988)] "the matrix elements of spherical tensor operators in the basis of angular momentum eigenstates can be expressed as the product of two factors, one of which is independent of angular momentum orientation, and the other a Clebsch-Gordan coefficient". Παρότι η διαδικασία υπολογισμού που περιγράψαμε πιο πάνω αυτή είναι αλγοριθμικά υλοποιήσιμη υπό μορφή προγράμματος ΗΥ, δεν είναι ούτε απλή, ούτε υπολογιστικά αποδοτική και για το λόγο αυτό δεν είναι η συνήθης μέθοδος προσδιορισμού των συντελεστών. Για τους μη μηδενικούς συντελεστές CG εξ ορισμού ισχύει ο κανόνας $|j_1 - j_2| \leq J \leq |j_1 + j_2|$ και $M = m_1 + m_2$.

Υπάρχει όμως και εναλλακτικός τρόπος περιγραφής της σύνθεσης 3 στροφορμών j_1, j_2, j_3 με προβολές αντίστοιχα m_1, m_2, m_3 και κανόνα σύνθεσης $m_1 + m_2 + m_3 = 0$ ο οποίος περιγράφεται από τα σύμβολα $3j$ Wigner. Διαβάζουμε από το [Varshalovich et al. (1988)] "The $3jm$ symbol represents the propability that 3 angular momenta j_1, j_2, j_3 with projections m_1, m_2, m_3 are coupled to yield zero angular momentum". Αυτός ο κανόνας σύνθεσης στροφορμών, δεδομένου ότι εκφράζει περισσότερες συμμετρίες, έχει οδηγήσει σε αναλυτικές εκφράσεις υπολογισμού τους. Διαθέτοντας αριθμητικές τιμές για τα σύμβολα $3j$ ο υπολογισμός των συντελεστών CG μπορεί να γίνει μέσω της σχέσης 5.31, [Varshalovich et al. (1988)]

$$C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j_3 m_3} = (-1)^{j_1 - j_2 + m_3} \sqrt{2j_3 + 1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \quad (5.31)$$

Για τα σύμβολα $3j$ και τις περιπτώσεις όπου $J = j_3 = j_1 + j_2$, $M = m_3 = m_1 + m_2$, διαθέτουμε αναλυτική αριθμητική έκφραση υπολογισμού η οποία παρότι είναι

σύνθετη έχει τετριμμένη υπολογιστική υλοποίηση [Edmonds (1957)]

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} = (-1)^{-j_1+j_2+M} \sqrt{\frac{(2j_1)!(2j_2)!}{(2j_1+2j_2+1)!} \frac{(j_1+j_2+M)!(j_1+j_2-M)!}{(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!}} \quad (5.32)$$

Όλοι οι συντελεστές CG ασχέτως μετάβασης E1, M1, E2 που ικανοποιούν το κριτήριο $J = j_3 = j_1 + j_2$ είναι δυνατόν να υπολογιστούν αποκλειστικά μέσω της αριθμητικής έκφρασης 5.32 και ο υπολογισμός είναι τετριμμένος.

Ας χρησιμοποιήσουμε για παράδειγμα τον συντελεστή $C_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 1.1}^{\frac{5}{2}, \frac{5}{2}}$. Το αντίστοιχο σύμβολο $3j$ σύμφωνα με την σχέση 5.31 θα είναι $\begin{pmatrix} \frac{3}{2} & 1 & \frac{5}{2} \\ \frac{3}{2} & 1 & -\frac{5}{2} \end{pmatrix}$ και η αριθμητική τιμή του σύμφωνα με την σχέση 5.32 είναι $\sqrt{\frac{3!2!5!}{6!3!2!}} = \frac{1}{\sqrt{6}}$ και με αντικατάσταση στην σχέση 5.31 $CG_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 1.1}^{\frac{5}{2}, \frac{5}{2}} = \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{6}} = 1$ και η οποία είναι η σωστή αριθμητική του τιμή.

Η περίπτωση μεταβάσεων M1 καλύπτονται πλήρως στο σύνολό τους από την έκφραση 5.32, υπάρχουν όμως περιπτώσεις συντελεστών όπως για παράδειγμα ο συντελεστής CG $C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2.0}^{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}}$ με αντίστοιχο σύμβολο $3j \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 2 & \frac{3}{2} \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$ όπου η συνθήκη $J = j_3 = j_1 + j_2$ δεν ικανοποιείται και η έκφραση 5.32 δεν έχει εφαρμογή. Για τα σύμβολα $3j$ όμως διαθέτουμε και επιπλέον αναδρομική έκφραση, μέσω της οποίας είναι δυνατόν να υπολογιστούν σε διαδοχικά ακέραια βήματα, οι αριθμητικές τιμές συμβόλων όλο και μεγαλύτερης τάξης, ξεκινώντας από την θεμελιώδη αριθμητική σχέση 5.32 και για οποιαδήποτε τιμή $J = j_1 + j_2$. Η αναδρομική αυτή έκφραση λόγω της εκτεταμένης μορφής της δεν θα αποδοθεί εδώ αλλά, μπορεί να αναζητηθεί στα [Edmonds (1957)], [Varshalovich et al. (1988)]. Παράλληλα η σχέση 5.31 που συνδέει τα σύμβολα $3j$ και τους συντελεστές CG είναι γενική και ισχύει για οποιαδήποτε τιμή του $J = j_3$. Είναι λοιπόν ευνόητο ότι ο υπολογισμός των συντελεστών CG στην γενική περίπτωση καθίσταται ουσιαστικά στοιχειώδες αριθμητικό πρόβλημα. Η μέθοδος υπολογισμού που περιγράψαμε υλοποιείται σε όλα τα γνωστά μαθηματικά περιβάλλοντα που παρέχουν την δυνατότητα εκτέλεσης συμβολικών πράξεων (π.χ Matlab, Sage, Mathematica), όπως επίσης το SymPy αλλά δεδομένου ότι πρόκειται ουσιαστικά για αριθμητικό υπολογισμό, οι συντελεστές μπορούν να υπολογιστούν ακόμη και από απλά προγράμματα με χρήση οποιασδήποτε τυπικής διαδικαστικής γλώσσας (C, Pascal, Python, Javascript κλπ)³.

Δεν είναι μόνο η αριθμητική τιμή των συντελεστών που έχει σημασία στον υπολογισμό των εντάσεων των φασματικών γραμμών. Η αριθμητική τιμή

³Αξίζει να σημειωθεί ότι υλοποιήσαμε τον αναδρομικό τύπο υπολογισμού σε τυπική διαδικαστική γλώσσα (Free Pascal) ικανή να παράγει δυαδικής μορφής εκτελέσιμες βιβλιοθήκες (Compiled Dynamic Link Library) επιτυγχάνοντας 2 τάξης μεγέθους υπολογιστική επιτάχυνση σε σχέση με την υπάρχουσα υλοποίηση της SymPy.

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

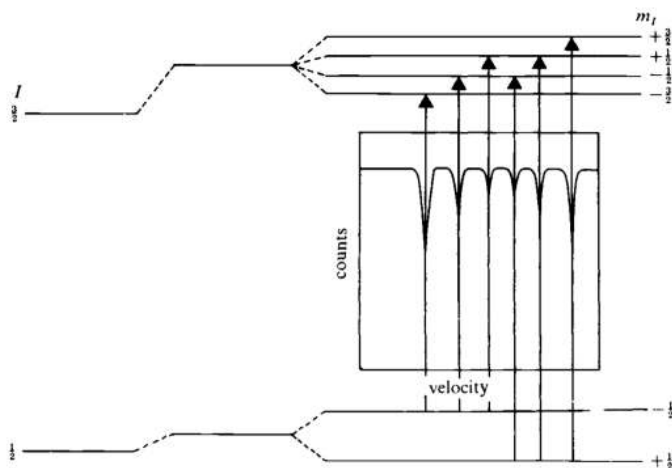
περιγράφει τις πιθανότητες εμφάνισης των μεταβάσεων αλλά πρέπει να συνδυαστεί και με τις σωστές ιδιοκαταστάσεις οι οποίες έχουν προέρθει από την διαγωνιοποίηση της Χαμιλτονιανής. Η εξίσωση που θα χρησιμοποιήσουμε είναι η 5.8 και χρειάζεται τη σωστή ερμηνεία όσον αφορά τις παραμέτρους των συντελεστών CG για να υλοποιηθεί. Για την επιλογή της κατάλληλης διανυσματικής σφαιρικής αρμονικής, δεν τίθεται κάποιο θέμα γιατί προσδιορίζεται μονοσήμαντα από τους δείκτες των συμβόλων CG, όμως για την υλοποίηση τους εσωτερικού γινομένου $|\langle \Psi_{ground} | O(LM) | \Psi_{excited} \rangle|^2$ χρειάζεται προσοχή. Θα δώσουμε ένα αναλυτικό παράδειγμα υλοποίησης για την περίπτωση M1 όπου $J = 1, M = (-1, 0, 1)$ και μετάβαση $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$. Η διεγερμένη κατάσταση με $j_e = \frac{3}{2}, m_e = (\frac{3}{2}, \frac{1}{1}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2})$ θα περιγράφεται ως ένας γραμμικός συνδυασμός των ιδιοδιανυσμάτων a_1, a_2, a_3, a_4 που προέκυψαν από την διαγωνιοποίηση της Χαμιλτονιανής ως $|\Psi\rangle = a_1|\frac{3}{2}\rangle + a_2|\frac{1}{2}\rangle + a_3|-\frac{1}{2}\rangle + a_4|-\frac{3}{2}\rangle$ ενώ η αντίστοιχη συζυγής βασική κατάσταση με $j_g = \frac{1}{2}, m_g = (\frac{1}{1}, -\frac{1}{2}), \langle \Phi| = b_1^*\langle\frac{1}{2}| + b_2^*\langle-\frac{1}{2}|$. Οι 6 συνολικά μη μηδενικοί συντελεστές CG πρέπει να ερμηνευθούν ως ακολούθως

- $C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -1}^{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} = 1$
 $j_e = \frac{3}{2}, m_e = -\frac{3}{2}, j_g = -\frac{1}{2}, m_g = -\frac{1}{2}, J = 1, M = -1 \rightarrow \langle \Phi | -\frac{1}{2} \rangle \langle -\frac{3}{2} | \Psi \rangle = b_2^* a_4$
- $C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 0}^{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2}{3}}$
 $j_e = \frac{3}{2}, m_e = -\frac{1}{2}, j_g = -\frac{1}{2}, m_g = -\frac{1}{2}, J = 1, M = 0 \rightarrow \langle \Phi | -\frac{1}{2} \rangle \langle -\frac{1}{2} | \Psi \rangle = b_2^* a_3$
- $C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 1}^{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{1}{3}}$
 $j_e = \frac{3}{2}, m_e = \frac{1}{2}, j_g = -\frac{1}{2}, m_g = -\frac{1}{2}, J = 1, M = 1 \rightarrow \langle \Phi | -\frac{1}{2} \rangle \langle \frac{1}{2} | \Psi \rangle = b_2^* a_2$
- $C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1}^{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{1}{3}}$
 $j_e = \frac{3}{2}, m_e = -\frac{1}{2}, j_g = \frac{1}{2}, m_g = \frac{1}{2}, J = 1, M = -1 \rightarrow \langle \Phi | -\frac{1}{2} \rangle \langle -\frac{3}{2} | \Psi \rangle = b_1^* a_3$
- $C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0}^{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2}{3}}$
 $j_e = \frac{3}{2}, m_e = \frac{1}{2}, j_g = \frac{1}{2}, m_g = \frac{1}{2}, J = 1, M = 0 \rightarrow \langle \Phi | \frac{1}{2} \rangle \langle \frac{1}{2} | \Psi \rangle = b_1^* a_2$
- $C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1}^{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} = 1$
 $j_e = \frac{3}{2}, m_e = \frac{3}{2}, j_g = \frac{1}{2}, m_g = \frac{1}{2}, J = 1, M = 1 \rightarrow \langle \Phi | \frac{1}{2} \rangle \langle \frac{3}{2} | \Psi \rangle = b_1^* a_1$

Η χρήση του συμβόλου * στις προηγούμενες εκφράσεις υποδηλώνει την πράξη της μιγαδικής συζυγίας. Η πειραματική διαδικασία της απορρόφησης φωτονίου και μετάβαση $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ περιγράφεται με φυσικό τρόπο από τους πιο πάνω συντελεστές και αποδίδει ορθά τόσο τις ενεργειακές μεταβάσεις όσο και τις αναλογίες κορυφών 1:2:3 που φαίνονται στην εικόνα 5.12. Ο λόγος είναι ότι στην έκφραση έντασης

2. Θεωρητική Τεκμηρίωση, κατασκευή της συνολικής Χαμιλτονιανής φασματοσκοπίας Mössbauer από πρώτες αρχές

κορυφών συντονισμού οι συντελεστές CG εμφανίζονται στο τετράγωνό τους και επομένως οι εντάσεις που προβλέπονται από την πιο πάνω περιγραφή θα είναι $\frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{1}$ με σχετική αναλογία μεταξύ τους 1:2:3.



Εικόνα. 5.12

Ένας πυρήνας με βασική κατάσταση $j_1 = \frac{1}{2}$ αλληλεπιδρά με ένα φωτόνιο στροφορμής $j_2 = 1$ δημιουργώντας μια τελική κατάσταση πυρήνα μέσω της πρόσθεσης των στροφορμών και τελική στροφορμή $J = \frac{1}{2} + 1 = \frac{3}{2}$. Οι ίδιοι όμως συντελεστές μπορούν να περιγράψουν και την διαδικασία μετάβασης από υψηλότερη σε χαμηλότερη στροφορμή η οποία περιγράφεται ως πράξη αφαίρεσης στροφορμών. Συγκεκριμένα ένας διεγερμένος πυρήνας σε κατάσταση με στροφορμή $j_1 = \frac{3}{2}$ αποβάλλει φωτόνιο με στροφορμή $j_2 = 1$ και ο πυρήνας οδηγείται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη και χαμηλότερη στροφορμή $J = j_1 - j_2$. Όμως $S_{\frac{3}{2}} - S_1 = S_{\frac{1}{2}} \rightarrow S_{\frac{1}{2}} + S_1 = S_{\frac{3}{2}}$, κατά συνέπεια το φαινόμενο της πρόσθεσης μπορεί να αποδοθεί απολύτως ισοδύναμα και με τους ίδιους συντελεστές όπως και το φαινόμενο της αφαίρεσης στροφορμών αρκεί η διάταξη των δεικτών να ερμηνεύεται σωστά. Ο σωστός προσδιορισμός των συντελεστών CG επιτρέπει επίσης την σωστή επιλογή και με μονοσήμαντο τρόπο, των διανυσματικών σφαιρικών αρμονικών για κάθε έναν από αυτούς. Η έκφραση του προσδιορισμού των εντάσεων κορυφών για το παράδειγμα της απλής περίπτωσης $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ με αντίστοιχες προβολές στον άξονα κβάντωσης i, j θα είναι τελικά λοιπόν:

$$\begin{aligned} (I_{3/2}^i \rightarrow I_{1/2}^j) = & \left| C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -1}^{\frac{3}{2} - \frac{3}{2}} b_2^{*j} a_4^i \mathcal{X}_{1, -1} + C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 0}^{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}} b_2^{*j} a_3^i \mathcal{X}_{1, 0} + C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 1}^{\frac{3}{2} \frac{1}{2}} b_2^{*j} a_2^i \mathcal{X}_{1, 1} + \right. \\ & \left. C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1}^{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}} b_1^{*j} a_3^i \mathcal{X}_{1, -1} + C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0}^{\frac{3}{2} \frac{1}{2}} b_1^{*j} a_2^i \mathcal{X}_{1, 0} + C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1}^{\frac{3}{2} \frac{3}{2}} b_1^{*j} a_1^i \mathcal{X}_{1, 1} \right|^2 \quad (5.33) \\ & i \in \left\{ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\}, j \in \left\{ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\} \end{aligned}$$

Τα σύμβολα a_i, b_i όπως τα ορίσαμε, αφορούν ιδιοδιανύσματα και η σχέση 5.33 αναφέρεται στο σύνολο του συνδυαστικού τους πλήθους. Πρόκειται δηλαδή για

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

σχέση τανυστικού γινομένου $b \otimes a$. Για την περίπτωση του παραδείγματός μας $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ η εξίσωση 5.33 παράγει συνολικά $2 \times 4 = 8$ υπολογιστικές εκφράσεις, δεδομένου ότι $i \in \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ και $j \in \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$. Είναι αυτονόητο ότι όσο ανεβαίνουμε διαστάσεις (π.χ $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$) τόσο και το πλήθος των υπολογιστικών εκφράσεων μεγαλώνει.

Αυτό που θέλουμε να επισημάνουμε στη παρούσα υπο-ενότητα είναι ότι το κρίσιμο μέγεθος για τον υπολογισμό των εντάσεων των κορυφών ενός φάσματος είναι οι συντελεστές CG και οι συμμετρίες που διαθέτουν. Η έκφραση 5.33 είναι σε συμβολική μορφή η ίδια που τεκμηριώνει και ο Hoy αλλά απέδωσε λάθος όταν την ανέπτυξε. Κάθε μία από τις εν σύνολο 8 εκφράσεις της μορφής 5.33 που προκύπτουν για την απλή περίπτωση $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ είναι γινόμενο 6 όρων και το ανάπτυγμα θα περιέχει συνολικά $6 \times 6 = 36$ μιγαδικούς όρους για την περίπτωση της M1 μετάβασης.

Όμως οι συνιστώσες των σφαιρικών αρμονικών για την περίπτωση M1 είναι πάντα μόνο 3. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το σύνολο των μη μηδενικών συντελεστών CG είναι 6 αλλά οι συνιστώσες των διανυσματικών σφαιρικών είναι οι μισές. Ακόμη και στην περίπτωση $\frac{5}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$ M1 μετάβασης όπου το σύνολο των μη μηδενικών συντελεστών CG είναι 18 οι συνιστώσες των σφαιρικών αρμονικών παραμένουν μόνο 3. Κατά συνέπεια οποιαδήποτε μετάβαση M1 επιτρέπει την ομαδοποίηση των επιμέρους εκφράσεων σε 3 μόνο όρους και το συνολικό ανάπτυγμα μπορεί να αποδοθεί και σε εναλλακτική μορφή με μικρότερη σταθερή πολυπλοκότητα $3 \times 3 = 9$ μιγαδικών όρων. Είναι προφανές ότι παρότι η περίπτωση $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ αφορά την πιο απλή περίπτωση εφαρμογής της γενικής συμβολικής έκφρασης, το ανάπτυγμά της είναι ιδιαίτερα επιρρεπές σε σφάλματα ακριβώς λόγω των πολλαπλών όρων και των δεικτών, εάν οι υπολογισμοί εκτελεστούν με το χέρι. Φυσικά τα πράγματα είναι ακόμη πιο σύνθετα στην περίπτωση E2 όπου το ανάπτυγμα θα περιέχει συνολικά $5 \times 5 = 25$ όρους. Με την ομαδοποίηση των όρων που αναφέραμε πιο πάνω η έκφραση 5.33 για την περίπτωση M1 μπορεί να γραφεί ως

$$\begin{aligned} (I_{3/2} \rightarrow I_{1/2}) = & \left(C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -1}^{\frac{3}{2} - \frac{3}{2}} b_2^{*j} a_4^i + C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1}^{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}} b_1^{*j} a_3^i \right) \mathbb{X}_{1, -1} + \\ & \left(C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 0}^{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}} b_2^{*j} a_3^i + C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0}^{\frac{3}{2} \frac{1}{2}} b_1^{*j} a_2^i \right) \mathbb{X}_{1, 0} + \\ & \left(C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 1}^{\frac{3}{2} \frac{1}{2}} b_2^{*j} a_2^i + C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1}^{\frac{3}{2} \frac{3}{2}} b_1^{*j} a_1^i \right) \mathbb{X}_{1, 1} \Big| ^2 \end{aligned} \quad (5.34)$$

Το σημείο αυτό είναι κατάλληλο να ορίσουμε ορισμένες παραμέτρους ώστε η συμβολική μορφή της έκφρασης 5.34 να απλοποιηθεί. Μπορούμε να ορίσουμε 3 συντελεστές $a_{11}^{ij}, a_{10}^{ij}, a_{1-1}^{ij}$ για κάθε μία από τις πιθανές μεταβάσεις $i \rightarrow j$ ως:

$$\begin{aligned} a_{1-1}^{ij} &= \left(C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -1}^{\frac{3}{2} - \frac{3}{2}} b_2^{*j} a_4^i + C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1}^{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}} b_1^{*j} a_3^i \right) \\ a_{10}^{ij} &= \left(C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 0}^{\frac{3}{2} - \frac{1}{2}} b_2^{*j} a_3^i + C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0}^{\frac{3}{2} \frac{1}{2}} b_1^{*j} a_2^i \right) \\ a_{11}^{ij} &= \left(C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, 1}^{\frac{3}{2} \frac{1}{2}} b_2^{*j} a_2^i + C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1}^{\frac{3}{2} \frac{3}{2}} b_1^{*j} a_1^i \right) \end{aligned} \quad (5.35)$$

Τώρα η εξίσωση 5.34 μπορεί να γραφεί συμβολικά πολύ πιο συμπυκνωμένα ως

$$\left(I_{3/2}^i \rightarrow I_{1/2}^j\right) = \left|a_{1-1}^{ij} \mathbb{X}_{1-1} + a_{10}^{ij} \mathbb{X}_{10} + a_{11}^{ij} \mathbb{X}_{11}\right|^2 \quad (5.36)$$

ενώ ακόμη και μεταβάσεις ανώτερης τάξης E2 θα έχουν παρόμοια μορφή π.χ μια E2 μετάβαση θα αποδίδεται ως:

$$\left(I_2^i \rightarrow I_0^j\right) = \left|a_{2-2}^{ij} \mathbb{X}_{2-2} + a_{2-1}^{ij} \mathbb{X}_{2-1} + a_{20}^{ij} \mathbb{X}_{20} + a_{21}^{ij} \mathbb{X}_{21} + a_{22}^{ij} \mathbb{X}_{22}\right|^2 \quad (5.37)$$

Να σημειώσουμε ότι τόσο οι συντελεστές M1 a_{1-1}, a_{10}, a_{11} όσο και οι E2 $a_{2,-2}, a_{2,-1}, a_{2,0}, a_{2,1}, a_{2,2}$ είναι απλοί αριθμοί. Ακόμα και για ανώτερης τάξης πίνακες Spin παρότι οι σχέσεις ορισμού 5.35 θα περιέχουν περισσότερους όρους η συνολική έκφραση θα καταλήξει μετά τις πράξεις να είναι μόνο ένας απλός αριθμός και οι σχέσεις 5.36, 5.37 θα συνεχίσουν να ισχύουν.

Θα χρειαστεί λοιπόν να απαντήσουμε εάν υπολογιστικά υπάρχει κάποιος λόγος να βρούμε ακόμη πιο απλοποιημένες μορφές σχέσεων δεδομένου ότι οι εξισώσεις 5.36, 5.37 είναι ήδη εξαιρετικά απλές. Ο λόγος πρέπει να αναζητηθεί στο γεγονός ότι η έκφραση 5.36 έχει εφαρμογή μόνο στην περίπτωση μονοκρυστάλλου. Στην περίπτωση πολυκρυσταλλικού δείγματος η έκφραση 5.36 πρέπει επιπλέον πρώτα να ολοκληρωθεί σε πλήρη στερεά γωνία.

$$\left(I_{3/2}^i \rightarrow I_{1/2}^j\right) = \left|a_{1-1}^{ij} \int \mathbb{X}_{1-1} + a_{10}^{ij} \int \mathbb{X}_{10} + a_{11}^{ij} \int \mathbb{X}_{11}\right|^2 \quad (5.38)$$

Αριθμητικά η ολοκλήρωση είναι μια σχετικά υπολογιστικά απαιτητική διαδικασία και κατά συνέπεια όσα περισσότερα από αυτά τα ολοκληρώματα μπορούσαν να απλοποιηθούν θα ήταν υπολογιστικά επιθυμητό. Πρόκειται για ολοκληρώματα σε σφαιρικές συντεταγμένες με όρια ολοκλήρωσης πλήρη στερεά γωνία και επομένως όσα από τα ολοκληρώματα αφορούν περιττές συναρτήσεις θα είναι μηδενικά και δεν θα χρειάζονται υπολογισμό. Οι συμμετρίες που διαθέτουν τόσο οι συντελεστές CG όσο και οι διανυσματικές σφαιρικές αρμονικές μας προϊδεάζει ότι ολοκληρωτικές εκφράσεις των διανυσματικών σφαιρικών αρμονικών μπορεί να οδηγούν σε πιο απλοποιημένη μορφή. Επίσης οι διανυσματικές σφαιρικές αρμονικές είναι **ορθογώνιες** συναρτήσεις με διανύσματα βάσης τα θ, ϕ . Αυτό σημαίνει ότι σε οποιοδήποτε σημείο του αναπτύγματος συναντήσουμε το εσωτερικό γινόμενο $\hat{\theta} \cdot \hat{\phi}$ άσχετα με την πολυπλοκότητα του ολοκληρώματος που θα προηγείται η έκφραση θα είναι ταυτοτικά 0 λόγω **καθετότητας**. Όπως θα δείξουμε στην ενότητα 5.4.1 τέτοιες εκφράσεις πράγματι υπάρχουν. Θα δείξουμε επίσης ότι για την περίπτωση μονοκρυστάλλων είτε εισάγουμε στο πρόγραμμά μας την ανεπτυγμένη μορφή είτε την εισάγουμε στην μορφή 5.36 δεν υπάρχει κανένα υπολογιστικό κέρδος. Από υπολογιστικής πλευράς μάλιστα η έκφραση 5.36 πλεονεκτεί γιατί έχει λιγότερους πολλαπλασιασμούς.

Την εποχή που τόσο ο Kundig όσο και ο Hoy επιχείρησαν να βρουν τέτοιες απλοποιημένες εκφράσεις οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές χρησιμοποιούταν κυρίως για εκτέλεση αριθμητικών υπολογισμών. Παρότι ήδη από την δεκαετία του 1960 είχαν αναπτυχθεί συστήματα ικανά να εκτελούν συμβολικούς υπολογισμούς, αυτά δεν ήταν ευρέως γνωστά. Εκείνη την περίοδο τα συστήματα με την γενική ονομασία

Computer Algebra Systems (CAS) [Cohen (2002)] αναπτύχθηκαν από ερευνητές του χώρου της τεχνητής νοημοσύνης, και οι γλώσσες που χρησιμοποιούσαν δεν είχαν καμία σχέση με τις συνηθισμένες διαδικαστικές γλώσσες (procedural languages) όπως π.χ η Fortran. Οι γλώσσες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των CAS ονομάζονται λογικές γλώσσες και παραδείγματα τέτοιων γλωσσών είναι οι Prolog, Lisp, CLIPS κ.α. Το 1964 με χρήση της γλώσσας Lisp κατασκευάζεται το πρώτο CAS πρόγραμμα με την ονομασία MathLab [Engelman (March 1971)] ικανό να εκτελεί απλοποιήσεις σε συμβολικές εκφράσεις όπως είναι η 5.33. Παρόλα αυτά η επιστημονική κοινότητα εν γένει δεν γνωρίζει πολλά πράγματα ούτε για την ύπαρξή τους ούτε για την χρήση τους. Το 1968 ξεκινά η κατασκευή ενός προγράμματος συμβολικών υπολογισμών το οποίο παραμένει σε ενεργή συνεχή ανάπτυξη μέχρι και σήμερα με την ονομασία Macsyma. Η διάδοση αυτών των συστημάτων στην ευρύτερη επιστημονική κοινότητα γίνεται πολύ αργότερα όταν το σύστημα CAS Mathematica υλοποιήθηκε σε προσωπικούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές το 1988.

Για την αναζήτηση απλοποιημένων εκφράσεων της σχέσης 5.33 και την αποφυγή λαθών επιλέχθηκε το σύστημα συμβολικών υπολογισμών SymPy. Το περιβάλλον SymPy είναι βιβλιοθήκη της ευρύτερης γλώσσας προγραμματισμού Python και πέρα από τη δυνατότητα συμβολικής παραγωγής, ολοκλήρωσης, απλοποίησης αλγεβρικών εκφράσεων, διαθέτει επιπλέον την δυνατότητα υπολογισμού των συντελεστών CG, το σύμβολο Kronecker, εσωτερικά και ταυυστικά γινόμενα, σε εξειδικευμένο τμήμα του ειδικά για χρήση σε προβλήματα κβαντικής φυσικής [SymPy (2007)]. Τα αποτελέσματα από τους αυτοματοποιημένους υπολογισμούς, χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση θα παρουσιαστούν για την περίπτωση πολυκρυσταλλικών δειγμάτων στην ενότητα 5.4.1 και μονοκρυστάλλων 5.4.2 τόσο για την περίπτωση ακτινοβολίας M1 όσο και E2. Η περίπτωση E1 είναι ταυτόσημη με την M1. Θα επισημάνουμε για μια ακόμα φορά ότι για ένα υπολογιστικό σύστημα η γενική εξίσωση 5.8 δεν έχει κανένα λόγο να απλοποιηθεί γιατί είναι άμεσα αριθμητικά υπολογίσιμη. Όλα τα σύμβολα $C_{j_1, m_1, j_2, m_2}^{J, M}, a_i^j, b_k^m, X_{j_2, m_2}(\theta, \varphi)$ αφορούν αριθμούς. Ακόμα και η περίπτωση πολυκρυσταλλικών δειγμάτων η οποία απαιτεί ολοκλήρωση των σφαιρικών αρμονικών $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta X_{j_2, m_2}(\theta, \varphi) d\theta d\varphi$ από την στιγμή που γνωρίζουμε την ακριβή τους μορφή ο υπολογισμός, θα μπορούσε να εκτελεστεί ακόμη και αριθμητικά. Η τεχνική της αριθμητικής ολοκλήρωσης έχει ήδη δοκιμαστεί σε παλιότερο πρόγραμμά που κατασκευάστηκε στο εργαστήριό μας όταν διαπιστώσαμε ότι οι εκφράσεις του Hoy για την περίπτωση μονοκρυστάλλων ήταν εσφαλμένες. Η ταχύτητα απόκρισης του προγράμματος παρέμεινε σε επίπεδα πραγματικού χρόνου. Ο μοναδικός λόγος αναζήτησης απλοποιημένης συμβολικής έκφρασης είναι η μείωση του πλήθους των αριθμητικών πράξεων. Διαπιστώνουμε όμως ότι μόνο η περίπτωση των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων εμφανίζει πλεονεκτήματα για αναζήτηση τέτοιας απλοποιημένης έκφρασης. Οι εκφράσεις για την περίπτωση των μονοκρυστάλλων είναι προτιμότερο να υπολογίζονται αριθμητικά και άμεσα από την έκφραση 5.8 δεδομένου ότι από την στιγμή που γνωρίζουμε την ακριβή μορφή των σφαιρικών αρμονικών αυτές χρειάζεται να υπολογιστούν σε ένα και μοναδικό σημείο.

5.3 Επιβεβαίωση πινάκων συντελεστών CG που εμφανίζονται στην βιβλιογραφία.

Στην παρούσα ενότητα θα γίνει τεκμηρίωση του γεγονότος ότι η ανάγκη μετατροπής συντελεστών που αποδίδονται με εκφράσεις της μορφής που εμφανίζονται στις εικόνες 5.13 και συναντώνται βιβλιογραφικά (π.χ [Greenwood et al. (1971)]) δεν είναι απαραίτητη.

$$\begin{aligned} \langle \frac{5}{2} \mathbf{1} - m_1 m \mid \frac{7}{2} m_2 \rangle &= (-)^{\frac{5}{2} + m_1} \sqrt{\frac{8}{3}} \langle \frac{7}{2} \frac{5}{2} m_2 m_1 \mid \mathbf{1} m \rangle \\ \langle \frac{5}{2} \mathbf{1} - m_1 m \mid \frac{5}{2} m_2 \rangle &= (-)^{\frac{5}{2} + m_1} \sqrt{2} \langle \frac{5}{2} \frac{5}{2} m_2 m_1 \mid \mathbf{1} m \rangle \\ \langle \frac{1}{2} \mathbf{2} - m_1 m \mid \frac{3}{2} m_2 \rangle &= (-)^{\frac{1}{2} + m_1} \sqrt{\frac{4}{3}} \langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} m_2 m_1 \mid \mathbf{2} m \rangle \\ \langle \frac{3}{2} \mathbf{1} - m_1 m \mid \frac{5}{2} m_2 \rangle &= (-)^{\frac{3}{2} + m_1} \sqrt{2} \langle \frac{5}{2} \frac{3}{2} m_2 m_1 \mid \mathbf{1} m \rangle \\ \langle \frac{3}{2} \mathbf{2} - m_1 m \mid \frac{5}{2} m_2 \rangle &= (-)^{\frac{3}{2} + m_1} \sqrt{\frac{6}{5}} \langle \frac{5}{2} \frac{3}{2} m_2 m_1 \mid \mathbf{2} m \rangle \end{aligned}$$

Εικόνα. 5.13: Αναπαραγωγή από το [Greenwood et al. (1971)], εκφράσεων υπολογισμού συντελεστών CG.

(a) $A \frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ transition with E2 multipolarity

			Magnetic spectra (E2)				
$-m_1$	m_2	m	C	C^2	Θ	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 0^\circ$
			(1)	(2)	(2)	(3)	(3)
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	+1	$+\sqrt{\frac{1}{5}}$	1	$\cos^2 \theta + \cos^2 2\theta$	1	2
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$+\sqrt{\frac{2}{5}}$	2	$\frac{3}{2} \sin^2 2\theta$	0	0
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$+\sqrt{\frac{3}{5}}$	3	$\cos^2 \theta + \cos^2 2\theta$	3	6
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	-2	$+\sqrt{\frac{4}{5}}$	4	$\sin^2 \theta + \frac{\sin^2 2\theta}{4}$	4	0
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	+2	$-\sqrt{\frac{4}{5}}$	4	$\sin^2 \theta + \frac{\sin^2 2\theta}{4}$	4	0
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	$-\sqrt{\frac{3}{5}}$	3	$\cos^2 \theta + \cos^2 2\theta$	3	6
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$	2	$\frac{3}{2} \sin^2 2\theta$	0	0
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	-1	$-\sqrt{\frac{1}{5}}$	1	$\cos^2 \theta + \cos^2 2\theta$	1	2

Εικόνα. 5.14: Ακριβής αναπαραγωγή από το [Greenwood et al. (1971)]. Στην στήλη με τον τίτλο C της εικόνας αποδίδονται τιμές συντελεστών CG.

Ο συγγραφέας της παρούσης εργασίας θεωρεί ότι οι βιβλιογραφικές αναφορές για την ανάγκη χρήσης μετατροπής στις εκφράσεις υπολογισμού συντελεστών CG ξεκινά από την σύγχυση μεταξύ των συμβόλων Wigner $3j$ και των συντελεστών CG. Τόσο στο [Greenwood et al. (1971)], όσο και στο [Voyer et al. (2006)] παρουσιάζεται ως αναγκαία (αλλά χωρίς καμία τεκμηρίωση), η χρήση αριθμητικής μετατροπής μεταξύ διαφορετικών συντελεστών CG. Στην πραγματικότητα εκφράσεις της μορφής της εικόνας 5.13, δεν είναι παρά εφαρμογή της έκφρασης 5.31 η οποία συνδέει τα σύμβολα Wigner $-3j$ με τους συντελεστές CG και κατά συνέπεια η ίδια σχέση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκφράσει και αναλογίες συντελεστών CG μεταξύ τους.

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

Είναι επιπλέον ενδιαφέρον να επισημάνουμε ότι για την κατασκευή διαφορετικών πινάκων συντελεστών CG στο [Greenwood et al. (1971)] χρησιμοποιούνται διαφορετικές βιβλιογραφικές αναφορές, (εκ των οποίων μερικές εσφαλμένες), με διαφορετικές αναλυτικές εκφράσεις υπολογισμού ανά περίπτωση (εικόνα 5.13). Το αναμενόμενο φυσικά θα ήταν η ύπαρξη ενός μόνο γενικού τύπου, καθότι η άλγεβρα στροφορμών είναι ενιαία και γενική αφορώντας όλες τις περιπτώσεις μεταβάσεων.

Για παράδειγμα ο άμεσος υπολογισμός των εκφράσεων με την μέθοδο που περιγράψαμε στην προηγούμενη ενότητα για πολυπολική μετάβαση $E_2, \frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ είναι:

$$\begin{aligned}
 CG_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2, 1}^{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} &= -CG_{2, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} = \frac{\sqrt{5}}{5} = \frac{1}{\sqrt{5}} \\
 CG_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2, 0}^{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} &= -CG_{2, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{10}}{5} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} \\
 CG_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2, -1}^{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} &= -CG_{2, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{15}}{5} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} \\
 CG_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2, -2}^{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} &= -CG_{2, -2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} = \frac{\sqrt{20}}{5} = \frac{\sqrt{4}}{\sqrt{5}} \\
 CG_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2, 2}^{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} &= -CG_{2, 2, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} = -\frac{\sqrt{20}}{5} = -\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{5}} \\
 CG_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2, 1}^{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} &= -CG_{2, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} = -\frac{\sqrt{15}}{5} = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} \\
 CG_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2, 0}^{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} &= -CG_{2, 0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} = -\frac{\sqrt{10}}{5} = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} \\
 CG_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 2, -1}^{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} &= -CG_{2, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} = -\frac{\sqrt{5}}{5} = -\frac{1}{\sqrt{5}}
 \end{aligned} \tag{5.39}$$

Σύγκριση των τιμών της έκφρασης 5.39 με τον πίνακα της εικόνας 5.14, μας αποκαλύπτει ότι οι υπολογισμοί μπορούν να εκτελεστούν

- Άμεσα χωρίς ανάγκη κάποιας έκφρασης μετατροπής
- Από μια μόνο γενική έκφραση

Η αναγνώριση αυτού του γεγονότος επιτρέπει την υπολογιστική υλοποίηση των μεταβάσεων σε λιγότερο από 10 γραμμές κώδικα με τρόπο ξεκάθαρο.

```

for iindex, i in enumerate(self.PhotonS):
  for jindex, j in enumerate(SgrRange):
    for kindex, k in enumerate(SexRange):
      if Rule==1:
        if i+j==k:
          tmp=self.lst.copy();
          cg=cgdl1.cg(self.Multipolarity, i, self.Sgr, j, self.Sex, k)
          tmp.append(self.Multipolarity);

```

3. Επιβεβαίωση πινάκων συντελεστών CG που εμφανίζονται στην βιβλιογραφία.

```
tmp.append(i);
tmp.append(cg);
tmp.append(len(SexRange) kindex);
tmp.append(len(SgrRange) jindex);
self.Vec.append(tmp);
```

Πριν κλείσουμε την παρούσα παράγραφο θα θέλαμε να επισημάνουμε και ένα άλλο γεγονός το οποίο αφορά τους συντελεστές CG. Οι εντάσεις κορυφών αποδίδονται από το τεράγωνο της τιμής των συντελεστών CG και κατά συνέπεια το πρόσημο της αριθμητικής τους τιμής δεν επηρεάζει την εμφάνιση μιας φασματικής συλλογής, ενώ η διάταξη δεικτών των συμβόλων CG καθορίζουν την επιλογή των ιδιοκαταστάσεων της εξίσωσης 5.8. Η μορφολογία ενός φάσματος επηρεάζεται μόνο από τις σχετικές αναλογίες τετραγώνων των συντελεστών και όχι την απόλυτη τιμή τους, αλλά κρίσιμο ρόλο παίζει η σωστή ερμηνεία της σειράς των συμβόλων, μέσω της οποίας μπορεί να γίνει η σωστή επιλογή των ιδιοδιανυσμάτων στην γενική έκφραση υπολογισμού εντάσεων (εξίσωση 5.8). Για παράδειγμα στους ακόλουθους συντελεστές CG θα εντοπίσουμε ίδιες όπως και πριν σχετικές αναλογίες, με την ίδια σειρά εμφάνισης 1:2:3:4:4:3:2:1 και την σωστή επιλογή ιδιοδιανυσμάτων με την διαφορά ότι τώρα τα σύμβολα πρέπει να γίνουν κατανοητά ότι αποδίδουν αφαίρεση και όχι πρόσθεση στροφορμών.

$$\begin{aligned}
 CG_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 2, -1}^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} &= -CG_{2, -1, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}}^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{10} \sqrt{5} \\
 CG_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 2, 0}^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} &= -CG_{2, 0, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = -\frac{\sqrt{2}}{10} \sqrt{10} \\
 CG_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, 2, 1}^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} &= -CG_{2, 1, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{10} \sqrt{15} \\
 CG_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 2, 2}^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} &= -CG_{2, -2, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}}^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = -\frac{\sqrt{2}}{10} \sqrt{20} \\
 CG_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 2, -2}^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} &= -CG_{2, -2, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}}^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{10} \sqrt{20} \\
 CG_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 2, -1}^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} &= -CG_{2, -1, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{10} \sqrt{15} \\
 CG_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, 2, 0}^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} &= -CG_{2, 0, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = -\frac{\sqrt{2}}{10} \sqrt{10} \\
 CG_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 2, 1}^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} &= -CG_{2, 1, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}}^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{10} \sqrt{5}
 \end{aligned} \tag{5.40}$$

Τόσο η αναπαράσταση 5.40 όσο και η αναπαράσταση 5.39 θα οδηγήσουν στην ίδια φασματική περιγραφή, αρκεί η ερμηνεία των συμβόλων να γίνει σωστά.

5.4 Επίλυση της ολικής Χαμιλτονιανής από πρώτες αρχές

Θα δώσουμε ορισμένα παραδείγματα ολικών Χαμιλτονιανών τα οποία κατασκευάστηκαν αυτόματα από το CAS σύστημα SymPy. Λόγω της εκτεταμένης μορφής των πινάκων, θα ορίσουμε πέραν των συμβόλων η, θ, φ και τα σύμβολα b, A ως $b = -\mu_{\eta}gB$, $A = \frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)}$. Οι εκφράσεις που θα παρουσιαστούν έχουν υπολογιστεί ακόμη και στην παρούσα τυπογραφική μορφή L^AT_EX από το ίδιο το CAS σύστημα (SymPy) χωρίς κανενός είδους υπολογισμό με το χέρι. Για να αντιληφθεί ο αναγνώστης την δύναμη που παρέχουν τα συστήματα CAS οι εκφράσεις που θα ακολουθήσουν έχουν παραχθεί εισάγοντας στο σύστημα την ακριβή συμβολική γραφή όπως ακριβώς την αποδείξαμε 5.25. Είναι τα ιδανικά συστήματα όταν θέλουμε να μειώσουμε την πιθανότητα εμφάνισης είτε υπολογιστικών, είτε τυπογραφικών λαθών.

Από την μορφή των αποτελεσμάτων σε μορφή πινάκων, διαπιστώνουμε ότι πάντα μόνο η κύρια διαγώνιος και οι κατά ένα βήμα μετατοπισμένες πάνω και κάτω από αυτήν διαγώνιοι, περιέχουν μη μηδενικά στοιχεία. Αυτό εξηγεί και την προτιμητέα προσπάθεια βιβλιογραφικής απόδοσης της ολικής Χαμιλτονιανής με όρους τελεστών δημιουργίας και καταστροφής S_+, S_- . Η αλγεβρική δράση αυτών των τελεστών είναι να εκτελούν διαγώνιες μετατοπίσεις. Η μέγιστη τάξη των συντελεστών δημιουργίας και καταστροφής στο συγκεκριμένο πρόβλημα είναι 2, με συνέπεια όσο ανεβαίνουμε σε διάσταση Spin τόσο περισσότερο ο πίνακας της Χαμιλτονιανής να μετατρέπεται σε αραιό πίνακα (Sparse Matrix). Το αποτέλεσμα είναι ότι η υπολογιστική επίλυση μπορεί να δεχθεί γραμμικές σε συνάρτηση του χρόνου λύσεις (υπολογιστική προσπάθεια). Για αραιούς πίνακες υπάρχουν πολλές αποδοτικές υπολογιστικές υλοποιήσεις και σε κάθε περίπτωση αποτελεί απλό γραμμικό υπολογιστικό πρόβλημα.

Ηλεκτρική τετραπολική Χαμιλτονιανή για Spin 2

$$HQ = \begin{bmatrix} 6A & 0 & 1.0\sqrt{6}A\eta & 0 & 0 \\ 0 & -3A & 0 & 3.0A\eta & 0 \\ 1.0\sqrt{6}A\eta & 0 & -6A & 0 & 1.0\sqrt{6}A\eta \\ 0 & 3.0A\eta & 0 & -3A & 0 \\ 0 & 0 & 1.0\sqrt{6}A\eta & 0 & 6A \end{bmatrix}$$

Το μαγνητικό της μέρος

$$HM = \begin{bmatrix} -2b\cos(\theta) & -b(-i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) & 0 & 0 & 0 \\ -b(i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) & -b\cos(\theta) & -b\left(-\frac{\sqrt{6}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{6}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & 0 & 0 \\ 0 & -b\left(\frac{\sqrt{6}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{6}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & 0 & -b\left(-\frac{\sqrt{6}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{6}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & 0 \\ 0 & 0 & -b\left(\frac{\sqrt{6}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{6}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & b\cos(\theta) & -b(-i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) \\ 0 & 0 & 0 & -b(i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) & 2b\cos(\theta) \end{bmatrix}$$

και η ολική Χαμιλτονιανή ως το άθροισμα των πιο πάνω πινάκων

$$H = \begin{bmatrix} 6A - 2b\cos(\theta) & -b(-i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) & 1.0\sqrt{6}A\eta & 0 & 0 \\ -b(i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) & -3A - b\cos(\theta) & -b\left(-\frac{\sqrt{6}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{6}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & 3.0A\eta & 0 \\ 1.0\sqrt{6}A\eta & -b\left(\frac{\sqrt{6}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{6}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & -6A & -b\left(-\frac{\sqrt{6}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{6}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & 1.0\sqrt{6}A\eta \\ 0 & 3.0A\eta & -b\left(\frac{\sqrt{6}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{6}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & -3A + b\cos(\theta) & -b(-i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) \\ 0 & 0 & 1.0\sqrt{6}A\eta & -b(i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) & 6A + 2b\cos(\theta) \end{bmatrix}$$

Περίπτωση Spin $\frac{3}{2}$ το τετραπολικό μέρος

$$HQ = \begin{bmatrix} 3.0A & 0 & 1.0\sqrt{3}A\eta & 0 \\ 0 & -3.0A & 0 & 1.0\sqrt{3}A\eta \\ 1.0\sqrt{3}A\eta & 0 & -3.0A & 0 \\ 0 & 1.0\sqrt{3}A\eta & 0 & 3.0A \end{bmatrix}$$

Το μαγνητικό μέρος

$$HM = \begin{bmatrix} -1.5b\cos(\theta) & -b\left(-\frac{\sqrt{3}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{3}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & 0 & 0 \\ -b\left(\frac{\sqrt{3}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{3}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & -0.5b\cos(\theta) & -b(-i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) & 0 \\ 0 & -b(i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) & 0.5b\cos(\theta) & -b\left(-\frac{\sqrt{3}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{3}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) \\ 0 & 0 & -b\left(\frac{\sqrt{3}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{3}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & 1.5b\cos(\theta) \end{bmatrix}$$

και η ολική Χαμιλτονιανή

$$H = \begin{bmatrix} 3.0A - 1.5b\cos(\theta) & -b\left(-\frac{\sqrt{3}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{3}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & 1.0\sqrt{3}A\eta & 0 \\ -b\left(\frac{\sqrt{3}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{3}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & -3.0A - 0.5b\cos(\theta) & -b(-i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) & 1.0\sqrt{3}A\eta \\ 1.0\sqrt{3}A\eta & -b(i\sin(\varphi)\sin(\theta) + 1.0\sin(\theta)\cos(\varphi)) & -3.0A + 0.5b\cos(\theta) & -b\left(-\frac{\sqrt{3}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{3}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) \\ 0 & 1.0\sqrt{3}A\eta & -b\left(\frac{\sqrt{3}\sin(\varphi)\sin(\theta)}{2} + 0.5\sqrt{3}\sin(\theta)\cos(\varphi)\right) & 3.0A + 1.5b\cos(\theta) \end{bmatrix}$$

5.4.1 Η περίπτωση πολυκρυστάλλων

Η αυτόματη λύση του συστήματος συμβολικών υπολογισμών SymPy για την ένταση I μια κορυφής συντονισμού στην περίπτωση 5.38 πολυκρυσταλλικών δειγμάτων και μεταβάσεις $E1$, $M1$ είναι:

$$I = |a_{10}|^2 + |a_{11}|^2 + |a_{1-1}|^2 \quad (5.41)$$

ενώ η αντίστοιχη έκφραση για περίπτωση E_2 είναι:

$$I = \frac{|a_{22}|^2}{2\pi} + \frac{|a_{21}|^2}{2\pi} + \frac{|a_{20}|^2}{2\pi} + \frac{|a_{2-1}|^2}{2\pi} + \frac{|a_{2-2}|^2}{2\pi} \quad (5.42)$$

Θα τονίσουμε για μια ακόμη φορά ότι οι εκφράσεις 5.41, 5.42 είναι αποτελέσματα που υπολογίστηκαν αυτόματα από το περιβάλλον συμβολικών υπολογισμών SymPy χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση πέραν της απόδοσης της έκφρασης 5.38. Οι συμβολισμοί αφορούν οποιοδήποτε μετάβαση $i \rightarrow j$ και για το λόγο αυτό οι δείκτες ij παραλείπονται.

5.4.2 Η περίπτωση μονοκρυστάλλων

Η ανεπτυγμένη μορφή της έκφρασης 5.34 που αφορά μεταβάσεις $E1, M1$ υπολογισμένη και πάλι αυτόματα από την SymPy είναι:

$$\begin{aligned} I = & \frac{3 \sin^2(\theta) |a_{10}|^2}{8\pi} + \frac{3 \sqrt{2} \sin(2\theta) \Re(a_{10} e^{-i\varphi} \overline{a_{11}})}{32\pi} - \frac{3 \sqrt{2} \sin(2\theta) \Re(a_{10} e^{i\varphi} \overline{a_{1-1}})}{32\pi} \\ & + \frac{3 \sqrt{2} \sin(2\theta) \Re(a_{11} e^{i\varphi} \overline{a_{10}})}{32\pi} - \frac{3 \sqrt{2} \sin(2\theta) \Re(a_{1-1} e^{-i\varphi} \overline{a_{10}})}{32\pi} \\ & - \frac{3 \cos^2(\theta) \Re(a_{11} e^{2i\varphi} \overline{a_{1-1}})}{16\pi} - \frac{3 \cos^2(\theta) \Re(a_{1-1} e^{-2i\varphi} \overline{a_{11}})}{16\pi} \\ & + \frac{3 \cos^2(\theta) |a_{11}|^2}{16\pi} + \frac{3 \cos^2(\theta) |a_{1-1}|^2}{16\pi} + \frac{3 \Re(a_{11} e^{2i\varphi} \overline{a_{1-1}})}{16\pi} \\ & + \frac{3 \Re(a_{1-1} e^{-2i\varphi} \overline{a_{11}})}{16\pi} + \frac{3 |a_{11}|^2}{16\pi} + \frac{3 |a_{1-1}|^2}{16\pi} \end{aligned} \quad (5.43)$$

Οι συντελεστές a_{11}, a_{10}, a_{1-1} και $a_{2,-2}, a_{2,-1}, a_{2,0}, a_{2,1}, a_{2,2}$ αφορούν τους ορισμούς 5.35, 5.37.

$$\begin{aligned}
I = & -\frac{5}{16\pi} \sin^2(\theta) \Re(a_{22} e^{4i\varphi \overline{a_{2-2}}}) - \frac{5}{16\pi} \sin^2(\theta) \Re(a_{2-2} e^{-4i\varphi \overline{a_{22}}}) + \frac{5|a_{22}|^2}{16\pi} \sin^2(\theta) + \frac{5|a_{2-2}|^2}{16\pi} \sin^2(\theta) \\
& - \frac{5}{32\pi} \sin(2\theta) \Re(a_{21} e^{-i\varphi \overline{a_{22}}}) + \frac{5}{32\pi} \sin(2\theta) \Re(a_{21} e^{3i\varphi \overline{a_{2-2}}}) - \frac{5}{32\pi} \sin(2\theta) \Re(a_{22} e^{i\varphi \overline{a_{21}}}) \\
& - \frac{5}{32\pi} \sin(2\theta) \Re(a_{22} e^{3i\varphi \overline{a_{2-1}}}) - \frac{5}{32\pi} \sin(2\theta) \Re(a_{2-1} e^{-3i\varphi \overline{a_{22}}}) + \frac{5}{32\pi} \sin(2\theta) \Re(a_{2-1} e^{i\varphi \overline{a_{2-2}}}) \\
& + \frac{5}{32\pi} \sin(2\theta) \Re(a_{2-2} e^{-3i\varphi \overline{a_{21}}}) + \frac{5}{32\pi} \sin(2\theta) \Re(a_{2-2} e^{-i\varphi \overline{a_{2-1}}}) + \frac{5\sqrt{6}}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{20} e^{-i\varphi \overline{a_{21}}}) \\
& - \frac{5\sqrt{6}}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{20} e^{i\varphi \overline{a_{2-1}}}) - \frac{5}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{21} e^{-i\varphi \overline{a_{22}}}) + \frac{5\sqrt{6}}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{21} e^{i\varphi \overline{a_{20}}}) \\
& - \frac{5}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{21} e^{3i\varphi \overline{a_{2-2}}}) - \frac{5}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{22} e^{i\varphi \overline{a_{21}}}) + \frac{5}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{22} e^{3i\varphi \overline{a_{2-1}}}) \\
& + \frac{5}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{2-1} e^{-3i\varphi \overline{a_{22}}}) - \frac{5\sqrt{6}}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{2-1} e^{-i\varphi \overline{a_{20}}}) + \frac{5}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{2-1} e^{i\varphi \overline{a_{2-2}}}) \\
& - \frac{5}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{2-2} e^{-3i\varphi \overline{a_{21}}}) + \frac{5}{64\pi} \sin(4\theta) \Re(a_{2-2} e^{-i\varphi \overline{a_{2-1}}}) - \frac{5}{16\pi} \cos^2(2\theta) \Re(a_{21} e^{2i\varphi \overline{a_{2-1}}}) \\
& - \frac{5}{16\pi} \cos^2(2\theta) \Re(a_{2-1} e^{-2i\varphi \overline{a_{21}}}) + \frac{5|a_{21}|^2}{16\pi} \cos^2(2\theta) + \frac{5|a_{2-1}|^2}{16\pi} \cos^2(2\theta) \\
& + \frac{5\sqrt{6}}{128\pi} \cos(4\theta) \Re(a_{20} e^{-2i\varphi \overline{a_{22}}}) + \frac{5\sqrt{6}}{128\pi} \cos(4\theta) \Re(a_{20} e^{2i\varphi \overline{a_{2-2}}}) + \frac{5\sqrt{6}}{128\pi} \cos(4\theta) \Re(a_{22} e^{2i\varphi \overline{a_{20}}}) \\
& - \frac{5}{128\pi} \cos(4\theta) \Re(a_{22} e^{4i\varphi \overline{a_{2-2}}}) - \frac{5}{128\pi} \cos(4\theta) \Re(a_{2-2} e^{-4i\varphi \overline{a_{22}}}) + \frac{5\sqrt{6}}{128\pi} \cos(4\theta) \Re(a_{2-2} e^{-2i\varphi \overline{a_{20}}}) \\
& - \frac{15|a_{20}|^2}{64\pi} \cos(4\theta) - \frac{5|a_{22}|^2}{128\pi} \cos(4\theta) - \frac{5|a_{2-2}|^2}{128\pi} \cos(4\theta) - \frac{5\sqrt{6}}{128\pi} \Re(a_{20} e^{-2i\varphi \overline{a_{22}}}) \\
& - \frac{5\sqrt{6}}{128\pi} \Re(a_{20} e^{2i\varphi \overline{a_{2-2}}}) - \frac{5\sqrt{6}}{128\pi} \Re(a_{22} e^{2i\varphi \overline{a_{20}}}) + \frac{5}{128\pi} \Re(a_{22} e^{4i\varphi \overline{a_{2-2}}}) + \frac{5}{128\pi} \Re(a_{2-2} e^{-4i\varphi \overline{a_{22}}}) \\
& - \frac{5\sqrt{6}}{128\pi} \Re(a_{2-2} e^{-2i\varphi \overline{a_{20}}}) + \frac{15|a_{20}|^2}{64\pi} + \frac{5|a_{22}|^2}{128\pi} + \frac{5|a_{2-2}|^2}{128\pi} + \frac{5\sin^2(2\theta) \Re(a_{21} e^{2i\varphi \overline{a_{2-1}}})}{64\pi \sin^2(\theta)} \\
& + \frac{5\sin^2(2\theta) \Re(a_{2-1} e^{-2i\varphi \overline{a_{21}}})}{64\pi \sin^2(\theta)} + \frac{5\sin^2(2\theta) |a_{21}|^2}{64\pi \sin^2(\theta)} + \frac{5\sin^2(2\theta) |a_{2-1}|^2}{64\pi \sin^2(\theta)}
\end{aligned} \tag{5.44}$$

Η έκφραση 5.44 αποτελεί το αυτόματο ανάπτυγμα της γενικής έκφρασης 5.34 για την περίπτωση E2 μετάβασης. Τα σύμβολα της μορφής $\overline{a_{l,m}}$ υποδηλώνουν την πράξη της μιγαδικής συζυγίας.

5.5 Υπολογισμός γυρομαγνητικών σταθερών από δημοσιευμένα πυρηνικά δεδομένα

Οι αναλυτικές εκφράσεις που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα υπολογίζουν το φυσικό μέγεθος της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των πυρηνικών σταθμών που αφορούν τις αντίστοιχες μεταβάσεις καθώς και την αντίστοιχη στατιστική πιθανότητα εμφάνισής τους. Στην ατομική κλίμακα η τάξη μεγέθους των ενεργειακών μετατοπίσεων ή διαχωρισμού των ενεργειακών σταθμών που εμφανίζονται μετά την άρση του εκφυλισμού τους αποδίδεται με μονάδα ενέργειας το eV. Οι διαφορές ενεργειών που συναντάμε σε φαινόμενα υπέρλεπτης υφής είναι της τάξης των 10^{-12} eV. Για τον επιτυχή προσδιορισμό του συντονισμού στο πείραμά μας πρέπει

η ενέργεια ενός φωτονίου να μεταβληθεί σε βήματα αυτής της τάξης μεγέθους. Πειραματικά αυτό γίνεται με την μηχανική κίνηση της ραδιενεργής πηγής κάνοντας χρήση του φαινομένου Doppler και του συντελεστή μεταβολής v/c όπου v η ταχύτητα κίνησης της πηγής και c η ταχύτητα του φωτός. Εκφραζόμενη σε μονάδες $\frac{mm}{sec}$ η ταχύτητα του φωτός έχει την σωστή τάξη μεγέθους $c \approx 10^{11} \frac{mm}{sec}$ και κατά συνέπεια οι αντίστοιχες ταχύτητες που χρησιμοποιούνται πειραματικά είναι της τάξης των μερικών $\frac{mm}{sec}$. Οι αριθμοί οι οποίοι θα παραχθούν από την διαγωνιοποίηση πινάκων όπως αυτών που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 5.4 δεδομένης της εσωτερικής εξάρτησης τους από την πυρηνική μαγνητόνη μ_N και τον γυρομαγνητικό συντελεστή g_{μ_N} , δεν θα έχουν καμία πρακτική χρήση εάν το μέγεθος αυτό δεν έχει εκφραστεί πρώτα στο κατάλληλο σύστημα μονάδων. Παρότι η διαδικασία μετατροπής είναι τετριμμένη, είναι ταυτοχρόνως και κρίσιμη.

Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται με χρήση ενός συντελεστή τον οποίο θα ονομάσουμε Doppler Conversion Factor (DCF) και της σχέσης $g = DCF * g_{IsoFactor} / Spin$ όπου $g_{IsoFactor}$ είναι μια αδιάστατη σταθερά ενώ ο συντελεστής θα οριστεί ως $DCF = \frac{c\mu}{\Delta E_g^e}$. Το σύμβολο ΔE_g^e αφορά την ενέργεια συντονισμένου φωτονίου της μετάβασης του πυρήνα για τον οποίο ενδιαφερόμαστε (π.χ για την περίπτωση του ^{57}Fe $\Delta E_g^e = 14.4keV$). Το μέγεθος μ_N ορίζεται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως το ηλεκτρονικό του αντίστοιχο (μαγνητόνη Bohr) ως $= \frac{e\hbar}{2m_p}$ με την διαφορά ότι τώρα ο όρος m_p είναι η πυρηνική μάζα. Ο συντελεστής $g_{IsoFactor}$ όπως επίσης και η τιμή της ενέργειας φωτονίου μπορούν να αναζητηθούν σε δημοσιευμένους πίνακες πυρηνικών δεδομένων [Fuller (1976)]. Για παράδειγμα για την βασική κατάσταση ^{57}Fe ο $IsoFactor = 0.090604$ ενώ η ενέργεια φωτονίου είναι $14.431 keV$. Ο παραπάνω υπολογισμός θα δώσει την τιμή 0.011863 , η οποία χρειάζεται να ενσωματωθεί στην Χαμιλτονιανή της σχέσης 5.25 ώστε οι εκφράσεις να είναι και διαστατικά συμβατές με την πειραματική διαδικασία.

5.6 Μοντελοποίηση Ενεργειακών κατανομών, με χρήση συναρτήσεων Lorentz, Voigt, Gauss

Το αποτέλεσμα της επίλυσης των Χαμιλτονιανών πινάκων, ο υπολογισμός των εκφράσεων 5.41, 5.43 και η βαθμονόμηση της ενεργειακής κλίμακας από πυρηνικά δεδομένα οδηγεί σε φάσματα όπως αυτά που εμφανίζονται στις εικόνες 5.15a, 5.15b, τα οποία αφορούν περίπτωση ^{57}Fe . Είναι προφανές ότι η επίλυση της Χαμιλτονιανής η οποία αποδίδει τις ενεργειακές θέσεις και τις σχετικές εντάσεις των κορυφών ενός φάσματος χρειάζεται να λάβει επιπλέον υπόψη κάποιου είδους ενεργειακή διασπορά ώστε να μπορεί να περιγράψει με επάρκεια πραγματικές πειραματικές συλλογές. Παρότι η πλέον συνήθης μορφή απόδοσης μιας συμμετρικής ενεργειακής διασποράς, είναι η συνάρτηση Cauchy, υπάρχουν περιπτώσεις όπου άλλου είδους κατανομές μπορούν να περιγράψουν με μεγαλύτερη επάρκεια πραγματικά φασματικά φαινόμενα.

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

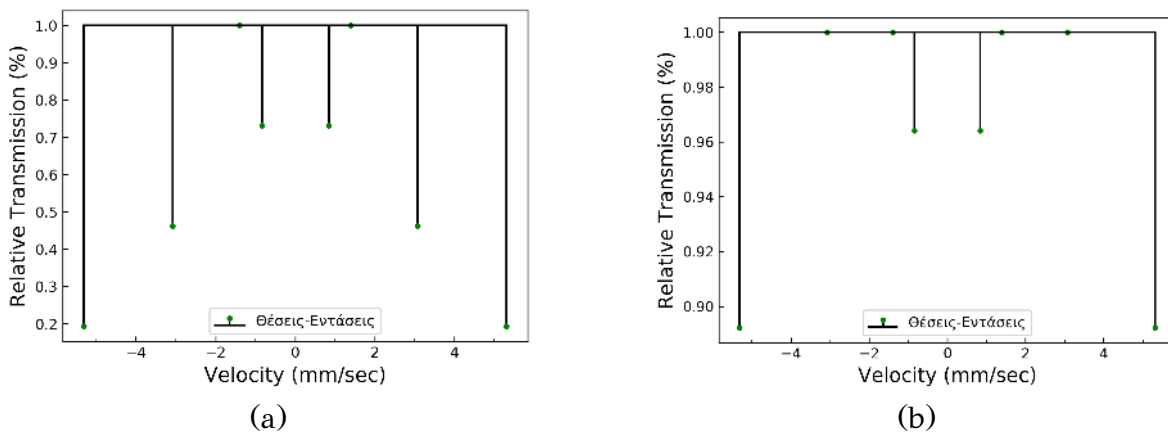
Η συνάρτηση Cauchy η οποία ορίζεται ως:

$$f(x, x_0, \gamma) = \frac{1}{\pi\gamma \left[1 + \left(\frac{x-x_0}{\gamma} \right)^2 \right]} = \frac{1}{\pi\gamma} \left[\frac{\gamma^2}{(x-x_0)^2 + \gamma^2} \right] \quad (5.45)$$

όπου x_0 είναι η θέση μέγιστης πιθανότητας και συμμετρίας της κατανομής και γ το πλήρες πλάτος της, στην ημίσεια θέση του ύψους της (Full Width at Full Maximum, FWHM), αποτελεί τον μαθηματικό ορισμό της μη κανονικοποιημένης συνάρτησης με την ονομασία Lorentz

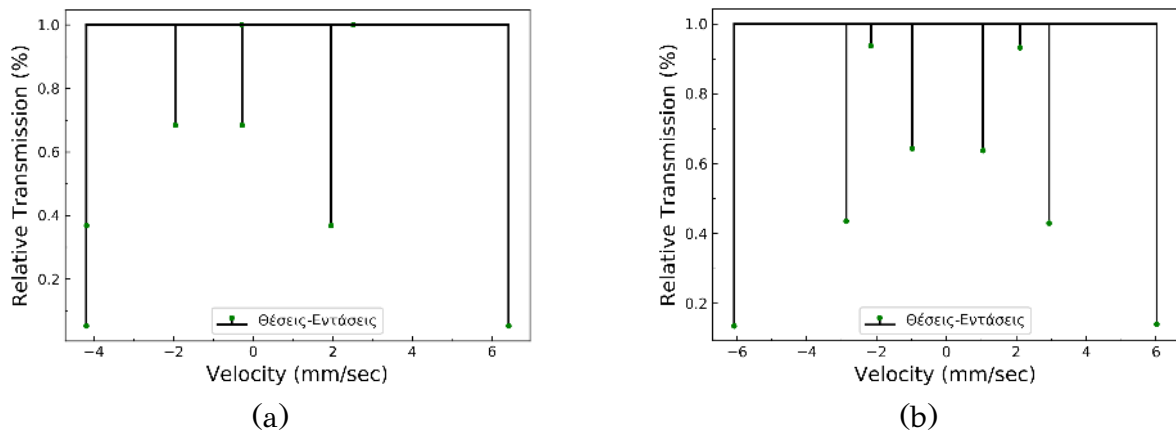
$$f(x, x_0, \gamma) = \Gamma_0 \left[\frac{\gamma^2}{(x-x_0)^2 + \gamma^2} \right] \quad (5.46)$$

όπου Γ_0 το ύψος του μεγίστου της συνάρτησης. Η κατανομή αυτή περιγράφει συστήματα συντονισμού στην κλασσική φυσική, και είναι ταυτόσημη με τις ενεργειακές διασπορές που προβλέπονται και σε κβαντικά συστήματα συντονισμού ενώ φέρει την επιπλέον ονομασία, κατανομή Breit-Wigner.

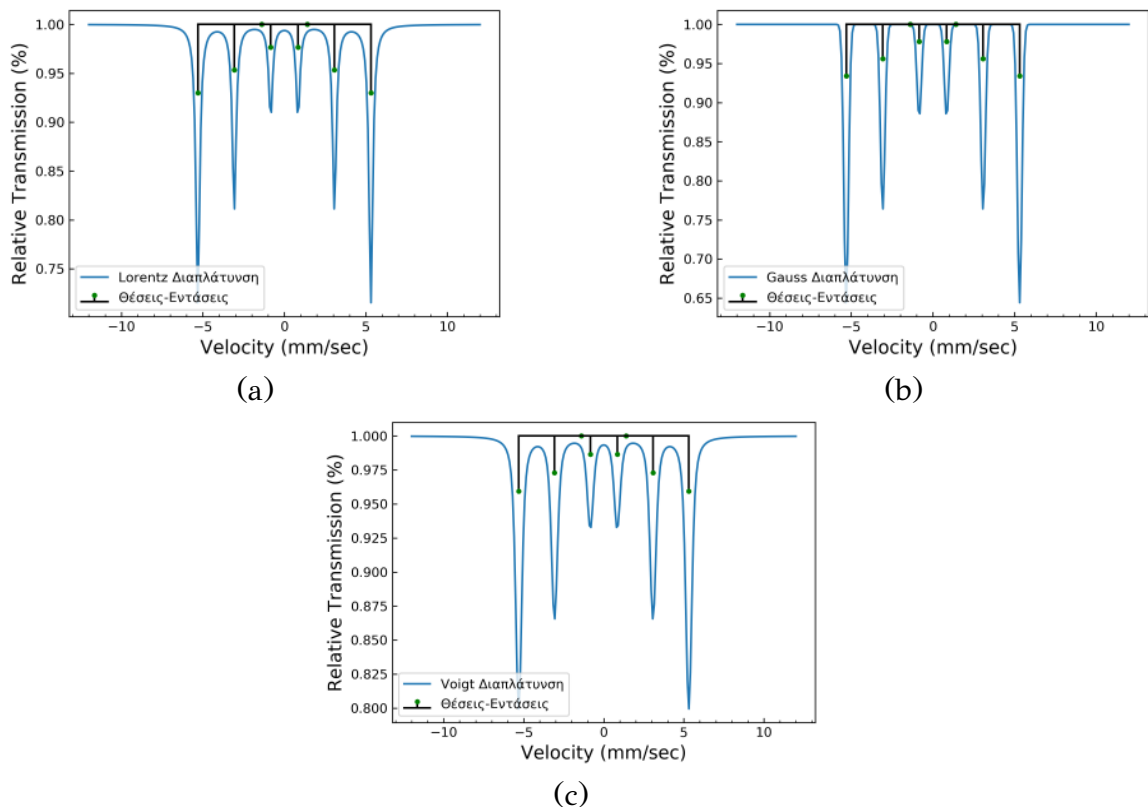


Εικόνα. 5.15: Η εικόνα (a) αποδίδει τις ενεργειακές θέσεις και τις σχετικές εντάσεις που προκύπτουν από την εξίσωση 5.41 για την περίπτωση ^{57}Fe $S_g = \frac{1}{2} \rightarrow S_e = \frac{3}{2}$ μαγνητικό πεδίο $B = 330 \text{ kG}$ και ηλεκτρικό πεδίο $QS = 0 \text{ mm/s}$. Η εικόνα (b) αφορά ίδιες τιμές μαγνητικού και ηλεκτρικού πεδίου όπως της εικόνας (a) αλλά εφαρμογή της σχέσης 5.43.

6. Μοντελοποίηση Ενεργειακών κατανομών, με χρήση συναρτήσεων Lorentz, Voigt, Gauss



Εικόνα. 5.16: Η εικόνα (a) αφορά περίπτωση εφαρμογής της εξίσωσης 5.41 με τιμές $B = 330 \text{ kG}$ και $QS = 2.23 \text{ mm/s}$. Δύο φασματικές γραμμές στην περιοχή -4 mm/s είναι ενεργειακά ταυτισμένες. Στην εικόνα (b) γίνεται εφαρμογή της εξίσωσης 5.41 με υψηλή τιμή τόσο $QS = 3.2 \text{ mm/s}$ όσο και γωνίας $\theta = 56^\circ$ μεταξύ κύριας συνιστώσας κλίσης ηλεκτρικού πεδίου και μαγνητικού πεδίου $B = 330 \text{ kG}$. Παρατηρείται η εμφάνιση 8 συνολικά φασματικών γραμμών.



Εικόνα. 5.17: Απόδοση των ενεργειακών θέσεων και εντάσεων τυπικής μαγνητικής διάσπασης σιδήρου και μηδενικής κλίσης ηλεκτρικού πεδίου όταν ενσωματωθεί στην περιγραφή η έννοια της ενεργειακής διασποράς. Αποδίδονται σε σειρά Lorentzian διασπορά (a), Gaussian διασπορά (b) και Voigt διασπορά (c) με κοινή τιμή διασποράς $HWHM = 0.14 \text{ mm/s}$.

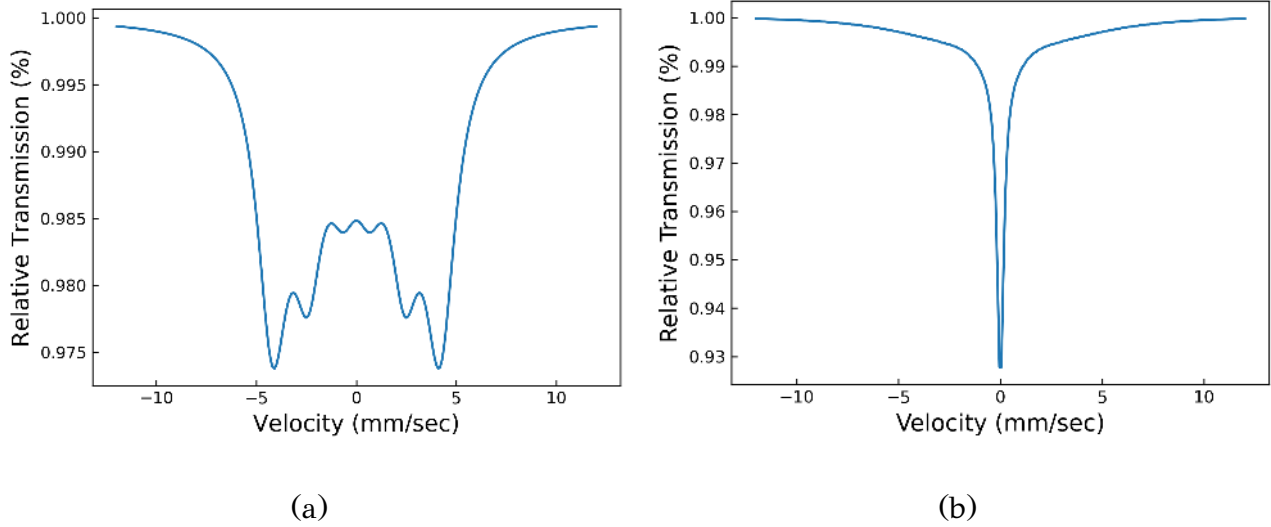
Χαρακτηριστικό της κατανομής Lorentz είναι ότι δεν μπορεί να ορισθεί για αυτήν, η ακριβής μαθηματική έννοια της διασποράς⁴ [Tsoulfanidis et al. (2015)] και κατά συνέπεια ούτε της τυπικής απόκλισης, ενώ ο ρυθμός απόσβεσής της είναι εξαιρετικά αργός. Όταν οι φασματικές γραμμές εμφανίζουν υψηλούς ρυθμούς απόσβεσης το φαινόμενο μπορεί να προσομοιωθεί από την συνάρτηση Gauss ενώ εν γένει στην φασματοσκοπία, συναντάται και η χρήση της κατανομής Voigt [Virtanen et al. (2020)] η οποία αποτελεί την συνέλιξη των κατανομών Gauss, Lorentz. Τα φάσματα της εικόνας 5.17 αφορούν την απόδοση της επίλυσης των ενεργειών συντονισμού μέσω της επίλυσης της ολικής Χαμιλτονιανής στην περίπτωση τυπικού συστήματος πολυκρυσταλλικού σιδήρου κυβικής συμμετρίας (Εικόνα 5.15a) και χρήση ενδεικτικών συναρτήσεων ενεργειακής διασποράς Lorentz, Gauss, Voigt .

5.7 Μοντελοποίηση Ενεργειακών διασπορών

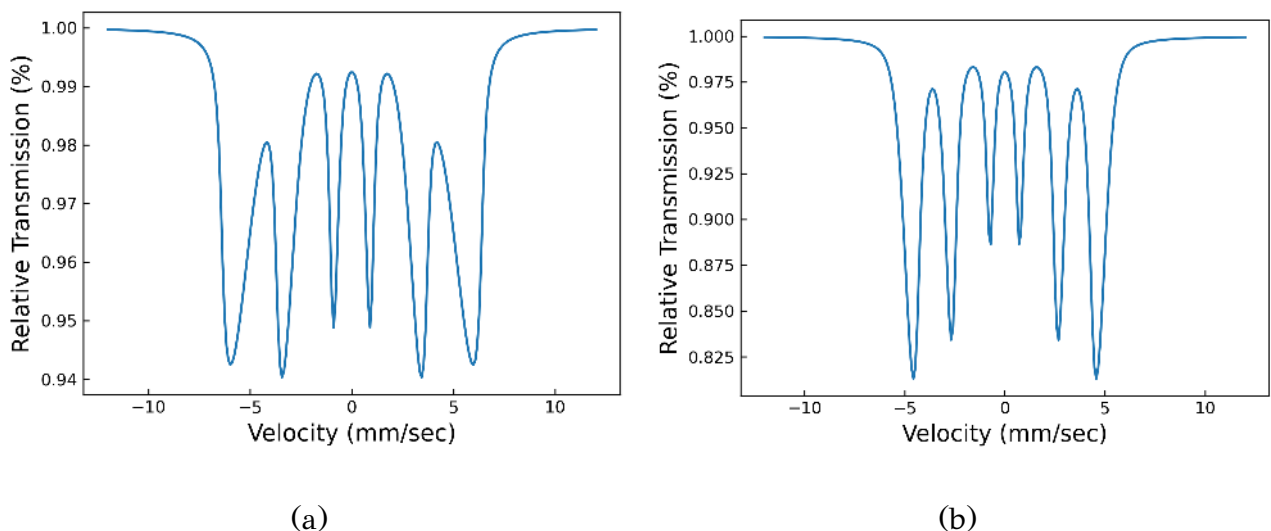
Οι ενεργειακές διασπορές της προηγούμενης ενότητας αναφέρονται στο τυπικό σχήμα των κορυφών της συντονισμένης απορρόφησης και περιγράφουν ουσιαστικά την κβαντική αβεβαιότητα στον εντοπισμό των αντίστοιχων ενεργειών στην βάση της ανισότητας Heisenberg $\Delta E \Delta t \geq \hbar$. Αφορούσαν την συνεισφορά μιας και μόνης κατάστασης του συστήματος η οποία αποδίδεται με την παρουσία μιας και μόνης φασματικής συνιστώσας. Σε πραγματικά όμως πειραματικά δείγματα δεν είναι λίγες οι φορές όπου τόσο το μαγνητικό όσο και το ηλεκτρικό πεδίο ή ακόμη και η ισομερής μετατόπιση δεν είναι μονοσήμαντα καθορισμένες αλλά μπορεί να διαθέτουν μια διασπορά τιμών. Αυτό μπορεί να συμβαίνει για διάφορες αιτίες. Στην περίπτωση αυτή η φασματική συλλογή μπορεί να προσεγγιστεί από ένα πλήθος συνιστωσών με αλληλοεξαρτώμενα χαρακτηριστικά όταν τα μεγέθη που υπόκεινται σε διασπορά έχουν ενεργειακή εξάρτηση. Μια τεχνική ώστε να περιγραφούν τέτοιες περιπτώσεις, είναι η κατασκευή ενός πλήθους Χαμιλτονιανών πινάκων και το συνολικό φάσμα να υπολογιστεί ως το άθροισμα όλων αυτών των συνεισφορών, δίνοντας συγκεκριμένα βάρη σε κάθε συνιστώσα των πινάκων αυτών μέσω συγκεκριμένων στατιστικών κατανομών του μεγέθους που υπόκειται σε διασπορά, συνεχίζοντας όμως να το αντιμετωπίζουμε ως μια μοναδική φασματική συνιστώσα με συγκεκριμένο σχήμα ενεργειακής διασποράς γραμμών συντονισμού π.χ. Λορεντζιαν. Τέτοιες περιπτώσεις εμφανίζονται στα ακόλουθα γραφήματα και αφορούν υπολογισμούς πυρήνων ^{57}Fe και μετάβαση $M1_{\frac{3}{2}} \rightarrow \frac{1}{2}$:

⁴Ο στατιστικός ορισμός της διασποράς μιας PDF $f(x)$ είναι $\sigma^2 = \text{Var}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} (x - m)^2 f(x) dx$. Για την περίπτωση που η $f(x)$ είναι η Lorentz κατανομή, το ολοκλήρωμα δεν συγκλίνει.

7. Μοντελοποίηση Ενεργειακών διασπορών

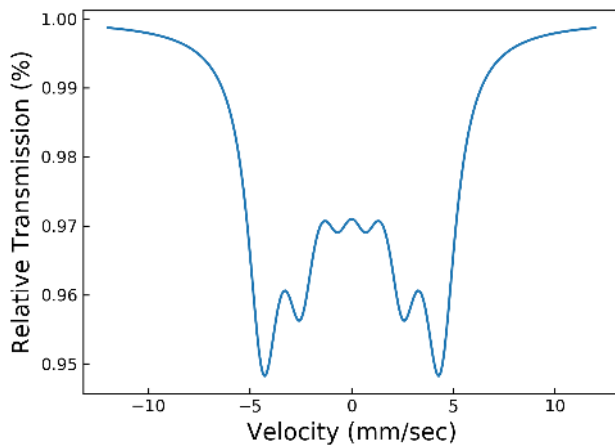


Εικόνα. 5.18: (a) Μαγνητική διασπορά μορφολογίας Gauss $B=270$ kG, $\sigma(B)=12$ kG, πλήθους (50) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM=0.9$ mm/s. (b) Μαγνητική διασπορά μορφολογίας Gauss $B=100$ kG, $\sigma(B)=270$ kG, πλήθους (120) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM=0.2$ mm/s για τις οποίες δεν ελήφθησαν υπόψη συνιστώσες με $B < 0$ kG.

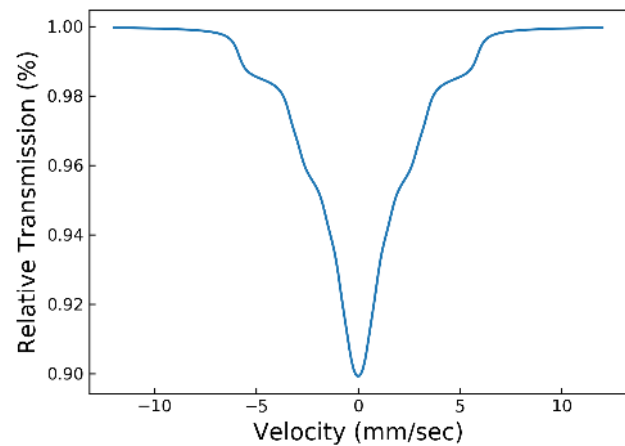


Εικόνα. 5.19: (a) Μαγνητική ασύμμετρη διασπορά μορφολογιών Gauss με κεντρική τιμή $BC=400$ kG, $\sigma(B)=70$ kG για $B < BC$ και $\sigma(B)=10$ kG για $B > BC$ πλήθους (50) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM=0.2$ mm/s. (b) Μαγνητική ασύμμετρη διασπορά μορφολογιών Gauss με κεντρική τιμή $BC=270$ kG, $\sigma(B)=10$ kG για $B < BC$ και $\sigma(B)=30$ kG για $B > BC$ πλήθους (120) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM=0.2$ mm/s.

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

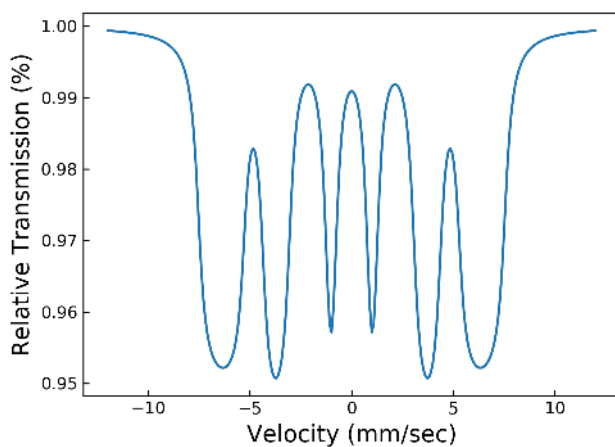


(a)

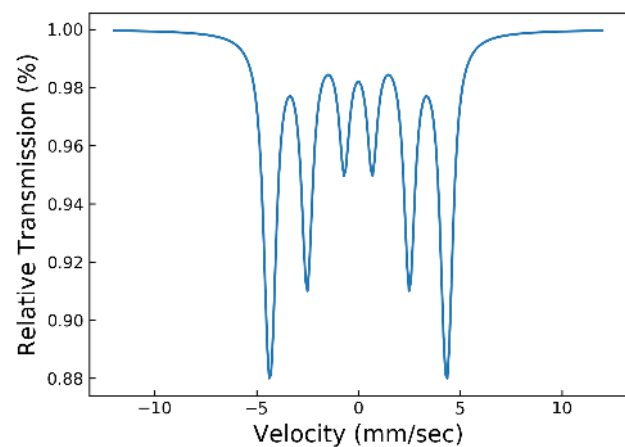


(b)

Εικόνα. 5.20: (a) Μαγνητική διασπορά μορφολογίας Uniform $B=270$ kG, $\sigma(B)=12$ kG, πλήθους (50) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM=0.9$ mm/s. (b) Μαγνητική διασπορά μορφολογίας Uniform $B=100$ kG, $\sigma(B)=270$ kG, πλήθους (50) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM=0.9$ mm/s.

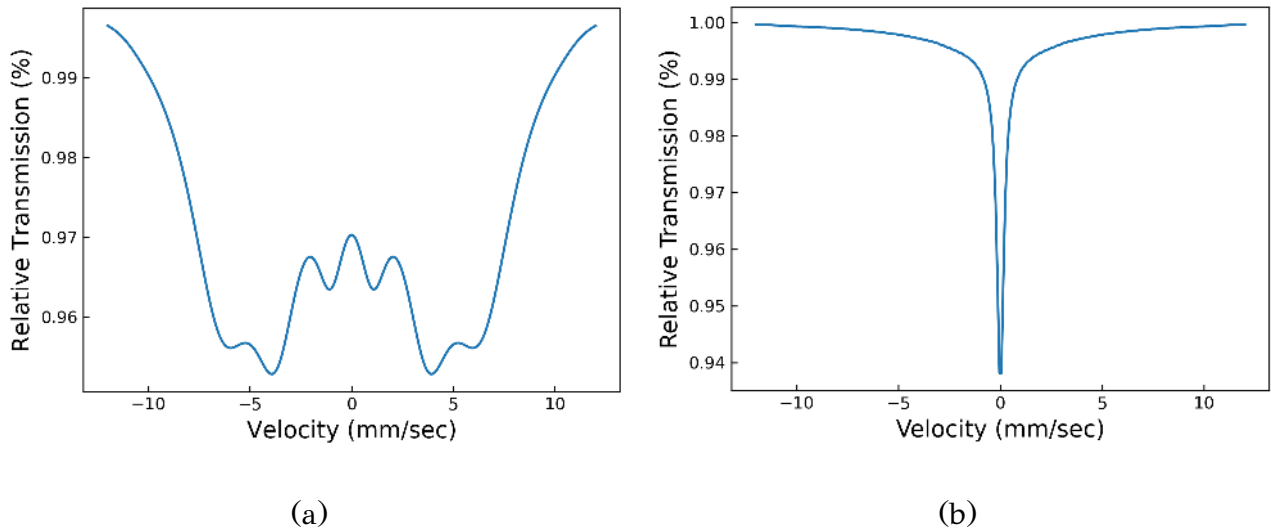


(a)

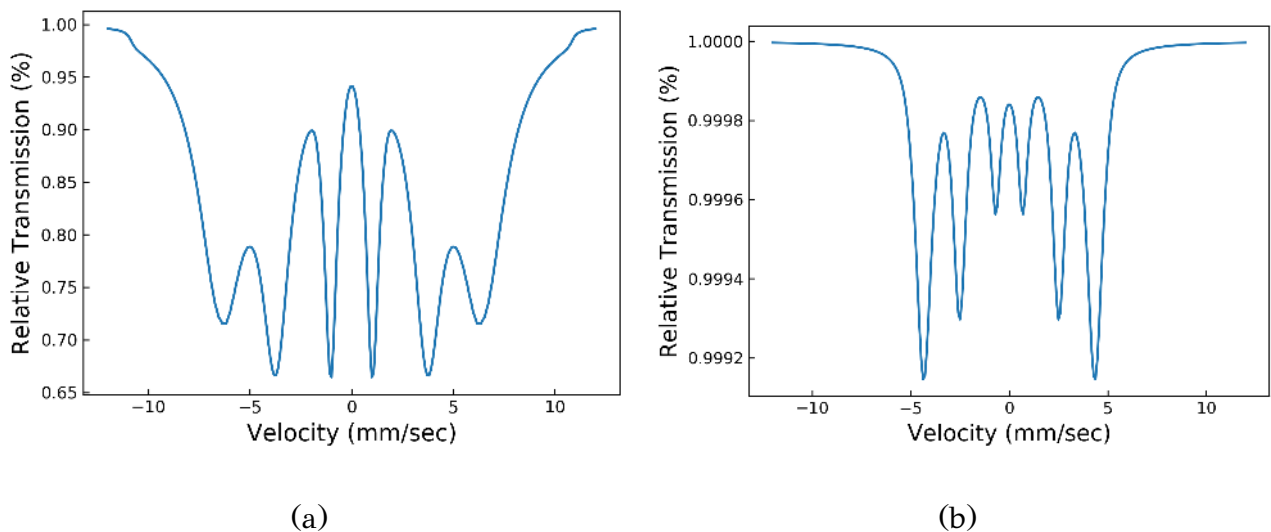


(b)

Εικόνα. 5.21: (a) Μαγνητική διασπορά μορφολογίας Uniform $B=400$ kG, $\sigma(B)=70$ kG, πλήθους (50) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM=0.2$ mm/s. (b) Μαγνητική διασπορά μορφολογίας Uniform $B=270$ kG, $\sigma(B)=12$ kG, πλήθους (50) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM=0.2$ mm/s.



Εικόνα. 5.22: (a) Μαγνητική διασπορά μορφολογίας Lorentz $B = 270 \text{ kG}$, $\sigma(B) = 12 \text{ kG}$, πλήθους (50) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM = 0.9 \text{ mm/s}$. (b) Μαγνητική διασπορά μορφολογίας Lorentz $B = 270 \text{ kG}$, $\sigma(B) = 12 \text{ kG}$, πλήθους (50) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM = 0.2 \text{ mm/s}$, για τις οποίες δεν ελήφθησαν υπόψη συνιστώσες με $B < 0 \text{ kG}$.



Εικόνα. 5.23: (a) Μαγνητική διασπορά μορφολογίας Lorentz $B = 400 \text{ kG}$, $\sigma(B) = 70 \text{ kG}$, πλήθους (50) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM = 0.2 \text{ mm/s}$. (b) Μαγνητική διασπορά μορφολογίας Lorentz $B = 270 \text{ kG}$, $\sigma(B) = 12 \text{ kG}$, πλήθους (50) Lorentzian γραμμών συντονισμού $HWHM = 0.2 \text{ mm/s}$.

5.8 Αλγόριθμοι αναδίπλωσης

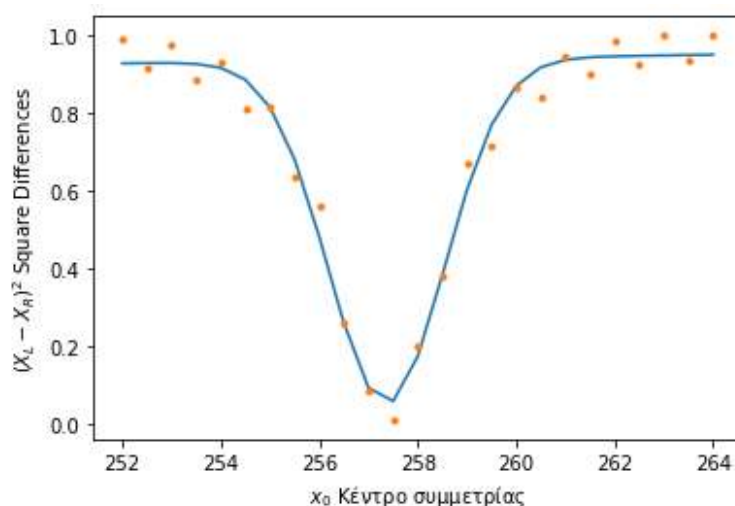
Η τυπική διαδικασία πειραματικής συλλογής ενός φάσματος, λόγω του γεγονότος ότι προκύπτει από την αρμονική ταλάντωση μιας πηγής παράγει δύο συμμετρικά φάσματα. Η διαδικασία αναδίπλωσης χρειάζεται λοιπόν αρχικά να

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

υπολογίσει το κέντρο συμμετρίας αυτών των δύο φασμάτων. Εάν το κέντρο συμμετρίας είναι γνωστό τότε ένα νέο φάσμα πλήρως συμμετρικό γύρω από αυτό το κέντρο συμμετρίας είναι δυνατόν να κατασκευαστεί μέσω διαδικασιών γραμμικής ή ανώτερης τάξης παρεμβολής (Intepolation). Αυτό το νέο φάσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ενός αναδιπλωμένου φάσματος μέσω της απλής πρόσθεσης ισαπέχοντων ζευγών αριθμητικών τιμών αριστερά και δεξιά του κέντρου συμμετρίας. Το αναδιπλωμένο φάσμα που θα προκύψει είναι μια διατεταγμένη αλληλουχία πραγματικών αριθμών $y_1, y_2 \dots y_n$ όπου n το πλήθος των καναλιών του πολυκαναλικού αναλυτή, ενώ αυτό που επιθυμούμε είναι η αναπαράσταση των ενεργειακών εντάσεων I ως μια συνάρτηση της μορφής $I=f(v)$, όπου v η ταχύτητα κίνησης της πηγής. Η διαδικασία μετατροπής της διατεταγμένης αριθμητικής ακολουθίας σε μορφή συνάρτησης ταχυτήτων και ο προσδιορισμός της ακριβούς θέσης μηδενικής ταχύτητας ονομάζεται βαθμονόμηση (Calibration) και προϋποθέτει, ότι η πειραματική συλλογή έγινε σε υλικό με γνωστές θεωρητικές παραμέτρους το οποίο παρουσιάζει μαγνητική διάσπαση που καλύπτει μεγάλο εύρος ταχυτήτων. Συνήθης πρακτική είναι να χρησιμοποιείται μεταλλικός σίδηρος για αυτή την πειραματική συλλογή. Στην συνέχεια θα περιγραφούν υπολογιστικοί αλγόριθμοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή αναδιπλωμένων φασμάτων και η διαδικασία της βαθμονόμησης.

5.8.1 Υπολογισμός φασματικής συμμετρίας και φασματική βαθμονόμηση

Η τεχνική που θα περιγράψουμε είναι κατάλληλη για την **αυτόματη** δημιουργία αναδιπλωμένων φασμάτων οποιασδήποτε φασματικής συλλογής χωρίς να βασίζεται σε πληροφορίες συμμετρίας που προέρχονται από φασματικές συλλογές κατάλληλων για βαθμονόμηση.



Εικόνα. 5.24: Υπολογισμός πραγματικού κέντρου συμμετρίας με χρήση Gaussian κατανομής.

Ας υποθέσουμε καταρχήν ότι διαθέτουμε μια φασματική συλλογή X και μια

άγνωστη για την ώρα συνάρτηση αναδίπλωσης $(X'_L, X'_R) = F(x_0, X_L, X_R)$ όπου x_0 το κέντρο συμμετρίας της συλλογής, X_L, X_R η αριστερή και δεξιά πλευρά της φασματικής συλλογής σε σχέση το x_0 και F μια συνάρτηση απεικόνισης των στοιχείων του ενός διατεταγμένου συνόλου στο άλλο. Εάν εφαρμόσουμε για ένα πλήθος τιμών x_0 την συνάρτηση αναδίπλωσης και αναπαραστήσουμε τα τετράγωνα των διαφορών $G(x_0) = (X'_L(x_0) - X'_R(x_0))^2$ που προκύπτουν μετά την εφαρμογή της διαδικασίας αναδίπλωσης F , για ένα πλήθος δοκιμαστικών τιμών x_0 τότε η συνάρτηση $G(x_0)$ θα έχει την μορφή του γραφήματος που εμφανίζεται στην εικόνα 5.24. Το ελάχιστο της συνάρτησης $G(x_0)$ είναι το *πραγματικό κέντρο συμμετρίας* που μας ενδιαφέρει να εντοπίσουμε και μπορεί να υπολογιστεί μέσω τυπικής διαδικασίας μη γραμμικής βελτιστοποίησης μιας στατιστικής κατανομής όπως για παράδειγμα μιας Gaussian κατανομής. Η πιο απλή από ένα πιθανό πλήθος συναρτήσεων και η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως η συνάρτηση αναδίπλωσης $F(x_0, X_L, X_R)$ για τον υπολογισμό διαφορών τετραγώνων είναι η γραμμική παρεμβολή linear interpolator και με χρήση αυτής έχει δημιουργηθεί το γράφημα της εικόνας 5.24.

Φασματική αναδίπλωση (Folding) .

Για να κατανοήσουμε την χρήση της συνάρτησης γραμμικής παρεμβολής στην κατασκευή ενός αναδιπλωμένου φάσματος, θα πρέπει να συμβουλευτούμε την εικόνα 5.25.

Στην εικόνα αυτή με μπλε χρώμα εμφανίζονται ορισμένα σημεία της πειραματικής φασματικής συλλογής ως προς τις ακέραιες τιμές των καναλιών (254..259), όπως επίσης και η τιμή της τετμημένης του εικαζόμενου ως πραγματικού κέντρου συμμετρίας ως Δx , (η τιμή του οποίου πρόκειται να προσδιοριστεί από μια διαδικασία μη γραμμικής βελτιστοποίησης, εικόνα 5.24).

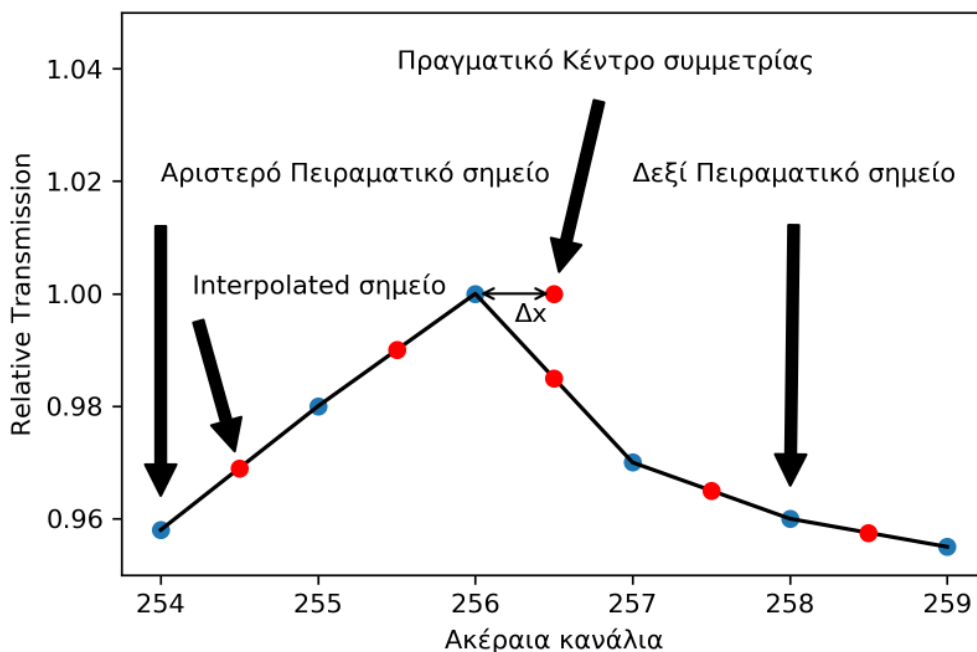
Κάθε ζεύγος διαδοχικών πειραματικών σημείων της φασματικής συλλογής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό νέων τιμών κατά μήκος της ευθείας που τα συνδέει, με χρήση της έκφρασης γραμμικής παρεμβολής $y'_n = y_n + \Delta x * (y_n - y_{n+1})$. Αυτό το νέο σύνολο τιμών αποτελείται από ένα πλήθος ισαπέχοντων σημείων σε βήματα ακέραιας μονάδος, τα οποία μπορούν ανά ζεύγη να αντιστοιχιστούν και να προστεθούν σε ίσες *ακέραιες πλέον* αποστάσεις δεξιά και αριστερά του κέντρου συμμετρίας, το οποίο υποδεικνύεται με βέλος στην εικόνα 5.25. Από αυτή τη διαδοχική ανά ζεύγη πρόσθεση θα δημιουργηθεί το αναδιπλωμένο φάσμα. Ο προσδιορισμός του πραγματικού κέντρου συμμετρίας ως διαδικασία μη γραμμικής βελτιστοποίησης είναι ο ακόλουθος:

- Αρχικά επιλέγεται ένα πλήθος N τυχαίων σημείων X_N σε βήματα Δx το οποίο σαρώνει μια περιοχή εντός της οποίας εικάζουμε ότι βρίσκεται το πραγματικό κέντρο φασματικής συμμετρίας (π.χ 252..264 με βήμα 0.5, συνολικά 24 σημεία).
- Για κάθε ένα από τα σημεία του συνόλου που παράχθηκε στο βήμα 1, υπολογίζεται μέσω της συνάρτησης γραμμικής παρεμβολής ένα αναδιπλωμένο φάσμα και υπολογίζεται για αυτό μια θετικά οριζόμενη μετρική όπως για παράδειγμα το άθροισμα των τετραγώνων της διαφοράς καθενός σημείου του αναδιπλωμένου φάσματος με την γραμμή βάσης Baseline αυτού ή το

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

άθροισμα των τετραγώνων της διαφοράς μεταξύ αριστερού και δεξιού σημείο ή άλλη θετικά οριζόμενη μετρική. Συνολικά θα προκύψει N πλήθος τέτοιων αριθμητικών τιμών τις οποίες ας ονομάσουμε Y_N

- Η γραφική αναπαράσταση $Y_N = F(X_N)$ θα παρουσιάζει ένα ελάχιστο το οποίο είναι το πραγματικό κέντρο συμμετρίας το οποίο αναζητούμε και εν γένει θα είναι της μορφής της εικόνας 5.24.
- Ο προσδιορισμός του ελαχίστου θα γίνει με χρήση τυπικών διαδικασιών μη γραμμικής βελτιστοποίησης επιλέγοντας κατάλληλη συνάρτηση διασποράς π.χ Gaussian η οποία επίσης εμφανίζεται στην εικόνα 5.24.



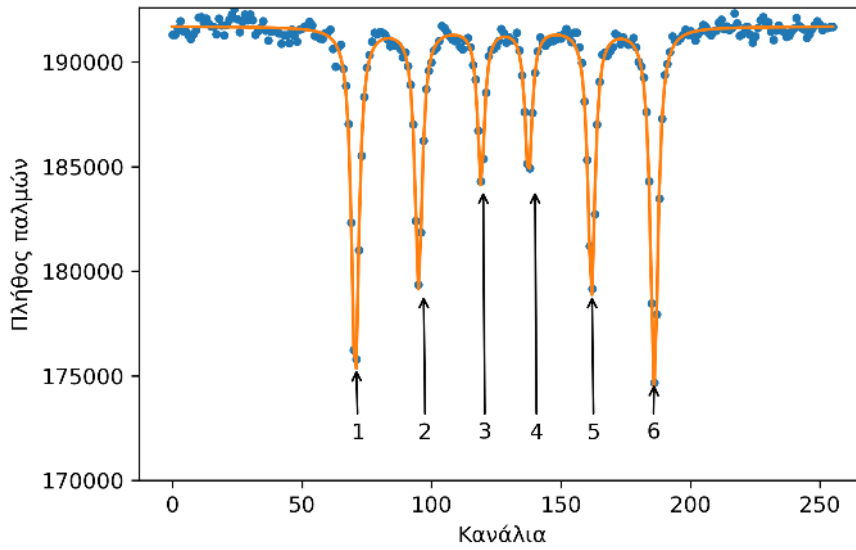
Εικόνα. 5.25: Παραγωγή νέων σημείων με χρήση γραμμικής παρεμβολής τα οποία απέχουν ακέραιες αποστάσεις τόσο μεταξύ τους όσο και από το πραγματικό κέντρο συμμετρίας και τα οποία μπορούν να συνδυαστούν ανά ζεύξη σε ίσες ακέραιες αποστάσεις από το πραγματικό κέντρο συμμετρίας, ώστε να γίνει παραγωγή αναδιπλωμένου φάσματος.

Είναι προφανές ότι η πιο πάνω διαδικασία αναδίπλωσης δεν χρειάζεται εισαγωγή κανενός είδους πληροφορία από τον χρήστη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τρόπο αυτόματο εντοπίζοντας σε οποιαδήποτε πειραματική συλλογή το δικό της πραγματικό κέντρο συμμετρίας.

Φασματική βαθμονόμηση (Calibration).

Το επόμενο βήμα είναι η αναζήτηση μιας κατάλληλης συνάρτησης απεικόνισης του χώρου των καναλιών στον χώρο των ταχυτήτων $v = F(n)$ και ο εντοπισμός της πραγματικής θέσης μηδενικής ταχύτητας (Zero Velocity Channel ZVC). Η διαδικασία αυτή ονομάζεται βαθμονόμηση και δύο τεχνικές που μπορούν να το επιτύχουν θα

περιγραφούν στην συνέχεια. Στην εικόνα 5.26 εμφανίζεται ένα φάσμα σιδήρου κατάλληλο για την διαδικασία της βαθμονόμησης. Αρχικά οι ακριβείς θέσεις των 6 κορυφών του σχήματος 5.26 μπορούν να προσδιοριστούν μέσω μη γραμμικής βελτιστοποίησης μιας συνάρτησης της μορφής $H(n) = \sum_{n=1}^6 L(n)$ όπου $L(n)$ Λορεντζιανές κατανομές η παρόμοιου τύπου συμμετρικές κατανομές. Στην προκειμένη περίπτωση της εικόνας 5.26 οι θέσεις των κορυφών στον χώρο των καναλιών προσδιορίζονται ως $H_{1...6} = (V_1 = 70.605, V_2 = 95.079, V_3 = 119.188, V_4 = 137.530, V_5 = 161.806, V_6 = 186.059)$.



Εικόνα. 5.26

Δεδομένου ότι το συγκεκριμένο δείγμα έχει κυβική δομή με μηδενική βαθμίδα ηλεκτρικού πεδίου, οι ενεργειακές θέσεις κάθε μίας από τις κορυφές 1, 2, 3, 4, 5, 6 μπορούν να υπολογιστούν από την έκφραση ⁵

$$\Delta E^k = (E_e^i - E_g^j) = -(g_e B_0 \mu_N S_e^i - g_g B_0 \mu_N S_g^j) \quad i \in \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right), j \in \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \quad (5.47)$$

με την ακόλουθη αντιστοίχιση συμβόλων $1 \rightarrow S_e = -\frac{3}{2}, S_g = -\frac{1}{2}, 2 \rightarrow S_e = -\frac{1}{2}, S_g = -\frac{1}{2}, 3 \rightarrow S_e = \frac{1}{2}, S_g = -\frac{1}{2}, 4 \rightarrow S_e = -\frac{1}{2}, S_g = \frac{1}{2}, 5 \rightarrow S_e = \frac{1}{2}, S_g = \frac{1}{2}, 6 \rightarrow S_e = \frac{1}{2}, S_g = \frac{1}{2}$ ενώ οι ενεργειακές αποστάσεις $\Delta E^{1-6}, \Delta E^{2-5}, \Delta E^{3-4}$ ⁶ μπορούν να υπολογιστούν από την έκφραση

$$\Delta E^{(k-l)} = \Delta E^k - \Delta E^l = 2(g_e B_0 \mu_N S_e^i - g_g B_0 \mu_N S_g^j) \quad (5.48)$$

όπου g_e, g_g οι γυρομαγνητικές σταθερές του πυρήνα όσον αφορά την διεγερμένη και βασική κατάσταση, B_0 η τιμή του μαγνητικού πεδίου στην θέση του πυρήνα μ_N η σταθερά nuclear Bohr Magneton και S_e, S_g οι προβολές Spin της διεγερμένης και βασικής κατάστασης αντίστοιχα, ενώ η ερμηνεία των δεικτών είναι $S_e = \frac{3}{2}, S_g = \frac{1}{2} \rightarrow (1-6), S_e = \frac{1}{2}, S_g = \frac{1}{2} \rightarrow (2-5), S_e = -\frac{1}{2}, S_g = \frac{1}{2} \rightarrow (3-4)$.

⁵Οι μεταβάσεις $-\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ και $\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ είναι απαγορευμένες στην προκειμένη περίπτωση.

⁶Το σύμβολο - δεν εκφράζει πράξη αφαίρεσης αλλά χρησιμοποιείται με την έννοια ομαδοποίησης δύο δεικτών

5. Υπολογιστική Υλοποίηση

Για την μετατροπή της ενεργειακής διαφοράς σε μονάδες ταχυτήτων πρέπει να ληφθεί υπόψη ο συντελεστής μετατροπής c/E_γ κατά συνέπεια η έκφραση υπολογισμού 5.48 θα γίνει $-2\frac{c\mu_N B_0}{E_\gamma}(S_e^i g_e - S_g^j g_g)$. Οι αριθμητικές τιμές των γυρομαγνητικών σταθερών για την περίπτωση του σιδήρου μπορούν να αναζητηθούν σε πίνακες πυρηνικών δεδομένων [Fuller (1976)], συγκεκριμένα $g_e = -0.15532$ και $g_g = 0.090604$. Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι οι αριθμητικές τιμές των γυρομαγνητικών σταθερών που συναντώνται στους πίνακες πυρηνικών δεδομένων πρέπει να μετασχηματιστούν ώστε να λαμβάνουν υπόψη τους τα πυρηνικά Spin. Για παράδειγμα στην περίπτωση μετάβασης $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ οι αριθμητικές τιμές που πρέπει να ενσωματωθούν στις εκφράσεις 5.47 ή 5.48 προκύπτουν ως $g'_e = \frac{g_e}{2} = -0.10354$ και $g'_g = \frac{g_g}{2} = 0.181208$ με συνέπεια η ορθή έκφραση υπολογισμού όταν χρησιμοποιούμε τις τιμές των γυρομαγνητικών σταθερών από την πυρηνική βιβλιογραφία για τον υπολογισμό των ενεργειακών αποστάσεων (1-6), (2-5), (3-4) να είναι η ακόλουθη⁷:

$$\Delta E^{(k-l)} = -4\frac{c\mu_N B_0}{E_\gamma}\left(\frac{S_e^i g'_e}{3} - S_g^j g'_g\right) \quad (5.49)$$

ενώ για την περίπτωση θέσεων των διακριτών κορυφών:

$$\Delta E^k = -2\frac{c\mu_N B_0}{E_\gamma}\left(\frac{S_e^i g'_e}{3} - S_g^j g'_g\right) \quad (5.50)$$

Με παρόμοια τάξη ακρίβεια όση εκείνη των γυρομαγνητικών σταθερών, γνωρίζουμε τόσο την τιμή της ταχύτητας του φωτός $2.9979 \cdot 10^{-11} \text{ mm s}^{-1}$, την τιμή της πυρηνικής μαγνητόνης $3.1254 \cdot 10^{-8} \text{ eV T}^{-1}$ όσο και την ενέργεια $E_\gamma = 14.4125 \text{ keV}$ για την συγκεκριμένη πυρηνική μετάβαση. Η τιμή που περιορίζει την ακρίβεια των αριθμητικών υπολογισμών μας είναι η τιμή του μαγνητικού πεδίου B_0 το οποίο εν γένει βιβλιογραφικά για την συγκεκριμένη περίπτωση έχει την τιμή των $330 \text{ kG} = 33 \text{ T}$.

Εκτελώντας πλέον στοιχειώδεις αριθμητικούς υπολογισμούς⁸ οδηγούμαστε στις ακόλουθες τιμές ενεργειακών αποστάσεων $1-6 \rightarrow 10.64 \text{ mm/s}$, $2-5 \rightarrow 6.16 \text{ mm/s}$, $3-4 \rightarrow 1.68 \text{ mm/s}$ ή θέσεις διακριτών κορυφών $V_1 = -5.33 \text{ mm/s}$, $V_2 = -3.08 \text{ mm/s}$, $V_3 = -0.84 \text{ mm/s}$, $V_4 = 0.84 \text{ mm/s}$, $V_5 = 3.08 \text{ mm/s}$, $V_6 = 5.33 \text{ mm/s}$.

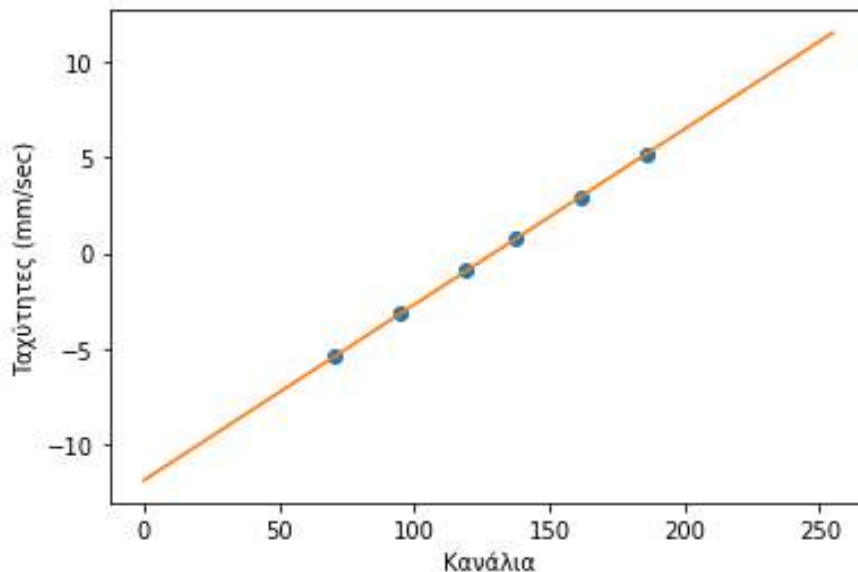
Επίσης για το συγκεκριμένο υλικό γνωρίζουμε ότι διαθέτει κέντρο συμμετρίας μετατοπισμένο ως προς την μηδενική ταχύτητα (ισομερή μετατόπιση). Δηλαδή οι 6 κορυφές του σχήματος 5.26 θα βρίσκονται σε θέσεις ταχυτήτων που ικανοποιούν την εξίσωση $V'_n = V_n + \delta$, όπου δ η βιβλιογραφική τιμή της ισομερούς μετατόπισης για το συγκεκριμένο δείγμα (με τιμή $\approx -0.11 \text{ mm/s}$). Ο αριθμητικός υπολογισμός θα μας οδηγήσει τελικά στις ακόλουθες τιμές ταχυτήτων $V_1 = -5.41 \text{ mm/s}$, $V_2 = -3.18 \text{ mm/s}$, $V_3 = -0.95 \text{ mm/s}$, $V_4 = 0.73 \text{ mm/s}$, $V_5 = 2.97 \text{ mm/s}$, $V_6 = 5.21 \text{ mm/s}$. Υποθέτοντας ότι ο μηχανισμός κίνησης της πηγής έχει γραμμική συμπεριφορά οι

⁷ Προφανώς η σχέση έχει εφαρμογή μόνο στην συγκεκριμένη περίπτωση $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$

⁸ π.χ με ένα πολύ σύντομο script της μορφής
`c=2.9997E11;μ=3.1524E-8;E=14.4125E3;DCF=μ*c*33/(E);g_e=-0.15532;g_g=0.090604;δ=-0.106 j=-0.5 for i in [-1.5,-0.5,0.5]: print(round(-2*(DCF)*(i*g_e/3-j*g_g)+δ,3)) j=0.5 for i in [-0.5,0.5,1.5]: print(round(-2*(DCF)*(i*g_e/3-j*g_g)+δ,3))`

τιμές των ταχυτήτων $V_{1...6}$ και καναλιών, $N_{1...6}$ θα συνδέονται με γραμμική σχέση της μορφής $V = a \cdot n + b$ όπου οι a, b συντελεστές μπορούν να προσδιοριστούν από σχέσεις γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων. Τόσο η ελάχιστη τιμή όσο και η μέγιστη τιμή ταχυτήτων όπως επίσης και η θέση μηδενικής ταχύτητας της πηγής μπορούν πλέον να προσδιοριστούν. Στην προκειμένη περίπτωση του παραδείγματός μας το κανάλι μηδενικής ταχύτητας Zero Velocity Channel (ZVC) υπολογίζεται ως $ZVC = \frac{-b}{a} = 129.531 \pm 0.004$ ενώ η κλίση της ευθείας $a = 0.0919 \pm 0.0008$ mm/sec.

Εναλλακτικά η διαδικασία βαθμονόμησης μπορεί να γίνει άμεσα υπολογίζοντας ένα θεωρητικό φάσμα γνωστών παραμέτρων H, QS, δ . Η τεχνική αυτή βασίζεται στην παραγωγή θεωρητικών φασμάτων με χρήση των παραμέτρων H, QS, δ οι οποίες θεωρούνται γνωστές και μεταβλητών ορίων ταχύτητας $-v_1, +v_2$ τα οποία θεωρούνται άγνωστα. Μέσω τυπικών μαθηματικών τεχνικών μη-γραμμικής βελτιστοποίησης μεταξύ των αποτελεσμάτων της θεωρητικής εκτίμησης και των δεδομένων της πειραματικής συλλογής γίνεται δυνατός ο εντοπισμός των βέλτιστων ορίων ταχύτητας. Από τις δύο οριακές αυτές τιμές ταχυτήτων $-v_1, +v_2$ είναι επίσης δυνατή εάν επιθυμούμε η εναλλακτική περιγραφή της απεικόνισης καναλιών σε ταχύτητες με χρήση των παραμέτρων ZVC, Slope όπως και προηγουμένως.



Εικόνα. 5.27: Απεικόνιση συνάρτησης $V = f(N)$ για τον προσδιορισμό των ορίων ταχύτητας ενός φάσματος.

Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η δυνατότητα να αυτοματοποιηθεί πλήρως, χωρίς υποβοήθηση από τον χρήστη, ενώ επιπλέον μπορεί να εφαρμοστεί ακόμη και σε δείγματα που παρουσιάζουν τόσο μαγνητική όσο και ηλεκτρική διάσπαση, υπό την προϋπόθεση ότι οι θεωρητικές τιμές H, QS, δ είναι γνωστές.

Κεφάλαιο 6

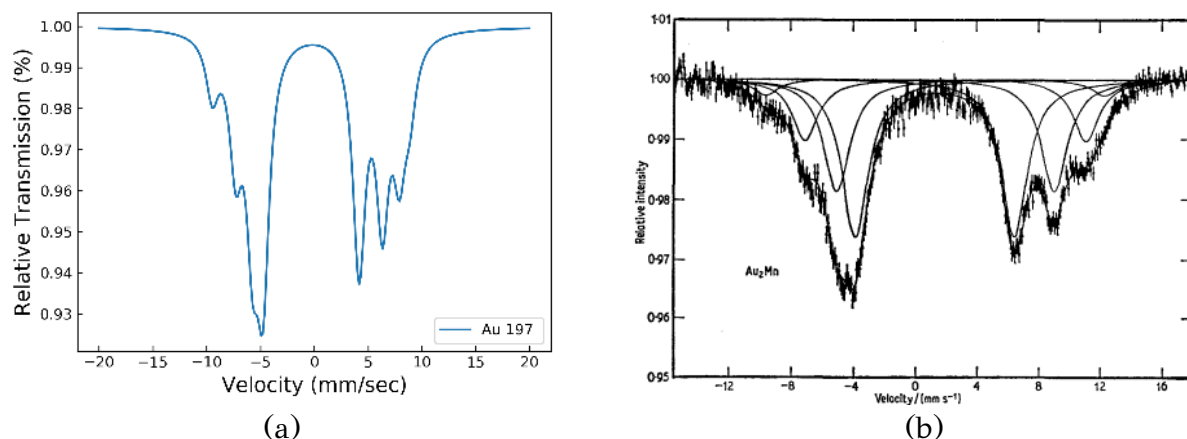
Εφαρμογές της υπολογιστικής υλοποίησης σε πυρήνες πέραν του σιδήρου

Για την τεκμηρίωση της υπολογιστικής υλοποίησης η οποία αναλύθηκε στο κεφάλαιο 5 θα παραθέσουμε ένα πλήθος θεωρητικών φασμάτων που υπολογίστηκαν για στοιχεία και μεταβάσεις πέραν της τυπικής $M1 \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$. Συγκεκριμένα θα γίνει υπολογισμός για περιπτώσεις τόσο $M1$ όσο και $E1, E2/M1$. Δεδομένου ότι το εργαστήριο δεν έχει την δυνατότητα χρήσης πηγών πέραν των $^{57}\text{Fe}, ^{119}\text{Sn}$ οι συγκρίσεις θα γίνουν με βιβλιογραφικά καταγεγραμμένες φασματικές συλλογές και οι οποίες περιέχουν επαρκείς πληροφορίες για την εκτέλεση των θεωρητικών υπολογισμών, ώστε η σύγκριση να είναι τουλάχιστον ποιοτικά δυνατή. Κρίσιμες τιμές που αφορούν τόσο τον υπολογισμό των γυρομαγνητικών σταθερών, όσο και επιπλέον πληροφορίες για την κατηγοριοποίηση του φάσματος ως $E1, M1, E2/M1$ αναζητήθηκαν σε δημοσιευμένους πίνακες πυρηνικών δεδομένων της NIST [Fuller (1976)] ενώ και το αναμενόμενο θεωρητικό πλάτος γραμμών προσδιορίστηκε από αυτά τα δεδομένα.

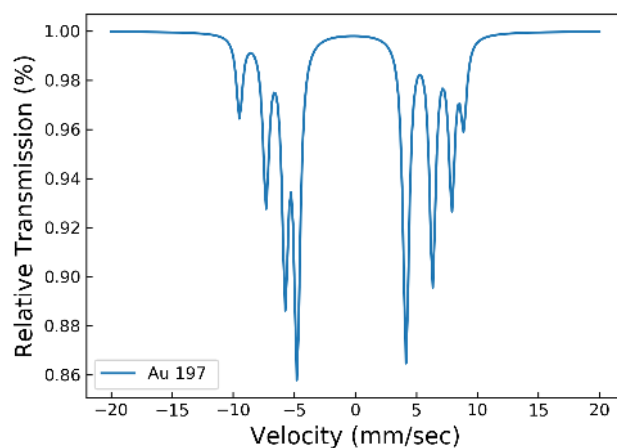
6.1 Περίπτωση $^{197}\text{Au} \quad E2/M1 \quad S_g = 3/2 \rightarrow S_e = 1/2 \quad E = 77.34 \text{ keV}$.

Η βασική κατάσταση του συγκεκριμένου πυρήνα έχει μεγαλύτερη τιμή Spin από την διεγερμένη και κατά συνέπεια τα ιδιοδιανύσματα CG επιλέγονται ως περίπτωση αφαίρεσης και όχι πρόσθεσης στροφορμών. Η βιβλιογραφική αναφορά [Greenwood et al. (1971)] δίδει ως τιμή μαγνητικού πεδίου 1280 kG χωρίς όμως τιμή τετραπολικής διάσπασης πέραν του σχολίου ότι η ύπαρξή της δικαιολογεί την ασυμμετρία του φάσματος. Ο θεωρητικός υπολογισμός που εμφανίζεται στην εικόνα 6.1a έγινε λοιπόν με χρήση μιας αυθαίρετης μικρής τιμής $QS=0.3 \text{ mm/s}$ ώστε να αποδοθεί στο φάσμα ένα μικρό ποσό ασυμμετρίας. Το φάσμα αφορά πολυκρυσταλλικό δείγμα.

6. Εφαρμογές της υπολογιστικής υλοποίησης σε πυρήνες πέραν του σιδήρου

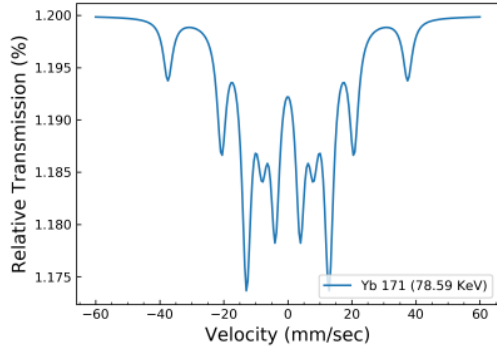


Εικόνα. 6.1: Θεωρητική προσαρμογή (a) έναντι πειραματικής συλλογής (b) [Greenwood et al. (1971)].

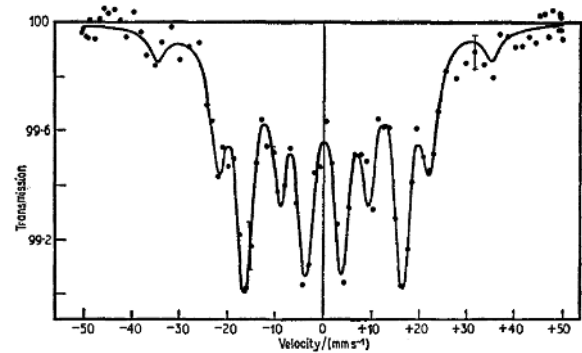


Εικόνα. 6.2: Απόδοση της φασματικής συλλογής με λεπτές γραμμές ώστε να γίνει εμφανές το πραγματικό πλήθος γραμμών.

6.2 Περίπτωση $^{171}\text{Yb } E_2/M_1 S_g = 1/2 \rightarrow S_e = 3/2 E = 66.7 \text{ keV}$.



(a)

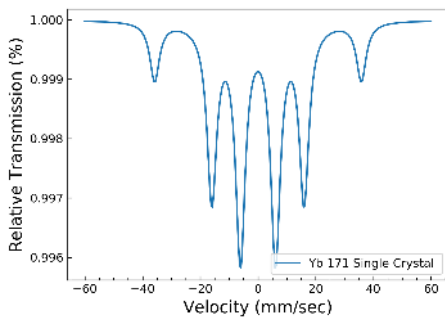


(b)

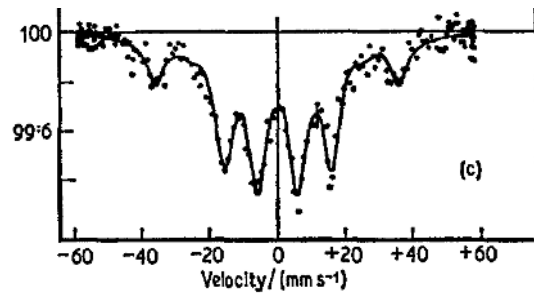
Εικόνα. 6.3: Θεωρητική προσαρμογή (a) έναντι πειραματικής συλλογής (b) [Greenwood et al. (1971)]

Αφορά περίπτωση E_2/M_1 μετάβασης. Το βιβλιογραφικά δείγμα [Greenwood et al. (1971)] αναφέρει ότι αφορά περίπτωση $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με ενέργεια μετάβασης 75.9 keV και δύο συνιστώσες εκ των οποίων η μία παρουσιάζει μαγνητική διάσπαση και η άλλη ηλεκτρική. Δεδομένου ότι δεν αναφέρονται αριθμητικές τιμές ο υπολογισμός έγινε για αυθαίρετες τιμές $\text{HF}=2000 \text{ kG}$ και $\text{QS}=8 \text{ mm/s}$ ώστε τα όρια ταχυτήτων να είναι κατά προσέγγιση ορθά.

6.3 Περίπτωση μονοκρυστάλλου $^{172}\text{Yb}, E_2/M_1 S_g = 0 \rightarrow S_e = 2 E = 78.7 \text{ keV}$.



(a)



(b)

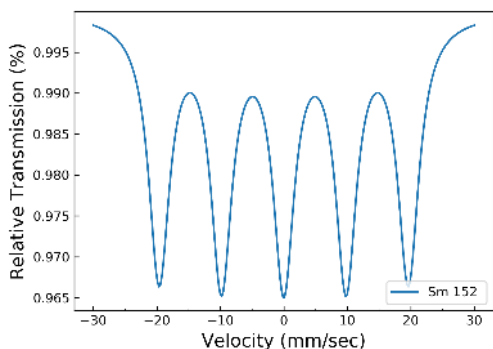
Εικόνα. 6.4: Θεωρητική προσαρμογή (a) έναντι πειραματικής συλλογής (b) [Greenwood et al. (1971)]

6. Εφαρμογές της υπολογιστικής υλοποίησης σε πυρήνες πέραν του σιδήρου

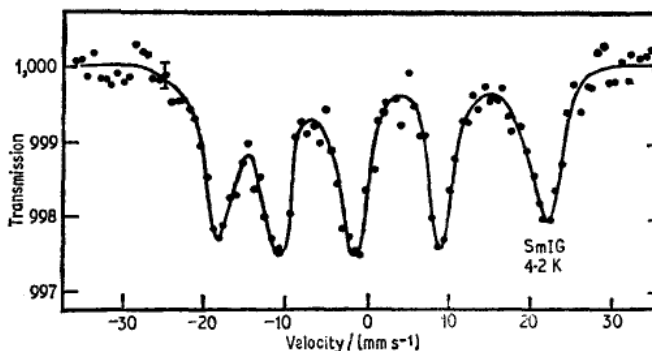
Αφορά ίδιο με την προηγούμενη περίπτωση δείγμα $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ [Greenwood et al. (1971)], με την διαφορά ότι τώρα πρόκειται για μονοκρύσταλλο και προσανατολισμό του μαγνητικού πεδίου κάθετο σε σχέση με την κατεύθυνση μέτρησης. Παράλληλα αφορά διαφορετική πυρηνική μετάβαση του στοιχείου Yb με ενέργεια μετάβασης 78.7 keV και Spin μετάβασης βασικής σε διεγερμένη κατάσταση $0 \rightarrow 2$.

6.4 Περίπτωση $^{152}Sm, E_2/M_1 S_g = 0 \rightarrow S_e = 2 E = 121.8 \text{ keV}$.

Πρόκειται για περίπτωση ^{152}Sm με ενέργεια μετάβασης $\approx 122 \text{ keV}$ βασική κατάσταση Spin 0 και διεγερμένη 2. Η βιβλιογραφική αναφορά του μαγνητικού πεδίου είναι 3080 kG και με αυτή την τιμή έγινε ο υπολογισμός.



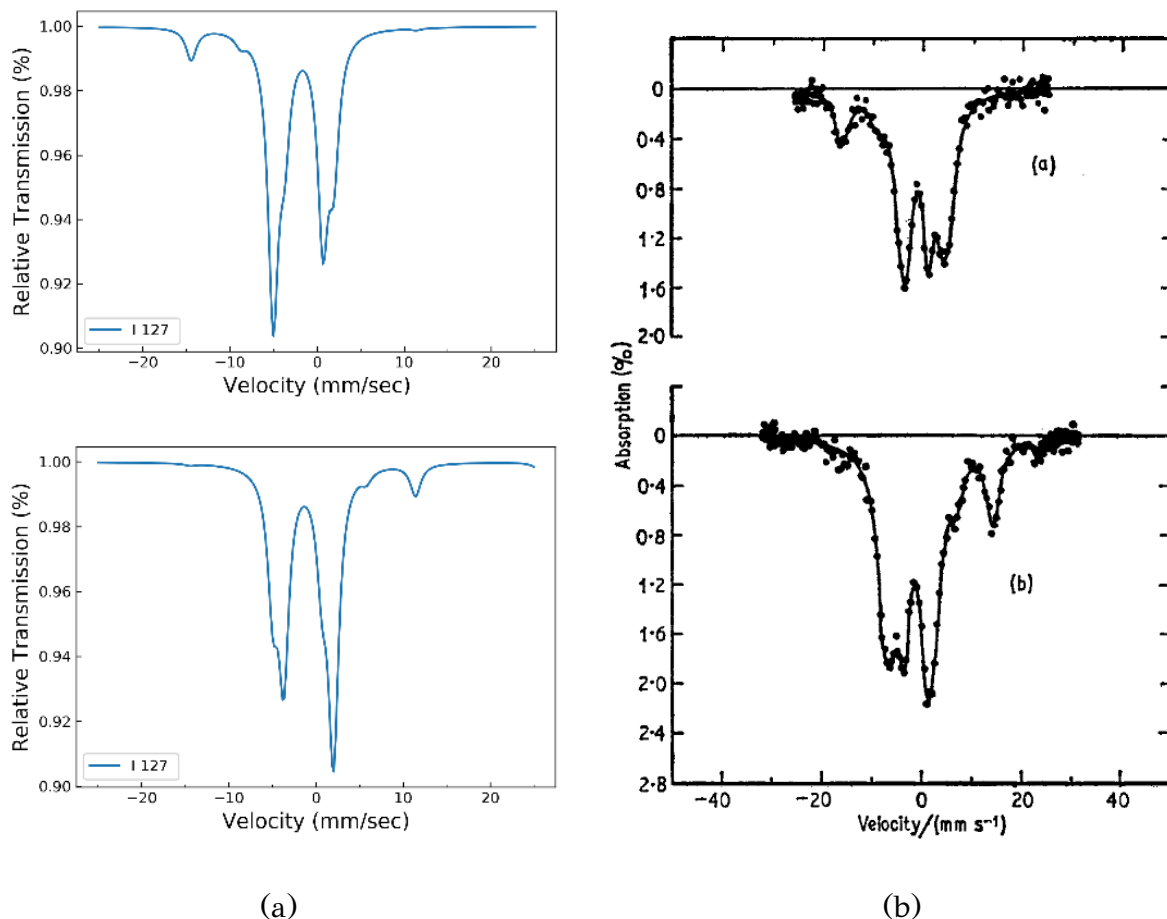
(a)



(b)

Εικόνα. 6.5: Θεωρητική προσαρμογή (a) έναντι πειραματικής συλλογής (b) [Greenwood et al. (1971)]

6.5 Περίπτωση $^{127}\text{I } M_1 S_g = 5/2 \rightarrow S_e = 7/2 E = 57.6 \text{ keV}$.



Εικόνα. 6.6: Θεωρητική προσαρμογή (a) έναντι πειραματικής συλλογής (b) [Greenwood et al. (1971)]

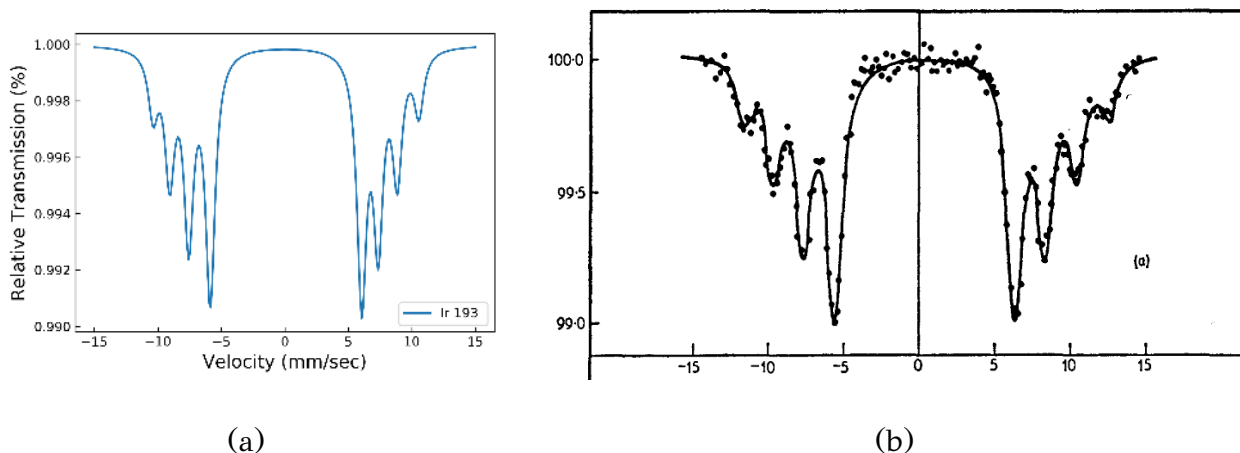
Και η περίπτωση αυτή περιγράφεται ικανοποιητικά από το θεωρητικό φάσμα κάνοντας χρήση των βιβλιογραφικών τιμών ηλεκτρικής διάσπασης 14 mm/sec και μηδενικού μαγνητικού πεδίου ως περίπτωση μονοκρυστάλλου. Τα δύο διαφορετικά δείγματα αφορούν $\text{KICl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και $\text{KICl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με αντίθετες προσήμου ηλεκτρικές διασπάσεις.

6.6 Περίπτωση $^{193}\text{Ir } E_2/M_1 S_g = 3/2 \rightarrow S_e = 1/2 E = 73 \text{ keV}$.

Είναι περίπτωση παρόμοια του $^{191}\text{Ir } 3/2 \rightarrow 1/2$ ενέργειας 82.33 keV με την διαφορά ότι τώρα η μετάβαση γίνεται σε ενέργεια 73 keV . Το δείγμα είναι IrF_6 και η βιβλιογραφική τιμή του πεδίου είναι -1850 kG . Υπάρχει μια ασυμφωνία του θεωρητικού υπολογισμού ώστε η μαγνητική διάσπαση να είναι καλύπτει τις παρατηρούμενες πειραματικές τιμές. Ο υπολογισμός έγινε για 1350 kG και αποδόθηκε και μια ελαφρά ασυμμετρία στο φάσμα συμπεριλαμβανοντας ηλεκτρική

6. Εφαρμογές της υπολογιστικής υλοποίησης σε πυρήνες πέραν του σιδήρου

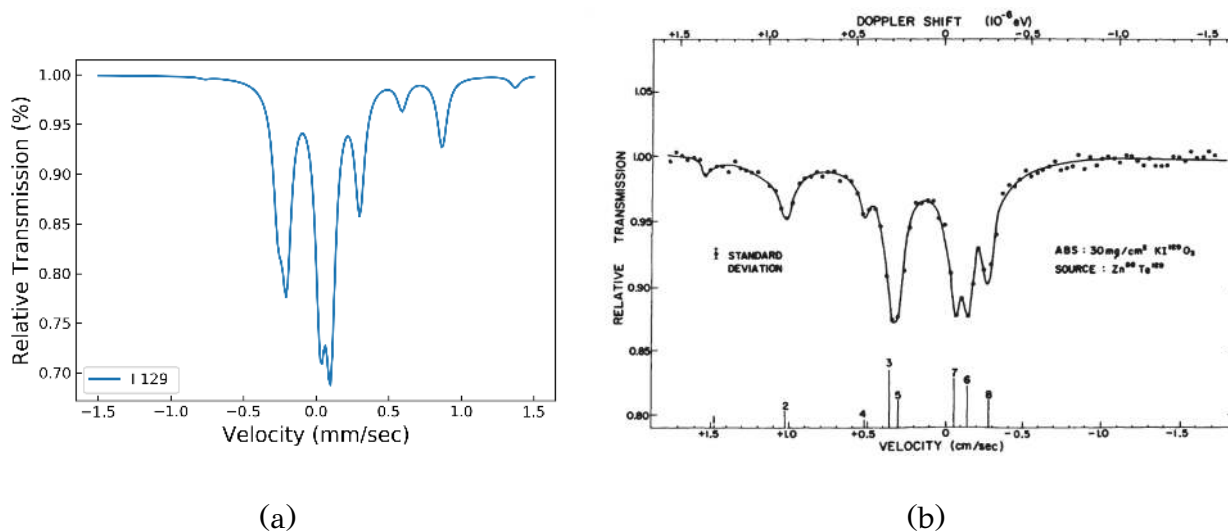
διάσπαση -0.1 mm/s . Η ασυμφωνία στην τιμή του μαγνητικού πεδίου μάλλον αφορά τυπική περίπτωση τυπογραφικού λάθους (δεδομένης και της ομοιότητας των αριθμών 1850, 1350) από τις πολλές που ο συγγραφέας έχει έρθει αντιμέτωπος σε πλήθος βιβλιογραφικών πηγών της φασματοσκοπίας Mössbauer ή πρόκειται για εσφαλμένη βιβλιογραφική εκτίμηση.



Εικόνα. 6.7: Θεωρητική προσαρμογή (a) έναντι πειραματικής συλλογής (b) [Greenwood et al. (1971)]

6.7 Περίπτωση $^{129}\text{I } M_1 S_g = 7/2 \rightarrow S_e = 5/2 E = 27.7 \text{ keV}$.

Η βιβλιογραφική αναφορά [May (1971)], (Εικόνα 6.8β) αφορά δείγμα KIO_3 χωρίς μαγνητική διάσπαση. Ο θεωρητικός υπολογισμός έγινε με χρήση μιας μόνο συνιστώσας με ενέργεια κλίσης ηλεκτρικού πεδίου 0.9 mm/sec και ισομερή μετατόπιση 0.1 mm/s και αποδίδει ορθά τα κύρια φασματικά χαρακτηριστικά.



Εικόνα. 6.8: Η βιβλιογραφική αναφορά [May (1971)] (b) έχει αντίστροφο άξονα ταχυτήτων, από την συνήθη μορφή φασματικής παρουσίασης $-v \rightarrow +v$.

Το θεωρητικό φάσμα 6.8a αποδίδει τις ορθές αναλογίες κορυφών μίας μόνο συνιστώσας κάνοντας χρήση του ορισμού των συντελεστών CG , διαδικασία αλγεβρικής διαγωνιοποίησης πινάκων και υποδεικνύει ότι το πειραματικό φάσμα της εικόνας 6.8b πρέπει να διαθέτει και δεύτερη γεωμετρική συνιστώσα. Δημοσιευμένοι πίνακες (όπως για παράδειγμα ο πίνακας που εμφανίζεται στην εικόνα 6.9, [Greenwood et al. (1971)] και αφορά την συγκεκριμένη μετάβαση $M_1 7/2 \rightarrow 5/2$), ενώ αποδίδουν ορθά τις αριθμητικές τιμές των συντελεστών CG όσον αφορά τις μαγνητικές διασπάσεις, οι αριθμητικές τιμές των ίδιων συντελεστών CG για τις ηλεκτρικές διασπάσεις αποδίδονται προσεγγιστικά. Θα υπενθυμίσουμε ότι οι συντελεστές CG είναι αριθμητικές σταθερές που υπολογίζονται από κανόνες που επιβάλλει η μη μεταθετική άλγεβρα των στροφορμών χωρίς να περιέχουν κανενός είδους γωνιακές εξαρτήσεις, ενώ εξαρτώνται μόνο από τα συμμετέχοντα στον υπολογισμό διανύσματα της βάσης ανάπτυξης.

(d) $A \frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$ transition with M1 multipolarity

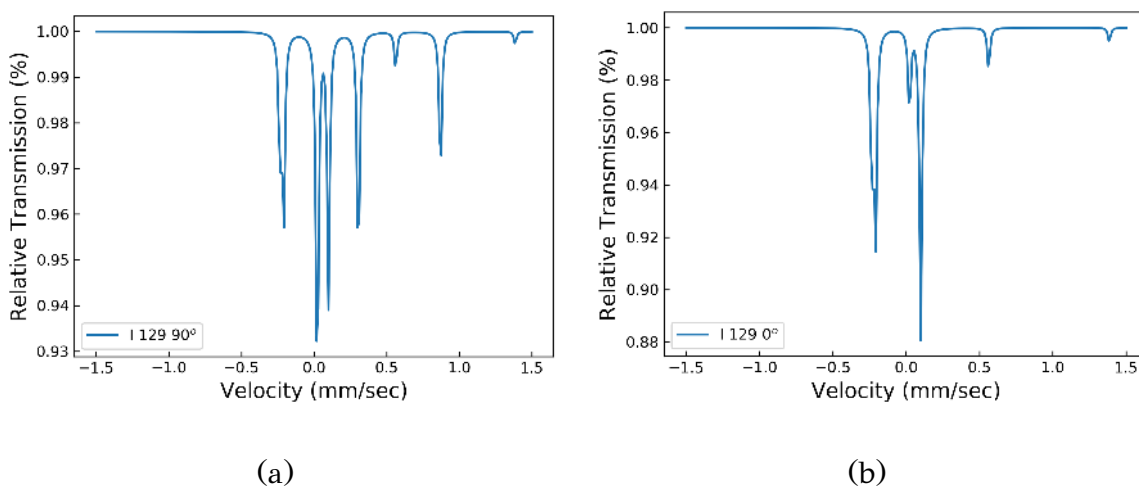
Magnetic spectra (M1)							
$-m_1$	m_2	m	C	C^2	θ	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 0^\circ$
			(6)	(2)	(2)	(3)	(3)
$+\frac{5}{2}$	$+\frac{7}{2}$	+1	1	21	$1 + \cos^2 \theta$	21	42
$+\frac{3}{2}$	$+\frac{5}{2}$	+1	$\sqrt{\frac{5}{7}}$	15		15	30
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	+1	$\sqrt{\frac{3}{7}}$	10		10	20
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	+1	$\sqrt{\frac{2}{7}}$	6		6	12
$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	+1	$\sqrt{\frac{1}{7}}$	3		3	6
$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	+1	$\sqrt{\frac{1}{21}}$	1	1	2	2
$+\frac{5}{2}$	$+\frac{5}{2}$	0	$\sqrt{\frac{2}{7}}$	6	$2 \sin^2 \theta$	12	0
$+\frac{3}{2}$	$+\frac{3}{2}$	0	$\sqrt{\frac{10}{21}}$	10		20	0
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{4}{7}}$	12		24	0
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{4}{7}}$	12		24	0
$-\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	0	$\sqrt{\frac{10}{21}}$	10		20	0
$-\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{2}$	0	$\sqrt{\frac{2}{7}}$	6	12	0	
$+\frac{5}{2}$	$+\frac{3}{2}$	-1	$\sqrt{\frac{1}{21}}$	1	$1 + \cos^2 \theta$	1	2
$+\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}$	-1	$\sqrt{\frac{1}{7}}$	3		3	6
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$\sqrt{\frac{2}{7}}$	6		6	12
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	-1	$\sqrt{\frac{10}{21}}$	10		10	20
$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$	-1	$\sqrt{\frac{5}{7}}$	15		15	30
$-\frac{5}{2}$	$-\frac{7}{2}$	-1	1	21	21	42	

Quadrupole spectra (M1)				
Transitions	C^2	θ	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 0^\circ$
	(2)	(2)	(3)	(3)
$\pm \frac{5}{2}, \pm \frac{7}{2}$	21	$1 + \cos^2 \theta$	21	42
$\pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$	6	$2 \sin^2 \theta$	12	0
$\pm \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2}$	1	$1 + \cos^2 \theta$	1	2
$\pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$	15	$1 + \cos^2 \theta$	15	30
$\pm \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2}$	10	$2 \sin^2 \theta$	20	0
$\pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$	3	$1 + \cos^2 \theta$	3	6
$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$	10	$1 + \cos^2 \theta$	10	20
$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$	18	$\frac{2}{3} + \sin^2 \theta$	30	12

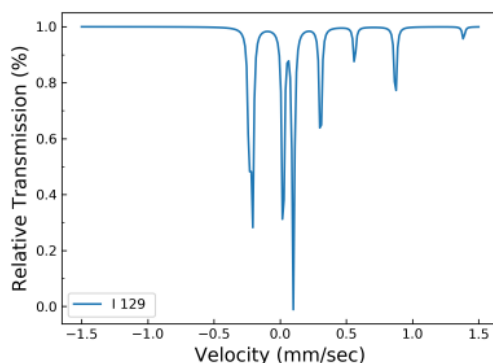
Εικόνα. 6.9: Αριθμητικές τιμές αναμενόμενων αναλογιών κορυφών για μετάβαση $\frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$ από το [Greenwood et al. (1971)]. Έχει ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε την αριθμητική 18 η οποία εμφανίζεται στην απόδοση των συντελεστών τετραπολικής διάσπασης αλλά δεν υπάρχει στον σύνολο των συντελεστών της μαγνητικής διάσπασης.

6. Εφαρμογές της υπολογιστικής υλοποίησης σε πυρήνες πέραν του σιδήρου

Έχει ενδιαφέρον λοιπόν, να παρατηρήσουμε ότι στον πίνακα 6.9 η μετάβαση $1/2 \rightarrow 1/2$ που αφορά την ηλεκτρική διάσπαση αποδίδεται με την αριθμητική τιμή 18 επιχειρώντας να αποδώσει μια ενδιάμεση τιμή μεταξύ των τιμών 30, 12 οι οποίες μπορεί να εμφανιστούν σε γωνίες 90° , 0° , για περίπτωση πολωμένης ακτινοβολίας. Η τιμή αυτή δεν αφορά πραγματικό υπολογισμό συντελεστή CG αλλά πρόκειται για αυθαίρετη "μέση" τιμή. Στην πραγματικότητα είναι δυνατή υπό συνθήκες η εμφάνιση και της πραγματικής τιμής 6 που αφορά τον συντελεστή CG και τις περιπτώσεις $m_1 = 1/2 \rightarrow m_2 = 1/2$, $m_1 = -1/2 \rightarrow m_2 = 1/2$. Ακολουθεί παράδειγμα θεωρητικού υπολογισμού πολωμένης ακτινοβολίας γωνιών παρατήρησης ως προς τον άξονα κβάντωσης $a = 90^\circ$, $a = 0^\circ$ (περίπτωση μονοκρυστάλλου) ώστε να γίνει εμφανής η ορθή απόδοση των αναλογιών των κορυφών για πολωμένη ακτινοβολία 90° , 0° 6.10 σε σχέση με ιστροπική 6.11. Το σύνολο των παραδειγμάτων αφορούν περίπτωση δείγματος κυβικής συμμετρίας και μιας μόνο τετραπολικής συνιστώσας.



Εικόνα. 6.10: Θεωρητικός υπολογισμός με αυθαίρετες παραμέτρους αλλά στενές φασματικές γραμμές ώστε να γίνει εμφανές το πλήθος τους. Η περίπτωση (a) αφορά υπολογισμό πολυκρυστάλλου σε αντιπαραβολή με ίδιων παραμέτρων περίπτωση πολωμένης ακτινοβολίας (b).

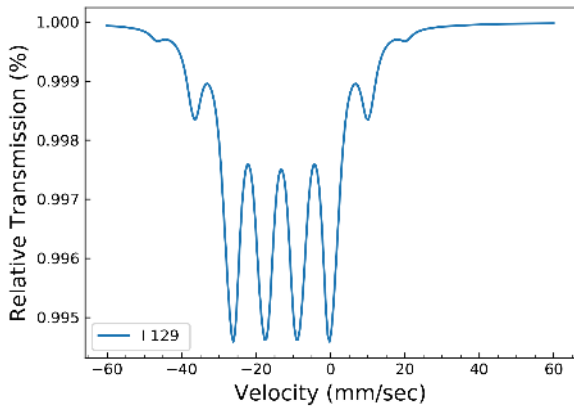


Εικόνα. 6.11: Θεωρητική απόδοση του φάσματος της εικόνας 6.8b με λεπτές γραμμές ώστε να γίνει εμφανές το πλήθος τους.

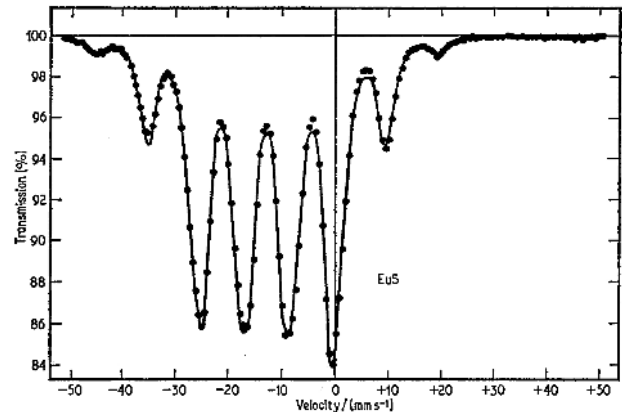
Στις εικόνες 6.11, 6.10, οι συνιστώσες αποδόθηκαν με λεπτές λορεντζιανές κατανομές ώστε να γίνει εμφανές το πλήθος τους. Συγκεκριμένα για περίπτωση ισοτροπικής ακτινοβολίας (πολυκρυσταλλικό δείγμα χωρίς παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου) ή πολωμένης ακτινοβολίας κάθετα στον άξονα κβάντωσης, αναμένεται εμφάνιση συνολικά 8 γραμμών, οι οποίες μειώνονται σε 6 για πολωμένη παράλληλα στον άξονα κβάντωσης ακτινοβολία.

6.8 Ευρώπιο $^{151}\text{Eu } M1 S_g = 5/2 \rightarrow S_e = 7/2 E = 21.6 \text{ keV}$

Η βιβλιογραφική αναφορά αφορά περίπτωση EuS όπου εμφανίζεται μεγάλη ισομερής μετατόπιση και μαγνητική διάσπαση. Ο θεωρητικός υπολογισμός έγινε με μία μόνο συνιστώσα 330 kG και $\delta = -13.2 \text{ mm/s}$.



(a)



(b)

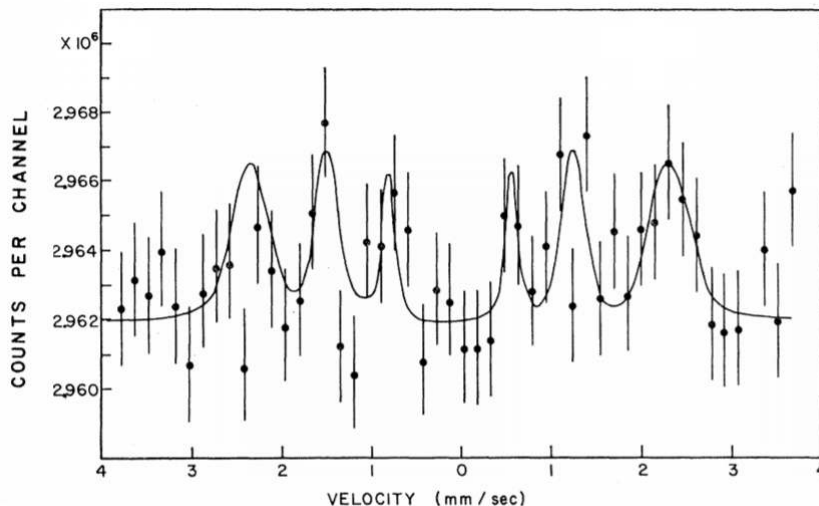
Εικόνα. 6.12: Θεωρητική προσαρμογή (a) έναντι πειραματικής συλλογής (b) [Greenwood et al. (1971)]

6.9 Τι θα έπρεπε να περιμένει κανείς για την περίπτωση μετάβασης $E_2/M_1 S_g = 1/2 \rightarrow S_e = 5/2$ $^{57}\text{Fe } E = 136 \text{ keV}$

Οι περιπτώσεις όπου ένα στοιχείο μπορεί να εμφανίζει πολλαπλές ενεργειακές μεταβάσεις και που δίδουν αξιοποιήσιμα διαφορετικής μορφολογίας φάσματα δεν είναι κάτι ασυνήθιστο την φασματοσκοπία Mössbauer. Όσον αφορά την περίπτωση σιδήρου ^{57}Fe και την θεωρητικά επιτρεπτή για συντονισμένο φθορισμό μετάβαση $S_g = 1/2 \rightarrow S_e = 5/2$ ενέργειας 136 keV υπάρχει μια μόνο βιβλιογραφική αναφορά [Hershkowitz et al. (1967)], μέχρι και σήμερα. Ωστόσο η ποιότητα της συγκεκριμένης φασματικής συλλογής είναι τόσο χαμηλή ώστε η συλλογή της εν γένει να είναι αμφισβητήσιμη. Η προσπάθεια συλλογής του συγκεκριμένου φάσματος έγινε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 όταν και το φαινόμενο Mössbauer μόλις καθιερωνόταν ως φασματοσκοπική τεχνική. Όλες οι φασματικές συλλογές εκείνης της περιόδου

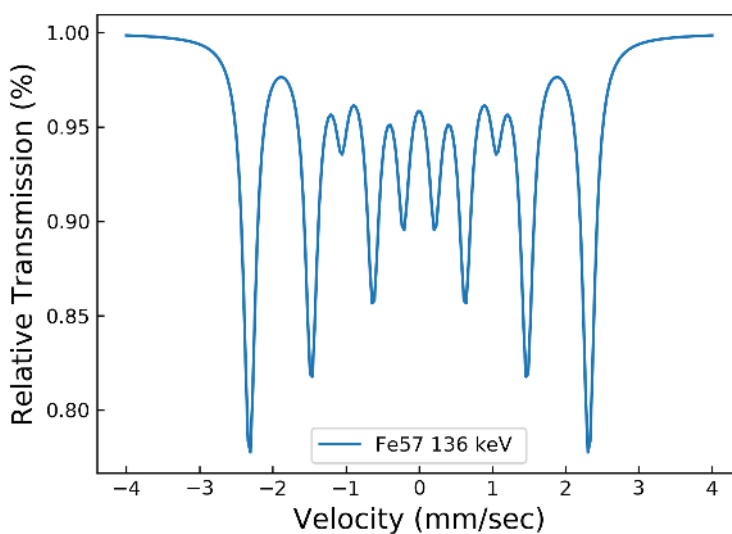
6. Εφαρμογές της υπολογιστικής υλοποίησης σε πυρήνες πέραν του σιδήρου

δεν "φημίζονταν" για τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά, δεδομένης της διαθέσιμης για την εποχή τεχνολογίας.



Εικόνα. 6.13: Φάσμα εκπομπής το οποίο συλλέχθηκε με οπισθοανάκλαση [Hershkowitz et al. (1967)] και το οποίο υποτίθεται αποδίδει την μετάβαση $S_e = \frac{5}{2} \rightarrow S_g \frac{1}{2}$ σε ενέργεια 136 keV.

Οι συγγραφείς του άρθρου [Hershkowitz et al. (1967)] παρότι ορθά αναφέρουν ότι το φάσμα που συνέλεξαν αφορά "partially resolved hyperfine structure" ένας θεωρητικός υπολογισμός της φασματικής συμπεριφοράς του σιδήρου για την περίπτωση μαγνητικής διάσπασης αναμένεται να είναι $E2/M1$ και να περιέχει επιπρόσθετες φασματικές γραμμές. Οι θέσεις κορυφών που εμφανίζονται στην εικόνα 6.13 είναι

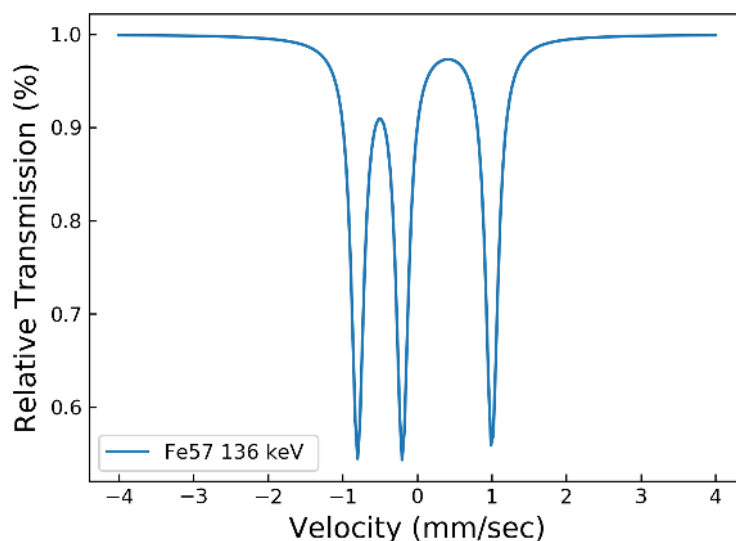


Εικόνα. 6.14: Προβλεπόμενο θεωρητικό φάσμα με απόδοση στο αναμενόμενο φυσικό πλάτος γραμμών συντονισμού μετάβαση $S_e \frac{5}{2} \rightarrow S_g \frac{1}{2}$ κυβικής δομής $\alpha - Fe$ $B = 330$ kG

9. Τι θα έπρεπε να περιμένει κανείς για την περίπτωση μετάβασης
 $E_2/M_1 S_g = 1/2 \rightarrow S_e = 5/2$ ^{57}Fe $E = 136 \text{ keV}$

ενεργειακά ορθές, αλλά δείγματα που εμφανίζουν μαγνητική διάσπαση δεν είναι τα καλύτερα ώστε να επιβεβαιώσουν την δυνατότητα συλλογής Mössbauer σε αυτή την μετάβαση.

Σε αντίθεση δείγματα τα οποία εμφανίζουν μόνο ηλεκτρικές διασπάσεις είναι καταλληλότερα δεδομένου ότι εμφανίζουν ιδιαίτερα ξεχωριστή συμπεριφορά σε σχέση με εκείνα της μετάβασης $S_e = \frac{3}{2} \rightarrow S_g = \frac{1}{2}$, ενώ εάν η συλλογή τους είναι πράγματι δυνατή θα ήταν ερευνητικά σημαντικό, γιατί παρέχουν επιπλέον πληροφορίες. Η δυνατότητα να μπορεί κάποιος να παρατηρήσει το ίδιο υλικό σε



Εικόνα. 6.15: Προβλεπόμενο θεωρητικό φάσμα με απόδοση στο αναμενόμενο φυσικό πλάτος γραμμών συντονισμού μετάβαση $\frac{5}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ κυβικής δομής $a - \text{Fe}$ $B = 0 \text{ kG}$

δύο διαφορετικές ενέργειες συντονισμού φθορισμού, είναι προφανές ότι μόνο πλεονεκτήματα μπορεί να προσφέρει.

Από θεωρητικής πλευράς η ενέργεια των 136 keV όσον αφορά την διατομή σκέδασης δεν είναι απαγορευτική. Σε στοιχεία όπως π.χ το ^{186}Os , ^{188}Os και ενέργειες 137.6 keV και 155.0 keV αντίστοιχα ή το ^{186}W με ενέργεια συντονισμού 122.6 keV και το οποίο αποτέλεσε την δεύτερη καταγεγραμμένη ιστορικά περίπτωση μετά το ^{191}Ir σε εξίσου υψηλές ενέργειες, το φαινόμενο έχει ανιχνευθεί με επιτυχία.

Ο συντελεστής Lamb-Mössbauer παρότι είναι μια πειραματικά ελεγχόμενη παράμετρος εξαρτώμενη από τις θερμοκρασιακές επιλογές του πειραματιστή, δεν έχει βέβαια καθόλου ευνοϊκή τιμή. Επιπλέον η ανίχνευση τόσο υψηλών ενεργειών καθιστά ακατάλληλη την χρήση μετρητών αερίου, και συνεπώς ο εργαστηριακός εξοπλισμός πρέπει να συμπεριλαμβάνει διατάξεις ικανές να λειτουργήσουν αποδοτικά σε αυτό το εύρος ενεργειών όπως για παράδειγμα είναι οι ανιχνευτές σπινθηρισμού ή ακόμη καλύτερα High Performance Ge HPGGe. Σε κάθε περίπτωση όπως έδειξε η περίπτωση της ανίχνευσης των φαινομένων εκπομπής σε γεωμετρικές διέλευσης, η ανυπαρξία βιβλιογραφικών αναφορών δεν σημαίνει απαραίτητα και ανυπαρξία του φαινομένου.

6. Εφαρμογές της υπολογιστικής υλοποίησης σε πυρήνες πέραν του σιδήρου

Κεφάλαιο 7

Επίλογος

Η φασματοσκοπία Mössbauer συμπληρώνει πλέον πάνω από 60 χρόνια συνεχούς χρήσης και είναι λογικό να θεωρεί κάποιος ότι χώροι καινοτομίας σε ένα τόσο παλαιό φαινόμενο μάλλον δεν υπάρχουν. Η σύγχρονη αντίληψη, (όχι απαραίτητα μόνο επιστημονική) είναι ότι όταν ένα φαινόμενο είναι παλαιό, πρέπει επιπλέον να είναι και γνωστικά εξαντλημένο.

Στο παρόν πόνημα ο συγγραφέας ελπίζει να ανέδειξε ότι αυτή η πεποίθηση δεν είναι αληθής. Ακόμη και σε επιστημονικά πεδία τα οποία λόγω παλαιότητας θεωρούνται ερευνητικά εξαντλημένα και κατά συνέπεια πιθανώς μη ενδιαφέροντα, υπάρχει χώρος για καινοτομία. Μάλιστα ο συγγραφέας εκτιμά ότι η φασματοσκοπία Mössbauer διαθέτει χαρακτηριστικά για έρευνα ιδιαίτερα καινοτόμων ιδεών και ενδεικτικές τέτοιες προτάσεις θα γίνουν στην τελική ενότητα 7.1 του επιλόγου.

Η τυπική μέθοδος συλλογής φασμάτων με άθροιση παλμών ως η ορθή και βέλτιστη τεχνική συλλογής φασμάτων Mössbauer δεν βελτιώθηκε ούτε αμφισβητήθηκε για παραπάνω από 70 χρόνια. Δεν είναι μόνο η εκτίμηση του συγγραφέα ότι η νέα μέθοδος συλλογής μπορεί να χαρακτηριστεί ως καινοτόμα, αλλά της αποδόθηκε αυτός ο χαρακτηρισμός ("novel") και από τους ανεξάρτητους κριτές στην διαδικασία δημοσίευσης αυτής της νέας μεθόδου συλλογής [Polymeros et al. (2020)]. Η εναλλακτική τεχνική συλλογής που περιγράψαμε στο κεφάλαιο 3 πέραν των πλεονεκτημάτων που προσφέρει στην φασματοσκοπία Mössbauer πιθανότατα μπορεί να βρει εφαρμογές πέραν αυτής, ίσως ακόμη και σε φασματικές μεθόδους οι οποίες ακόμη δεν έχουν ανακαλυφθεί.

Όμως η πραγματική αξία της νέας αυτής μεθόδου στατιστικής συλλογής νομίζω δεν ήταν τόσο η πρακτική της χρήση, η οποία επιτύγχανε ταχύτερους ρυθμούς συλλογής ενός φάσματος, επιταχύνοντας χρονικά την διαδικασία ως μια τάξη μεγέθους. Ούτε το γεγονός ότι επιτρέπει την χρήση ιδιαίτερος ασθενών πηγών οι οποίες με το πέρασ μερικών ετών μετατρέπονται σε εργαστηριακά απόβλητα. Η πραγματική αξία της νέας αυτής μεθόδου, κατά την άποψή μου ήταν οι πιθανές φυσικές ερμηνείες που αυτή η δεχόταν.

Αυτές οι φυσικές ερμηνείες της μεθόδου ήταν που οδήγησαν με την σειρά τους αρχικά στην αναζήτηση και τελικά στον εντοπισμό και την καταγραφή φασμάτων εκπομπής από δευτερογενούς αιτίας χαμηλής ενέργειας φαινόμενα και τα οποία βιβλιογραφικά μέχρι τώρα ήταν άγνωστα.

Η καταγραφή αυτού του παραγνωρισμένου φαινομένου αποτέλεσε την αιτία

7. Επίλογος

για την αμφισβήτηση, από μέρος μου, πλήθους βιβλιογραφικών εκφράσεων και απόψεων, οι οποίες είτε εσκεμμένα, είτε λόγω έλλειψης τεκμηρίωσης, οδηγούν τους αναγνώστες σε λάθος συμπεράσματα ή στον σχηματισμό συγκεχυμένων απόψεων. Το γεγονός αυτό ήταν με την σειρά του, εκείνο που με οδήγησε στην συγγραφή μιας υπολογιστικής υλοποίησης στα πρότυπα του ανοικτού λογισμικού, αφού προηγουμένως επιχείρησα την θεωρητική κατανόηση και τεκμηρίωση του φαινομένου Mössbauer.

Η συχνότητα εμφάνισης εσφαλμένων εκφράσεων όπως αυτά που ενδεικτικά παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 5, δεν είναι κάτι που αφορά μόνο την βιβλιογραφία του φαινομένου Mössbauer, αλλά το σύνολο της επιστημονικής βιβλιογραφίας. Το συγκεκριμένο θέμα ξεφεύγει όμως από το πεδίο ορισμού της φυσικής επιστήμης και εισέρχεται στον χώρο της επιστημολογίας και δεν θα επεκταθώ περαιτέρω.

7.1 Συμπεράσματα - Προτάσεις

Η απλότητα της εκτέλεσης του πειράματος Mössbauer, σε σχέση με την ακρίβεια των αποτελεσμάτων του είναι εντυπωσιακή. Η ιδιαιτερότητα της τεχνικής Mössbauer στην τυπική μορφή εκτέλεσης του πειράματος, στον ενεργειακό χώρο δηλαδή, σε σχέση με όλες τις άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους, είναι ότι συνδέει μεγέθη της κλασσικής φυσικής με υποατομικά μεγέθη. Η μηχανική ταλάντωση της πηγής είναι ένα κλασσικό φαινόμενο και οι συνήθεις συχνότητες κίνησης μια πηγής Mössbauer "τυχαίνει" να είναι τέτοιες, που ο άνθρωπος μπορεί να τις αντιληφθεί με τις αισθήσεις του. Η κίνηση της πηγής ^{57}Fe είναι στα όρια τόσο της ακουστικής αντίληψης όσο και της αίσθησης αφής ενός ανθρώπου. Για τον συγγραφέα της παρούσης εργασίας το γεγονός αυτό μοιάζει εκπληκτικό, και του φέρνει στο μυαλό τον λεγόμενο τρίτο νόμο του συγγραφέα βιβλίων επιστημονικής φαντασίας Arthur C. Clarke ο οποίος και πρωτοδιατυπώθηκε στο δοκίμιο του "Hazards of Prophecy". Σε ελεύθερη απόδοση ο νόμος αυτός διατυπώνεται ως "Οποιαδήποτε αρκετά προχωρημένη τεχνολογία είναι μη διακρίσιμη από την μαγεία".

Είναι άξιο απορίας για το συγγραφέα της παρούσης εργασίας:

- Γιατί μια τόσο απλή πειραματική τεχνική 70 χρόνια μετά από την ανακάλυψη της, δεν έχει βρεί ακόμα τον δρόμο της προς το ευρύτερο κοινό πειραματιστών (Open source science communities), έξω από τα εργαστήρια πανεπιστημίων. Η απάντηση πρέπει να αναζητηθεί στο γεγονός ότι η τεχνική κάνει χρήση ραδιενεργών πηγών και στις οποίες δεν είναι καθόλου εύκολο να αποκτήσει πρόσβαση ο οποιοσδήποτε.
- Κατά πόσο μπορεί να είναι εφικτή η πρόσβαση σε παρόμοια τύπου ακτινοβολία όπως η ευρυζωνικού και πολύ μεγάλης έντασης ακτινοβολία SR, με κόστη όμως τέτοια που να είναι διαθέσιμα σε ένα τυπικό ερευνητικό εργαστήριο ή έναν ανεξάρτητο πειραματιστή.

Ο συγγραφέας της παρούσης εργασίας πιστεύει ότι και οι δύο πιο πάνω στόχοι μπορούν να καταστούν εφικτοί, με χρήση υπάρχουσας τεχνολογίας και γνωστής

μάλιστα ήδη από το 1964. Η πιο πάνω πρόταση ανήκει στην κατηγορία των λεγόμενων Huge Claims αλλά ο ισχυρισμός του συγγραφέα δεν είναι ατεκμηρίωτη άποψη.

Υπάρχει μια οικογένεια διατάξεων για τις οποίες έχει ήδη επιδειχθεί η δυνατότητα κατασκευής τους από πειραματιστές με πρόσβαση σε εξοπλισμό ενός τυπικού και όχι εξειδικευμένου μηχανουργείου. Η συσκευή αυτές βασίζουν την λειτουργία τους στην τεχνική εγκλωβισμού ενός υψηλά ιονισμένου αερίου (πλάσμα plasma) σε περιορισμένο χώρο με χρήση ηλεκτροστατικών δυναμικών και έχει το όνομα Αδρανειακός Ηλεκτροστατικός Εγκλωβισμός (Inertial Electrostatic Confinement IEC).

Τέτοιες διατάξεις έχουν ήδη βρει ιατρικές εφαρμογές στην παραγωγή ραδιενεργών υλικών για ιατρική χρήση την ώρα και στην θέση που αυτές χρειάζονται (in situ) [Miley et al. (2014)]. Παρότι η κύρια χρήση των IEC συσκευών, είναι η παραγωγή υψηλής ροής νετρονίων, η οποία επιτρέπει την μεταστοιχείωση υλικών με τρόπο ανάλογο των διαδικασιών που εκτελούνται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την εκτέλεση τυπικών πειραμάτων σκέδασης νετρονίων και χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής υλικών. Επιπλέον όμως διαβάζουμε από το [Miley et al. (2014)]

"Yet another novel use involves running the IEC with reverse polarity such that the trapped electrons produce soft x-rays that can be extracted through a special port (the port must have a thin low-Z window for transmission). This can be viewed as a small-scale soft source for individual laboratory studies such as done at various large-scale synchrotron "light sources" located at several national laboratories in the United States."

Υποθέτω γίνεται εύκολα αντιληπτό στον αναγνώστη ότι αυτού του είδους η χρήση μιας διάταξης IEC μπορεί να έχει προφανείς εφαρμογές στην φασματοσκοπία Mössbauer.

Θα κλείσω την ενότητα επιλόγου κάνοντας μία ακόμα εκτίμηση δεδομένης της παρατήρησης ότι τα φαινόμενα εκπομπής ενός υλικού σε συνθήκες πυρηνικού συντονισμού γινόταν όλα πιο εύκολα στον εντοπισμό τους όσο οι ενέργειες των δευτερογενών φαινομένων φθορισμού μειωνόταν σε ενέργεια. Κατά συνέπεια ο συγγραφέας του παρόντος πονήματος, δεν θα εντυπωσιαζόταν καθόλου εάν το φαινόμενο Mössbauer γινόταν ανιχνεύσιμο από κάποιον ερευνητή στο μέλλον, σε τόσο χαμηλές ενέργειες φωτονίων όσο αυτών της τυπικής μικροκυματικής ΗΜ ακτινοβολίας.

Βιβλιογραφία

- Albrecht, R. (1987): *A new Spectrometer for Time-Differential Mössbauer Emission Spectroscopy (TDMES)*. , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A257, 209-214.
- Amersham, International Limited (1981): *Mössbauer Sources Technical Catalog RS16-8*. , Buckinghamshire.
- Authier, André (2013): *Early Days of X-ray Crystallography*. , International Union of Crystallography Oxford University Press.
- Bancroft, G. Michael / Burns, Roger G. / Stone, Anthony J. (1968): *Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy-II. Iron silicates of unknown and complex crystal structures*. , Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 33, pp. 547 to 559. Pergamon Press.
- Barrera, R. G. / Estévez, G. A. / Giraldo, J. (1985): *Chemical Information from Photoelectron and Conversion Electron Spectroscopy*. , Eur J. Phys 6 287-294.
- Bethe, Hans / Salpeter, Edwin (1957): *Quantum Mechanics of one and two electron*. , Academic Press New York.
- Binney, James / Skinner, David (2010): *The Physics of Quantum Mechanics*. , Oxford University Press.
- Black, P.J. / Moon, P.B. (1960): *Resonant scattering of the 14-keV iron-57 X-ray, and its interference with Rayleighscattering*. , Nature (London) 188 481-482.
- Borel, E. (1909): *Law of large numbers*, https://en.wikipedia.org/wiki/Law_of_large_numbers. .
- Cadogan, J.M. / Ryan, D.H. (2006): *Mössbauer Spectroscopy*, in: *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, Vij D.R. (ed.). New York, Springer Science & Business Media.
- Canbera (2006): *Genie 2000 Spectroscopy Software*. , Canberra Industries Inc.
- Carlson, Thomas (1978): *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. New York and London, Plenum Press.
- Carretta, Pietro / Lascialfari, Alessandro (2007): *NMR-MRI, μ SR and Mössbauer Spectroscopies in Molecular Magnets*. , Springer.
- Cauchy (1847): *Méthode générale pour la résolution des systèmes d'équations simultanées*. , Comptes Rendus.
- Chadwick, James (1932): *Possible Existence of a Neutron*. , Nature 129 (3252).

- Chang, Jiin Chuan / Wei, Ho Hsiang (1989): *Electrodeposition and Mössbauer Spectra OF Fe-Zn Alloys ON Aluminum Foil.* , Journal of the Chinese Chemical Society 35. 267-271.
- Chen, Yi Long / Yang, De Ping (2007): *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics.* , Willey - VCH Verlag GmbH.
- Christoffersen, Ralph E. (1989): *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics.* , Springer Verlag.
- Cohen, Joel S. (2002): *Computer Algebra and Symbolic Computation.* , A.K Peters.
- Cohen, M. H. / Reif, F. (1957): *Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids.* , Solid state physics.
- Condon, E. U. / G.H.Shortley (1959): *The Theory of Atomic Spectra.* , Cambridge at the University Press.
- Crouthamel, C.E. / Adams, F. / Dams, R. (1970): *Applied Gamma Ray Spectroscopy.* Oxford, Pergamon Press.
- Debye, P. (1913): *Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung.* , Ann. d. Phys. 348, 49.
- Dekking, F.M. / Kraaikamp, C. / Lopuhaa, H.P. / Meester, L.E. (2005): *A Modern Introduction of Probability and Statistics.* London, Springer-Verlag.
- Dickson, Dominic P.E. / Berry, Frank J. (1986): *Mössbauer Spectroscopy.* , Cambridge University Press.
- Douvalis, A.P. / Polymeros, A. / Bakas, T. (2009): *IMSG09: A 57Fe-119Sn Mössbauer Spectra Computer Fitting Program with Novel Interactive User Interface.* , Journal of Physics: Conference Series 217 012014.
- Douvalis, A.P. / Polymeros, A. / Triantafyllou, P. / Bakas, T. (2011): *A New Autonomous Microcontroller-Based Mössbauer Spectroscopy Data Acquisition System.* , 7th Seeheim Workshop.
- Drescher, M. u.a. (2002): *Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy.* , Nature , DOI: 10.1038/nature01143.
- Edmonds (1957): *Angular momentum in quantum mechanics.* Princeton New Jersey, Princeton University Press.
- Engelman, Carl (March 1971): *The legacy of MATHLAB 68 SYMSAC '71: Proceedings of the second ACM symposium on Symbolic and algebraic manipulation.* , ACM Digital library p 29-41.
- Fraser, G. W. (2009): *XRay Detectors in Astronomy.* New York, Cambridge Astrophysics Series.
- Frauenfelder, Hans (1963): *The Mossbauer effect. A review with collection of reprints.* , Benjamin.
- Friedrich, W. / Knipping, P. / Laue, M. (1913): *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen.* , math.-phys. Klasse.

- Fuller, Gladys H. (1976): *Nuclear Spins and Moments*. , J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol 5, No4 DOI: 10.1016/j.apradiso.2009.01.013.
- Gerdau, E. / Ruffer, R. / Winkler, H. / Tolksdorf, W. / Klages, C.P. / Hannon, J.P. (1985): *Nuclear Bragg diffraction of synchrotron radiation in yttrium iron garnet*. , Phys. Rev. Lett. 54 835–838.
- Gibb, T.C (1976): *Principles of Mössbauer Spectroscopy*. , Springer Science + Business Media.
- Gottfried, Kurt / Yan, Tung Mow (2003): *Quantum Mechanics: Fundamentals (second edition)*. , Springer-Verlag.
- Goudsmit, S. / Uhlenbeck, G.E. (1926): , Physica 6 273.
- Gould, R.F (1967): *The Mossbauer effect and its application in chemistry*. , AMC.
- Greenwood, N. / Gibb, T.C. (1971): *Mössbauer Spectroscopy*. London, Chapman and Hall Ltd.
- Griffiths, David J. (2005): *Introduction to Quantum Mechanics*. , Pearson.
- Gruverman, Irwin J. (1996): *Mössbauer Effect Methodology Vol 2*. , Springer Science + Business Media.
- Gütlich, P. / Bill, E. / Trautwein, A.X. (2011): *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamentals and Applications*. Berlin, Heidelberg), Springer-Verlag.
- Haight, F. (1967): *Handbook of the Poisson Distribution*. New York, John Willey and Sons.
- Hann, Julius (1903): <https://docs.scipy.org/doc/numpy/reference/generated/numpy.hanning.html>.
- Hershkowitz, Noah / Walker, J. C. (1967): *Mössbauer Effect of the Second Excited State of ^{57}Fe* . , Physical Review 156, 2.
- Hollander, J. M. / Shirley, D. A. (1970): *Chemical Information from Photoelectron and Conversion Electron Spectroscopy*. , Annual Review of Nuclear Science, 20(1), 435–466.
- Hoy, Gilbert R. / Chandra, Subhas (1967): *Effective Field Parameters in Iron Mössbauer Spectroscopy*. , J. Chem. Phys. 47, 961 doi: 10.1063/1.1712062.
- Hunter, J.D. (2007): *Matplotlib: A 2D Graphics Environment*. , Computing in Science & Engineering 9 90.
- Jackson, John David (1962): *Classical Electrodynamics*. , John Willey.
- Jahoda, Keith / McCammon, Dan (1988): *Proportional counters as low energy photon detectors*. , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A272 8.
- Kalvius, M. / Kienle, P. (2012): *The Rudolf Mössbauer Story: His Scientific Work and Its Impact on Science and History*. , Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Kistner, O. C. / Sunyar, A. W. (1960): *Evidence for quadrupole interaction of ^{57}Fe , and influence of chemical binding on nuclear gamma-ray energy*. , Physical Review Letters 4, 8.

- Krane, K.S. (1988): *Introductory Nuclear Physics*. New York, John Wiley and Sons.
- Kuhn, W. (1929): , *Phil. Mag.* 8, 625.
- Kundig, Walter (1967): *Evaluation of Mössbauer Spectra.* , *Nuclear Instrument and Methods* 48 , 219-228.
- Lamb, Willis E. / Retherford, Robert C. (1947): *Fine Structure of the Hydrogen Atom by a Microwave Method.* , *Physical Review.* 72 (3) 241–243.
- Loveland, Walter D. / Morrissey, David J. / Seaborg, Glenn T. (2017): *Modern Nuclear Chemistry.* , John Wiley & Sons.
- Maddock, Alfred (1997): *Mössbauer Spectroscopy (Principle Application and the Techniques)*. Great Britain, Horwood Publishing (Chemical Sciences Series).
- Marquart (1963): *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters.* , *SIAM Journal on Applied Mathematics.* 11 (2): 431–441.
- May, Leopold (1971): *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy, p.40.* New York-London, Plenum Press.
- McKenzie, J.M. (1979): *Development of the semiconductor radiation detector.* , *Nuclear Instruments and Methods*, 162 49-73.
- Meurer, Aaron u.a. (2017): *SymPy: symbolic computing in Python.* .
- Miley, George / Murali, Krupakar (2014): *Inertial Electrostatic Confinement (IEC) Fusion.* , Springer.
- Moon, P.B. (1951): , *Proc. Phys. Soc. (London)* 64, 76.
- Mössbauer, Rudolf (1959): *Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung in Ir^{191} .* , *Zeitschrift für Naturforschung A.*
- Mössbauer, R. L. (1976): *Nuclear resonance absorption of gamma-radiation and coherent decay modes.* , *Journal de Physique Colloques*, 37 (C6), pp.C6-5-C6-10.
- Mössbauer, R. L. (2000): *The discovery of Mössbauer effect.* , *Hyperfine Interactions* 126 1-12 doi:10.1023/a:1012620106837.
- Nelder, John A. / Mead, R. (1965): *A simplex method for function minimization.* , *Computer Journal.* 7 (4): 308–313.
- Neuenschwabder, Dwight E. (2011): *Emmy Noether's Wonderful Theorem.* , John's Hopkins Univesrity Press.
- Polymeros, A. / Douvalis, A.P. (2020): *An alternative statistical approach to the collection and processing of Mössbauer spectroscopy data..* , *Eur. Phys. J. Plus* 135:756.
- Polymeros, A. / Douvalis, A.P. (2020): *unpublished-in preparation for submission.* .
- Polymeros, A. / Douvalis, A.P. (2021): *unpublished in preparation for submission.* .
- Purcell, E.M. / Torrey, H.C. / Pound, R.V. (1946): *Resonance absorption by nuclear moments in a solid..* , *Phys Rev* 69:37-38.
- Rancourt, G.R. (1996): *Analytical Methods for Mössbauer Spectral Analysis of Complex Materials, in: Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science Vol. 2, G.G Long , F. Grandjean (eds.).* New York, Springer Science & Business Media.

- Rowan Weetaluktuk, W. N. / Cadogan, J. M. / Ryan, D. H. (2014): *Comment on Effective field parameters in iron Mössbauer spectroscopy.* , J. Chem. Phys. 140, 167101.
- Ruby, S.L. (1974): *Mössbauer Experiments without Conventional Sources.* , J. Phys. C6 209.
- Rutherford, E. / Geiger, H. / Bateman, H. (1910): *The Probability Variations in the Distribution of α Particles.* , The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 20, 698.
- Schiffer, J.P. / Marshall, W. (1959): *Recoilless resonant absorption of gamma rays in ^{57}Fe .* , Phys. Rev. Lett. 3, 556 DOI 10.1103/PhysRevLett.3.556.
- Spyder scientific environment (2009): , <https://www.spyder-ide.org/>.
- Slichter (1989): *Principles of Magnetic Resonance (3rd Edition).* , Springer-Verlag.
- Stirling, J. (1730): *Methodus Differentialis ...* , <https://mathworld.wolfram.com/StirlingsApproximation.html>.
- Sturhahn, Wolfgang (2004): *Nuclear resonant spectroscopy.* , J. Phys.: Condens. Matter 16 S497–S530.
- Sturhahn, W. / Alp, E.E. / Toellner, T.S. / Hession, P. / Hu, M. / Sutter, J. (1998): *Introduction to nuclear resonant scattering with synchrotron radiation.* , Hyperfine Interactions 113 47–58.
- SymPy, Quantum (2007): <https://docs.sympy.org/latest/modules/physics/quantum/>. .
- Thompson, Albert C. (2001): *X-Ray Data Booklet.* , Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Tsoufanidis, N. / Landsberger, S. (2015): *Measurement and Detection of Radiation.* , Taylor and Francis, New York.
- Varshalovich, D.A. / Moskalev, A.N. / Khersonskii, V.K (1988): *Quantum Theory of Angular Momentum.* , World Scientific, Signapore.
- Virtanen, P. / Gommers, R. (2020): *SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python.* , Nature Methods 17 261.
- Voyer, C. J. / Ryan, D. H. (2006): *A complete solution to the Mössbauer problem, all in one place.* , Hyperfine Interact doi: 10.1007/s10751-006-9467-2.
- Waller, I. (1923): *Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen.* , Z. Phys. 17 398.
- Walt, S. Vander / Colbert, S.C. / Varoquaux, G. (2011): *The NumPy Array: A Structure for Efficient Numerical Computation.* , Computing in Science & Engineering 13 22.
- Wasylishen, Roderick E. / Sharon / Ashbrock, E. / Wimperis, Stephen (2012): *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials.* , Willey.
- Weisskopf, Victor F. / Blatt, John M. (1952): *Theoretical Nuclear Physics.* , Springer-Verlag ,New York.
- Wertheim, Gunther K. (1964): *Mossbauer effect Principles and Applications.* , Academic Press.

- Westfall, Catherine (2005): *The Big and Little of Fifty Years of Mössbauer Spectroscopy at Argonne.* , Argonne National Laboratory.
- Wigner, Eugene P. (1964): *Symmetry and Conservation Laws.* , Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 51, No. 5, pp. 956-965.
- Wood, R. W. (1902): *The anomalous dispersion of sodium vapour.* , Philosophical Magazine Series 6.
- Yoshida, Yutaka / Langouche, Guido (2013): *Mössbauer Spectroscopy.* , Springer.