

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Лекции для студентов 3-го курса дневного отделения химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Лекция 11_12.

**Спектроскопия ядерного гамма-резонанса
(Мёссбауэровская спектроскопия)**

Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ
Сулейманов Евгений Владимирович

Литература (специализированная)

1. Гольданский В.И. Эффект Мёссбауэра. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 82 с.
2. Мёссбауэр Р.Л. Резонансное ядерное поглощение - квантов в твердых телах без отдачи. // Успехи физических наук, 1960, Т. 72, Вып. 4, С. 658–671.
3. Мёссбауэровская спектроскопия замороженных растворов. / Под ред. А. Вертеша и Д. Надя. М.: Мир, 1998. 398 с.

Примечание: см. также общую литературу по ФМИ

История открытий

1900 г. – П.У. Виллард (Франция) при изучении солей радия открыл γ -излучение

Длина волны, м	Частота, Гц	Энергия фотона
$< 5 \cdot 10^{-12}$	$> 6 \cdot 10^{19}$	10МэВ ÷ 1(100)кэВ



Пауль Ульрих Виллард
(28.09.1860 – 13.12.1934)

1921 г. – Отто Ган (Германия) открыл явление ядерной изомерии (1936 г. - К.Ф. фон Вейцзеккер разработал её теорию)

1929 г. – Вернер Кун (Швейцария) высказал гипотезу о возможности резонансного поглощения γ -излучения

1950 - 1951 г. – Филипп Б. Мун (Англия) и Карл Мальмфурс (Швеция) независимо реализовали эксперименты, в которых наблюдали резонансное поглощение γ -излучения

История открытий

1958 г. – Р.Л. Мёссбауэр (Германия) открыл поглощение γ -излучения в твердых телах без отдачи. В 1961 г. за это открытие ему присуждена Нобелевская премия по физике.

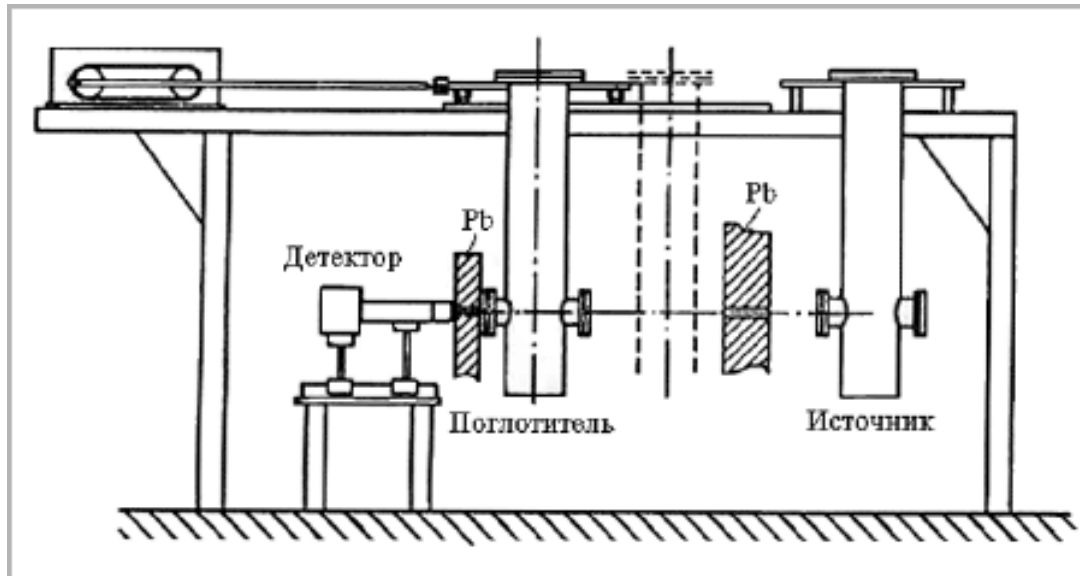
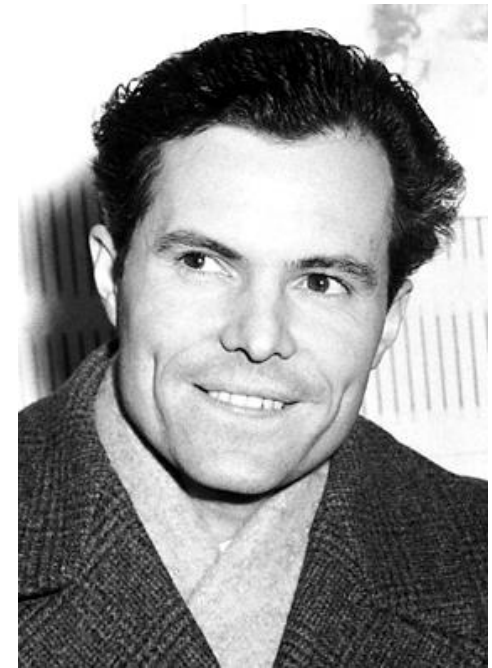


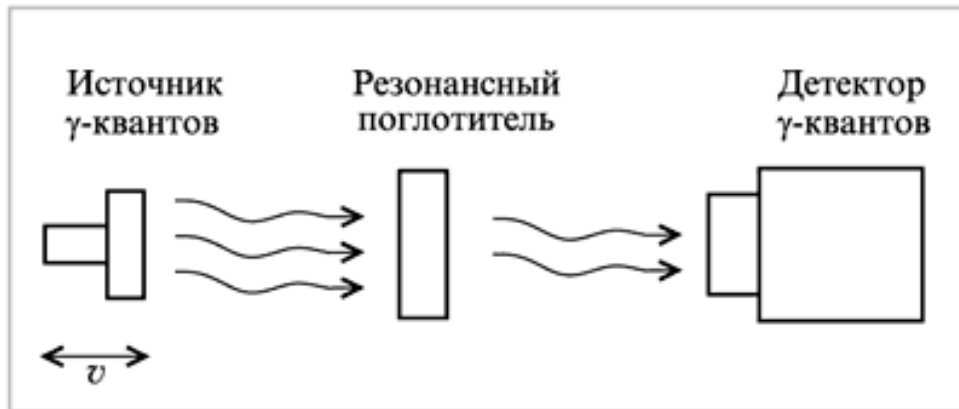
Схема установки Р.Л. Мёссбауэра



**Рудольф Людвиг
Мёссбауэр**
(31.01.1929 – 15.09.2011)

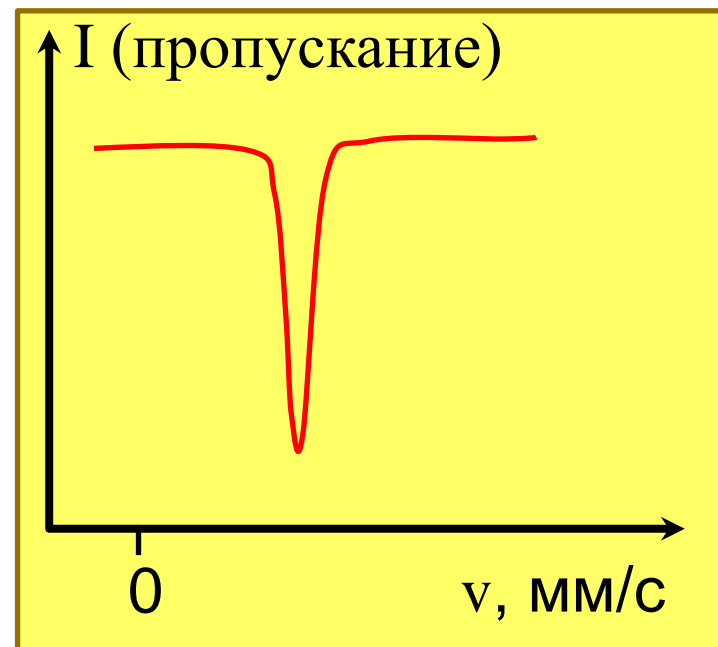
Постановка задачи (эксперимент)

Упрощенная схема ЯГР спектрометра



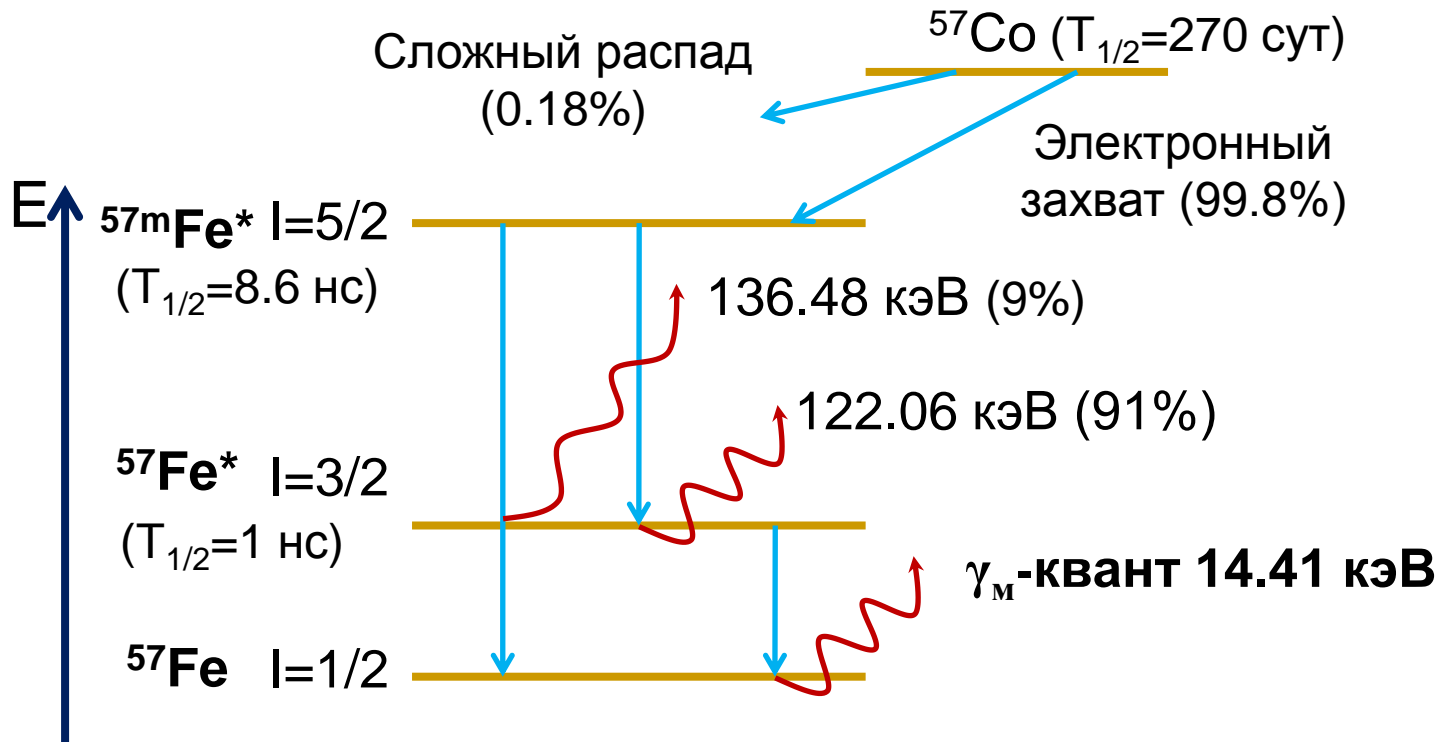
Спектрометр Мёссбауэра SM 1101C
(SM 2101Turbo), Россия

Спектр ЯГР



Свойства атомных ядер

Ядерные изомеры – ядра (атомы) изотопа одного химического элемента, различающиеся такими параметрами как энергия, спиновое квантовое число, радиус и др.



Объекты исследования метода

Мёссбауэровские изотопы в периодической системе элементов (ячейки выделены розовым цветом)																	
<u>H</u>																	<u>He</u>
<u>Li</u>	<u>Be</u>											<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>
<u>Na</u>	<u>Mg</u>											<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	*	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>
<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	**	<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	<u>Ds</u>	<u>Rg</u>	<u>Cn</u>						
	*	<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>	
	**	<u>Ac</u>	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>	

Объекты исследования метода – твердые тела, жидкости в порах с размерами несколько нм

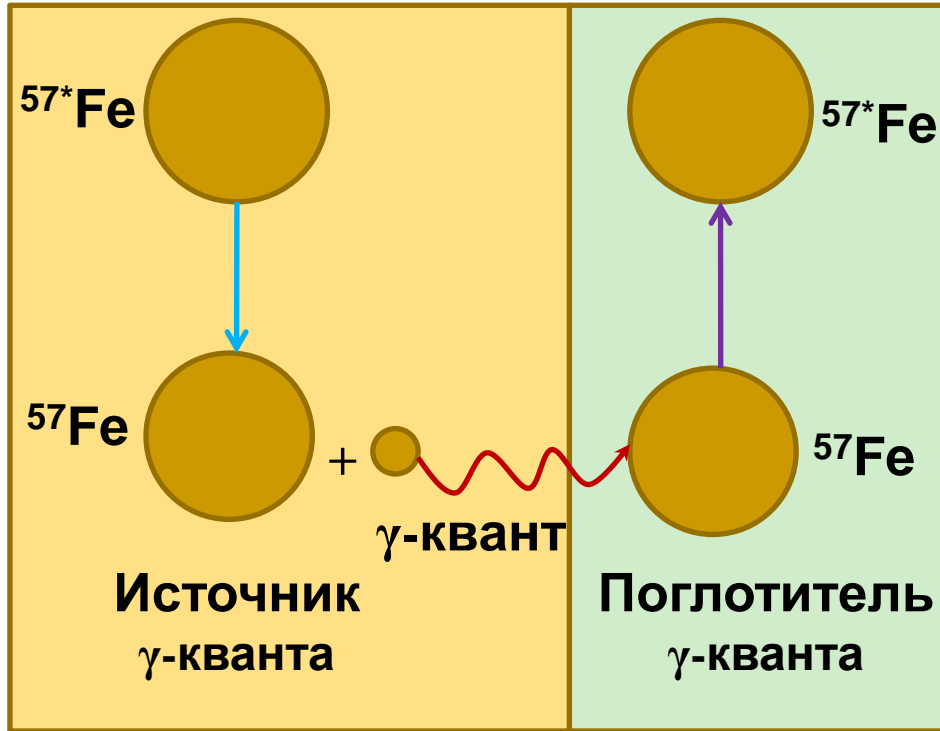
Характеристики некоторых мёссбауэровских ИЗОТОПОВ

Изотоп	E_γ , кэВ	I_0	I_B	Содержание в природе, %	ΔR
^{57}Fe	14.4	1/2	3/2	2.19	<0
^{119}Sn	23.9	1/2	3/2	8.58	>0
^{129}Xe	39.6	1/2	3/2	26.44	>0
^{129}I	27.8	7/2	5/2	-	>0

I_0 – ядерное спиновое квантовое число ядра в основном состоянии

I_B – ядерное спиновое квантовое число ядра в возбужденном состоянии

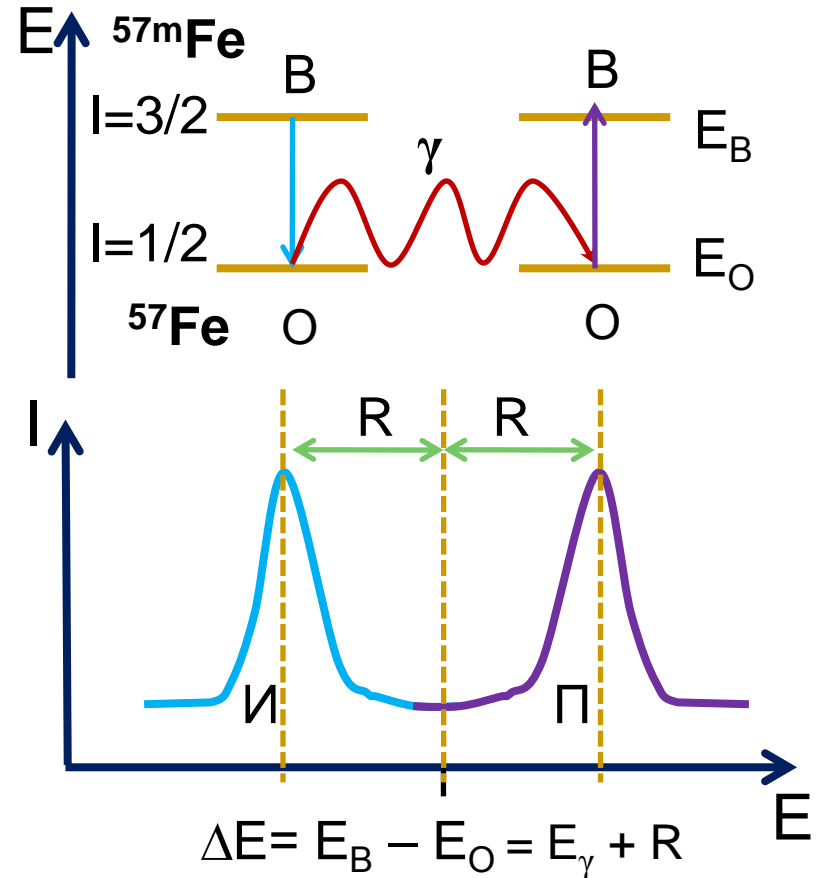
Возможность ЯГР на ядрах, находящихся в одинаковом химическом окружении (газы, жидкости)



R – энергия отдачи ядру

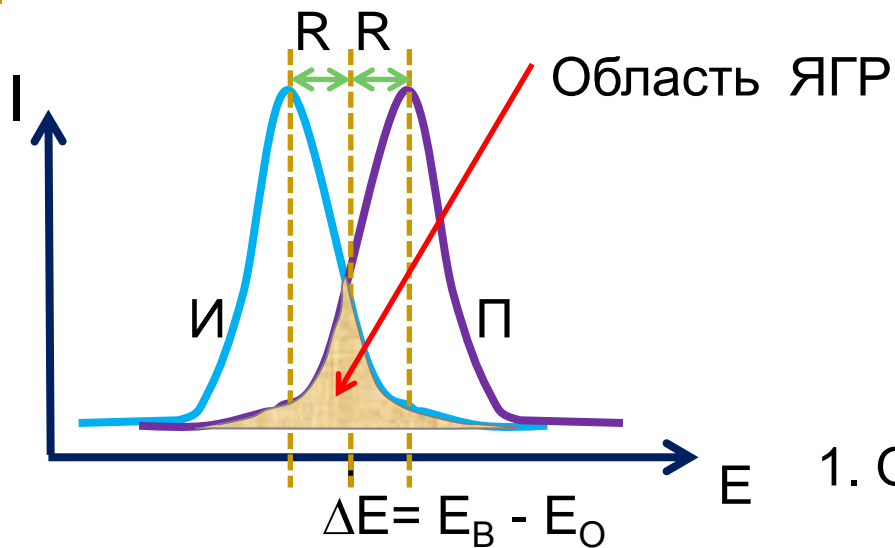
O, B – основное и возбужденное состояние ядра

И, П – источник и поглотитель γ-квантов



Спектр источника и поглотителя
(ЯГР не происходит!)

Как уменьшить энергию отдачи?

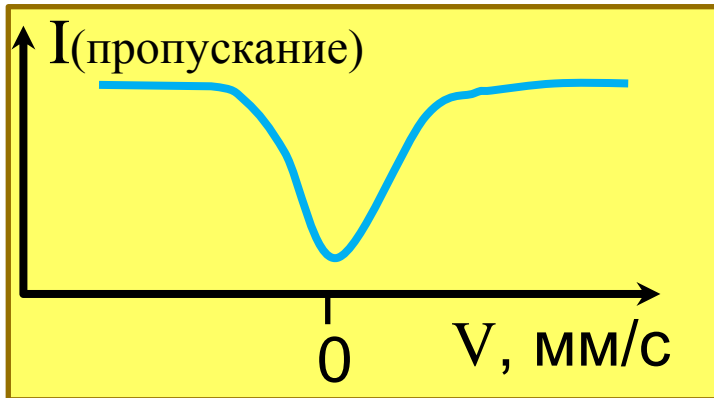


$$R = \frac{E_{\gamma}^2}{2m_{\text{я}}c^2}$$

$m_{\text{я}}$ – эффективная масса ядра

Пример

1. Отдельный атом ^{57}Fe
 $R = 2 \cdot 10^{-3}$ эВ
2. Атом ^{57}Fe в кристаллите массой 10^{-18} г
 $R = 2 \cdot 10^{-13}$ эВ



Спектр ЯГР

Для уменьшения энергии отдачи необходимо увеличить эффективную массу ядер излучателей и поглотителей

Причины уширения линий в спектре ЯГР

- 1. Технические причины**
- 2. Естественное уширение линий**
- 3. Доплеровское уширение линий**

Естественное уширение линий в спектре ЯГР

Обусловлено неопределенностью энергии возбужденного ядра



$\Delta E \cdot \Delta t = h/2\pi$; ΔE – неопределённость по энергии,

Δt – время жизни возбужденного состояния

Если $\Delta t \rightarrow 0$, $\Delta E \rightarrow \infty$ - линии в спектре интенсивные (хорошо), но очень широкие (плохо).

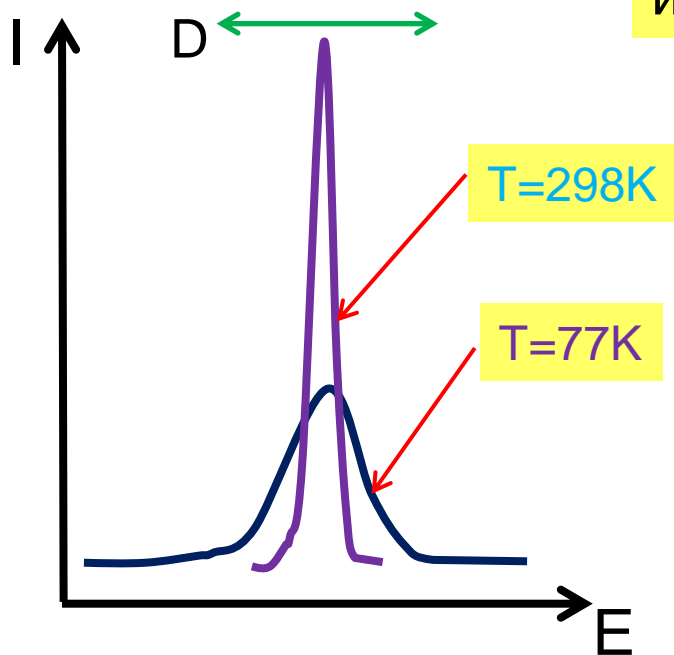
Если $\Delta t \rightarrow \infty$, $\Delta E \rightarrow 0$ - линии в спектре малоинтенсивные (плохо), но узкие (хорошо).

Наиболее оптимальное время жизни Δt : 10^{-6} - 10^{-10} с

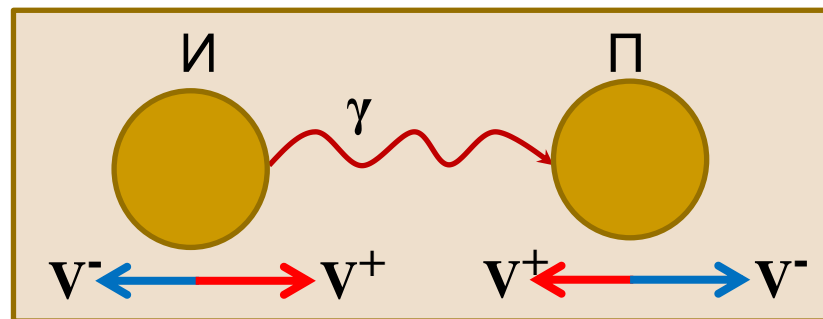
Доплеровское уширение линий в спектре ЯГР (1)

Обусловлено тепловыми колебаниями атомного ядра (излучателя/поглотителя)

V , мм/с – скорость движения источника/поглотителя γ -квантов



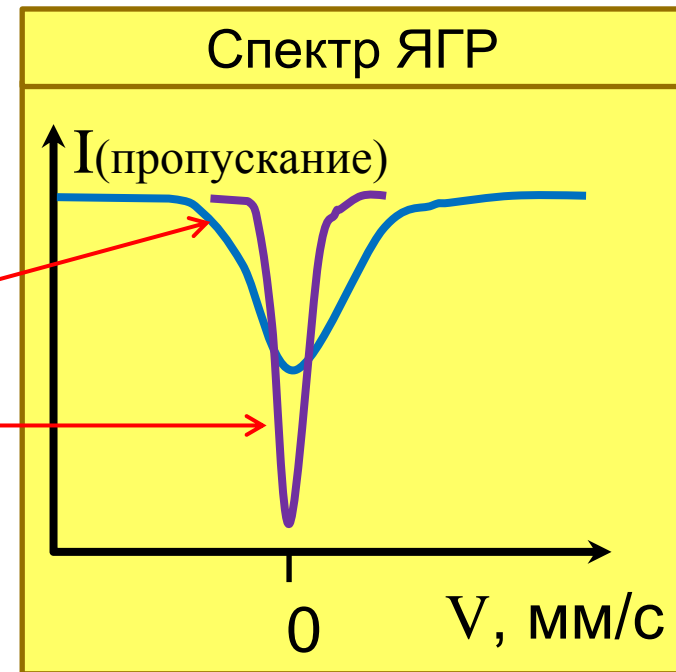
Спектр источника/поглотителя



$$(E_\gamma)_V = (E_\gamma)_{V=0} \left(1 + \frac{V^+}{c} \right)$$
$$(E_\gamma)_V = (E_\gamma)_{V=0} \left(1 - \frac{V^-}{c} \right)$$

Доплеровское уширение линий в спектре ЯГР (2)

$$D = 2 \frac{E_{\gamma}^2}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m_{\text{я}}}}$$



Для уменьшения доплеровского уширения линий необходимо увеличить эффективную массу ядер излучателей и поглотителей, а также понизить температуру

Пример ($^{57\text{m}}\text{Fe}$)

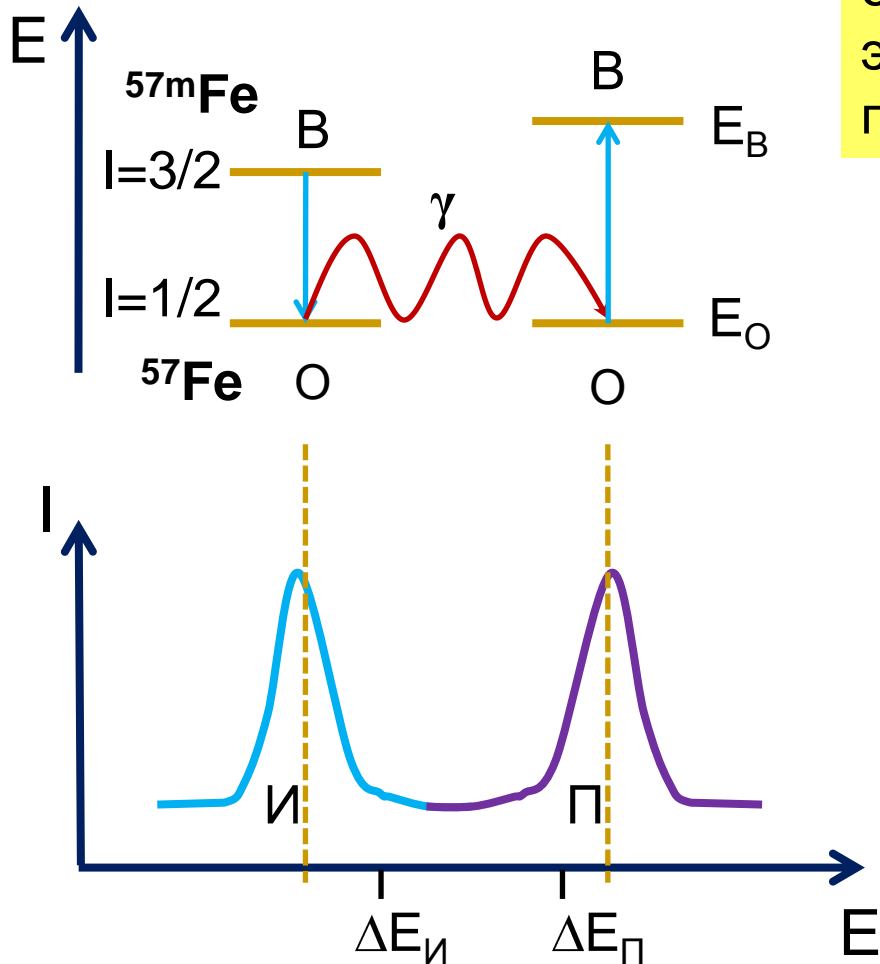
$T=298\text{K}; D = 2.8 \cdot 10^{-2}$ эВ

$T=77\text{K}; D = 1.4 \cdot 10^{-2}$ эВ

$T=4.2\text{K}; D = 3.2 \cdot 10^{-3}$ эВ

Возможность ЯГР на ядрах, находящихся в различном химическом окружении

$\delta E = KQr^2$ – смещение уровней энергии ядер в зависимости от плотности электронов (Q) на них



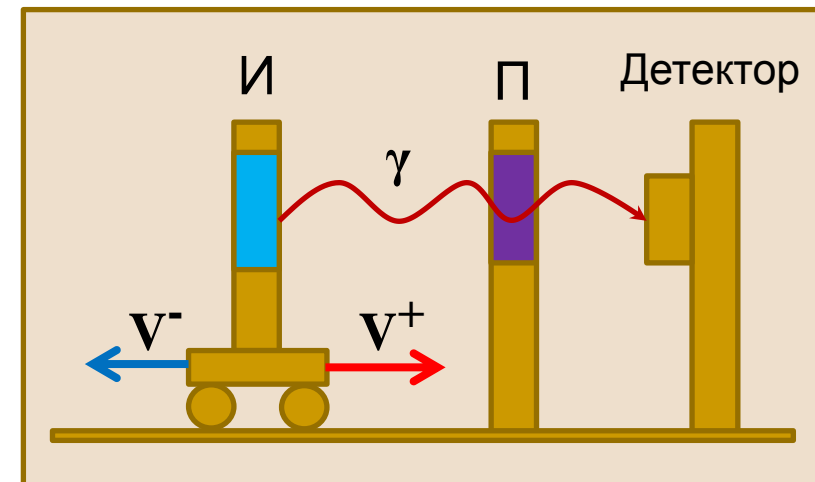
Т.к. спектры испускаемых и поглощаемых γ -квантов не перекрываются, то при неподвижном источнике γ -квантов ЯГР не происходит!

Получение спектра ЯГР

Пример:

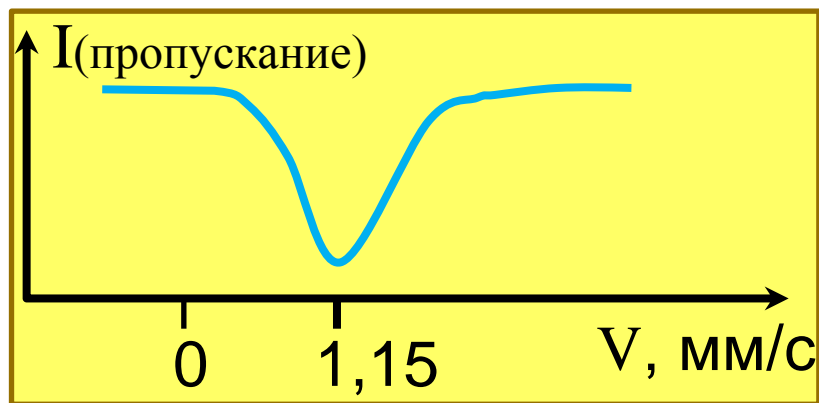
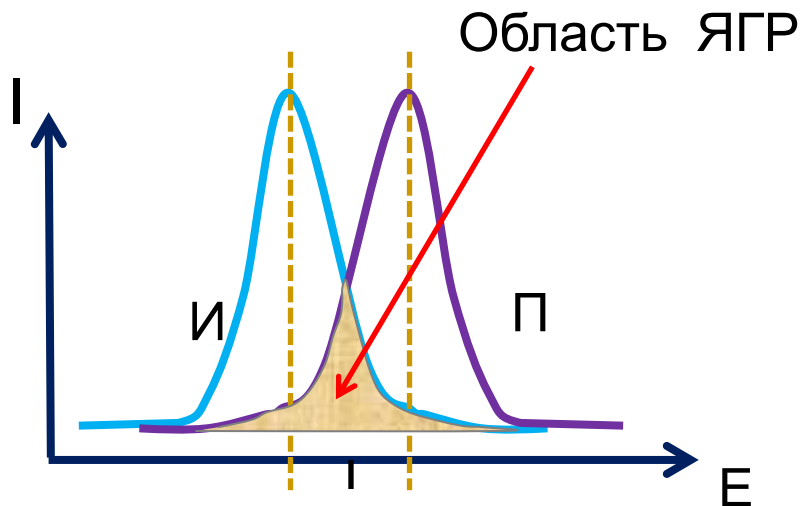
Источник – SnO_2 (кр.)

Поглотитель (исследуемый образец) – SnBr_4 (кр.)



$$(E_\gamma)_V = (E_\gamma)_{V=0} \left(1 + \frac{V^+}{c} \right)$$

$$(E_\gamma)_V = (E_\gamma)_{V=0} \left(1 - \frac{V^-}{c} \right)$$



Спектр ЯГР

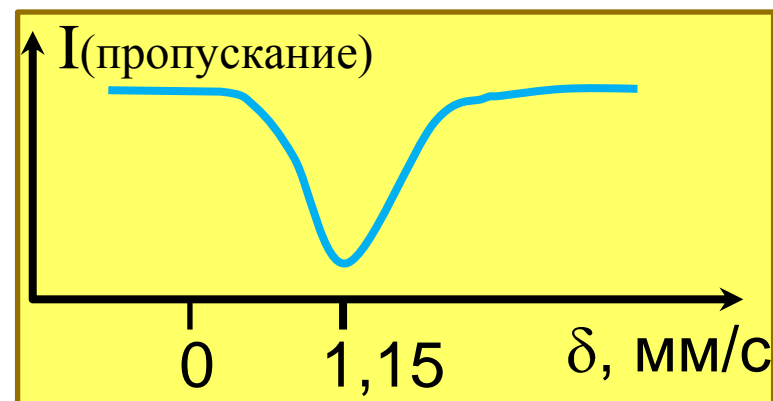
Химический сдвиг (δ)

$$\delta^* = \Delta E_{(\text{П})} - \Delta E_{(\text{И})}$$

$\Delta E_{(\text{П})}$, $\Delta E_{(\text{И})}$ – разность энергий основного и возбужденного состояний ядер поглотителя и источника γ -квантов

П – поглотитель γ -квантов (исследуемый образец)

Спектр ЯГР SnBr_4



$$\delta = A \cdot \Delta R \cdot [|\psi_s(0)_{\text{П}}|^2 - |\psi_s(0)_{\text{И}}|^2]$$

δ – скорость движения источника - центровой (~химический, изомерный) сдвиг ($\delta \equiv V$)

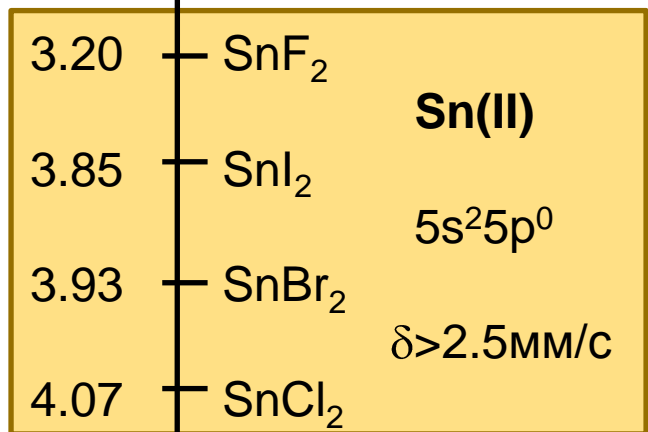
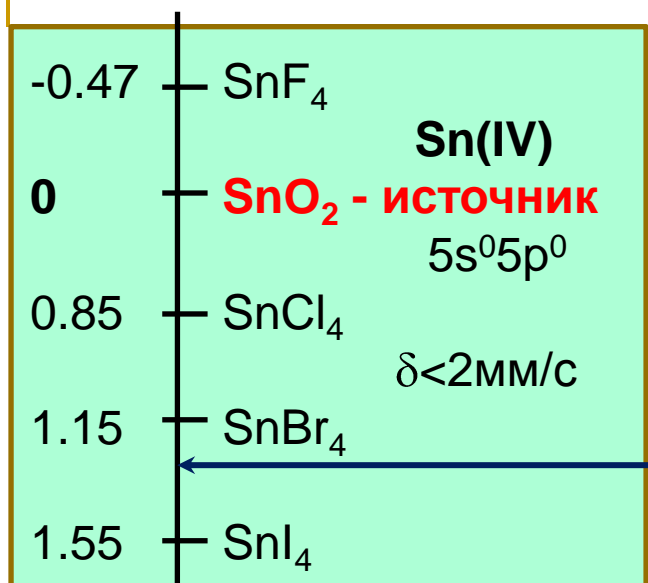
A – коэффициент пропорциональности

$\Delta R = (R_{\text{В}} - R_{\text{О}})$ – разность радиусов ядра в возбужденном и основном состояниях

$|\psi_s(0)_{\text{П}}|^2$ – s-электронная плотность на ядре поглотителя

$|\psi_s(0)_{\text{И}}|^2$ – s-электронная плотность на ядре источнике

Химический сдвиг (пример)



$\downarrow \delta, \text{ мм/с}$

$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ($\delta = 1.22 \text{ мм/с}$)

$$\delta = A \cdot \Delta R \cdot [|\psi_s(0)_{\text{п}}|^2 - |\psi_s(0)_{\text{и}}|^2]$$

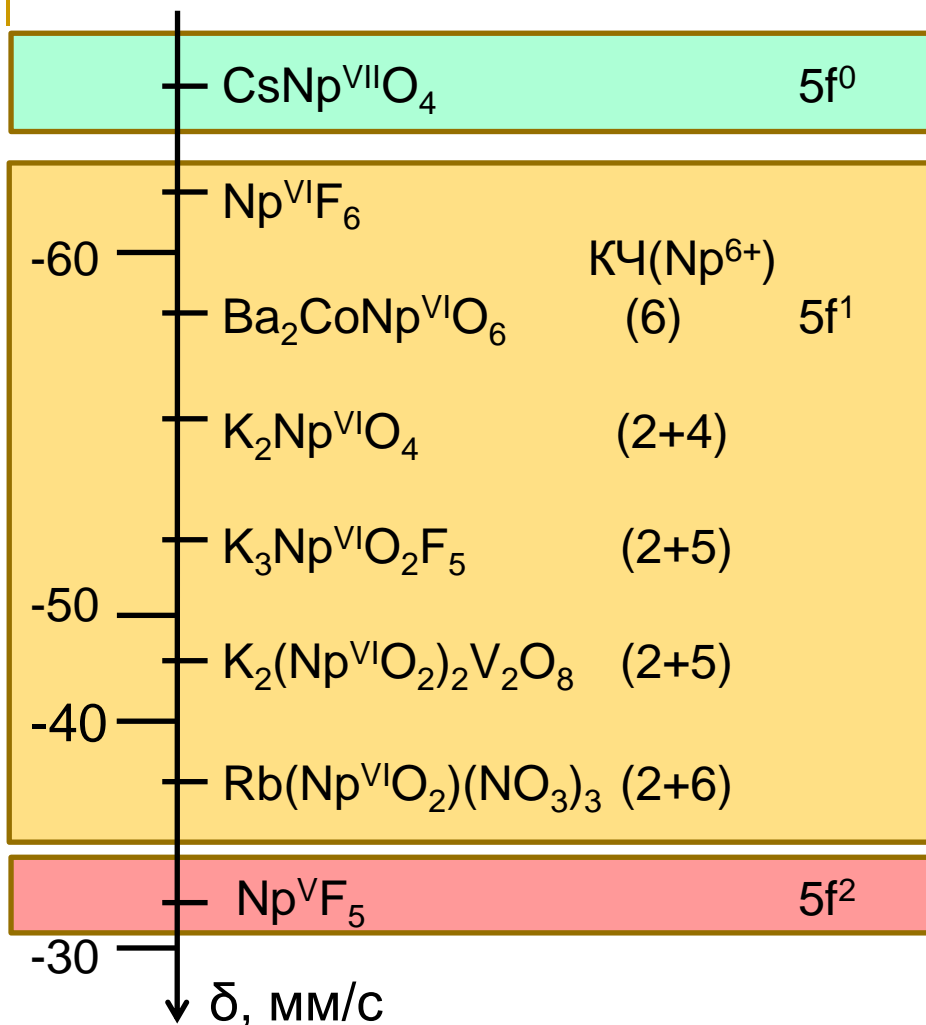
$$\Delta R(^{119}\text{Sn}) > 0$$

$|\psi_s(0)_{\text{п}}|^2$ — s-электронная плотность на ядре поглотителя (исследуемом атоме олова)

$|\psi_s(0)_{\text{и}}|^2$ — s-электронная плотность на ядре источнике (оксиде олова; во всех опытах — постоянная величина)

Электроотрицательность заместителя $\downarrow \Rightarrow$
 $|\psi_s(0)_{\text{п}}|^2 \uparrow \Rightarrow$
 $\delta \uparrow$

Влияние заселенности p-, d- и f-орбиталей на значение δ



Увеличение доли p-, d- и f-электронов приводит к экранированию ядра от s-электронов, т.е. к снижению $|\psi_s(0)_\Pi|^2$

$$\Delta R(^{237}\text{Np}) < 0$$

Источник - $^{237}\text{NpAl}_2$

KЧ(Np⁶⁺) – координационное число ионов нептуния

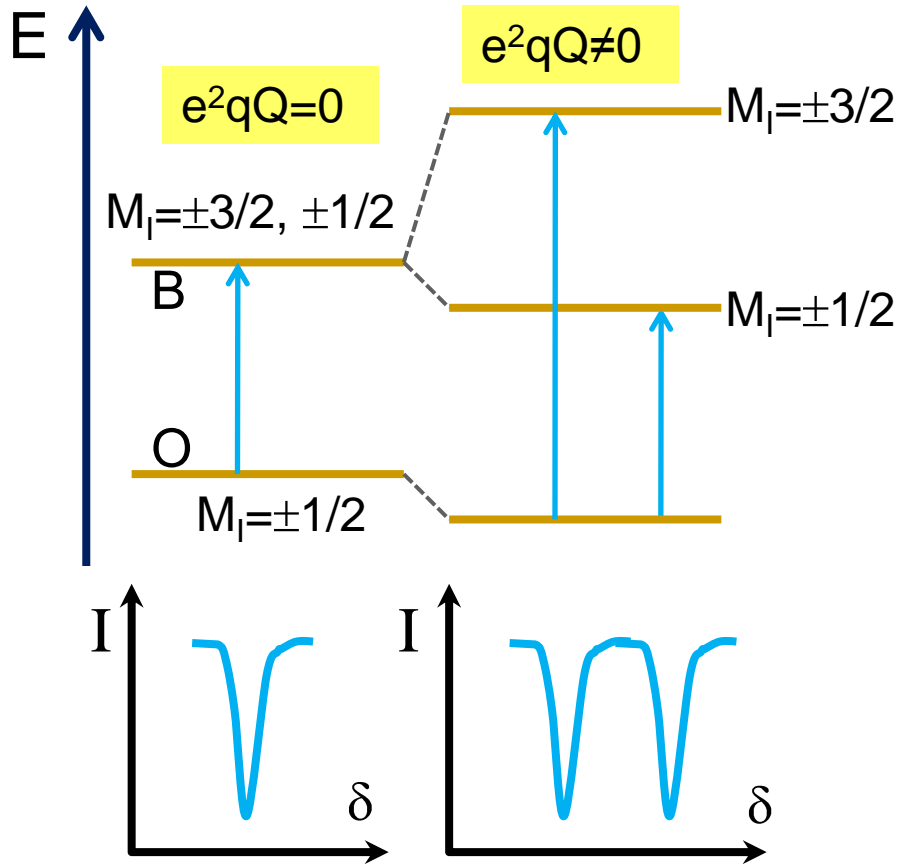
Кол-во f-электронов $\uparrow \Rightarrow$

$$|\psi_s(0)_\Pi|^2 \downarrow \Rightarrow$$

$\delta \downarrow$ (по модулю!, т.к. $\Delta R(^{237}\text{Np}) < 0$)

$$\delta = A \cdot \Delta R \cdot [|\psi_s(0)_\Pi|^2 - |\psi_s(0)_\text{II}|^2]$$

Квадрупольное расщепление (электрические взаимодействия, ТС)



$$\delta E(M_I) = \left(\frac{e^2 q Q [3M_I^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)} \right)$$

$\delta E(M_I)$ – изменение энергии уровня

$e q$ – градиент электрического поля на ядре

$e Q$ – квадрупольный момент ядра ($Q \neq 0$ у ядер с $I > 1/2$)

$e^2 q Q$ – константа квадрупольного расщепления, Гц

$$I=3/2 \quad M_I=\pm 3/2 \quad \delta E(M_I) = e^2 q Q$$

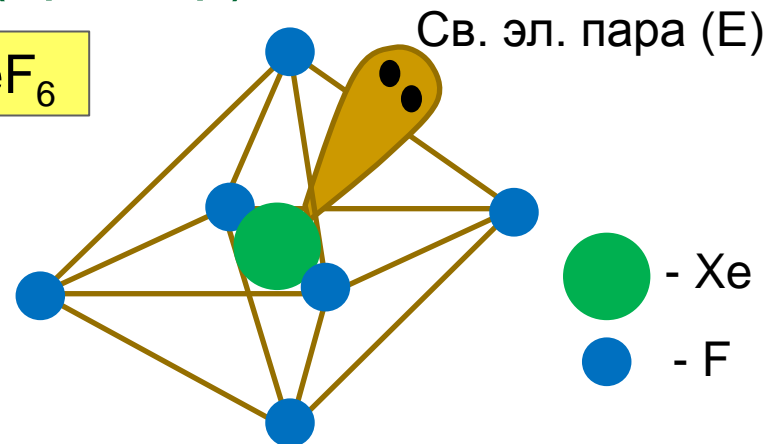
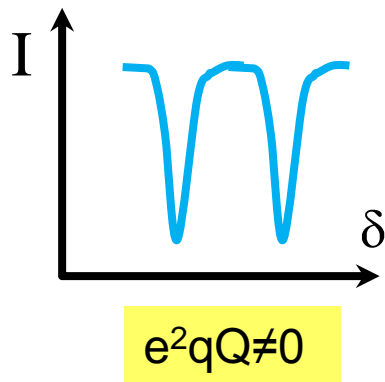
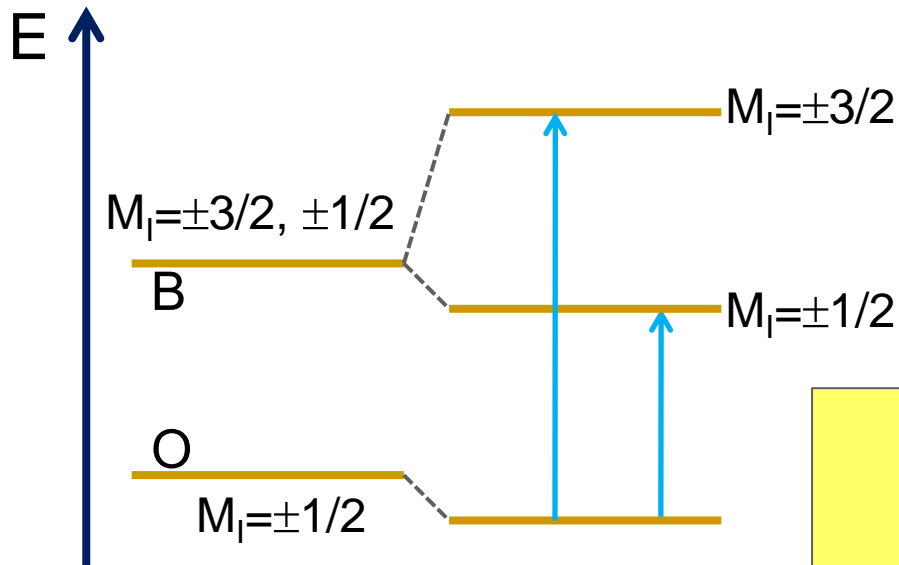
$$I=1/2 \quad M_I=\pm 1/2 \quad \delta E(M_I) = - e^2 q Q / 4$$

Спектры ЯГР без к.р. и с к.р.

$\Delta M_I = 0, \pm 1$ - правило отбора

Квадрупольное расщепление (пример)

Спектр ЯГР Молекулы XeF_6



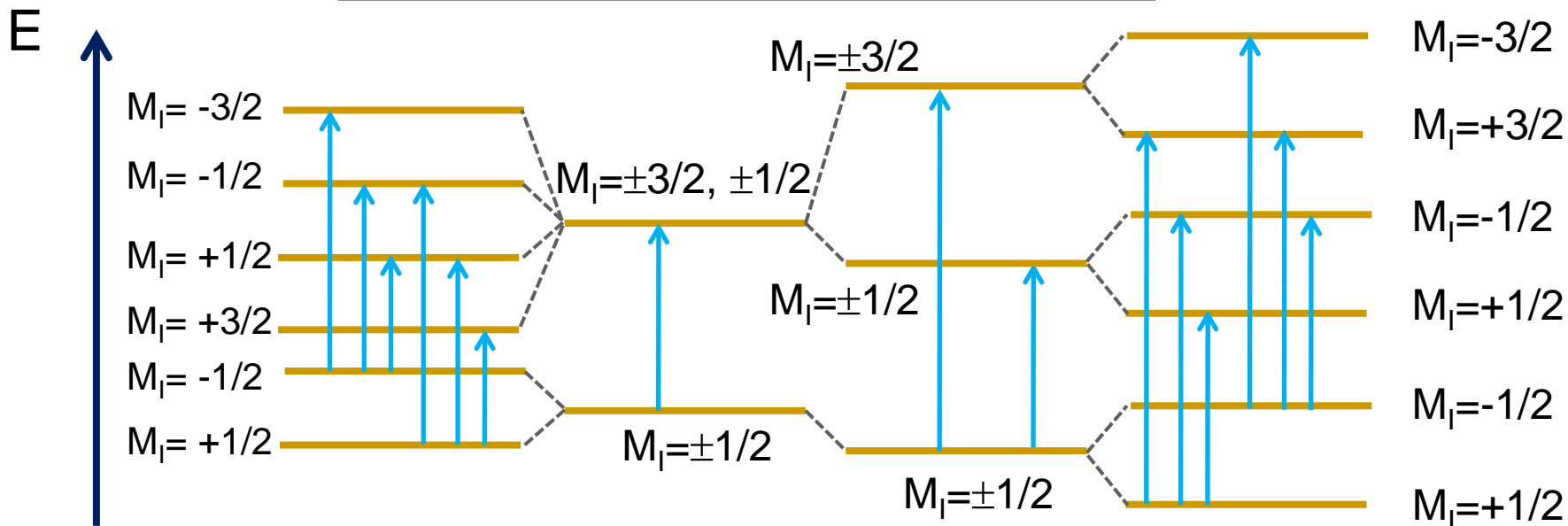
Молекула XeF_6
 $I(^{129}\text{Xe})=3/2$, т.е. $eQ \neq 0$

Формула по методу Гиллеспи: AX_6E
 $k=7$; одношапочный октаэдр

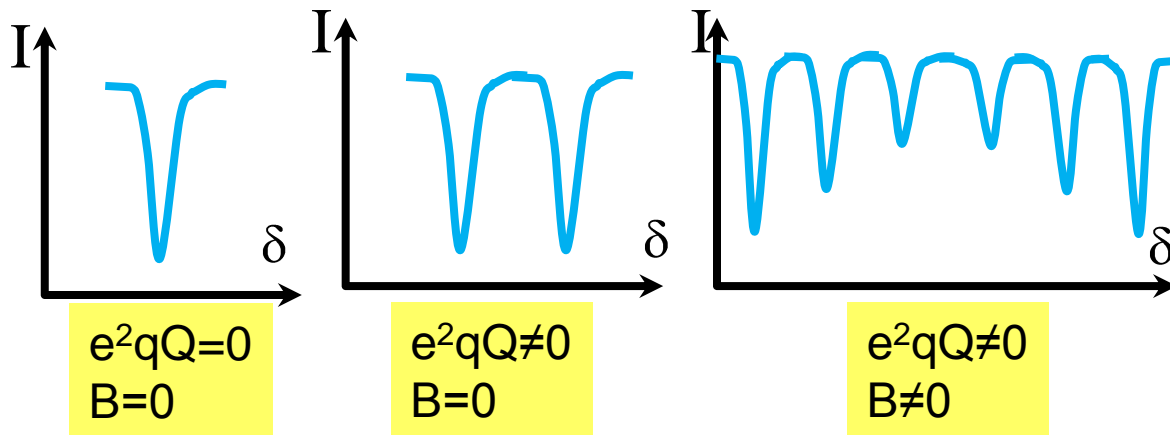
Т.о., градиент электрического поля на ядре атома ксенона ($eq \neq 0$) обусловлен асимметрией электронного окружения

Магнитные взаимодействия (СТС)

Спектры ЯГР без/с к.р. и без/с стс



Теорию расщепления энергетических уровней ядер в магнитном поле и структуру переходов смотрите в лекциях по спектроскопии ЯМР



Перечень задач, решаемых спектроскопией ЯГР

1. Идентификация изотопов
2. Определение валентности (степени окисления) элементов
3. Определение заселенности валентных s-, p-, d-, f-подуровней; донорно-акцепторных свойств атомов и их группировок; степени ковалентности (ионности) химических связей
4. Определение симметрии электрического поля вокруг ядра
5. Определение спинового состояния атомов (ионов)
6. Определение координационного числа атомов в соединениях

Задание для самостоятельной работы: разобрать метод «Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса». См., например, Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Высшая школа. 2003. 683с.