

П.Б.Фабричный, К.В.Похолок

**МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ
ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ
ДИАГНОСТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ**

*Конспект курса лекций для студентов старших курсов и
аспирантов химического факультета МГУ*

2008

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ЛЕКЦИЙ

Лекция 1

Использование ядерных излучений для получения химической информации (метод радиоактивных индикаторов, «метод $\Delta\lambda/\lambda$ », изучение взаимодействия позитрония с «химическим окружением», метод μSR , метод возмущенных угловых корреляций). Химическая диагностика, основанная на анализе сверхтонких взаимодействий.

Лекция 2

Физические принципы эффекта Мессбауэра. Мессбауэровские изотопы. Мессбауэровская спектроскопия. Спектры поглощения, эмиссионные спектры, спектры отражения, спектры «на электронах конверсии». Форма резонансного пика. Факторы, влияющие на время регистрации мессбауэровского спектра, обеспечивающее возможность корректного расчета его параметров.

Лекция 3

Параметры мессбауэровских спектров. «Динамические параметры»: f -фактор, температурный сдвиг (доплеровский сдвиг второго порядка). Сверхтонкие параметры. Изомерный (химический) сдвиг.

Лекция 4

Интерпретация изомерных сдвигов. Изомерные сдвиги 5s5p-элементов (^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te). Изомерные сдвиги ^{57}Fe . Пересчет значений изомерных сдвигов, полученных с разными источниками и относительно различных «стандартных поглотителей».

Лекция 5

Квадрупольное взаимодействие. Квадрупольные моменты ядер и их взаимодействие с градиентом электрического поля (ГЭП) в кристаллах. ГЭП, обусловленный окружающими ионами. ГЭП, обусловленный валентными электронами. Влияние температуры. Знак константы квадрупольного взаимодействия.

Лекция 6

Соотношение между интенсивностями компонент квадрупольного дублета. Влияние ориентации образца относительно оси наблюдения. Определение знака константы квадрупольного взаимодействия. Эффект Гольданского-Карягина. Другие возможные причины асимметрии квадрупольного дублета. Установление происхождения асимметрии.

Лекция 7

Магнитное сверхтонкое расщепление мессбауэровских спектров. Спектры ^{57}Fe . Диаграмма подуровней основного и первого возбужденного состояния. Расчет значений магнитного сверхтонкого поля. Происхождение магнитного сверхтонкого поля на ядрах железа. Знак сверхтонкого поля. Условия появления магнитной структуры спектров ^{57}Fe . Особенности спектров ферро-, ферри- и антиферромагнетиков.

Лекция 8.

Магнитное расщепление мессбауэровских спектров ^{119}Sn . Интенсивности линий магнитной сверхтонкой структуры. Комбинированное магнитное и электрическое сверхтонкое взаимодействие для $I_e = 3/2$. Примеры интерпретации магнитно-расщепленных спектров.

Лекция 9

Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования быстрых процессов. Электронный перенос между соседними катионами. Переход Вервея в магнетите. Проявление суперпарамагнетизма в спектрах ^{57}Fe .

Лекция 10

Мессбауэровская спектроскопия на ядрах примесных атомов. Метод мессбауэровского диамагнитного зонда. Факторы, влияющие на величину магнитного поля на ядрах диамагнитных катионов. Примеры интерпретации спектров катионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в структуре некоторых оксидов 3d-металлов.

Лекция 11

Применение диамагнитных зондовых катионов для исследования границы раздела твердое тело/газ и протекающих на ней реакций. Антиферромагнитный субстрат Cr_2O_3 . Условия перехода ионов ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te из объема на поверхность Cr_2O_3 . Причина стабилизации поверхностных ионов олова, сурьмы и теллура в низших степенях окисления при отжиге в водороде.

Лекция 12

Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования высокодисперсных веществ. Возможные изменения вероятности переходов без отдачи, изомерного сдвига, квадрупольного расщепления, магнитного сверхтонкого расщепления. Суперпарамагнитная релаксация. «Коллективные тепловые возбуждения» в магнитно упорядоченных частицах.

Лекция 13

Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования кристаллохимии магнитно упорядоченных соединений. Оксиды со структурой шпинели. Соединения, содержащие железо в высших степенях окисления. Особенности проявления процесса диспропорционирования Fe(VI) в спектрах ^{57}Fe и спектрах зондовых катионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$.

Лекция 14

Применение мессбауэровской спектроскопии в гетерогенном катализе. Катализаторы, содержащие нанесенные соединения железа. Катализатор синтеза аммиака. Катализаторы обессеривания нефти на основе сульфида железа и смешанного сульфида железа и молибдена. Реакция окисления CO кислородом в присутствии Cr_2O_3 с добавками ^{119}Sn .

Заключение

Основные достоинства и недостатки метода мессбауэровской спектроскопии. Когда же на практике применение мессбауэровской спектроскопии имеет смысл?

Лекция 1

Примеры использования ядерных излучений для получения химической информации

Метод радиоактивных индикаторов [1]

Наиболее простое применение ядерных излучений для химической диагностики основано на легкости их регистрации, что позволяет наблюдать за элементом, имеющим радиоактивный нуклид, в различных участках исследуемой системы. Речь идет о методе **радиоактивных индикаторов**. С его помощью можно решать задачи трех основных типов:

- ***Изучение процессов, связанных с перемещением вещества*** (определение параметров диффузии и самодиффузии, установление факта протекания обменных реакций, контроль герметичности исследуемой системы и т.д.).

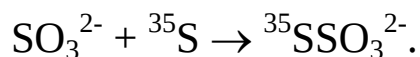
Соответствующие эксперименты могут включать в себя определение радиоактивности (активности) слоев (срезов) твердофазного материала на различном расстоянии от точки нанесения радиоактивного индикатора (метки, «трассера»), контроль активности в одной из фаз гетерогенной системы, проведение измерений с целью обнаружения возможных утечек и т.д;

- ***Исследование молекулярной структуры и механизма химических реакций.***

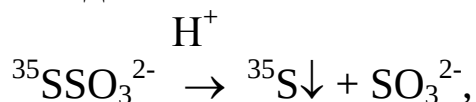
В качестве примера применений такого типа можно указать прием, заключающийся в синтезе исследуемого соединения с использованием одного из компонентов, содержащего радиоактивную метку, с последующим анализом распределения активности в продуктах разложения синтезированного соединения. Так, в случае тиосульфат-аниона, $S_2O_3^{2-}$, априори возможно существование двух форм, в одной из которых (а) атомы серы являются химически эквивалентными, а в другой (б) - химически неэквивалентными:



Для выяснения природы связей, образуемых серой, достаточно синтезировать тиосульфат с использованием «меченой» элементарной серы (^{35}S , β -распад, максимальная энергия частиц $E_\beta = 167$ кэВ, период полураспада $T_{1/2} = 87$ дней.). Тиосульфат-анион образуется при кипячении раствора сульфита натрия с порошком элементарной серы:



Затем анион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ разлагают добавлением кислоты



после чего определяют распределение активности по продуктам реакции. В данном случае эксперимент показывает, что активность по-прежнему сосредоточена в элементарной сере (выпавшей в осадок). Это означает, что в структуре тиосульфат-аниона атомы серы не являются равноценными (что, соответственно, исключает форму (а));

• Аналитические применения.

Существует несколько способов определения концентрации малорастворимых веществ посредством анализа распределения радиоактивности между жидкой и твердой фазами. Некоторые из этих методов основаны на том же принципе, что и в случае выяснения природы связей серы в тиосульфате. Для аналитических целей может также использоваться облучение элементарными частицами (активация) исследуемых образцов с последующим измерением их активности. Чаще всего для облучения используют нейтроны (нейтроноактивационный анализ). Принцип таких определений заключается в сравнении «наведенной» активности исследуемого элемента в анализируемом материале (пропорциональной содержанию этого элемента) с активностью эталона, облученного в идентичных условиях.

Метод радиоактивных индикаторов практически не имеет ограничений с точки зрения анализируемых с его помощью элементов и пригоден для исследования вещества в любом агрегатном состоянии. Однако он позволяет получать лишь косвенную информацию о кристаллической и электронной структуре вещества. Кроме того, на практике приходится считаться с тем, что применение этого метода регламентировано предписаниями относительно условий проведения работ с радиоактивностью в открытом виде.

Влияние электронной структуры атома и свойств содержащей его среды на ядерные процессы

Дальнейшие исследования показали, что в некоторых случаях характеристики ядерного распада зависят, хотя и очень слабо, от электронной структуры радиоактивного атома и его взаимодействий с соседними атомами и молекулами. Существованием такой зависимости можно воспользоваться для решения обратной задачи: получать физико-химическую информацию о свойствах внеядерной среды на основании анализа характеристик радиоактивного распада и особенностей поведения ядерных частиц, образовавшихся в результате распада.

«Метод $\Delta\lambda/\lambda$ »

В случае радиоактивного распада, состоящего в захвате орбитального электрона атома ядром (*электронный захват*, ЭЗ) или передаче энергии перестройки ядра орбитальному электрону (*конвертированный изомерный переход*, КИП), покидающему атом, проведение прецизионных измерений показало, что «постоянная распада» λ , фигурирующая в основном уравнении радиоактивного распада,

$$- dN/dt = \lambda N \quad (1.1)$$

(N – число радиоактивных атомов),

не является, строго говоря, постоянной величиной. Оказалось, что скорость распада, $- dN/dt$, может изменяться на доли процента в зависимости от химического состояния атомов радиоактивного элемента. Это связано с тем, что разным степеням окисления атома (а следовательно - заселенностям его валентных оболочек) соответствуют слегка различающиеся значения электронной плотности $|\Psi(0)|^2$ в области, занимаемой ядром. Поскольку распад по механизму ЭЗ или КИП подразумевает существование «контакта» ядра с электронами, вероятность ядерных превращений такого рода должна зависеть от особенностей электронной структуры атома:

$$(\Delta\lambda/\lambda) \sim \Delta|\Psi(0)|^2/|\Psi(0)|^2. \quad (1.2)$$

Так, экспериментальное изучение скорости электронного захвата для нуклида ^7Be показало [2], что среднее время жизни τ ($\tau = 1/\lambda$) в случае $^7\text{BeF}_2$ (электронная конфигурация $\text{Be } 2s^0$) на 0,08% больше, чем для элементарного ^7Be (электронная конфигурация $2s^2$). Это различие указывает на то, что появление у бериллия при восстановлении фторида дополнительных $2s$ -электронов приводит к увеличению значения $|\Psi(0)|^2$, что повышает общую вероятность ЭЗ и, соответственно, уменьшает

величину τ для ^7Be в элементарном состоянии. Аналогичным образом, при изучении радиоактивного распада ^{99}Tc посредством КИП, было установлено, что значение τ , экспериментально измеренное для сульфида $^{99}\text{Tc}_2\text{S}_7$, оказалось на 0,27% выше значения среднего времени жизни, измеренного для пертехнетата $\text{K}^{99}\text{TcO}_4$ [2]. Этот случай представляет особый интерес. Действительно, в обоих соединениях степень окисления технеция одинакова (+7) и соответствует электронной конфигурации $5s^x 4d^y$. Поэтому тот факт, что значение τ оказалось выше (т.е. значение $|\Psi(0)|^2$ меньше) для Tc_2S_7 , свидетельствует о том, что усиление ковалентного характера связей для Tc(VII) , связанного с серой, сказывается сильнее на заселенности $4d$ -, а не $5s$ -орбиталей. Действительно, увеличение «эффективного числа» $4d^y$ -электронов (которые сами по себе не способны создавать вклад в $|\Psi(0)|^2$) усиливает экранирование вклада $5s^x$ -электронов, что приводит к уменьшению общей величины электронной плотности на ядрах технеция. Эти два примера показывают, что измерение ядерной характеристики (λ или τ) может быть использовано для получения важной информации о химических связях атома.

Изучение взаимодействия позитрона с «химическим окружением»

Позитрон β^+ , являющийся ядерной частицей, которую можно в определенном смысле рассматривать как «положительно заряженный электрон», образуется при внутриядерном превращении протона в нейтрон (β^+ -распад). Приводящее к образованию позитрона ядерное превращение ${}_1^1p \rightarrow {}_0^1n + e^+ + \nu$ (нейтрино) называют **позитронным распадом**. Позитронный распад наблюдается главным образом у искусственных радиоактивных изотопов. Оказавшись в «химической среде» (каковой может быть газ, жидкость или твердое вещество), позитроны понижают свою кинетическую энергию (термолизуются), в результате чего столкновение с электронами может с некоторой вероятностью приводить к их аннигиляции как свободных частиц с испусканием фотонов. Время жизни позитронов относительно аннигиляции зависит от электронной плотности замедляющей («тормозящей») среды. В металлах время жизни позитрона обычно составляет величину порядка $1,5 \times 10^{-10}$ с. Столкновение термолизовавшегося позитрона с электроном может, однако, приводить и к промежуточному образованию связанной системы (e^+e^-), названной **позитронием**. Позитроний (Ps) подобен легкому атому водорода, имеющему удвоенный боровский радиус. Позитроний может

образовываться как в синглетном состоянии (спины позитрона и электрона антипараллельны), так и в триплетном состоянии (спины позитрона и электрона параллельны). Аннигиляция синглетного позитрония приводит к появлению двух фотонов, в то время как аннигиляция триплетного позитрония – трех фотонов. Если взаимная ориентация спинов позитрона и электрона при каждом соударении является случайной, то триплетные состояния возникают втрое чаще синглетных. Собственное время жизни позитрония в синглетном и триплетном состоянии относительно аннигиляции составляет примерно 10^{-10} и 10^{-7} с, соответственно (табл.1). Таким образом, если бы после образования позитроний не участвовал в каких-либо взаимодействиях, примерно 25% актов аннигиляции происходило за время 10^{-10} с, а 75% - за 10^{-7} с. При отсутствии образования позитрония долгоживущая компонента отсутствует и среднее время жизни составляет порядка 10^{-10} с.

Таблица 1

Характеристики позитрония в синглетном и триплетном состоянии

синглет ($e^+\uparrow e^-\downarrow$), $S = 0$, $\tau \approx 10^{-10}$ с, испускание двух γ -квантов (2γ);
триплет ($e^+\uparrow e^-\uparrow$), $S = 1$, $\tau \approx 10^{-7}$ с, испускание трех γ -квантов (3γ).

Химические превращения *Ps*

Молекулы-окислители при контакте с позитронием способны оторвать от него электрон с образованием свободного позитрона, процесс аннигиляции которого не имеет долгоживущего канала. Это позволяет экспериментально наблюдать за скоростью окисления триплетного позитрония, что дает информацию о физико-химических свойствах среды, содержащей позитрон (концентрация окислителя, его окислительный потенциал и т.д.). Изменение доли триплетного состояния *Ps* может также происходить в результате электронного обмена между позитроном и соседней молекулой. Такой процесс возможен, если молекула содержит нечетное число электронов (например, NO или NO₂), однако он отсутствует в случае молекул с четным числом электронов (например, N₂O). Это обусловлено тем, что электронный обмен, приводящий к «опрокидыванию» спина электрона в составе позитрония (переход триплета в синглет), невозможен для молекул, требующих затраты энергии на предварительное распаривание электронов. Несмотря на то, что изучение аннигиляции позитрония является оригинальным

источником информации о физико-химических свойствах вещества, технические трудности, связанные с проведением экспериментов, не позволяют им конкурировать с более простыми методами физико-химической диагностики.

Методы ядерной спектроскопии, позволяющие наблюдать сверхтонкие взаимодействия

Термин **«сверхтонкая структура спектра»** относится к спектральным проявлениям различных типов взаимодействия ядер с их электронным окружением (до появления этого термина в физике уже укоренилось использование термина **«тонкая структура спектра»** для обозначения межэлектронных взаимодействий). В формулах, описывающих любое сверхтонкое взаимодействие, всегда можно выделить две части – ядерную и электронную (химическую). Задача, стоящая перед исследователем-химиком, заключается в интерпретации «электронной составляющей» сверхтонкого взаимодействия. На анализе сверхтонких взаимодействий основано применение двух хорошо известных в химии методов диагностики – ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Однако ЯМР и ЯКР, являющиеся методами радиоспектроскопии, позволяют исследовать сверхтонкую структуру спектров **стабильных** ядер и, соответственно, не входят в группу методов спектроскопии ядерных излучений («ядерной спектроскопии»).

Метод μ SR (*muon Spin Rotation* = *вращение спина мюона*)

В этом методе используется другая ядерная частица - положительно заряженный μ^+ -мезон (мюон). $\mu^\pm$ -Мезоны образуются в результате распада $\pi^\pm$ -мезонов (пионов), получаемых на ускорителях при облучении мишени быстрыми протонами. Распад положительного π^+ -мезона происходит с образованием μ^+ -мезона и нейтрино: $\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu$. Среднее время жизни $\pi^\pm$ -мезонов $\tau_\pi = 2,55 \times 10^{-8}$ с.

С точки зрения метода μ SR μ^+ -мезон можно рассматривать в качестве легкого протона ($m_\mu = 0,11 m_p$). Однако, в отличие от протона, μ^+ не стабилен (среднее время жизни $\tau_\mu = 2,2 \times 10^{-6}$ с) и его распад приводит к образованию позитрона и двух нейтрино:



После остановки μ^+ в мишени скорость регистрации позитронов в зависимости от прошедшего с этого момента времени t определяется выражением

$$N = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) \quad (1.4)$$

(рис. 1а). Однако, если на μ^+ действует магнитное возмущение (когда эксперимент проводят во внешнем магнитном поле либо, когда мишень представляет собой магнитно активный материал), на экспоненциальной кривой наблюдаются затухающие осцилляции (рис.1 б). На анализе этих осцилляций и основана μ SR-спектроскопия [3].

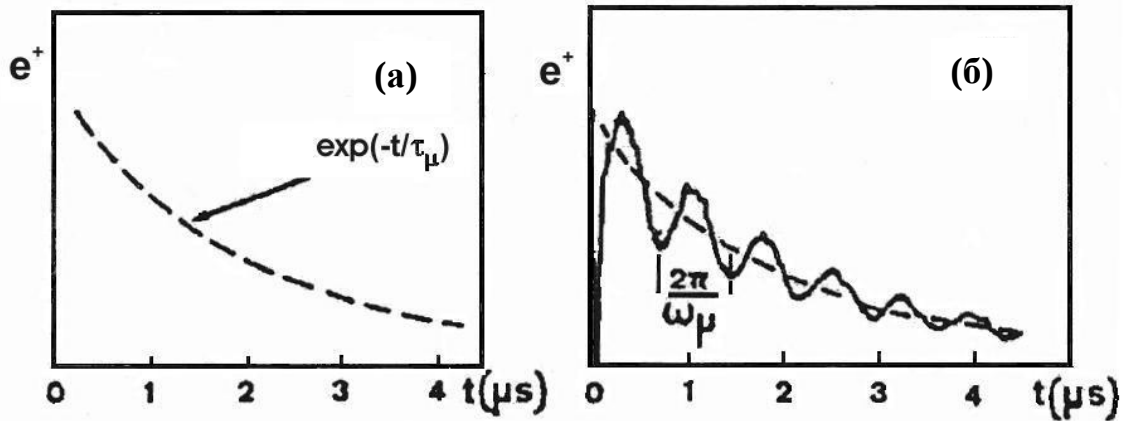


Рис. 1. Изменение скорости счета позитронов, испущенных положительными мюонами, остановленными в твердом веществе, в зависимости от времени:

а) при отсутствии возмущений, б) в присутствии магнитного поля, приводящего к затухающим осцилляциям (μ SR –спектр) [3].

Для выяснения происхождения указанных осцилляций необходимо учесть два следующих обстоятельства. Первое - заключается в том, что пучки μ^+ -мезонов сильно поляризованы (как минимум на 80%), т.е. бóльшая часть спинов $S_\mu = 1/2$ направлена в одном и том же направлении. Второе - связано с анизотропным характером процесса испускания позитрона, зависящего от направления спина мюона. Функция вероятности $W(\theta)$ того, что позитрон будет испущен под углом θ к направлению спина S_μ , записывается как

$$W(\theta) = 1 + a \cos\theta, \quad (1.5)$$

где $a \approx 1/3$.

В присутствии внешнего магнитного поля H_{ext} спины S_μ прецессируют в плоскости перпендикулярной направлению магнитного поля с частотой $\omega_\mu = \gamma_\mu H_\mu$, где γ_μ - гиромагнитное отношение μ^+ (13,55 МГц/кГс) и H_μ - эффективное магнитное поле, “ощуцаемое” мюоном (рис. 2). Следует учитывать, что H_μ обычно отличается от H_{ext} . Это обусловлено тем, что ядра, содержащиеся в твердом теле, имеют

магнитные моменты, создающие в позиции, занимаемой μ^+ , дополнительное магнитное поле за счет дипольного взаимодействия. Когда эти моменты ориентированы случайным образом, вместо единственной частоты прецессии ω_μ появляется набор очень близко лежащих частот, что приводит к затуханию осцилляций, отражающему деполяризацию совокупности мюонов.

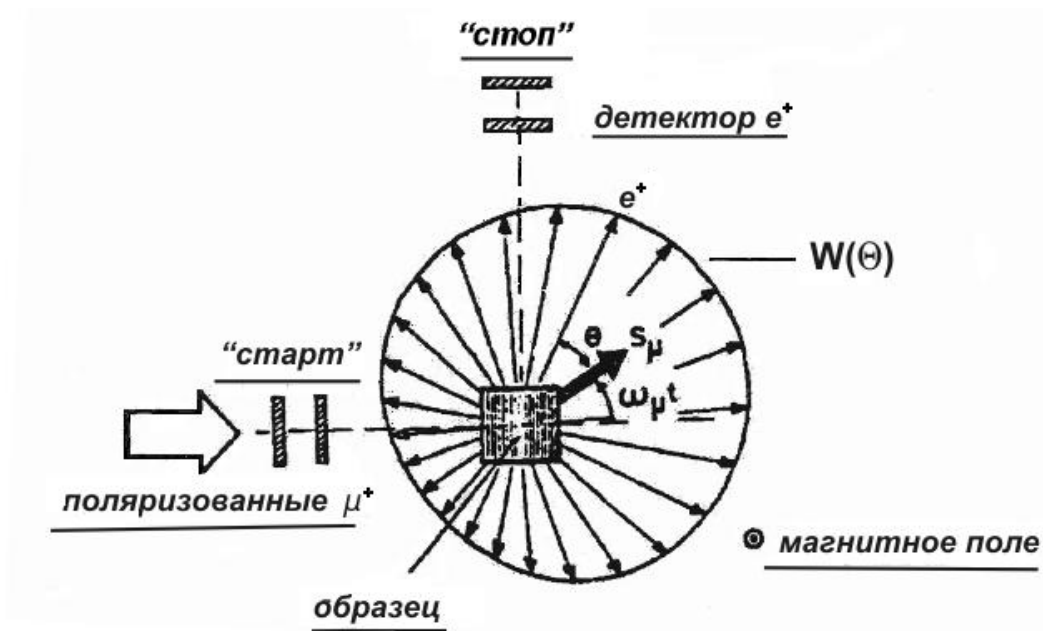


Рис. 2. Схема μ SR-эксперимента в поперечном магнитном поле. Детектор «старт» регистрирует входящий мюон; детектор «стоп» регистрирует уходящий позитрон. $W(\theta)$ – угловое распределение позитронов. Длина радиальных стрелок пропорциональна вероятности испускания e^+ в соответствующем направлении. Внешнее поле направлено перпендикулярно плоскости рисунка.

В этом случае скорость счета позитронов, измеряемая в заданном направлении, в зависимости от времени t , определяется выражением

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) [1 + A P(t) \cos(\omega_\mu t + \phi)], \quad (1.6)$$

↓ ↓
затухание осцилляции

где N_0 – нормировочная константа, τ_μ – среднее время жизни μ^+ , A – эффективная анизотропия распада, $P(t)$ – функция поперечной релаксации, описывающая изменение поляризации, ω_μ – частота ларморовой прецессии, ϕ – фазовая постоянная, определяемая положением детектора позитронов.

При диффузии мюонов в твердом теле функция затухания $P(t)$ за среднее время жизни мюонов может быть аппроксимирована формулой Абрагама

$$P(t) = \exp[-\sigma^2 \tau_c^2 \{ \exp(-t/\tau_c) - 1 + t/\tau_c \}], \quad (1.7)$$

где τ_c – время корреляции пропорциональное времени пребывания мюона в данной позиции и σ^2 – второй момент распределения ω_μ .

Можно выделить два режима диффузии мюонов:

- быстрая диффузия: $\sigma^2 \tau_c^2 \ll 1$ и $P(t) \sim \exp(-\sigma^2 \tau_c t)$;
- диффузия в “замороженном” состоянии: $\sigma^2 \tau_c^2 \gg 1$ и $P(t) \sim \exp(-\sigma^2 t^2/2)$.

В первом случае профиль затухания имеет лоренцевскую форму, а во втором – гауссовскую.

Позиции локализации мюона

Положительный знак заряда μ^+ позволяет ожидать, что мюоны будут локализоваться в междоузельных позициях. Определение конкретного типа позиций, занимаемых мюоном, становится возможным благодаря изучению степени деполяризации μ^+ , остановленного в монокристалле, помещенном во внешнее магнитное поле. Так например, если предположить, что мюон априори может занимать либо тетраэдрические, либо октаэдрические междоузлия, то степень его деполяризации в этих двух случаях будет различаться в зависимости от того, вдоль какого кристаллографического направления приложено поле H_{ext} . Эксперимент позволяет отдать предпочтение одному из указанных предположений.

Диффузия мюона

Мюон обычно не остается на одном месте, а перемещается из одной позиции в другую, причем даже при низких температурах. Это предоставляет возможность исследовать зависимость процесса диффузии μ^+ от структурных и внешних факторов. Поскольку механизмы диффузии мюона и водорода имеют между собой много общего, применение μ SR-спектроскопии открывает интересные перспективы для решения ряда важных технологических проблем, таких как, например, выяснение причин возникновения “водородной коррозии”, приводящей к внезапному появлению хрупкости у металлических изделий (например, труб газопроводов).

Эффективное магнитное поле

Получение физико-химической информации методом μ SR возможно не только посредством анализа затухания осцилляций (т.е. путем определения степени деполяризации, зависящей от разброса значений локальных полей ΔH_μ). В случае магнитных материалов не меньший интерес представляет исследование абсолютного значения поля H_μ (т.е.

экспериментально определяемого значения $\gamma_\mu \omega_\mu$). Величина магнитного поля, «ощущаемого мюоном», в общем случае является суммой вкладов, имеющих различное происхождение:

$$H_\mu = H_{ext} + H_{dem} + H_L + H_{dip} + H_{hf}, \quad (1.8)$$

где H_{ext} – внешнее поле, H_{dem} – размагничивающее поле, H_L – лоренцевское поле, H_{dip} – дипольное поле и H_{hf} – сверхтонкое поле.

При анализе экспериментальных значений H_μ следует учитывать, что они относятся к позициям внедрения, а не к позициям замещения, как это имеет место в других методах ядерной спектроскопии. Значения H_μ очень малы (порядка нескольких килогаусс) по сравнению с наблюдающимися **ядерными** сверхтонкими полями. По этой причине метод μ SR обеспечивает значительно более точное определение вкладов в эффективное поле, имеющих электронное происхождение (H_L и H_{dip}). Поскольку мюон не имеет электронной оболочки, H_{hf} может быть обусловлено только поляризованными электронами проводимости, т.е. наблюдаться в образцах, обладающих металлическим типом проводимости. Поляризация может возникать либо за счет внешнего поля, либо в результате существования локальной намагниченности (в случае магнитных материалов).

В настоящее время метод μ SR, несмотря на его сложность, стал эффективным инструментом изучения магнитного упорядочения в сложных системах, позволяя исследовать динамику быстрых процессов, обнаруживать существование неэквивалентных состояний и т.д.

Метод возмущенных угловых корреляций (ВУК) [4]

При последовательном испускании ядром двух гамма-квантов или частиц промежуточное ядро будет сохранять компоненту момента количества движения в направлении излучения первой частицы, а вектор момента - прецессировать вдоль этого направления. В результате угол θ между направлением испускания первой и второй частицы перестает являться случайной величиной. Степень отклонения значений θ от случайного распределения характеризуют коэффициентом анизотропии

$$A = \frac{W(\pi)}{W(\pi/2)} - 1, \quad (1.9)$$

где $W(\theta)$ – число случаев, приходящихся на единицу телесного угла, когда угол между направлением последовательно испущенных частиц равен θ .

Если на рассматриваемое ядро действуют внутренние поля (магнитные и/или электрические), взаимодействие магнитного и/или квадрупольного моментов ядра с внутренним полем приведет к изменению направления прецессии. В результате произойдет ослабление анизотропии, т.е. проявится «возмущение», анализ которого позволит определить величину локального поля. Следует учитывать, что этот эффект будет проявляться лишь при условии, что время жизни промежуточного ядерного состояния превышает характеристическое время прецессии ядерного момента. В методе ВУК одним из наиболее часто используемых нуклидов является ^{111m}Cd , образующийся при электронном захвате в ^{111}In . Претерпевая распад, ^{111m}Cd испускает два каскадных гамма-кванта, исследование углового распределения которых (рис. 3) позволяет получить информацию о локальном окружении атомов кадмия в изучаемом веществе.

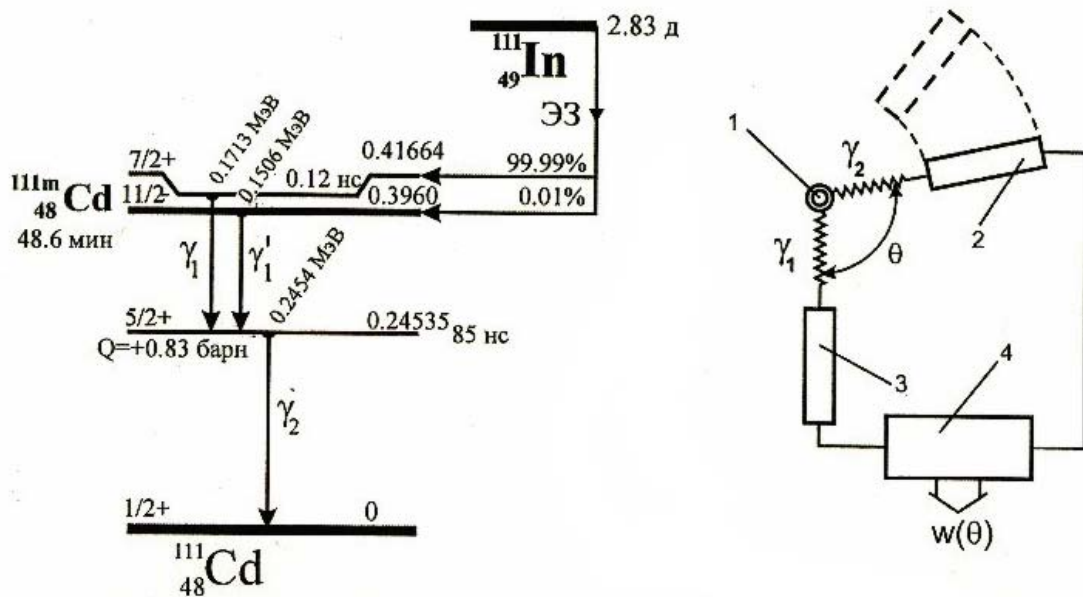


Рис. 3. Схемы распада ^{111}In и ^{111m}Cd и блок - схема установки для исследования ВУК (1 – источник; 2,3 – детекторы; 4 – схема совпадений).

Достоинством метода ВУК является то, что он позволяет исследовать образцы, находящиеся в любом агрегатном состоянии (т.е. не только твердые вещества, но также жидкости и газы). Химические применения метода ВУК остаются, однако, в настоящее время достаточно ограниченными. Сверхтонкие взаимодействия, упоминавшиеся при рассмотрении перечисленных выше методов, будут подробно обсуждены в основной части курса, посвященной мессбауэровской гамма-резонансной спектроскопии.

Лекция 2

Эффект Мессбауэра

Эффект Мессбауэра – физическое явление, наблюдающееся в твердых телах. Оно состоит в *испускании гамма-луча радиоактивным атомом, находящимся в связанном состоянии, без потери части энергии гамма-излучения за счет эффекта отдачи ядра и резонансном поглощении испущенного гамма-луча ядром стабильного атома, также находящегося в связанном состоянии.*

Это открытие, отмеченное Нобелевской премией по физике, было сделано в 1958 г. немецким аспирантом Рудольфом Мессбауэром [5], диссертационная работа которого была посвящена изучению влияния температуры на поглощение гамма-излучения ядрами. В своей работе он использовал радиоактивный нуклид осмий-191, претерпевающий β -распад с образованием радиоактивного ирридия-191, переход которого в стабильное состояние сопровождается испусканием гамма-лучей. Неожиданный эффект, проявившийся в эксперименте, заключался в том, что вопреки ожиданию, понижение температуры приводило к усилению ядерной флуоресценции. Мессбауэру этого оказалось достаточным, чтобы понять, что речь идет о новом физическом явлении. Правильность предложенного им объяснения, несмотря на то, что на первый взгляд оно представлялось по меньшей мере странным, вскоре была подтверждена другими работами, продемонстрировавшими существование аналогичного эффекта для других нуклидов. Дальнейшие исследования в этом направлении быстро привели к созданию нового метода физико-химической диагностики твердых веществ, получившего название «мессбауэровская спектроскопия».

К настоящему времени эффект Мессбауэра наблюдался более, чем для 40 элементов. Наиболее часто применяющиеся мессбауэровские изотопы указаны в табл. 2. Ядерная предыстория мессбауэровского уровня (схема распада материнского ядра), условия проведения экспериментов и структура спектров для различных нуклидов могут сильно отличаться. Однако общим во всех случаях является существование ядерного изомерного перехода, при котором находящееся в источнике (s) *радиоактивное ядро*, испуская гамма-квант, переходит в стабильное состояние. Этим излучением облучают поглотитель (a), содержащий соответствующие *ядра в стабильном* состоянии, с целью их перевода в возбужденное состояние (образование изомера, распавшегося

в источнике). Когда этот переход удастся осуществить, имеет место «*ядерный гамма-резонанс*». Сказанное схематически изображено на рис. 4 применительно к мессбауэровскому переходу с энергией $E_\gamma = 23,88$ кэВ на ядрах ^{119}Sn .

Таблица 2

Изотопы, для которых наблюдался эффект Мессбауэра, и соответствующее число публикаций с их использованием (данные на начало 2004 г. [6])

Изотопы, применявшиеся в более 1000 работах: ^{57}Fe , ^{119}Sn
Изотопы, использовавшиеся в от 100 до 1000 статьях: ^{61}Ni , ^{67}Zn , ^{99}Ru , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{129}I , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{191}Ir , ^{197}Au , ^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{170}Yb , ^{237}Np
Элементы, имеющие мессбауэровские изотопы, но фактически не применяющиеся на практике: K, Mn, Ge, Kr, Tc, Ag, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Re, Os, Pt, Hg, Pr, Nd, Pm, Sm, Tb, Dy, Ho, Lu, Th, Pa, U, Pu, Am

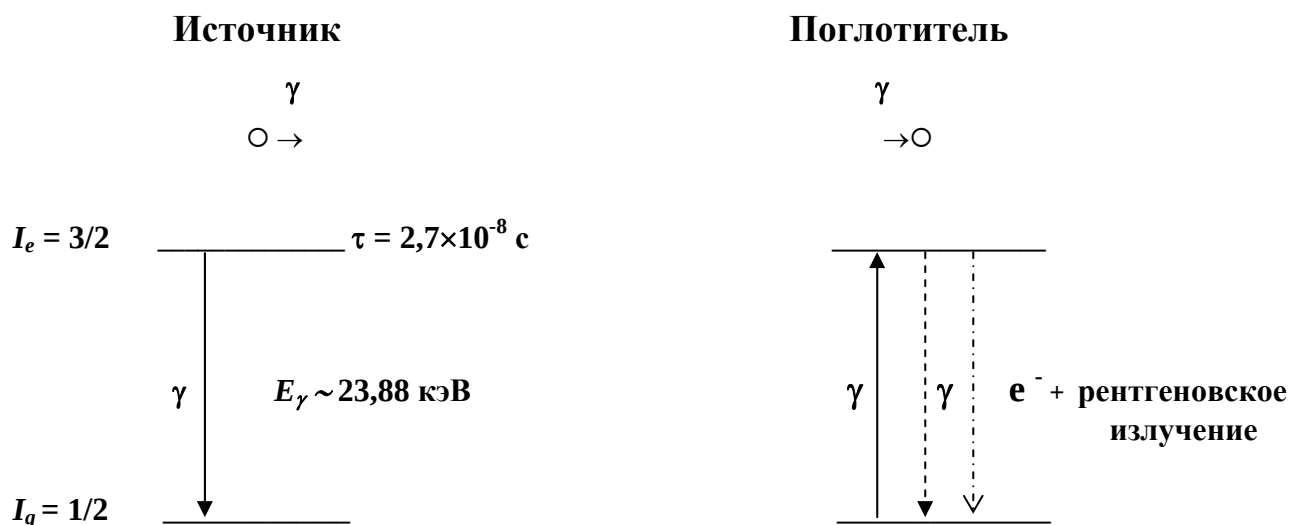
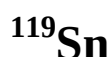


Рис. 4. Схематическая иллюстрация принципа ядерного гамма-резонанса на примере изотопа ^{119}Sn .

На первый взгляд, наблюдение ядерного гамма-резонанса представляется невозможным. Действительно, ядерный изомер ^{119m}Sn (имеющий спин $I_e = 3/2$) существует лишь в течение некоторого промежутка времени, что согласно принципу Гайзенберга приводит к появлению неопределенности в энергии испущенных гамма-квантов. Иными словами, в энергии гамма-квантов имеется некоторый разброс (т.е. «ширина ядерного состояния» Γ

не равна нулю). В свою очередь неопределенность во времени проявляется в том, что находящийся в возбужденном состоянии изомер может быть охарактеризован лишь средним временем жизни τ . Согласно принципу неопределенности

$$\Gamma\tau = \hbar. \quad (2.1)$$

Используя соотношение между τ и периодом полураспада $T_{1/2}$, получаем

$$\Gamma = \frac{(\ln 2)\hbar}{T_{1/2}} = \frac{0,693\hbar}{T_{1/2}}. \quad (2.2)$$

Для ^{119m}Sn период полураспада $T_{1/2} = 1,85 \cdot 10^{-8}$ с. Таким образом, в этом случае ширина распределения гамма-квантов $\Gamma = 2,47 \cdot 10^{-8}$ эВ. По сравнению со значением $E_\gamma = 23,88$ кэВ разброс по энергии настолько мал, что он не может наблюдаться экспериментально. Полученная оценка величины Γ дает, однако, представление об исключительно высокой «требовательности» ядер к энергии гамма-квантов, пригодных для резонансного поглощения. Для перевода ядра из основного состояния (со спином $I_g = 1/2$) в первое возбужденное состояние ($I_e = 3/2$) энергия, необходимая для перестройки ядра, должна ему быть передана с точностью порядка величины Γ . Именно это обстоятельство позволяло усомниться в возможности наблюдения ядерного гамма-резонанса. В самом деле, при испускании гамма-кванта, уносящего основную часть энергии ядерного превращения (т.е. энергии, выделившейся при образовании изомера с $I = 1/2$), часть ее, хотя и очень незначительная, должна остаться у образовавшегося ядра в виде энергии отдачи (приводящей к увеличению его кинетической энергии). Энергия отдачи E_R (и соответствующее уменьшение энергии гамма-кванта, испущенного «с отдачей») может быть рассчитана из соотношения

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}, \quad (2.3)$$

где M – масса ядра, c – скорость света.

Подстановка в (2.3) значений, отвечающих γ -переходу в ^{119}Sn , показывает, что $E_R \sim 10^{-3}$ эВ. Таким образом, потеря энергии за счет эффекта отдачи примерно в 100000 раз превышает значение Γ . Аналогичный вывод справедлив и при рассмотрении поглощения гамма-луча стабильным ядром. Это означает, что линии испускания и поглощения будут отстоять друг от друга на величину равную $2E_R$, что исключает возможность их перекрывания из-за чрезвычайной узости

соответствующих распределений по энергии (рис. 5). Такое рассмотрение правомерно, если ядра, участвующие в гамма-резонансе, можно считать свободными (присутствующими в несвязанном состоянии), например, когда речь идет о ядрах олова, находящегося в виде пара. Однако ситуация оказывается иной, когда распадающиеся ядра и ядра, облучаемые соответствующим гамма-излучением, входят в состав кристаллической решетки (или принадлежат какой-то другой твердофазной системе, образованной достаточно большим числом взаимодействующих атомов).

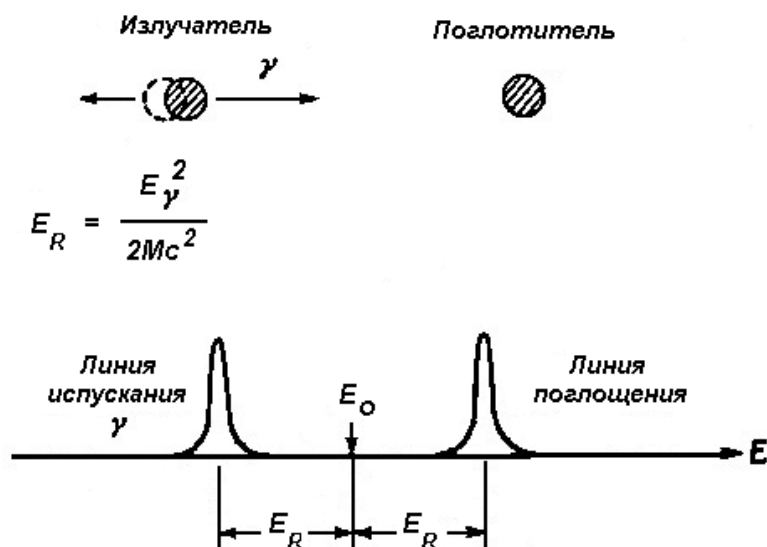


Рис. 5. Иллюстрация последствий эффекта отдачи при испускании и поглощении γ -кванта свободными ядрами [7].

В таких системах мессбауэровские атомы, являясь составной частью большого ансамбля атомов, участвуют в тепловых колебаниях, характер которых зависит от природы межатомных взаимодействий, структуры вещества, температуры и других факторов. Для оценки пригодности испущенных гамма-квантов для поглощения стабильными ядрами целесообразно рассмотреть следующие случаи [7]:

1) Энергия отдачи мессбауэровского атома E_R превышает его энергию связи ϵ_b с соседними атомами. Испускание γ -кванта приведет к тому, что мессбауэровский атом будет выбит из занимаемой позиции и после столкновений с атомами, встретившимися на его пути, в конечном итоге окажется в другой структурной позиции. Поскольку часть энергии ядерного перехода будет израсходована «не по назначению» внутри кристалла, энергия такого γ -кванта будет, следовательно, недостаточна для его резонансного поглощения стабильным мессбауэровским ядром.

2) Энергия отдачи меньше ε_b , (поэтому атом останется в первоначальной позиции), но больше энергии фонона (что приведет к возбуждению новых тепловых колебаний). В этом случае для гамма-резонанса последствия будут теми же, что и при $E_R > \varepsilon_b$.

3) Энергия отдачи меньше характеристической энергии фононов. Являясь совокупностью большого числа взаимодействующих атомов, кристалл представляет собой квантовую систему, возбуждение которой (т.е. поглощение энергии) не может происходить произвольным образом. Сказанное можно пояснить на примере мессбауэровского атома, находящегося в кристалле, описываемом эйнштейновской моделью тепловых колебаний. В этой модели кристалл, образованный N атомами, рассматривается в виде совокупности $3N$ осцилляторов, имеющих одинаковую частоту ω . Различные энергетические уровни «эйнштейновского» твердого тела, задаются квантовыми числами осцилляторов. Увеличение энергии колебаний происходит дискретно, т.е. посредством поглощения фонона с энергией $\hbar\omega$ (обычно составляющей величину порядка 10^{-2} эВ). Это означает, что передача энергии отдачи кристаллу при вылете гамма-кванта осуществляется порциями кратными $\hbar\omega$. Поэтому, если $E_R < \hbar\omega$, кристалл сможет поглотить энергию только при испускании нескольких γ -квантов, некоторые из которых должны, соответственно, покинуть кристалл «без потери энергии за счет эффекта отдачи» (рис. 6). В результате в спектре γ -излучения источника появляется «бесфононный» пик, ширина которого («естественная ширина» Γ) определяется только принципом неопределенности Гайзенберга. Гамма-кванты, отвечающие этому пику (пригодные для резонансного поглощения), характеризуются рекордно высоким **относительным** разрешением по энергии. Так, для случая мессбауэровского перехода на ядрах ^{119}Sn имеем:

$$\frac{\Gamma}{E_\gamma} = \frac{2,5 \times 10^{-8} \text{ эВ}}{23,88 \times 10^3 \text{ эВ}} \approx 10^{-12}. \quad (2.4)$$

Это означает, что энергию таких мессбауэровских гамма-лучей можно контролировать с точностью порядка 10^{-12} .

Долю переходов без эффекта отдачи, называют « f -фактором» (для источника используется обозначение f_s , для поглотителя - f_a). Иными словами, при ядерном гамма-резонансе из общего числа испущенных без отдачи γ -квантов (их доля равна f_s) лишь некоторые (f_a) вызовут переход

облученных стабильных ядер в возбужденное состояние. Рассмотрение (2.3) показывает, что увеличение энергии гамма-излучения приводит к более быстрому увеличению энергии отдачи ($E_R \sim E_\gamma^2$) и, соответственно, уменьшению f -фактора, большему, чем соответствующие изменения, происходящие при уменьшении массы резонансного ядра ($E_R \sim \frac{1}{M}$).

Чтобы перейти от эффекта Мессбауэра (явления ядерного гамма-резонанса) к мессбауэровской спектроскопии, потребовалось найти какой-то способ модулировать энергию гамма-лучей по величине. Эта задача была изящно решена с помощью эффекта Допплера: движение источника γ -излучения в направлении наблюдателя (каковым в мессбауэровском эксперименте, как правило, является поглотитель) или от него со скоростью v (имеющей, соответственно, знак $+$ или $-$) приводит к изменению энергии поглощаемого гамма-кванта на величину

$$\pm \delta_D = \frac{\pm v}{c} E_\gamma, \quad (2.5)$$

где c - скорость света.

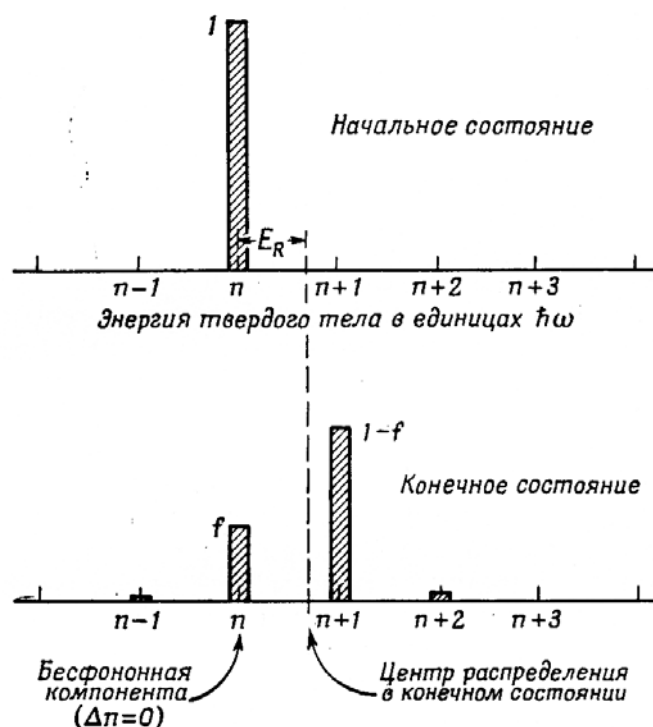


Рис. 6. Изменение колебательного состояния кристалла при испускании γ -квантов находящимися в нем мессбауэровскими атомами ($E_R < \hbar\omega$) [7].

Подстановка $E_\gamma(^{119}\text{Sn}) = 23,88$ кэВ в (2.5) показывает, что изменение энергии, отвечающее доплеровской скорости $v = 1$ мм/с, составляет

примерно 10^{-7} эВ, т.е. для рассматриваемого мессбауэровского перехода оно сопоставимо по порядку величины с $\Gamma = 0,25 \times 10^{-7}$ эВ.

Мессбауэровские эксперименты могут осуществляться различными способами (рис. 7). На практике их чаще всего проводят «в геометрии пропускания». Источник α (спрессованный радиоактивный порошок или фольга, помещенные в герметически закрытую кювету) закрепляют на штоке, приводимом в движение вибратором (генератором механических колебаний). Процесс испускания гамма-квантов источником происходит изотропно, т.е. с равной вероятностью во всех направлениях. С помощью свинцового экрана, имеющего отверстие, пучок гамма-квантов «коллимируют» в направлении детектора. На пути пучка устанавливают поглотитель α . Поглотитель чаще всего представляет собой небольшое количество анализируемого порошкообразного вещества, равномерно распределенного по поверхности (объему) измерительной ячейки. Если исследуемого вещества недостаточно для заполнения поверхности ячейки (так, чтобы на ней не осталось незаполненных участков), перед проведением измерений образец смешивают с подходящим инертным наполнителем, не содержащим мессбауэровского элемента. В качестве такого инертного наполнителя при съемке спектров ^{57}Fe можно использовать, например, сахарную пудру, растертый порошок активированного угля, порошок нитрида бора и другие вещества, лишь незначительно ослабляющие проходящий через них пучок гамма-квантов за счет нерезонансного поглощения (обусловленного фотоэффектом). Применение оксида алюминия для этой цели нежелательно, поскольку в нем могут присутствовать следы железа (геохимически сопутствующего элемента) и при длительной съемке спектра в нем могут появиться паразитные пики, не имеющие отношения к исследуемому веществу.

Регистрация мессбауэровского спектра состоит в измерении скорости счета γ -квантов (или их относительного поглощения в образце) в зависимости от скорости движения источника (или от номера канала в памяти накопителя информации). Предположим, что источник и поглотитель идентичны с кристаллохимической точки зрения (источник $^{119\text{m}}\text{SnO}_2$; поглотитель $^{119}\text{SnO}_2$). В этом случае значения энергии γ -перехода в источнике и поглотителе равны, вследствие чего максимум резонансного поглощения будет наблюдаться при $v = 0$ мм/с. После резонансного поглощения γ -кванта, испущенного в направлении детектора (ядро перешло в возбужденное состояние (см. рис. 4), его повторное испускание в поглотителе вновь происходит изотропно (т.е. доля вторичных гамма-квантов, испущенных в направлении детектора,

будет мала), что приведет к уменьшению эффективной скорости счета гамма-квантов N_γ , регистрируемой детектором. Эффект уменьшения N_γ дополнительно усиливается тем, что в поглотителе переход ядер из возбужденного в основное состояние может происходить (как и в источнике) не только посредством испускания γ -кванта, но за счет передачи энергии электронам конверсии, фактически не регистрирующимся детектором гамма-излучения. Если в рассматриваемом эксперименте источник s привести в движение, энергия γ -лучей перестанет совпадать с энергией перехода в поглотителе, что приведет к ослаблению резонанса и, соответственно, к увеличению скорости счета, которая в конечном итоге перестанет зависеть от величины v .

Если при съемке спектров в геометрии пропускания исследуемое вещество является поглотителем, получаемые спектры называют **«мессбауэровскими спектрами поглощения»** или просто «мессбауэровскими спектрами». В случае, когда исследуемым веществом является источник, их называют **«эмиссионными мессбауэровскими спектрами»**.

В некоторых случаях вместо того, чтобы измерять скорость счета гамма-квантов, **прошедших через** поглотитель, в зависимости от скорости движения источника, исследуют изменение интенсивности излучения, отраженного под большим углом к первоначальному направлению пучка гамма-квантов (рис. 7). В данном случае речь идет о проведении мессбауэровских измерений **«в геометрии отражения»**. Резонансное поглощение гамма-квантов в поглотителе (приводившее к уменьшению скорости счета детектором, установленным за поглотителем) при том же значении v вызовет, напротив, усиление отражения (рассеяния) гамма-квантов. Измерения в геометрии отражения требуют затраты большего времени, однако они позволяют исследовать массивные образцы, которые не удастся «просветить насквозь» для получения спектров поглощения.

Мессбауэровская спектроскопия на конверсионных электронах (МСКЭ).

Для регистрации ядерного гамма-резонанса вместо гамма-излучения можно использовать электроны конверсии, которые образуются при распаде возбужденных ядер **в поглотителе** (см. рис. 4). Это обусловлено тем, что γ -переход не является единственным каналом снятия возбуждения. С ним конкурирует распад возбужденного изомера

посредством конвертированного изомерного перехода, упоминавшегося в

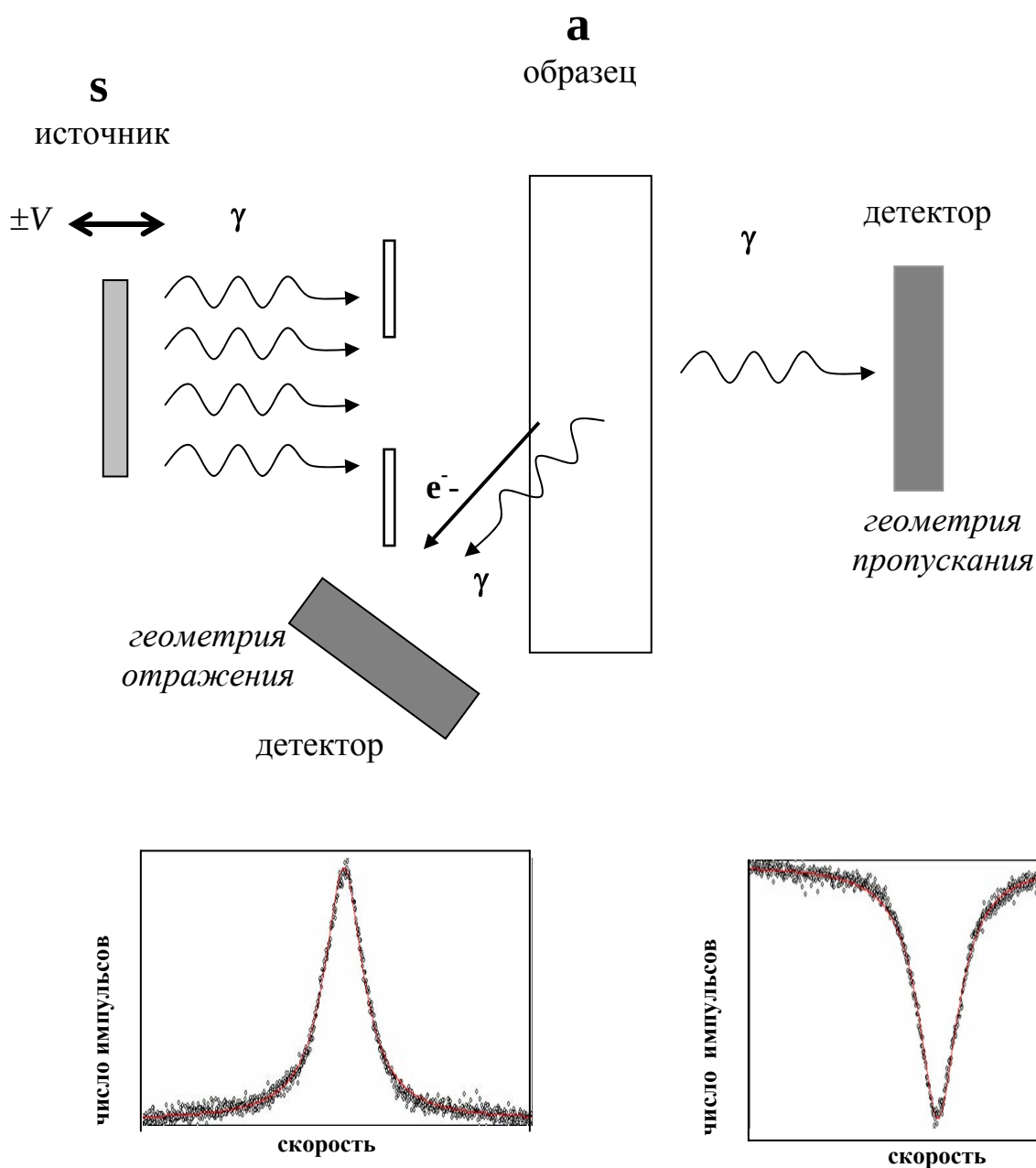


Рис. 7. Различные варианты проведения мессбауэровских измерений.

первой лекции, раздел «Метод $\Delta\lambda/\lambda$ ». Эмиссия конверсионных электронов из поглотителя может происходить только после образования в нем ядер в возбужденном состоянии, т.е. после резонансного поглощения гамма-квантов. Поэтому пики электронов конверсии будут наблюдаться при значениях доплеровской скорости, отвечающих резонансному поглощению γ -излучения. В данном случае речь идет не только об альтернативном способе детектирования одного и того же физического явления. Информация, содержащаяся в спектрах МСКЭ,

может в принципе отличаться от той, которая содержится в спектрах, полученных посредством регистрации γ -квантов. Это обусловлено тем, что проникающая способность электронов (являющихся заряженными частицами) значительно меньше, чем у гамма-квантов. В результате в детектор (нечувствительный к γ -излучению) могут попасть только электроны, образовавшиеся в приповерхностных слоях анализируемого вещества (рис. 7).

Это означает, что спектры МСКЭ будут «обогащены» информацией о состоянии приповерхностных слоев, толщина которых не превышает нескольких сотен нанометров.

Мессбауэровский спектр

Форма пика поглощения определяется зависимостью вероятности («сечения») поглощения гамма-кванта от его энергии (формула Брайта-Вигнера):

$$\sigma(E) = \sigma_0 [1 + 4(\frac{E - E_0}{\Gamma_a})^2]^{-1}, \quad (2.6)$$

где E_0 - «точная» энергия резонансного поглощения, Γ_a - ширина пика на половине максимума поглощения («ширина пика на полувысоте»).

Можно заметить, что зависимость $\sigma(E)$ имеет лоренцевскую форму. Энергетическое распределение гамма-квантов, покидающих источник, также описывается формулой (2.6). Поэтому экспериментально полученный мессбауэровский спектр можно считать результатом «обследования» энергетическим распределением резонансных гамма-квантов источника, энергетического распределения гамма-квантов, резонансно поглощаемых в поглотителе:

$$\sigma_{\text{exp}}(E) = \sigma_0 [1 + 4(\frac{E - E_0}{\Gamma_s + \Gamma_a})^2]^{-1}. \quad (2.7)$$

Если ширина распределения гамма-квантов в источнике и поглотителе определяется только временем жизни возбужденного состояния («естественная ширина», отвечающая минимально возможному значению Γ), то полная ширина на полувысоте экспериментально измеренного спектра будет равна 2Γ .

Интенсивность резонансного поглощения характеризуют либо «величиной эффекта» $\varepsilon = \frac{N_\infty - N_0}{N_\infty} \times 100\%$, где N_∞ и N_0 – скорости счета при отсутствии резонансного поглощения и в максимуме поглощения, соответственно, либо площадью спектра $A = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(v) dv$. Оба эти

спектральных параметра зависят как от свойств источника (от доли гамма-квантов, испускаемых без отдачи, т.е. от значения f_s -фактора), так и от свойств поглотителя - содержания в нем резонансных ядер (от поверхностной плотности стабильных ядер) и их способности поглощать резонансные гамма-кванты (т.е. от f_a -фактора). Таким образом, величина эффекта не может превысит долю κ резонансных гамма-квантов в излучении источника. Толстый (“черный”) поглотитель задержит практически все пригодные для резонанса γ -кванты и дальнейшее увеличение поверхностной плотности мессбауэровских атомов не изменит ε (рис. 8).

Этот рисунок, кроме того, показывает, что для **тонких** ($\tau \leq 0,1$) поглотителей, приготовленных из одного и того же вещества ($f_a = \text{const}$), величина ε (и, соответственно, значение A) пропорциональна содержанию мессбауэровского изотопа и, следовательно, - соответствующего элемента (так как изотопный состав элементов в природе можно считать постоянным). Пропорциональность площади спектра содержанию соответствующего элемента в образце позволяет проведение количественных определений.

Рассмотрим подробнее, от чего зависит доля полезных (резонансных) гамма-квантов в излучении источника. Как было показано, без потери энергии за счет эффекта отдачи может происходить только часть гамма-переходов. Их доля определяется величиной f_s .

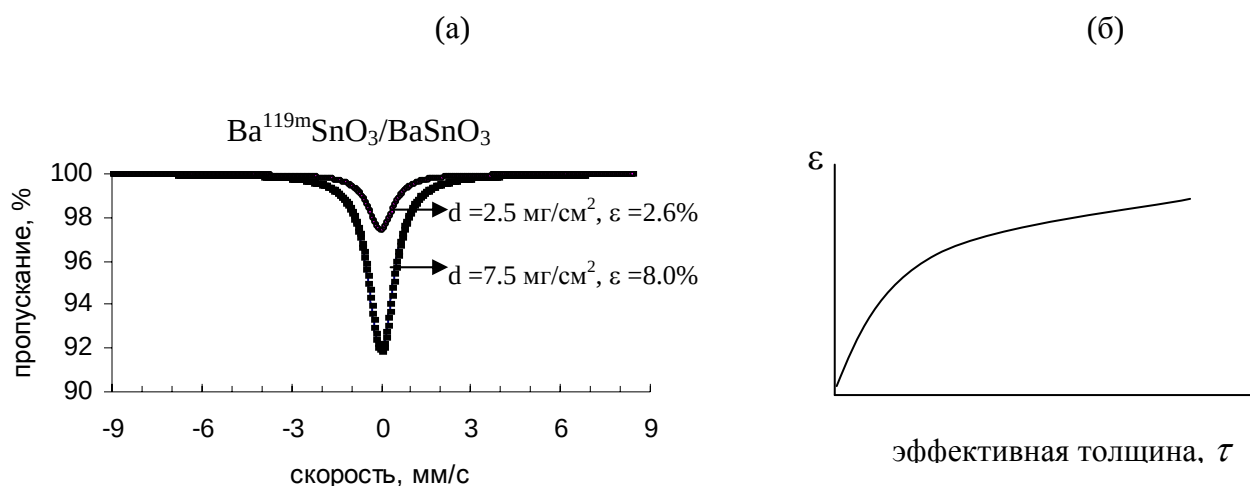


Рис. 8. Спектры ^{119}Sn поглотителей BaSnO_3 разной толщины, полученные с источником $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ (а), и зависимость величины ε от эффективной толщины поглотителя $\tau \sim f_a n / \text{см}^2$ (n – число ядер мессбауэровского изотопа) (б).

Предположим, что при $T = 295\text{ К}$ $f_s = 0,5$. Это означает, что половина гамма-квантов, испущенных при распаде **мессбауэровского** уровня, пригодна для резонансного поглощения в поглотителе. Однако необходимо учитывать, что в спектре испускания любого мессбауэровского источника всегда присутствуют не имеющие отношения к гамма-резонансу «паразитные излучения», зависящие от предыстории мессбауэровского уровня. Действительно, для того, чтобы источником можно было пользоваться для съемки мессбауэровских спектров, необходимо, чтобы возбужденный (всегда короткоживущий) мессбауэровский уровень постоянно «подзаселялся», т.е. чтобы он имел в качестве предшественника достаточно долгоживущий «материнский ядерный уровень». На рис. 9 приведено несколько схем распада материнских нуклидов, приводящих к ядерным изомерам, являющимся источниками резонансных гамма-квантов.

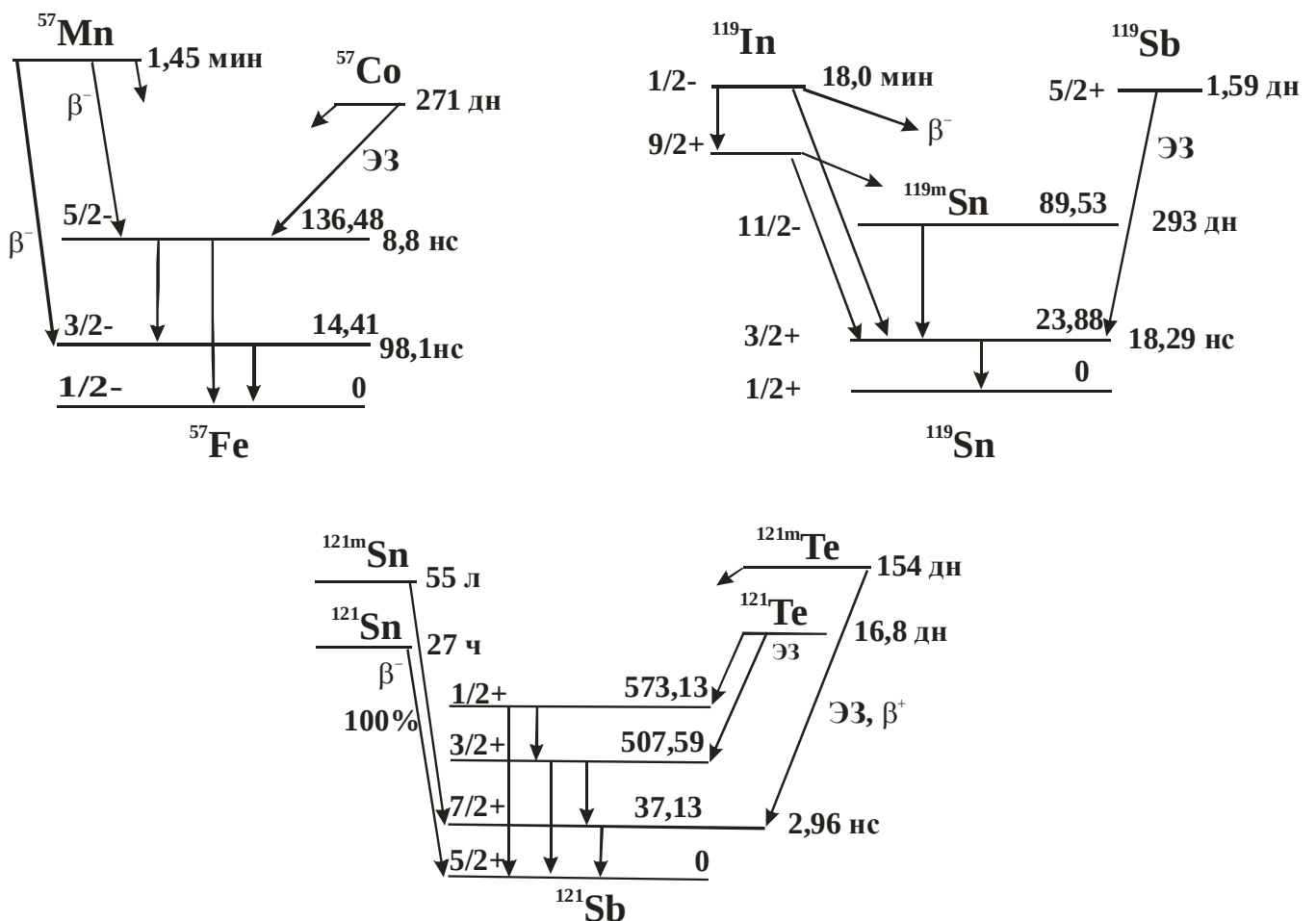


Рис. 9. Схемы распадов, приводящих к испусканию мессбауэровских гамма-квантов, ядрами ^{57}Fe ($E_\gamma = 14,41\text{ кэВ}$), ^{119}Sn ($E_\gamma = 23,88\text{ кэВ}$) и ^{121}Sb ($E_\gamma = 37,13\text{ кэВ}$) [6].

Каналы распада материнского нуклида, не приводящие к заселению мессбауэровского уровня, а также присутствие в источнике различных радиоактивных примесей, являются причиной появления в излучении источника «паразитных вкладов». Несмотря на меры, принимаемые с целью их уменьшения (радиохимическая очистка сырья для приготовления источника; спектроскопические методы подавления вклада (дискриминация) посторонних излучений), из-за вызванного их присутствием увеличения значения N_{∞} они всегда в большей или меньшей степени уменьшают величину эффекта. Присутствие паразитных излучений приводит к тем же последствиям, что и в случае, если бы исследуемого вещества не хватило для полного заполнения измерительной ячейки. Излучение, легко проходящее через оставшиеся «дырки» и не зависящее от доплеровской скорости, маскирует эффект резонансного поглощения в заполненной части ячейки. Таким образом «видимый» эффект резонансного поглощения будет изменяться в зависимости от доли κ полезного излучения в общей скорости счета.

Величину эффекта необходимо учитывать при выборе адекватной продолжительности съемки того или иного спектра. В этой связи следует напомнить, что даже при отсутствии резонансного поглощения, число импульсов, зарегистрированных детектором при разных скоростях движения источника (т.е. в разные моменты времени), лишь случайно может оказаться одинаковым. Это связано с тем, что явление радиоактивного распада имеет вероятностный характер, т.е. число актов распада за одинаковый промежуток времени не является постоянной величиной. В результате, «базовая линия» спектра (при отсутствии резонанса), отвечающая среднему значению N_{∞} , будет иметь разброс в пределах $\pm \sqrt{N_{\infty}}$. Если отклонение в некой точке спектра от среднего значения ошибочно принять за «резонансное поглощение», то отвечающая ему фиктивная величина эффекта « ε^* » будет равна $\frac{\sqrt{N_{\infty}}}{N_{\infty}} \times 100\%$. Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что увеличение значения N_{∞} (а, следовательно, увеличение времени съемки спектра) приводит к уменьшению « ε^* ». Изменение « ε^* » происходит, однако, крайне неравномерно (табл. 3). Рассмотрим конкретный пример. Предположим, что сначала был получен мессбауэровский спектр, в котором N_{∞} составляло примерно 10000, а резонансное поглощение характеризовалось величиной эффекта $\varepsilon = 10\%$.

Таблица 3

Зависимость фиктивной величины эффекта от числа зарегистрированных импульсов

Число импульсов/канал памяти	10000	40000	62500	90000	250000	1000000
Фиктивная величина эффекта « ε^* », %	1	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1

Данные, приведенные в таблице, показывают, что для получения спектра с $\varepsilon = 1\%$, имеющего равное отношение [полезный сигнал/статистический разброс], потребуется увеличить продолжительность съемки в 100 раз (для получения в 100 раз большего значения $N_{\infty} = 1000000$). В дальнейшем будет показано, что желательно использовать «тонкие образцы» (позволяющие получать сравнительно малые значения ε), так как это повышает точность определения большинства мессбауэровских параметров. Поэтому выбор «оптимальной» длительности съемки, всегда требует принятия компромиссного решения, зависящего от видов спектра и вклада всех его компонент.

Лекция 3

Параметры мессбауэровских спектров

Динамические параметры

Динамическими называют параметры, связанные с тепловыми колебаниями мессбауэровских атомов. О первом из таких параметров, ***f-факторе***, речь уже заходила при рассмотрении процесса резонансного испускания и поглощения гамма-излучения ядрами «связанных» атомов в составе кристаллической решетки. Значение *f*-фактора позволяет получить представление о том, насколько эта связь прочна. Для *f*-фактора (иногда называемого фактором Дебая-Валлера или фактором Лемба-Мессбауэра) справедливо общее выражение для вероятности упругих или бесфононных процессов

$$f = \exp\left\{-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right\} = \exp\left\{-k^2 \langle x^2 \rangle\right\}, \quad (3.1)$$

где λ - длина волны гамма-кванта ($\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{ch}{E_\gamma}$); k - волновой вектор ($2\pi/\lambda$) и

$\langle x^2 \rangle$ - компонента среднеквадратичной амплитуды колебаний ядра в направлении вылета гамма-кванта.

Согласно этому выражению, для того, чтобы значение f было близко к единице, необходимо, чтобы $k^2 \langle x^2 \rangle \ll 1$. Это означает, что амплитуда среднеквадратичного смещения ядра из занимаемого положения должна быть мала по сравнению с длиной волны гамма-кванта.

Рассмотрение (3.1) показывает, что уменьшение $\langle x^2 \rangle$, происходящее при понижении температуры решетки, должно сопровождаться увеличением величины эффекта ε . При фиксированной температуре значения f (и отвечающие им значения $\langle x^2 \rangle$) будут определяться жесткостью связей мессбауэровского атома с его соседями в том или ином соединении.

Физико-химическую информацию, получаемую при анализе значений *f*-фактора, можно проиллюстрировать следующими примерами:

1. Рассмотрим два значения f_a , определенные при комнатной температуре ($T = \text{const}$) для примесных мессбауэровских катионов ($^{119}\text{Sn}^{4+}$), нанесенных пропиткой на поверхность субстрата (Al_2O_3). Исследовался один и тот же образец (т.е. концентрация $[\text{Sn}] = \text{const}$). Одно из значений f_a определено для образца, не подвергнувшегося отжигу, а другое – после отжига. Оказалось, что отжиг повысил величину эффекта (т.е. величину f_a) и, следовательно, уменьшил $\langle x^2 \rangle$. Такое

изменение согласуется с переходом ионов олова с поверхности, где их амплитуды колебаний были ограничены меньшим числом соседних атомов, в объем, где их позиции имеют более высокое координационное число. Отсутствие изменения величины ε свидетельствовало бы, напротив, в пользу низкой скорости диффузии Sn^{4+} в приповерхностные слои частиц Al_2O_3 . Информация такого рода позволяет, например, объяснить причину снижения активности нанесенного катализатора по мере его работы.

2. Проанализируем теперь значения f_a , относящиеся к мессбауэровским атомам (например, ^{57}Fe) в составе слоистого соединения (пусть речь идет, например, о слоистом соединении графита). Предположим, что это соединение получено в виде монокристаллов, из которых в дальнейшем был приготовлен образец в виде мозаики из тонких сколов, ориентированных перпендикулярно направлению пучка γ -квантов. Оказалось, что значение ε уменьшилось после того, как образец был растерт в ступке (т.е. после того, как была уничтожена или, по меньшей мере, ослаблена его первоначальная текстура). Поскольку содержание ^{57}Fe в обоих образцах одинаково и спектры получены при одной и той же температуре, этот эксперимент однозначно указывает на анизотропный характер тепловых колебаний железа. Кроме того, изменение ε (а, следовательно, и f_a) свидетельствует о том, что значения $\langle x^2 \rangle$ в направлении перпендикулярном поверхности частиц (в направлении полета гамма-квантов) меньше, чем внутри слоев: $\langle x^2 \rangle_{\perp} < \langle x^2 \rangle_{\parallel}$.

Примечание. Следует напомнить, что такие эксперименты должны проводиться с использованием тонких образцов, позволяющих избежать “эффектов насыщения” (см. рис. 8). При одинаковом содержании мессбауэровского элемента образец всегда будет «несколько тоньше» (т.е. слабее поглощать резонансные гамма-кванты) при более высокой температуре измерения (за счет уменьшения f_a).

Расчет значений f_a

Значения f_a могут быть определены различными способами. Чаще всего для этой цели пользуются экспериментально найденной зависимостью площади спектра от температуры поглотителя. Для расчетов применяют дебаевскую модель тепловых колебаний (хотя, строго говоря, эта модель предназначена для описания колебаний атомов в бесконечно большом кубическом моноатомном кристалле). Достоинством дебаевской модели является то, что при анализе изменений $\langle x^2 \rangle$ она позволяет разграничить зависимость этого параметра от температуры и некой интегральной характеристики (дебаевской температуры Θ_D), учитывающей индивидуальные свойства вещества (т.е. особенности химических связей, межатомных расстояний и т.д.). В дебаевской модели твердого тела (содержащего N атомов, рассматриваемых в качестве совокупности $3N$ осцилляторов, имеющих частоту ω_i) принимается, что «плотность состояний» (вероятность

различных частот) в колебательном спектре атомов определяется выражением

$$\rho(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_{\max}}. \quad (3.2)$$

Иными словами в этой модели функция распределения частот задается параболической зависимостью в интервале от $\omega=0$ до некой максимальной частоты $\omega_{\max}$. Значение Θ_D определяется из соотношения $\hbar\omega_{\max} = k_B\Theta_D$, где k_B - постоянная Больцмана. В высокотемпературном приближении ($T > \Theta_D/2$) для тонкого поглотителя справедливо следующее выражение:

$$\frac{d \ln f_a}{dT} = -\frac{6E_R}{k\Theta_D^2}. \quad (3.3)$$

Если при проведении измерений температура источника постоянна, то

$$\frac{d \ln f_a}{dT} = \frac{d \ln A}{dT}, \quad (3.4)$$

где A – площадь спектра, нормированная на «базовую линию» (N_∞).

После подстановки в (3.3) выражения $E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$ получаем

$$\frac{d \ln A}{dT} = -\frac{3E_\gamma^2}{kMc^2\Theta_D^2}, \quad (3.5)$$

где M – атомная масса мессбауэровского изотопа.

По тангенсу угла наклона прямой $\ln A(T)$ (рис. 10) можно рассчитать значение Θ_D , которое позволит в дальнейшем определять значения f_a при любой температуре на основании соотношения

$$f = \exp \frac{-3E_\gamma^2 T}{kMc^2\Theta_D^2}. \quad (3.6)$$

Следует подчеркнуть, что для наблюдения эффекта Мессбауэра необходимо, чтобы для источника

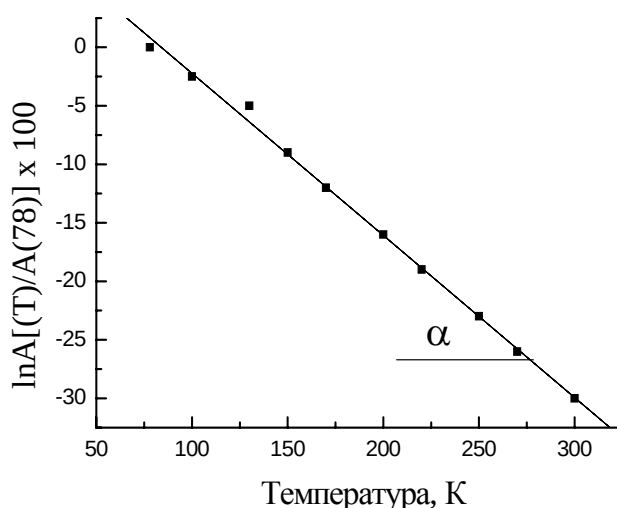


Рис. 10. Температурное изменение нормированной площади спектра $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в MnTiO_3 ($\text{tg } \alpha = 1,38 \times 10^{-3}$; $\Theta_D = 360$ K).

и поглотителя $f_{s,a} \neq 0$. При этом, однако, совсем не обязательно, чтобы твердое вещество находилось в кристаллическом состоянии (т.е., чтобы в нем существовало упорядочение дальнего порядка). Иными словами ядерный гамма-резонанс может наблюдаться как в кристаллических, так и **аморфных материалах**. В последнем случае применение мессбауэровской спектроскопии позволяет восполнить недостаточную чувствительность рентгенографических методов анализа. Этот вопрос будет подробнее рассмотрен в одной из лекций.

Мессбауэровская спектроскопия может быть, в принципе, применена и для изучения **замороженных жидкостей**. Однако при этом следует помнить, что информация, содержащаяся в таких спектрах, не может быть использована безоговорочно для диагностики состояния мессбауэровского элемента в жидкости. В то время как в замороженном растворе степень окисления атомов обычно остается неизменной, их локальное окружение может претерпевать существенные изменения в результате “высаливания” компонентов раствора, изменения координационного числа и т.д.

Допплеровский сдвиг второго порядка

Динамическим параметром мессбауэровского спектра также является доплеровский сдвиг второго порядка («температурный сдвиг» δ_T). Он проявляется в виде смещения центра тяжести спектра, когда температура источника отличается от температуры поглотителя. Температурный сдвиг наблюдается, например, в обсуждавшихся выше экспериментах по определению Θ_D . Его появление обусловлено тем, что испускание (поглощение) гамма-кванта сопровождается уменьшением (увеличением) массы ядра δM . Согласно уравнению Эйнштейна, при испускании гамма-кванта изменение массы составляет

$$\delta M = -E_\gamma / c^2. \quad (3.7)$$

Таким образом, даже если эмиссия гамма-кванта произошла без отдачи, кинетическая энергия «полегчавшего» ядра, участвующего в тепловых колебаниях, должна измениться. Поскольку при мессбауэровских переходах импульс ядра остается постоянным ($P = \text{const}$), его кинетическая энергия должна измениться на величину δE_{kin}

$$\delta E_{kin} = \frac{\partial}{\partial M} \left(\frac{P^2}{2M} \right) \delta M = \frac{1}{2} \frac{\langle v^2 \rangle}{c^2} E_\gamma, \quad (3.8)$$

где $\langle v^2 \rangle$ - среднеквадратичная скорость колеблющегося ядра.

Изменение кинетической энергии приводит к тому, что энергия испущенного гамма-кванта E_γ станет слегка отличаться от энергии внутриядерной перестройки E_o при изомерном переходе : $E_\gamma = E_o - E_{kin}$.

Таким образом, чем выше температура кристалла, тем больше величина $\langle v^2 \rangle$ и тем бóльшая часть энергии изомерного перехода остается в кристалле (т.е. используется не по назначению с точки зрения ядерного γ -резонанса). В результате, если источник и поглотитель имеют разную температуру, то максимум резонансного поглощения не находится точно при $v = 0$ мм/с.

Для дебаевской модели тепловых колебаний справедливо следующее выражение:

$$\frac{\delta E_{kin}}{E_\gamma} = -\frac{3kT}{2Mc^2} \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\Theta_D}{T}\right). \quad (3.9)$$

Записывая относительное изменение кинетической энергии ядра в единицах (Δv) скоростной развертки спектрометра, $\frac{\delta E_{kin}}{E_\gamma} = \frac{\Delta v}{c}$, получаем выражение

$$\Delta v = -\frac{3}{2} \frac{kT}{Mc} \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\Theta_D}{T}\right), \quad (3.10)$$

показывающее, какое смещение спектра будет соответствовать температуре T . В случае, если $T \gg \Theta_D$ (высокотемпературное приближение), (3.10) упрощается

$$\Delta v = -\frac{3}{2} \frac{kT}{Mc}, \quad (3.11)$$

и Δv перестает зависеть от Θ_D (т.е. от свойств кристаллической решетки). Подставляя в (3.11) значение атомной массы ^{119}Sn , находим, что повышение температуры поглотителя на 1 К приводит к уменьшению сдвига на $3,5 \times 10^{-4}$ мм/с. В случае мессбауэровского изотопа ^{57}Fe , масса которого примерно в 2 раза меньше, чем у ^{119}Sn , увеличение температуры на 1 К вызывает смещение линии на $-7,0 \times 10^{-4}$ мм/с.

Следует, однако, заметить, что доплеровский сдвиг второго порядка в принципе может наблюдаться и при одинаковой температуре источника и поглотителя. В качестве примера можно указать ситуацию, когда источником является кристаллическое вещество (например, $^{119m}\text{SnO}_2$), а поглотитель содержит те же молекулы на поверхности частиц некоего субстрата. Если различие в силовых постоянных атомов ^{119}Sn из-

за их неэквивалентного окружения на поверхности субстрата и внутри частиц SnO_2 приводит к заметному различию в значениях $\langle v^2 \rangle$, в этом случае также произойдет смещение центра тяжести спектра.

Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров

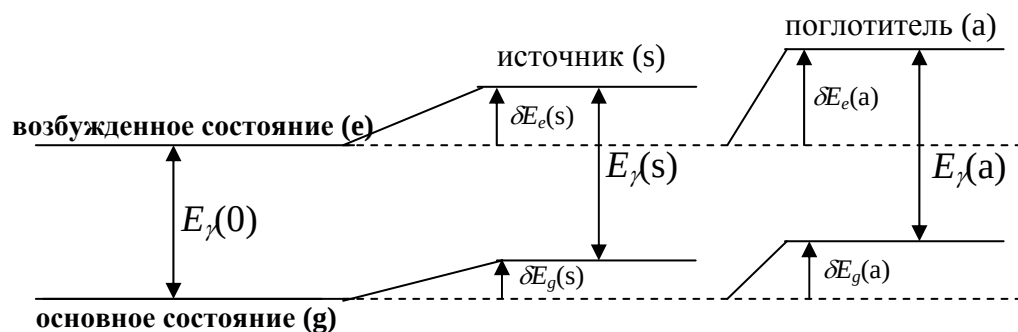
В мессбауэровских спектрах содержится информация о различных типах сверхтонких взаимодействий, которая может быть использована для целей физико-химической диагностики.

Изомерный (химический) сдвиг

Появление изомерного сдвига δ , проявляющегося, как и температурный сдвиг, в виде смещения центра тяжести спектра от нулевой скорости, обусловлено электростатическим взаимодействием ядра с окружающими электронами. Энергия этого взаимодействия различна для двух ядерных изомеров (основного и возбужденного состояний, между которыми происходит γ -переход). Сказанное объясняет первое название (***изомерный*** сдвиг) обсуждаемого спектрального параметра. Для того, чтобы понять причину неравенства энергий перехода в источнике и поглотителе (именно поэтому возникает необходимость настраиваться на резонанс, увеличивая или уменьшая с помощью доплеровского сдвига значение E_γ на величину $\pm \delta_D$; см. рис. 7), в рассмотренную выше схему γ -переходов необходимо внести уточнение. Требуется учесть, что ядра имеют ***конечный*** радиус. При этом у одних нуклидов испускание γ -кванта может приводить к уменьшению ($\Delta R = (R_e - R_g) > 0$), а у других – к увеличению размера ядра ($\Delta R < 0$). Изменение R сопровождается изменением пространственного распределения (плотности) положительного заряда ядра Ze . Это приводит к изменению энергии кулоновского взаимодействия ядерного заряда с плотностью электронного заряда $-e|\Psi(0)|^2$ в месте нахождения ядра. Если “химическое” состояние мессбауэровских атомов источника и поглотителя одинаково (например, источником является $^{119\text{m}}\text{SnO}_2$, а поглотителем – $^{119}\text{SnO}_2$), то смещение ядерных уровней в источнике и поглотителе за счет изменения ядерного радиуса будет одинаковым, и энергия перехода между смещенными уровнями основного и возбужденного состояния в источнике $E_\gamma(s)$ и поглотителе $E_\gamma(a)$ останется той же. Если же атомы в источнике и поглотителе находятся в химически различных состояниях, неэквивалентность заселенности валентных орбиталей приведет к неравенству значений $-e|\Psi(0)|^2$. В результате $E_\gamma(s)$ будет отличаться от $E_\gamma(a)$ и максимум резонансного поглощения

проявится при $v \neq 0$ (по этой причине этот параметр иногда также называют *химическим сдвигом*). Рассматриваемое смещение “центра тяжести спектра” обозначают символом δ (рис. 11).

Следует подчеркнуть, что мессбауэровский спектр не позволяет *определить* абсолютную энергию перехода, а лишь дает возможность *сравнить* с фантастически высокой степенью точности значения энергии γ -перехода в источнике и поглотителе. Поэтому экспериментально измеренное значение изомерного сдвига для анализируемого вещества (поглотителя) всегда зависит от применявшегося источника. Это означает, что, приводя значение изомерного сдвига для любого соединения, следует либо указать использовавшийся при съемке спектра источник, либо пересчитать значение δ относительно изомерного сдвига для соединения-эталона, измеренного с тем же источником.



$$\delta E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \langle R^2 \rangle \cdot |\Psi(0)|^2$$

$$\delta \equiv [E_\gamma(a) - E_\gamma(s)]$$

Рис. 11. Диаграмма ядерных уровней при наличии изомерного сдвига (в данном случае поглотитель имеет положительный изомерный сдвиг $\delta > 0$, т.е. для настройки на резонанс требуется *добавление* энергии).

В настоящее время в научных публикациях значения изомерных сдвигов приводят, как правило, пересчитанными относительно эталонных соединений (каковыми приняты, например, α -Fe для измерений на ядрах ^{57}Fe и BaSnO_3 в случае ^{119}Sn).

Для изомерного сдвига справедливо следующее выражение:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{\langle R \rangle} \{ |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \}, \quad (3.12)$$

где $\langle R \rangle = \frac{R_e + R_g}{2}$ - среднее значение радиуса ядра в основном (R_e) и возбужденном (R_g) состояниях; $\Delta R = R_e - R_g$.

Поскольку (3.12) описывает взаимодействие сверхтонкого типа, в его правой части можно выделить два сомножителя: один из них, $\frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R}$, содержит только ядерные характеристики, а другой, $\{|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2\}$, связан лишь с электронной структурой атома (т.е. имеет химическое происхождение). Следует заметить, что увеличение $|\Psi_a(0)|^2$ будет приводить к *положительному* сдвигу для мессбауэровских нуклидов, для которых $\Delta R = (R_e - R_g) > 0$ (случай ^{119}Sn , ^{125}Te , ^{151}Eu), в то время как для нуклидов с $\Delta R < 0$ (например, ^{57}Fe , ^{121}Sb) увеличение $|\Psi_a(0)|^2$ приведут к отрицательному сдвигу δ . При анализе знака и величины $\{|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2\}$ необходимо учитывать, что плотность электронного заряда $|\Psi(0)|^2$ в основном создается электронами, находящимися на различных s-орбиталях $|\Psi_{ns}(0)|^2$ мессбауэровского атома, т.е. $|\Psi(0)|^2 = \sum_n |\Psi_{ns}(0)|^2$. Поскольку величина δ пропорциональна значению $\{|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2\}$, этот параметр должен в первую очередь зависеть от разности числа валентных s-электронов (ΔN_s) у резонансных атомов в поглотителе и источнике.

Для примера рассмотрим случай ^{119}Sn . Электронная конфигурация атома олова, имеющего четыре валентных электрона, может быть записана в виде: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$. Олову в степени окисления +4, образующему «чисто ионные» связи, отвечает конфигурация валентной оболочки $5s^05p^0$, т.е. в данном случае $N_s = 0$. Электронная конфигурация олова в степени окисления +2 с «чисто ионными» связями может быть записана как $5s^25p^0$ ($N_s = 2$). При рассмотрении α -модификации олова (так называемое «серое» олово) следует учитывать, что в этом веществе, имеющем структуру типа алмаза, любой атом олова имеет четыре соседа, образующие правильный тетраэдр. Это означает, что каждый атом олова образует четыре эквивалентные связи, отражающие sp^3 -гибридизацию его валентных электронов. Иными словами, в α -Sn электронная структура олова определяется четырьмя ковалентными $5s^15p^3$ связями, каждая из которых на 1/4 имеет s-характер. Это позволяет принять, что в данном

случае каждый атом олова эффективно имеет один 5s-электрон. Предположим теперь, что для съемки спектров использовался источник α - ^{119m}Sn . Тогда поглотители, содержащие олово в степени окисления +4, будут характеризоваться отрицательными значениями δ , в то время как соединения олова(II) будут иметь положительный δ (рис. 12).

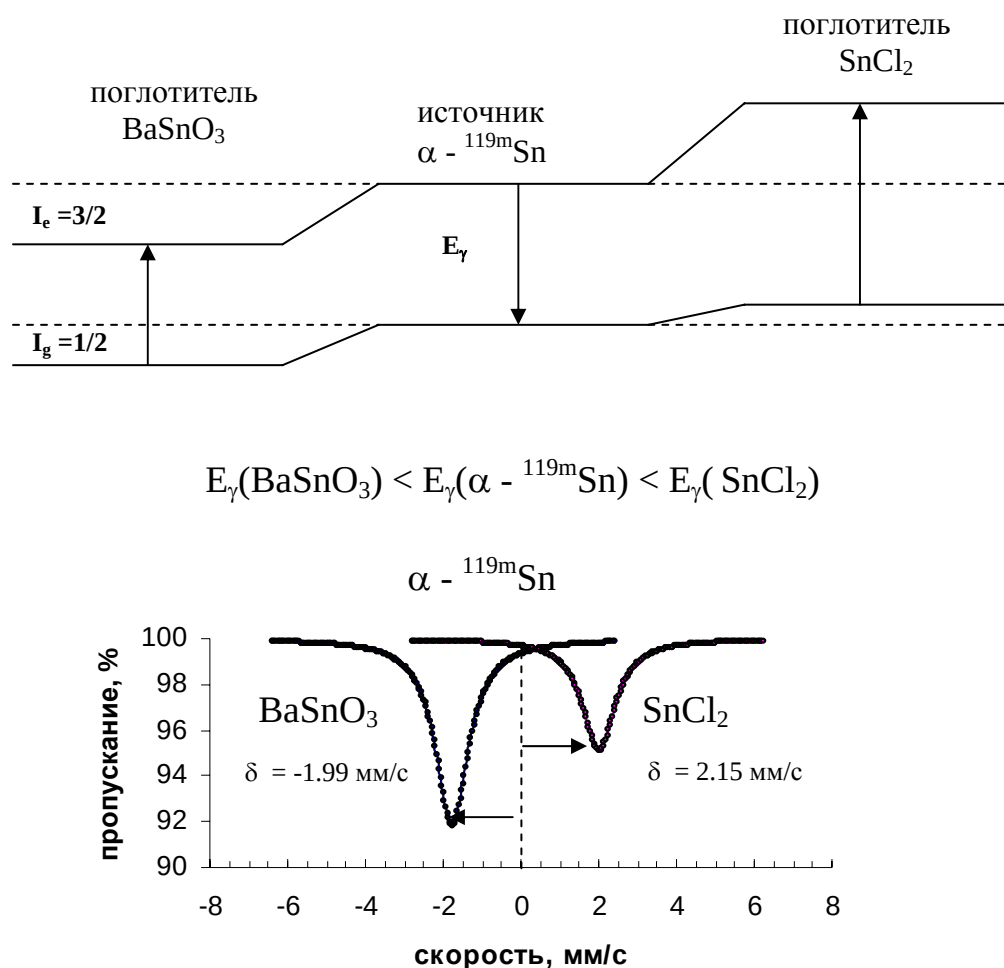


Рис. 12. Диаграммы энергетических уровней и мессбауэровские спектры двух соединений олова, полученные с источником α - ^{119m}Sn .

Естественно, что значения δ будут различаться, хотя и в меньшей степени, и для соединений, содержащих олово в одинаковой степени окисления, но связанное с лигандами, имеющими различную электроотрицательность. Сказанное иллюстрируется данными для галогенидов SnX_4 (рис. 13): увеличение δ при переходе от SnF_4 к SnI_4 отражает повышение заселенности 5s-орбиталей олова в результате усиления ковалентного характера образованных им связей. Таким образом, значение изомерного сдвига позволяет не только определить степень окисления мессбауэровского элемента, но и получить

дополнительную информацию о химических связях. Для этого лишь требуется «просветить» изучаемое вещество мессбауэровским излучением источника, содержащего резонансные атомы в известном кристаллохимическом состоянии. Если в исследуемом образце мессбауэровский элемент находится в нескольких неэквивалентных состояниях, то в этом случае спектр будет являться суперпозицией спектральных компонент с различными значениями δ .

На рис. 14 показано изменение спектров, полученных при исследовании окисления белого олова в процессе его отжига на воздухе. Поскольку эта обработка привела к появлению пика при $v \approx 0$ мм/с (указывающего на то, что химическое состояние образовавшихся ионов олова то же, что и в источнике), эти спектры свидетельствуют о прямом переходе β -Sn в SnO₂ (без образования SnO).

Не следует забывать, что для *тонких* поглотителей интенсивность каждого пика пропорциональна произведению $f_i n_i$ (вероятность резонансного поглощения для i -ой формы, умноженная на содержание i -ой формы).

Существенное значение имеет тот факт, что информация, содержащаяся в мессбауэровских спектрах, относится непосредственно к атомам, находящимся в структуре твердого тела. Иными словами, мессбауэровская спектроскопия является **недеструктивным** методом физико-химической диагностики твердофазных веществ, в отличие от методов аналитической химии, требующих растворения («вскрытия») образцов. Растворение анализируемого вещества может привести к потере первичной информации о состоянии атомов, присутствовавших, например, в виде дефектов кристаллической решетки.

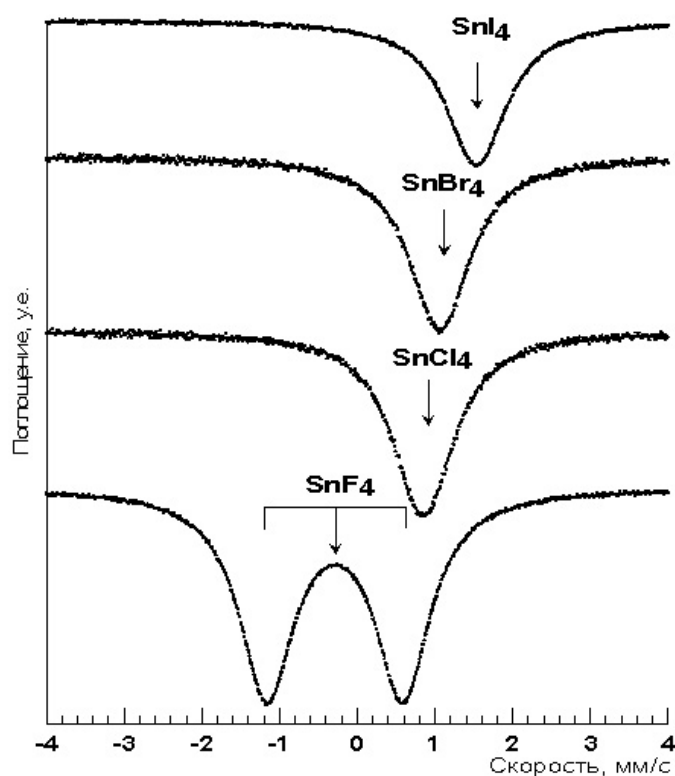


Рис. 13. Изменение изомерных сдвигов ^{119}Sn в соединениях SnX_4 (X = галоген).

При интерпретации изомерных сдвигов необходимо учитывать, что на значение $|\Psi(0)|^2$, могут оказывать влияние не только s-, но и другие валентные электроны. Это обусловлено тем, что p-, d-, f-электроны, не создающие прямого вклада в значение $|\Psi(0)|^2$, способны, тем не менее, экранировать s-электроны и таким образом влиять на величину δ .

В структурах с ковалентными связями, кроме того, возможно изменение эффективного числа валентных s-электронов за счет гибридизации (так, число 5s-электронов у атома олова в α -Sn в 2 раза меньше, чем у изолированного атома).

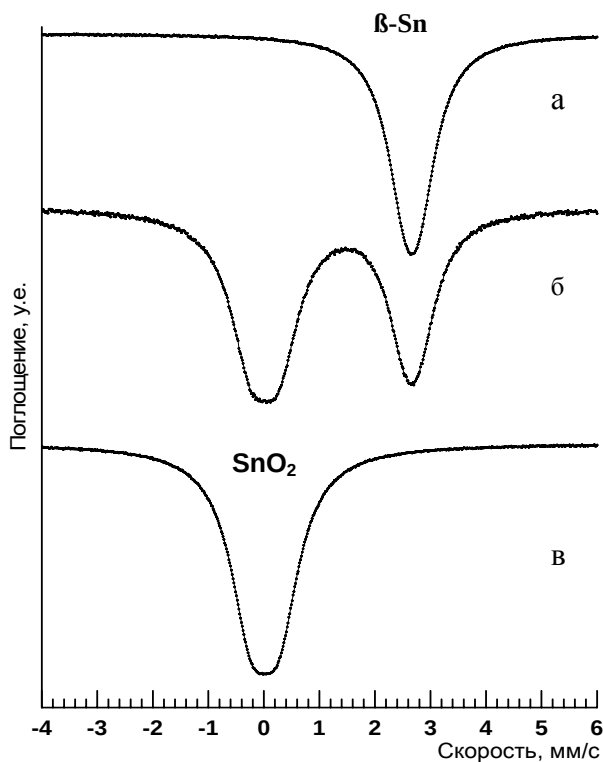


Рис. 14. Изменение мессбауэровских спектров при отжиге на воздухе β -Sn (поглотитель). Источник $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$: а) исходный образец, б) частично окисленный образец; в) полностью окисленный образец.

Лекция 4

Интерпретация изомерных сдвигов

Изомерные сдвиги ^{119}Sn

Положительный знак ΔR для мессбауэровского перехода на ядрах ^{119}Sn однозначно определен благодаря привлечению экспериментальных данных, полученных при исследовании внутренней конверсии электронов в $\beta\text{-Sn}$ и SnO_2 [8]. Вероятность внутренней конверсии пропорциональна величине электронной плотности на ядре (см. лекцию 1). Поэтому тот факт, что степень конверсии в источнике $\beta\text{-}^{119\text{m}}\text{Sn}$ оказалась выше, чем в источнике $^{119\text{m}}\text{SnO}_2$, означает, что $|\Psi_{\beta\text{-Sn}}(0)|^2 > |\Psi_{\text{SnO}_2}(0)|^2$. Таким образом, когда источником является SnO_2 , а поглотителем $\beta\text{-Sn}$, разность $(|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2) > 0$. Поскольку измеренное в мессбауэровском эксперименте значение δ имеет положительный знак (+ 2,56 мм/с при 295 К), из этого следует согласно (3.12), что $(\Delta R/R) > 0$. Расчеты электронной плотности для двух указанных валентных состояний олова по методу Хартри-Фока показали, что $(\Delta R/R) \approx 1,2 \times 10^{-4}$.

Для мессбауэровского перехода на ядрах ^{119}Sn Флинном [9] получено общее выражение, связывающее изомерный сдвиг с эффективным числом 5s- и 5p-электронов в оболочке олова:

$$\delta_F = -0,38 + 3,01n_s - 0,20n_s^2 - 0,17n_sn_p, \quad (4.1)$$

где δ_F – изомерный сдвиг исследуемого соединения (поглотителя) при 77 К, измеренный с источником $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ при комнатной температуре*.

При использовании (4.1) для различных валентных состояний олова постулированы следующие соотношения между n_s и n_p :

для соединений Sn(II) : $n_s + n_p = 2$ (олово содержит два валентных электрона на орбиталях, характер гибридизации которых фактически определяет величину δ_F);

для олова в состоянии близком к элементарному: $n_s + n_p = 4$;

для соединений Sn(IV) : $n_p = 3n_s$. Коэффициент “3” учитывает относительный вклад p- и s-состояний в гибридных орбиталях иона Sn^{4+} , находящегося в позициях как тетраэдрической (гибридизация типа sp^3), так и октаэдрической симметрии (гибридизация типа sp^3d^2); вклад 5d-

*Отнесение δ_F к $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ обусловлено тем, что этот станнат чаще всего применяется на практике (наряду с $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$, имеющим нулевой сдвиг относительно $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$) из-за высокого значения f -фактора при комнатной температуре и узкой линии испускания (см. ниже).

электронов принимается пренебрежимо малым.

Экспериментально наблюдающиеся значения изомерного сдвига для различных типов соединений олова хорошо согласуются с оценками на основании уравнения Флинна:

- соединения двухвалентного олова характеризуются значениями δ_F , в диапазоне от 2,3 до 4,4 мм/с;
- олово в металлических системах имеет сдвиг порядка 2,5 мм/с;
- в соединениях четырехвалентного олова значения δ_F колеблются в пределах от 1,9 мм/с (SnTe_4 – случай, когда связи в основном имеют ковалентный характер) до $-0,4$ мм/с (когда связи имеют ярко выраженный ионный характер, например, в соединении K_2SnF_6).

Изомерные сдвиги ^{121}Sb и ^{125}Te

Олово, сурьма и теллур образуют два ряда «изоэлектронных» соединений: один из них содержит катионы Sn^{2+} , Sb^{3+} , Te^{4+} , а другой – катионы Sn^{4+} , Sb^{5+} , Te^{6+} . В качестве примера можно указать следующие «изоэлектронные пары» соединений олова и сурьмы: $\{\text{SnF}_2/\text{SbF}_3\}$, $\{\text{SnO}/\text{Sb}_2\text{O}_3\}$, $\{\alpha\text{-Sn}/\text{InSb}\}$, $\{\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5\}$, $\{\text{K}_2\text{SnF}_6/\text{KSbF}_6\}$ (рис. 15).

Значения изомерных сдвигов, отвечающие таким парам соединений,

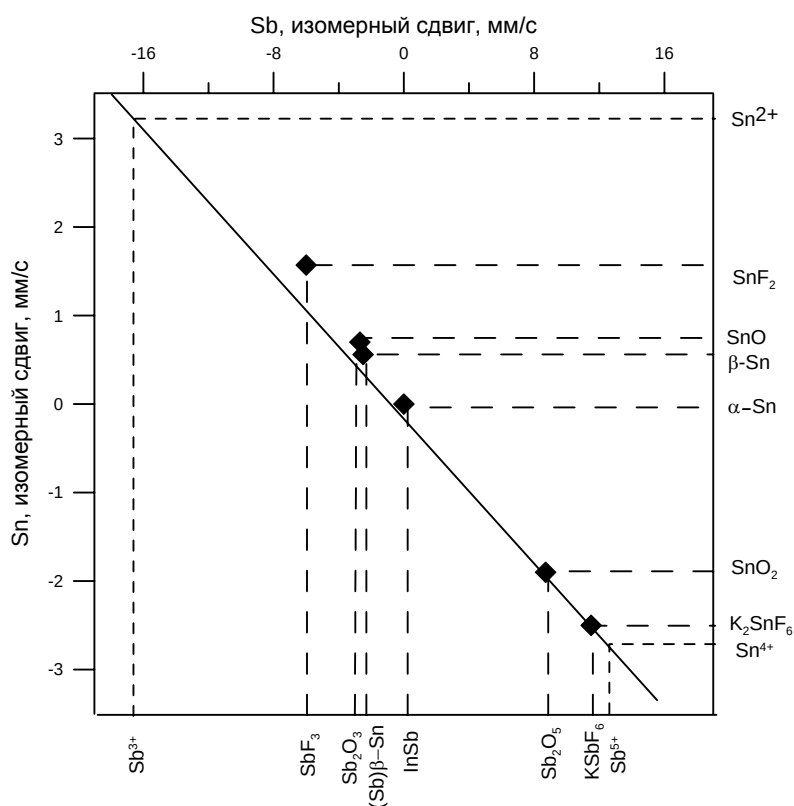


Рис. 15. Корреляция значений изомерного сдвига для изоэлектронных соединений олова и сурьмы [10].

ложатся на прямую, тангенс угла наклона которой, позволяет определить величину отношения $[(\Delta R/R)^{121}\text{Sb}]:[(\Delta R/R)^{119}\text{Sn}]$ и, соответственно, величину $\Delta R/R$ для ^{121}Sb .

Принимая $(\Delta R/R)_{^{119}\text{Sn}} = 1,2 \times 10^{-4}$, получаем значение $(\Delta R/R)_{^{121}\text{Sb}}$ равное $-6,6 \times 10^{-4}$. Таким образом, увеличение электронной плотности на ядрах Sb при переходе от соединений сурьмы (V) к соединениям сурьмы (III) приводит к отрицательному изомерному сдвигу, значительно превосходящему по абсолютной величине изменение δ в случае ^{119}Sn .

Диапазон изменения изомерных сдвигов ^{119}Sn и ^{121}Sb иллюстрируется данными на рис. 16.

Аналогичным образом было установлено, что в мессбауэровских экспериментах на ядрах ^{125}Te величина $\Delta R/R = +1,3 \times 10^{-4}$.

Существование мессбауэровских нуклидов у олова, сурьмы и теллура – соседей в Периодической таблице – открывает интересные возможности для решения некоторых химических задач, например, для выяснения механизма модифицирующего влияния примесных добавок указанных элементов. Этот вопрос будет рассмотрен в одной из лекций.

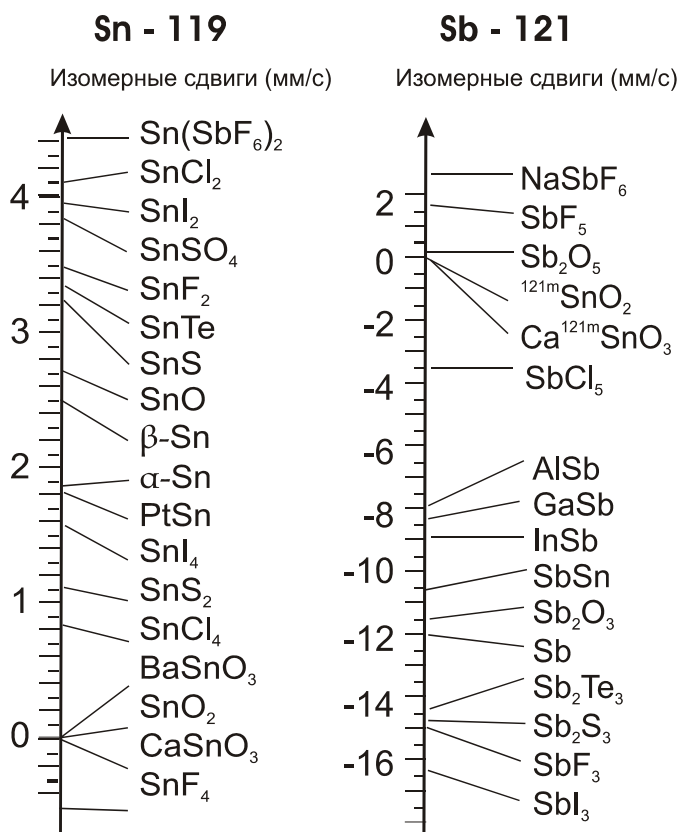


Рис.16. Диапазон изменения изомерных сдвигов ^{119}Sn и ^{121}Sb .

Изомерные сдвиги на ядрах ^{57}Fe

Атом железа, имеющий электронную конфигурацию $3d^6 4s^2$, в неорганических соединениях может находиться в степенях окисления от +2 до +6. Значения изомерных сдвигов зависят от заселенности не только 4s-состояний, но и 3d-орбиталей. Установлено, что для мессбауэровского перехода на ядрах ^{57}Fe величина $\Delta R/R = -18 \times 10^{-4}$. Это означает, что для ^{57}Fe (так же, как и для ^{121}Sb), увеличение $|\Psi_a(0)|^2$ приводит к уменьшению δ . Таким образом, окисление иона Fe^{2+} будет сопровождаться уменьшением δ в результате удаления 3d-электрона (который экранировал ns-электроны). Зависимость изомерного сдвига ^{57}Fe от плотности заряда 3d- и 4s-электронов для различных

конфигураций электронной оболочки была впервые проанализирована Волкером и др. [11] посредством расчетов по методу Хартри-Фока. Соответствующие результаты представлены в графическом виде на рис. 17. Следует подчеркнуть, что при отсутствии независимой информации о типе электронной конфигурации Fe в исследуемых соединениях, изменения δ нельзя интерпретировать с позиций увеличения или уменьшения ковалентного характера связей (так как увеличение заселенности валентных 4s- и 3d-орбиталей приводит к противоположным по знаку изменениям изомерных сдвигов).

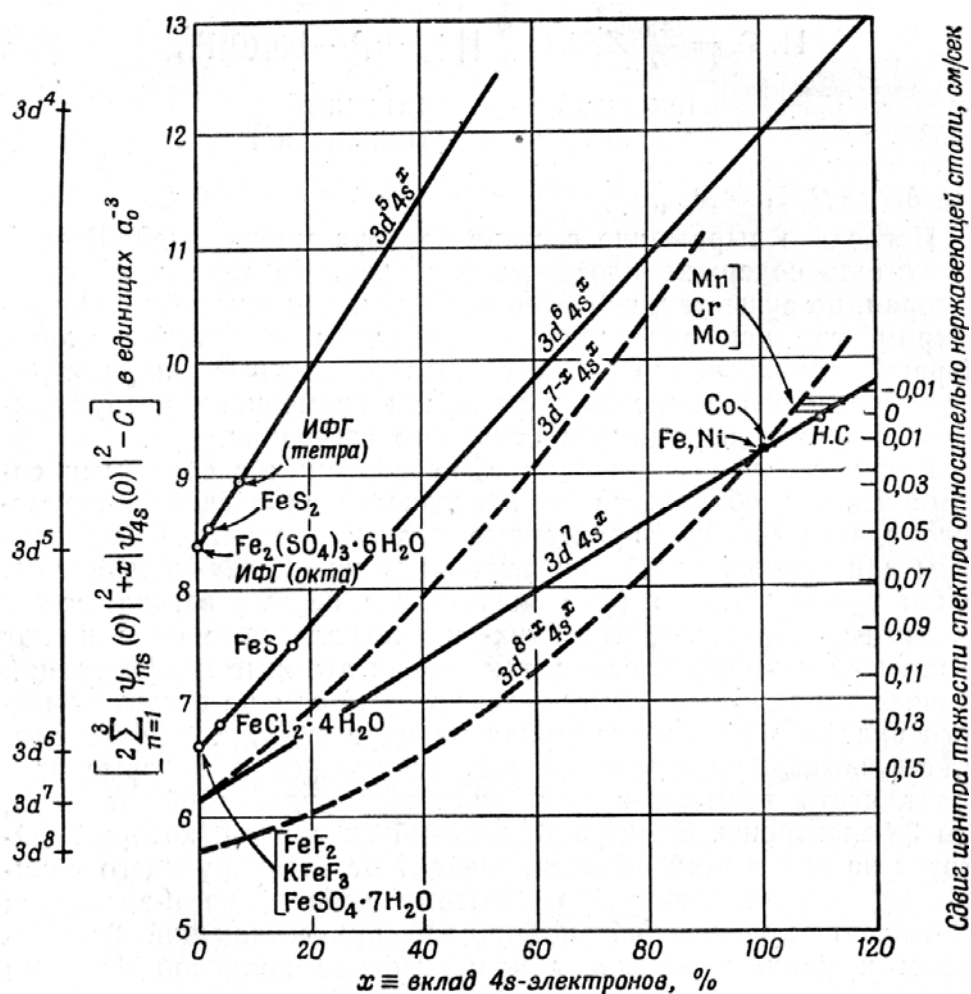


Рис.17. Зависимость изомерного сдвига ^{57}Fe от заселенности 3d- и 4s-оболочек [11].

В табл. 4 приведены значения δ для некоторых соединений железа (относительно $\alpha\text{-Fe}$), олова (относительно BaSnO_3), сурьмы (относительно InSb) и теллура (относительно ZnTe). Рассмотрение этих данных позволяет проследить за изменением значений $|\psi(0)^2|$ как при

изменении природы лиганда мессбауэровского атома в постоянной степени окисления, так и при постоянном лиганде, но разной степени окисления резонансного атома.

Во всех случаях положительный знак изомерного сдвига указывает на более высокую энергию γ -перехода по сравнению с соединением-эталоном.

Приведенные в табл. 4 данные позволяют определить значения изомерных сдвигов для любых соединений рассматриваемого элемента относительно друг друга. Так, δ SnCl_2 относительно SnS будет равен 0,66 мм/с, а изомерный сдвиг SbI_3 относительно NaSbF_6 будет составлять -19,2 мм/с. На практике к пересчету значений изомерных сдвигов приходится чаще всего прибегать при проведении мессбауэровских измерений на ядрах ^{57}Fe . Это обусловлено тем, что в данном случае для съемки спектров используются различные источники, а в качестве эталона, помимо α -Fe, также применялся нитропруссид $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, эмиссионные спектры ^{57}Co часто получают с поглотителем $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (этот гексацианидный комплекс характеризуется неуширенной одиночной линией поглощения, что максимально упрощает анализ эмиссионного спектра). Это соединение не применяют, однако, в качестве эталона для изомерных сдвигов в спектрах поглощения (когда исследуемое вещество -

Таблица 4.

Значения изомерных сдвигов для некоторых неорганических соединений железа, олова, сурьмы и теллура

Соединение	Степень окисления	Химический сдвиг
^{57}Fe $\delta/\alpha\text{-Fe}$, мм/с		
FeF_2	+2	+1,34
FeCO_3	+2	+1,23
FeF_3	+3	+0,48
FeOF	+3	+0,41
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+3	+0,36
$\alpha\text{-Fe}$	0	0
SrFeO_3	+4	-0,17
$\text{La}_2\text{LiFeO}_6$	+5	-0,41
K_2FeO_4	+6	-0,89
^{119}Sn δ/BaSnO_3 , мм/с		
SnCl_2	+2	+4,06
SnS	+2	+3,38
$\beta\text{-Sn}$	0	+2,56
SnS_2	+4	+1,30
$\text{SnO}_2, \text{CaSnO}_3, \text{BaSnO}_3$	+4	0
SnF_4	+4	-0,40
^{121}Sb δ/InSb , мм/с		
SbI_3	+3	-7,7
Sb_2S_3	+3	-5,9
Sb_2O_3	+3	-2,7
SnSb	0	-1,9
InSb	0	0
Sb_2O_5	+5	+8,7
NaSbF_6	+5	+11,5
^{125}Te δ/ZnTe , мм/с		
Rb_2TeCl_6	+4	+1,9
Rb_2TeI_6	+4	+1,4
Te	0	+0,8
TeO_3	+6	-1,1
TeF_6	+6	-1,4

поглотитель). Прежде, чем рассмотреть процедуру пересчета сдвигов, полученных с разными источниками (или указанных в литературе относительно разных эталонных соединений), целесообразно перечислить требования, предъявляемые к хорошему источнику:

- Линия испускания “стандартного источника” для получения спектров поглощения должна иметь синглетную форму. В этом случае число пиков в мессбауэровском спектре будет равно числу резонансных переходов в исследуемом веществе (поглотителе). Наличие в спектре испускания большего числа линий приведет к нежелательному усложнению спектра. Например, присутствие двух линий в спектре испускания приведет, как минимум, к удвоению числа пиков в мессбауэровском спектре по сравнению с тем, который был бы получен с источником, имеющим одиночную линию.
- Ширина Γ_s линии испускания должна быть близка к естественной ширине Γ – нижнему пределу, определяющемуся принципом неопределенности (см. лекцию 2). Уширение линии испускания (возможные причины будут рассмотрены в дальнейшем) ухудшит разрешение мессбауэровского спектра.
- Желательно, чтобы источник имел высокое значение f_s при комнатной температуре (т.е. не требовал охлаждения).
- Необходимо, чтобы источник был химически устойчив на воздухе (отсутствие реакций окисления, гидролиза и т.д.).

Применение поглотителей-эталонов также обусловлено необходимостью «калибровки диапазона скоростей». В современных мессбауэровских спектрометрах регистрация импульсов происходит в каналах накопителя, номера которых соответствуют определенным значениям доплеровской скорости v модуляции. Для каждого спектра должен быть выбран оптимальный диапазон развертки. В спектрометре начало цикла развертки синхронизировано с пуском цикла накопления импульсов в запоминающем устройстве (накопителе).

Скоростная развертка обычно обеспечивается движением источника в режиме с постоянным ускорением. Изменение скорости v в течение каждого цикла происходит от заданной экспериментатором максимально отрицательной скорости до максимально положительной скорости. Применение достаточно большого числа каналов регистрации спектра позволяет принять, что каждому из них соответствует постоянная скорость движения источника. Чтобы сделать возможной интерпретацию спектров, первоначально зарегистрированных в зависимости от номера

канала, они должны быть пересчитаны так, чтобы положению каждого пика соответствовало значение доплеровской скорости. Для этого необходимо иметь поглотитель, спектр которого содержит не менее двух четко разрешенных линий, положение которых в единицах скорости известно с высокой точностью (например, посредством прямого определения значений v источника лазерным интерферометром). Спектр такого калибровочного поглотителя позволяет определить скорость, приходящуюся на один канал, и номер канала, соответствующий нулевой скорости источника. В качестве калибровочного поглотителя иногда используют нитропруссид натрия (SNP), спектр которого содержит две линии (рис. 18). Если требуется откалибровать более широкий диапазон скоростей, целесообразнее выбрать металлическое железо α -Fe, спектр которого содержит шесть пиков. В последнем случае дополнительно появляется возможность оценить степень линейности скоростной развертки. Спектр α -Fe можно использовать и для калибровки более узких скоростных диапазонов. В этом случае в них будет «умещаться» меньшее число калибровочных пиков. Изомерный сдвиг спектров, имеющих форму дублета (спектр $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или секстета (α -Fe), определяется положением их «центра тяжести». Соединение-эталон позволяет определить единую шкалу изомерных сдвигов для любых источников и поглотителей (рис.18). Пользование этой шкалой не представляет труда. Достаточно помнить, что **положительный** сдвиг **источника** подразумевает то, что энергия испущенных в нем гамма-квантов **больше**, чем энергия γ -перехода в эталонном поглотителе α -Fe. Пусть, например, для спектра поглощения α -Fe, полученного с источником $^{57}\text{Co}(\text{Ag})$, $\delta = -0,499$ мм/с, в то время как с источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ $\delta = -0,109$ мм/с. Это означает, что для резонансного поглощения в α -Fe, энергию излучения второго источника требуется уменьшить сильнее, чем у первого.

Предположим теперь, что по литературным данным некое соединение имело сдвиг $\delta = + 1,00$ мм/с относительно α -Fe (т.е. в этом соединении энергия перехода была больше, чем в α -Fe). Согласно шкале изомерных сдвигов оно должно иметь $\delta = (1,00 - 0,227) = + 0,773$ мм/с при использовании источника $^{57}\text{Co}(\text{Cu})$ и $\delta = (1,00 + 0,147) = +1,147$ мм/с, когда источник - $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ (в котором энергия испущенных γ -квантов меньше, чем энергия перехода в α -Fe). Аналогичным образом, если изомерный сдвиг исследуемого соединения, полученный

экспериментально с источником $^{57}\text{Co(Pt)}$, равен $-1,20$ мм/с, то при подготовке статьи он должен быть пересчитан относительно $\alpha\text{-Fe}$:

$$\delta / \alpha\text{-Fe} = -1,20 - (-0,344)$$

$$= -0,856 \text{ мм/с. Согласно}$$

рис. 18, это значение указывает на то, что речь идет о соединении, содержащем железо в степени окисления +6.

На рисунке кружком указано положение нитропрусида натрия (SNP) – соединения, применявшегося наряду с $\alpha\text{-Fe}$ в качестве эталонного поглотителя

$$(\delta / \alpha\text{-Fe} = -0,257 \text{ мм/с}).$$

Помимо шкалы значений изомерных сдвигов (ось ординат) на рис. 18 также изображена шкала значений квадрупольных расщеплений Δ

(ось абсцисс). Пары значений (δ, Δ) позволяют охарактеризовать области спектрального проявления железа в различных степенях окисления.

Рассмотрению квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров посвящена лекция 5.

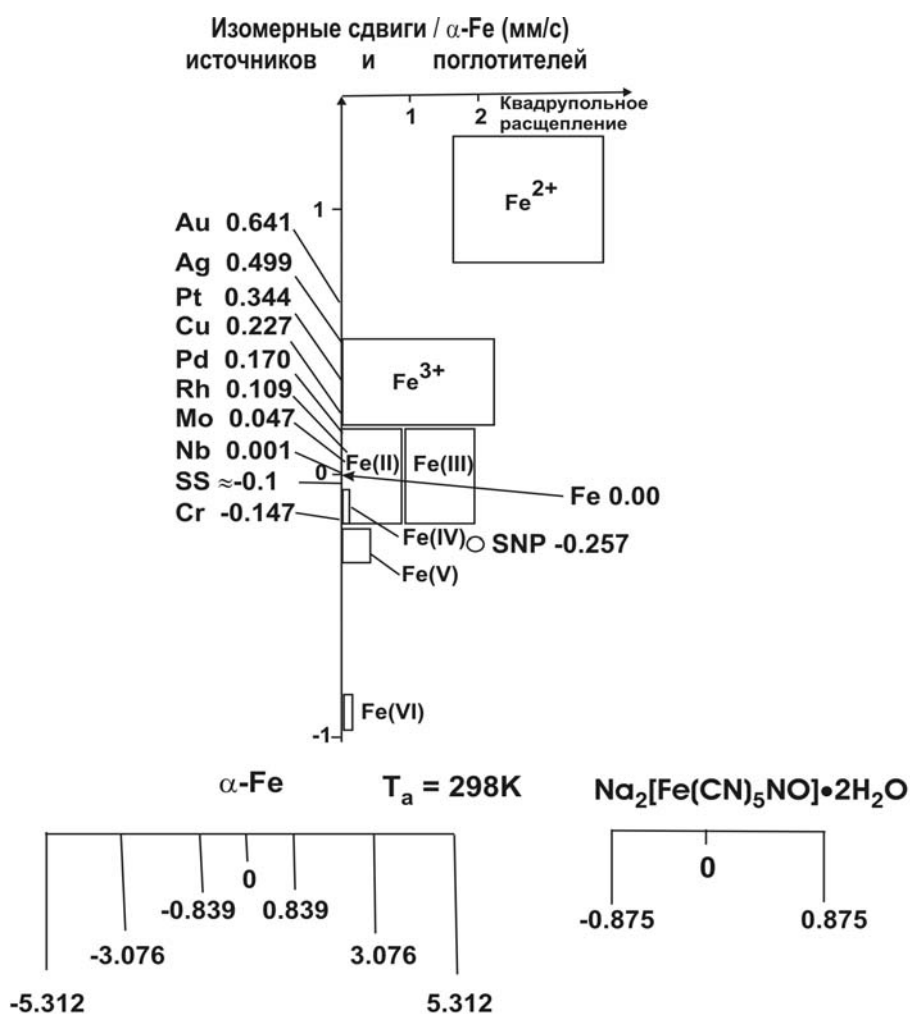


Рис. 18. Значения изомерных сдвигов линий испускания для применяющихся на практике источников ^{57}Co относительно эталонного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$.

Лекция 5

Квадрупольное взаимодействие

Квадрупольные моменты ядер

В двух последних лекциях обсуждалось электростатическое взаимодействие ядра, имевшего сферическую форму, с окружающими электронами. Это взаимодействие кулоновского типа приводило к *смещению* ядерных уровней и появлению в мессбауэровском спектре *изомерного сдвига*. Данный параметр можно рассматривать в качестве спектрального проявления «электрического монопольного взаимодействия». Новый тип сверхтонкого взаимодействия, названный **квадрупольным**, возможен лишь для ядер, имеющих **несферическую** форму. Квадрупольное взаимодействие приводит не к сдвигу ядерных уровней, а к их **расщеплению** на определенное число подуровней. Прежде, чем приступить к обсуждению квадрупольных взаимодействий и их проявлений в мессбауэровских спектрах, следует напомнить некоторые свойства ядерного «спина».

Накопленные физикой экспериментальные данные свидетельствуют о том, что многие атомные ядра обладают **собственным моментом количества движения** J . Попытки объяснить существование ядерных моментов вращением ядра, имеющего массу и заряд, оказались безуспешными. Поскольку наблюдаемые свойства ядерных моментов не соответствуют предсказаниям теории, построенной на таком предположении, это означает, что происхождение ядерных моментов в действительности является более сложным. Для исследования твердофазных систем методом мессбауэровской спектроскопии происхождение ядерных моментов не имеет принципиального значения и поэтому можно ограничиться рассмотрением их наблюдаемых свойств. Экспериментально установлено, что **модуль вектора** собственного момента количества движения J любого атомного ядра всегда определяется соотношением:

$$J = \hbar \sqrt{I(I+1)}. \quad (5.1)$$

Число I , называемое спиновым числом или просто спином ядра, в зависимости от типа ядра может быть целым, полуцелым или равным нулю. Имеющиеся данные позволяют считать, что спин атомного ядра представляет собой комбинацию спинов элементарных частиц, образующих ядро (протонов и нейтронов, имеющих спин равный $1/2$). Так, если массовое число (т.е. сумма протонов и нейтронов в ядре)

нечетно, то спин - *полуцелый*. Если массовое число *четно*, а *нечетен* порядковый номер ядра (т.е. число протонов, содержащихся в ядре), то спин - *целый*. Наконец, если *четны* массовое число и порядковый номер, то спин равен нулю. Изучение поведения атомных ядер в сильных постоянных магнитных полях показало, что возможные проекции ядерного момента, характеризующегося спином I , на заданное направление (направление приложенного магнитного поля) не образуют непрерывного множества, а принимают лишь одно из $(2I + 1)$ значений: $I; (I-1); \dots; -I$.

Значение спина I является одной из фундаментальных характеристик ядра. С величиной спина связана форма ядра. В общем случае ядра представляют собой эллипсоид вращения. В частном случае, ядра, у которых $I = 0$ или $1/2$, обладают сферическим распределением заряда. Чтобы охарактеризовать отклонение распределения ядерного заряда от сферического (для ядер с $I \geq 1$), используется специальный параметр – **квадрупольный момент** ядра Q :

$$eQ = \int_V (3z^2 - r^2) \rho_{z+} dV, \quad (5.2)$$

где ρ_{z+} - плотность распределения ядерного заряда по объему ядра V , r – радиус-вектор из центра тяжести ядра. e - заряд протона.

Это выражение позволяет умозрительно уподобить ядро «квадруполью» - рамке, по углам которой расположены четыре электрических заряда с чередующимся знаком. Оказавшись в неоднородном электрическом поле, квадруполь будет с ним взаимодействовать, стремясь принять определенную ориентацию. Согласно (5.2), у ядер, «вытянутых» вдоль направления z , квадрупольный момент положителен ($Q > 0$); у ядер, сплюснутых вдоль направления z , квадрупольный момент отрицателен ($Q < 0$); для сферических ядер $Q = 0$. Квадрупольный момент имеет размерность площади и выражается в *барнах* ($1 \text{ б} = 10^{-24} \text{ см}^2$). Квадрупольные моменты первого возбужденного состояния ($I_e = 3/2$) двух чаще всего применяющихся мессбауэровских нуклидов, ^{57}Fe и ^{119}Sn , имеют различный знак: $Q_{3/2}(^{57}\text{Fe}) = + 0,21 \text{ б}$; $Q_{3/2}(^{119}\text{Sn}) = - 0,064 \text{ б}$. Квадрупольный момент основного состояния ($I_g = 1/2$) в обоих случаях равен нулю.

Взаимодействие квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля в кристаллах

Энергия ядерных подуровней, возникающих в результате взаимодействия квадрупольного момента ядра с действующим на него градиентом электрического поля (ГЭП), определяется выражением

$$E_m = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)}[3m_I^2 - I(I+1)](1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2}, \quad (5.3)$$

где $eV_{zz}Q$ – “константа квадрупольного взаимодействия ядра”, m_I – возможные проекции I на ось z (т.е. $m_I = I, I-1, \dots, -I$); η – параметр асимметрии градиента электрического поля ГЭП: $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ (где V_{zz} , V_{yy} и V_{xx} – компоненты ГЭП).

Компоненты ГЭП выбирают так, чтобы $|V_{zz}| > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$.

z -Компоненту (V_{zz}), называемую главной компонентой ГЭП, записывают в виде eq (e – заряд электрона). Таким образом, $0 \leq \eta \leq 1$. Параметр асимметрии равен нулю для кристаллов, содержащих ось симметрии третьего и более высокого порядка (в этом случае $V_{xx} = V_{yy}$).

Поскольку в (5.3) фигурирует квадрат m_I , это означает, что проекции спина, различающиеся только знаком, остаются вырожденными по энергии. Число подуровней при квадрупольном расщеплении ядерного уровня со спином I может быть легко подсчитано. Так, в случае $I = 3/2$ возникнут два подуровня:

$$E_{\pm 3/2} = \frac{eV_{zz}Q}{4} \sqrt{(1 + \frac{\eta^2}{3})}, \quad (5.4)$$

$$E_{\pm 1/2} = - \frac{eV_{zz}Q}{4} \sqrt{(1 + \frac{\eta^2}{3})}.$$

Расстояние между этими подуровнями ΔE (чаще обозначаемое одной буквой Δ) равно $\frac{eV_{zz}Q}{2} \sqrt{(1 + \frac{\eta^2}{3})}$. Поскольку при переходе $I_e (3/2) \rightarrow I_g (1/2)$ ядро в основном состоянии имеет $Q_{1/2} = 0$, уровень I_g остается нерасщепленным. При поглощении γ -кванта ядро с уровня I_g может перейти на один из двух подуровней возбужденного состояния I_e . В

результате резонансное поглощение будет наблюдаться при двух значениях энергии E_γ и спектр будет содержать два пика (рис. 19).

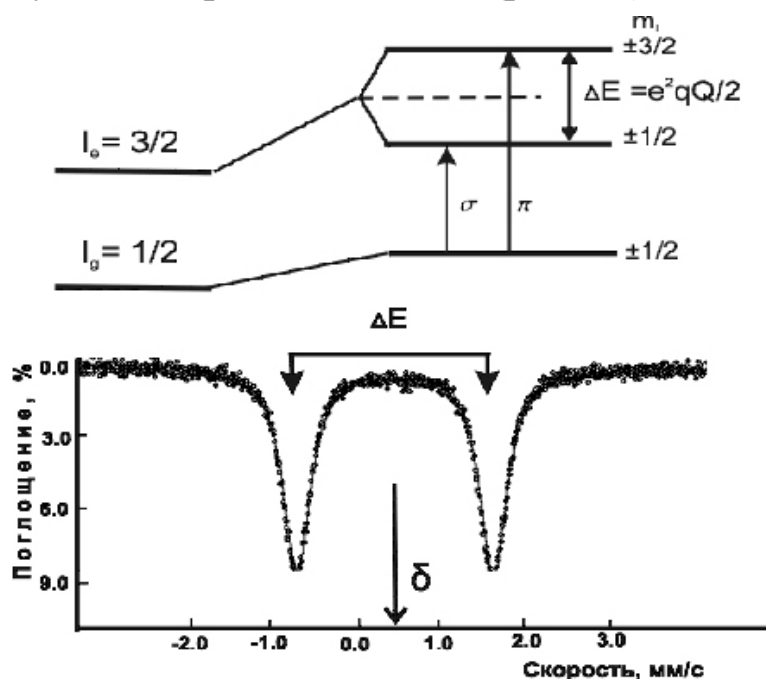


Рис. 19. Диаграмма квадрупольного расщепления уровня $I_g = 3/2$ в поглотителе, обладающем аксиально-симметричной кристаллической структурой ($\eta = 0$), и мессбауэровский спектр, полученный с источником, имеющим нулевое квадрупольное расщепление.

Легко заметить, что изомерный сдвиг соответствует положению центра тяжести квадрупольного дублета. При $V_{ZZ} \rightarrow 0$ квадрупольный дублет вырождается в синглет.

Рис. 19 иллюстрирует ситуацию, когда гамма-кванты с большей энергией (пик в спектре при большей скорости v) соответствует переходу с уровня $I_g = 1/2$ на подуровень $I_{m=\pm 3/2}$ (π -переход). Однако этот же пик может отвечать и переходу на подуровень $I_{m=\pm 1/2}$ (σ -переход): все зависит от знака произведения $eV_{ZZ}Q$ (напомним, что e – заряд протона). Большей энергией обладает подуровень $I_{m=\pm 3/2}$, если $eV_{ZZ}Q > 0$, в то время как при $eV_{ZZ}Q < 0$ таким подуровнем станет $I_{m=\pm 1/2}$. Этот факт необходимо учитывать при анализе диаграммы квадрупольного расщепления. При проведении мессбауэровских измерений знак Q для исследуемого нуклида обычно известен и, естественно, он никак не зависит от структурных и химических свойств исследуемого соединения. Напротив, знак V_{ZZ} в каждом конкретном случае будет определяться электронной конфигурацией мессбауэровского элемента и структурой его локального окружения (геометрией расположения соседних ионов и величиной их заряда). Поэтому, квадрупольный дублет, изображенный на рис. 19, при

отсутствии дополнительной информации позволяет измерить лишь абсолютную величину $|eV_{zz}Q| = 2\Delta E$.

Прежде, чем перейти к рассмотрению различных способов определения знака $eV_{zz}Q$, необходимо обсудить происхождение градиентов электрического поля. Существуют два основных источника ГЭП:

- заряды ионов, окружающих мессбауэровское ядро в кристаллической решетке;
- частично заполненные валентные орбитали самого мессбауэровского атома.

Окружающие ионы создают отличный от нуля ГЭП в том случае, если их расположение вокруг мессбауэровского атома характеризуется симметрией, более низкой, чем кубическая. Если кристаллическая структура вещества известна и, если принять, что заряды ионов являются точечными, то значение и знак q в месте расположения мессбауэровского **атома** (т.е. на уровне его внешних валентных орбиталей) могут быть рассчитаны на основании кристаллографических данных. Полученное таким образом значение будет, однако, отличаться от значения ГЭП в месте нахождения **ядра** (т.е. на уровне области пространства, занятого ядерным зарядом). Это обусловлено тем, что ГЭП от внешних зарядов деформирует электронный остов атома, что приводит к увеличению ГЭП на его ядре. Это явление носит название антиэкранирования. Эффективное значение ГЭП на ядре атома в твердом теле q_s может быть выражено через значение ГЭП, создаваемого внешними зарядами q_i , с помощью фактора антиэкранирования Штернхеймера γ_∞

$$q_s = (1 - \gamma_\infty) q_i. \quad (5.5)$$

Составляющая ГЭП, обусловленная дисбалансом частично заполненных валентных орбиталей мессбауэровского атома, q_v , в большинстве случаев превышает ГЭП от внешних зарядов (т.к. собственные электроны ближе к ядру, чем внешние заряды). Этот вклад также изменяется за счет деформации остова, которая учитывается поправочным коэффициентом экранирования R_s . В общем случае результирующий градиент поля на ядре в твердом теле определяется выражением

$$q_r = (1 - \gamma_\infty) q_i + (1 - R_s) q_v. \quad (5.6)$$

Расчеты факторов экранирования и антиэкранирования были выполнены Штернхеймером и другими авторами [12]. Несмотря на низкую точность

теоретических оценок, они свидетельствуют о том, что коэффициенты γ_∞ и R_s должны учитываться при количественной интерпретации экспериментальных значений Δ . Для иона Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии $t_{2g}^3 e_g^2$, характеризующемся сферически симметричным распределением электронов, принимают $\gamma_\infty = -9,14$. Для иона Fe^{2+} , имеющего в высокоспиновом состоянии $t_{2g}^4 e_g^2$ один некомпенсированный 3d-электрон, $R_s = +0,32$. Для катиона Sn^{4+} (конфигурация $5s^0 5p^0$) значение $\gamma_\infty = -10$ (согласно [13]).

ГЭП, обусловленный зарядами окружающих ионов

Рассмотрим квадрупольное взаимодействие для мессбауэровских катионов, характеризующихся сферически симметричным пространственным распределением валентных электронов. В этом случае $q_v = 0$ и величина квадрупольного расщепления отражает лишь степень искажения симметрии расположения ионов вокруг мессбауэровского катиона. Для расчета V_{zz} -компоненты и параметра асимметрии η можно воспользоваться следующими выражениями:

$$V_{zz} = \sum_a e_a \frac{3 \cos^2 \theta_a - 1}{r_a^3}, \quad (5.7)$$

$$\eta = \frac{1}{V_{zz}} \sum_a e_a \frac{3 \sin^2 \theta_a \cos 2\varphi_a}{r_a^3}, \quad (5.8)$$

где r_a , θ_a , φ_a сферические координаты заряда соседа мессбауэровского атома e_a .

Соответствующее суммирование (расчет так называемых *решеточных сумм*) можно осуществить численно на основании рентгеноструктурных данных с помощью компьютерных программ, разработанных для различного типа структур. Основная неопределенность в получаемых значениях V_{zz} и η связана с тем, что при проведении расчетов исследуемые соединения обычно считают "чисто ионными". В этом случае заряды окружающих ионов принимаются равными степеням окисления соответствующих атомов, что чаще всего является достаточно грубым приближением.

Рассмотрение (5.7) позволяет сделать несколько важных выводов:

- поскольку значение V_{zz} пропорционально $\frac{1}{r_a^3}$, вклад в ГЭП, создаваемый зарядом соседнего иона (e_a), быстро убывает по мере

удаления от мессбауэровского атома. Поэтому квадрупольное расщепление главным образом обусловлено ближайшим окружением;

- наблюдающееся в мессбауэровском спектре квадрупольное расщепление ($\Delta \neq 0$) исключает кубическую симметрию *локального* окружения позиции мессбауэровского атома в изучаемом веществе;
- наличие нескольких квадрупольно расщепленных спектральных компонент (дублетов) указывает на существование, по меньшей мере такого же числа структурно-неэквивалентных позиций.

Влияние углового коэффициента ($3\cos^2\theta - 1$), фигурирующего в (5.8), можно проиллюстрировать на примере часто встречающегося на практике случая, когда мессбауэровский «сферически симметричный» катион Fe^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^2$) находится в октаэдрическом окружении, образованном анионами кислорода (рис. 20).

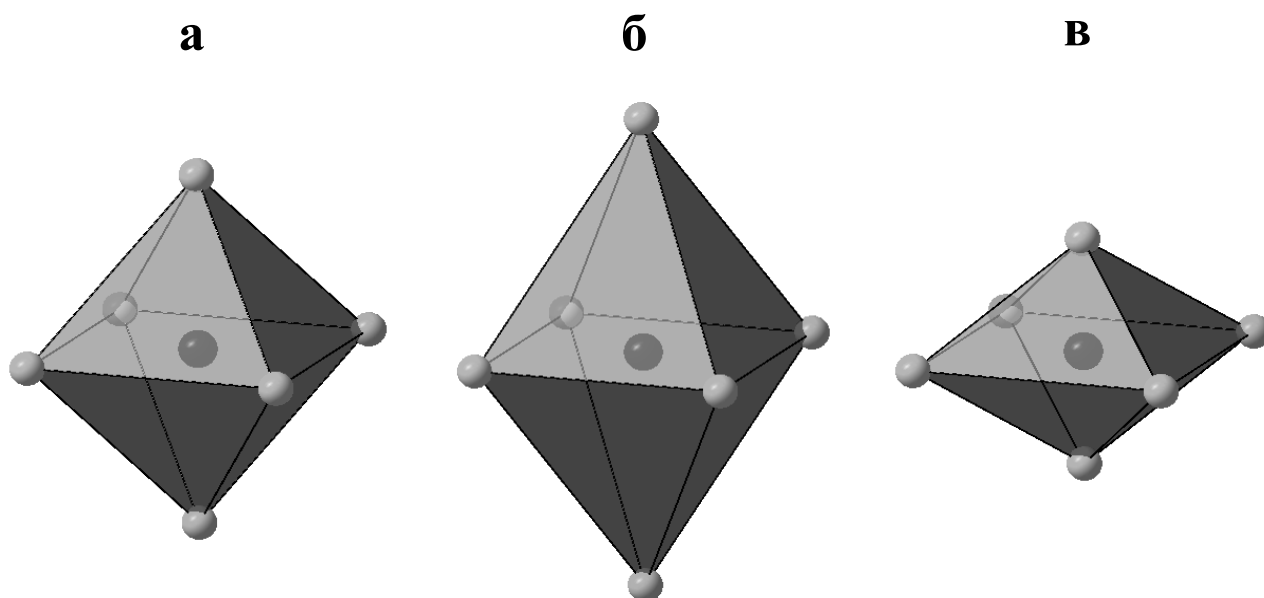


Рис. 20. Ион Fe^{3+} в октаэдрическом окружении, образованном анионами кислорода: правильный октаэдр (а), тетрагонально искаженные октаэдры (б) и (в).

Сначала предположим, что кислородный полиэдр *не искажен*, т.е. его можно считать идеальным октаэдром (а). Выбрав ось 4-го порядка в качестве оси z , при определении значения V_{zz} учитываем следующие вклады:

- вклады двух соседних анионов O^{2-} , расположенных на оси z ($\theta_a = 0$) на расстоянии r_0 от мессбауэровского атома в центре октаэдра. Для каждого из этих двух анионов кислорода угловой коэффициент равен +2;

- вклады четырех соседних анионов O^{2-} , также на расстоянии r_0 от мессбауэровского атома, но находящиеся в базисной плоскости ($\theta_a = \pi/2$). Для каждого из этих четырех соседей угловой коэффициент равен -1.

Таким образом, в случае идеального октаэдра шесть перечисленных парциальных вкладов взаимно компенсируются, в результате чего $V_{zz} = 0$ и квадрупольное расщепление отсутствует.

Предположим теперь, что кислородный октаэдр *вытянут* вдоль оси 4-го порядка (б). Два коаксиальных аниона O^{2-} при этом оказываются от мессбауэровского атома на большем расстоянии ($r_0 + d$), чем четыре компланарных O^{2-} . В результате вклад коаксиальных соседей становится меньше вклада компланарных соседей и, так как анионы заряжены отрицательно, V_{zz} в этом случае будет иметь положительный знак.

Если деформация октаэдра обусловлена *сжатием* вдоль оси 4-го порядка (в), это приведет к $V_{zz} < 0$.

Рассмотренный пример иллюстрирует важность определения знака V_{zz} для интерпретации квадрупольного взаимодействия мессбауэровского атома.

ГЭП, обусловленный валентными электронами

В водородоподобном атоме градиент электрического поля создаваемый на ядре электроном в состоянии ψ_{nlm_l} , определяется выражением

$$eq_{nlm} = 2e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_l \frac{3m^2 - l(l+1)}{(2l+3)(2l-1)}. \quad (5.9)$$

Среднее значение $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_l$ для нерелятивистского электрона, характеризующегося квантовым числом l , вычисляется по формуле

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_l = \frac{Z^3}{n^3 l(l+1/2)(l+1)a_0^3}, \quad (5.10)$$

где Z – эффективный заряд ядра, $a_0 = \hbar^2 / me^2$ – боровский радиус атома водорода.

s-Электрон ($l = 0$), имеющий сферическое распределение, не создает градиента поля на ядре. Наибольший градиент создают р-электроны ($l = 1$).

Таким образом, как и q_i , ГЭП от валентного электрона, q_v , пропорционален значению $\langle 1/r^3 \rangle$. Однако, как было отмечено выше, из-за того, что соседние ионы находятся от ядра на расстоянии, по меньшей мере, равном атомному радиусу, $|q_i|$ оказывается значительно меньше $|q_v|$. По этой причине учет вклада в ГЭП от соседних ионов обычно необходим лишь в тех случаях, когда градиенты поля, создаваемые валентными электронами, почти полностью компенсируют друг друга. Важно, однако, помнить, что, хотя $|q_i| \ll |q_v|$, возможность проявления валентного вклада в спектре, тем не менее, зависит от локального окружения мессбауэровского атома в кристаллической решетке. Сказанное можно проиллюстрировать на примере иона Fe^{2+} , находящегося в высокоспиновом состоянии ($t_{2g}^4 e_g^2$) в позиции октаэдрической симметрии. В отличие от рассмотренного случая Fe^{3+} , у иона Fe^{2+} , имеющего шесть 3d-электронов, вклад одного из них является несбалансированным. В слабом кристаллическом поле октаэдрической симметрии этот «лишний» d-электрон окажется на одной из обладающих более низкой энергией t_{2g} -орбиталей. Эти орбитали (d_{xz} , d_{yz} и d_{xy}) направлены в промежутки пространства между анионами кислорода, в то время как e_g -орбитали направлены непосредственно к анионам (рис. 21). Когда октаэдр не искажен, «лишний» d-электрон будет находиться на трех t_{2g} -орбиталях с равной вероятностью. Это равноценно его сферическому пространственному распределению и, соответственно, $q_v = 0$ (несмотря на номинальный дисбаланс электронов).

Рассмотрим теперь случай искаженного октаэдра. Предположим, что октаэдр сжат вдоль оси z . Созданное тетрагональное искажение приведет к тому, что самой низкой энергией станет обладать орбиталь d_{xy} , на которой и окажется шестой d-электрон. В данном случае электронный дисбаланс (q_v) приведет к сильному квадрупольному расщеплению. В общем случае величина квадрупольного расщепления, обусловленного валентными электронами, будет определяться тем, насколько различие в энергии d_{xy} и двух других t_{2g} -орбиталей превышает значение тепловой энергии kT в больцмановском множителе $\exp(-W/kT)$, определяющем заселенность рассматриваемых уровней (W - расстояние между уровнями). При слабом искажении (малом W) сильное квадрупольное взаимодействие будет наблюдаться только при низкой температуре. Повышение температуры приведет к уменьшению q_v вследствие усиления делокализации рассматриваемого d-электрона по трем t_{2g} -орбиталям. Таким образом, резкая температурная зависимость величины квадрупольного расщепления является характерным признаком того, что

оно обусловлено валентными электронами, причем мессбауэровский атом находится в слабо искаженной позиции.

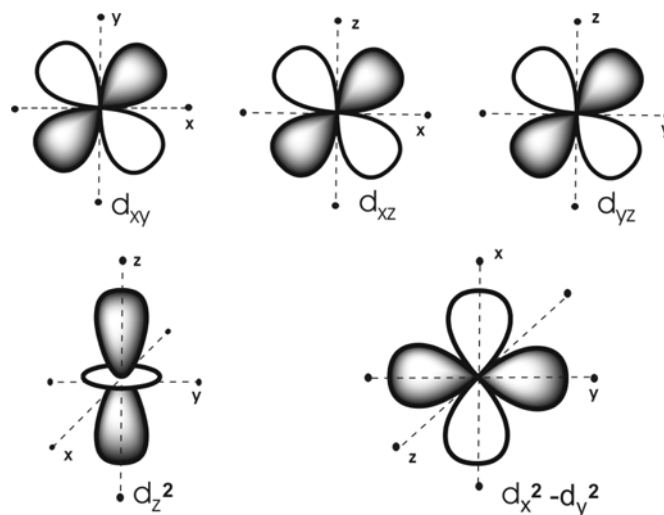


Рис. 21. Распределение зарядовой плотности e_g - и t_{2g} -электронов. Черными точками изображены анионы кислорода.

Зависимость квадрупольного расщепления спектров ^{57}Fe от характера распределения электронов по 3d-орбиталям позволяет контролировать спиновое состояние ионов железа. Предположим, что исследуемое вещество содержит ионы Fe^{2+} в высокоспиновом состоянии в искаженных октаэдрических позициях. Как было указано выше, такие ионы Fe^{2+} будут иметь дисбаланс электронов, который приведет к сильному квадрупольному расщеплению (по меньшей мере, при достаточно низкой температуре). При переходе железа в низкоспиновое состояние все шесть электронов окажутся на t_{2g} -орбиталях, ставших полностью заполненными, что вызовет уменьшение V_{zz} . Для иона Fe^{3+} переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние приведет к противоположному эффекту – сильному увеличению Δ , обусловленному появлением дырки на одной из t_{2g} -орбиталей. Указанные изменения могут наблюдаться при изменении температуры съемки спектров. Наличие таких изменений также служит указанием на электронное происхождение ГЭП. Напротив, решеточный вклад обычно очень слабо зависит от температуры (при отсутствии структурных превращений в изучаемом веществе).

В случае «изоэлектронных катионов» Sn^{4+} , Sb^{5+} и Te^{6+} , формально отвечающих конфигурации $5s^0 5p^0$, дисбаланс электронов отсутствует. Значения ГЭП, имеющего решеточное происхождение, чаще всего недостаточны для получения разрешенной структуры и приводят лишь к

более или менее значительному уширению спектра, сохраняющего форму одиночной линии.

Для изоэлектронных катионов Sn(II), Sb(III) и Te(IV), имеющих неподеленную электронную пару, как раз наоборот, чаще всего наблюдаются сильные квадрупольные взаимодействия. Их появление связано с тем, что в позициях с низким координационным числом неподеленная пара частично приобретает 5p-характер, становясь “стереохимически” активной (т.е. она “выталкивается” соседними лигандами в ту сторону, где их нет) (рис. 22).

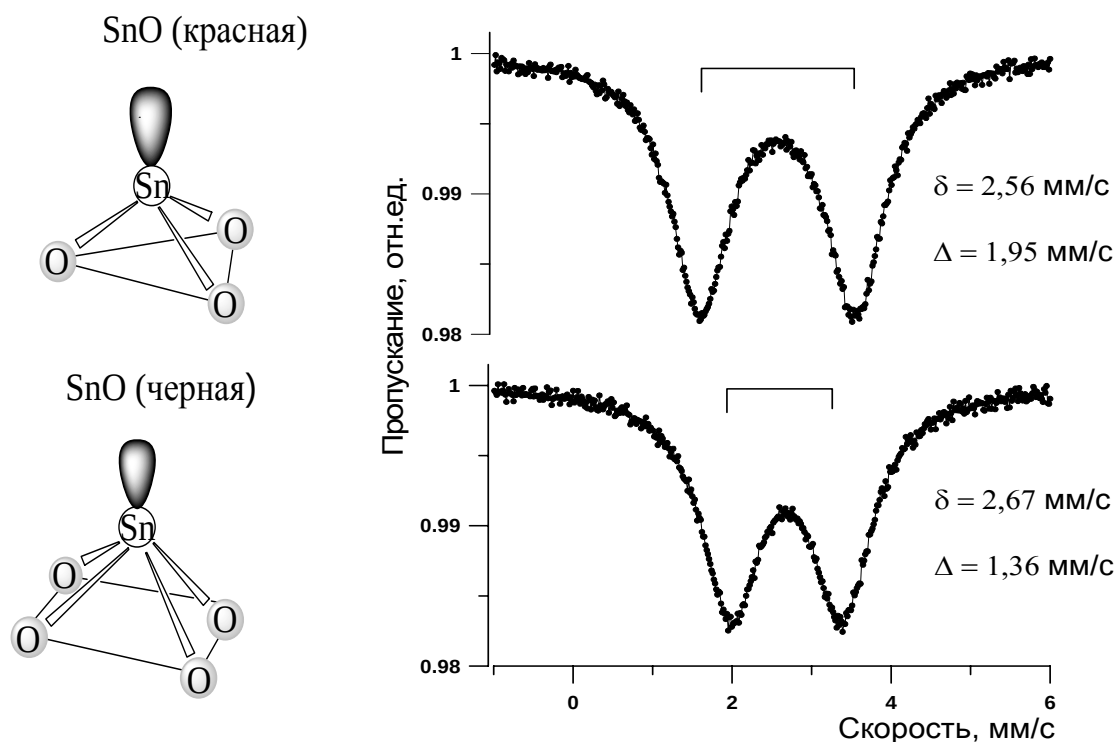


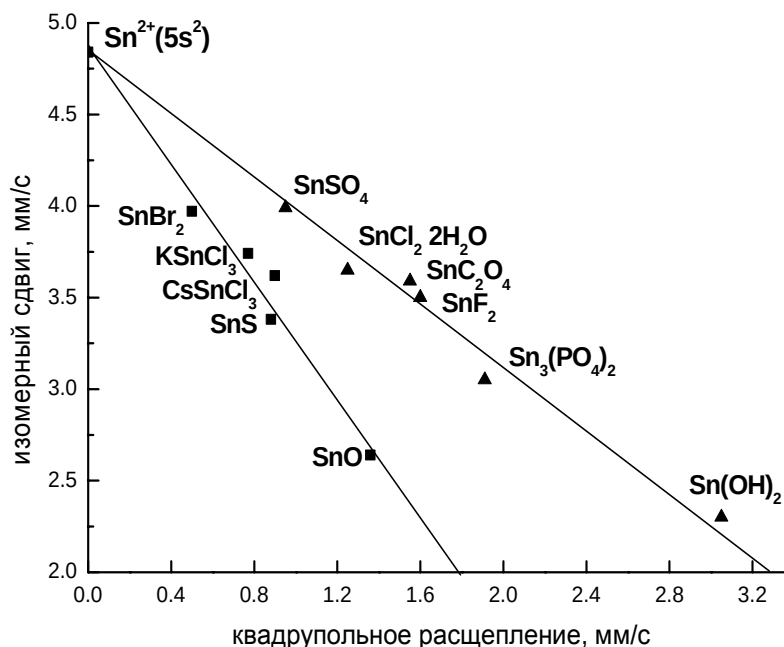
Рис. 22. Мессбауэровские спектры двух модификаций SnO и локальное окружение олова, имеющего стереохимически активную электронную пару.

Исследование спектров ^{119}Sn соединений двухвалентного олова выявило существование корреляции между значениями δ и Δ : усиление s-характера неподеленной пары сопровождается увеличением изомерного сдвига и уменьшением квадрупольного расщепления (рис. 23).

Квадрупольное расщепление спектров соединений олова (II) отражает ковалентный характер связей, приводящий к подмешиванию к $5s^2$ -конфигурации 5p-волновой функции. Усиление ковалентности вызывает уменьшение δ и увеличение Δ . В соединениях, отвечающих верхней прямой, ковалентная связь направлена вдоль оси z и волновая функция Sn частично приобретает только p_z -характер; в соединениях, относящихся к нижней прямой, связывание преимущественно

происходит в плоскости x_y (с равными вкладами p_x - и p_y - состояний). В первом случае, при одинаковом p -характере связей, ГЭП оказывается в два раза больше и имеет противоположный знак по сравнению с ГЭП для соединений второго типа.

Рис. 23. Корреляция между изомерными сдвигами и квадрупольными расщеплениями ^{119}Sn в соединениях двухвалентного олова [9].



Относительно применения различных экспериментальных методов для определения значений ГЭП следует сделать два замечания:

- в γ -резонансе всегда участвуют два ядерных состояния. Поэтому для измерения ГЭП достаточно, чтобы $Q \neq 0$ для одного из них (для возбужденного состояния). В ядерном квадрупольном резонансе (ЯКР) всегда используются стабильные изотопы. Если какой-то элемент не имеет изотоп с $Q \neq 0$ или содержание такого изотопа в природной смеси изотопов является очень низким, этот элемент оказывается непригоден для ЯКР.
- Поскольку подуровни **возбужденного** состояния имеют конечное время жизни τ , точность определения Δ ограничена принципом неопределенности (см. лекцию 2). В самых благоприятных случаях она составляет $\sim 0,1\%$. В методе ЯКР (например, для изотопа ^{121}Sb с $I_g = 5/2$ и, следовательно, с $Q \neq 0$), значения резонансных частот переходов измеряются между подуровнями стабильного ядра ($\tau = \infty$). Поэтому точность измерения $eV_{zz}Q$ этим методом всегда выше, чем при использовании мессбауэровской спектроскопии, и лимитирована лишь погрешностью определения значения частоты (порядка 10^{-3} - $10^{-4}\%$).

Лекция 6

Соотношение интенсивностей компонент квадрупольного дублета

Влияние ориентации образца относительно «оси наблюдения»

При рассмотрении квадрупольного взаимодействия внимание до сих пор было сосредоточено на **положении** линий сверхтонкой структуры. Однако анализ **интенсивностей** линий квадрупольного дублета также является важным источником информации об изучаемом веществе. Это обусловлено тем, что при поглощении γ -кванта вероятность заселения квадрупольно-расщепленных подуровней возбужденного состояния с $m_I = \pm 3/2$ и $m_I = \pm 1/2$ по-разному зависит от «угла наблюдения» θ , т.е. угла между направлением пучка γ -излучения и осью симметрии кристалла (направлением ГЭП). Сказанное иллюстрируется данными для случая ГЭП, обладающего аксиальной симметрией (табл. 5).

Таблица 5.

Зависимость интенсивностей компонент квадрупольного дублета от угла наблюдения θ в случае перехода $I_q(1/2) \rightarrow I_e(3/2)$

Переход	Угловая зависимость	Относительная вероятность π - и σ -переходов в поликристаллическом образце
$\frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{3}{2}$ (π -переход)	$\frac{3}{2}(1 + \cos^2 \theta)$	1
$\frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ (σ -переход)	$1 + \frac{3}{2}\sin^2 \theta$	1

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 5, позволяет сделать несколько важных выводов. Так, в случае поликристаллического образца, частицы которого расположены относительно друг друга (и, следовательно, относительно пучка γ -квантов) случайным образом, усредненное по сфере значение $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, а величина $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$. Подстановка этих усредненных величин в выражения для угловой зависимости показывает, что оба перехода будут иметь одинаковую вероятность.

Если образец является монокристаллом с известной кристаллографической структурой, его можно установить тем или иным образом относительно пучка гамма-квантов и выяснить, как это скажется на интенсивностях компонент квадрупольного дублета. Пусть кристалл установлен так, что направление падающего на него пучка совпадает с

осью симметрии ($\theta = 0$). В этом случае интенсивность π -перехода будет в 3 раза больше, чем у σ -перехода.

Если же кристалл установить так, чтобы ось его симметрии была перпендикулярна направлению пучка ($\theta = 90^\circ$), интенсивность π -компоненты станет меньше, чем у σ -компоненты ($I_\pi = 0,6 I_\sigma$). На рис. 24 показано изменение спектров ^{57}Fe ориентированных образцов пентакарбонила железа при изменении величины угла θ . Значительно большая интенсивность компоненты, отвечающей большему значению скорости, указывает на то, что она соответствует π -переходу.

В случае монокристаллических образцов, а также образцов, приготовленных в виде мозаики частиц с определенным образом ориентированными гранями, различная угловая зависимость π - и σ -переходов позволяет распознать соответствующие линии в мессбауэровском спектре и установить какому значению $|m_I|$ отвечает квадрупольный подуровень с большей энергией, т.е. определить знак $eV_{zz}Q$.

Интенсивности компонент квадрупольного дублета могут также различаться для текстурированных (самопроизвольно ориентированных) поликристаллических образцов. Именно благодаря этому удалось впервые определить знак квадрупольного момента первого возбужденного состояния ^{119}Sn . В работе Бойля с сотр. [14] были исследованы порошкообразные образцы нескольких неорганических соединений двухвалентного олова. Было обнаружено, что спектры орторомбической модификации SnO содержали дублет, компоненты которого имели практически равные интенсивности, в то время как в дублете спектра тетрагональной SnO компонента при большей скорости имела значительно бóльшую интенсивность (рис. 25).

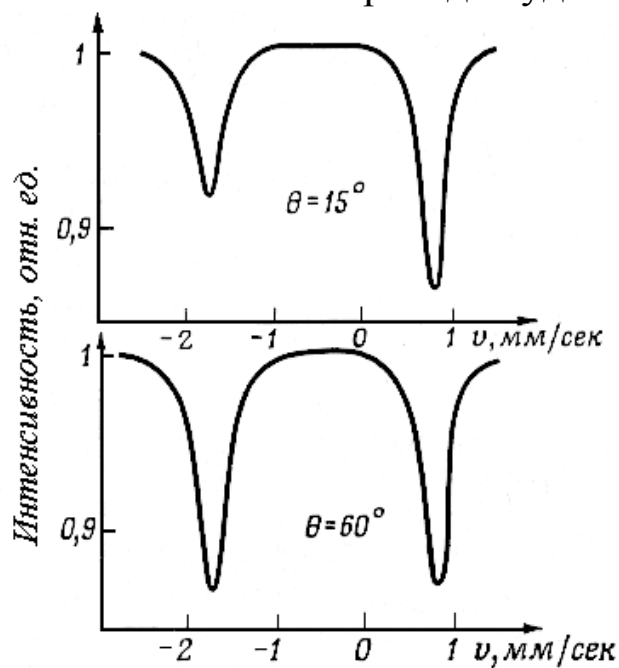


Рис. 24. Спектры ^{57}Fe ориентированного образца $\text{Fe}(\text{CO})_5$, полученные при двух значениях угла θ [14].

Рентгенографическое исследование последнего образца выявило в нем предпочтительную ориентацию частиц, при которой кристаллографическая ось c была перпендикулярна плоскости мессбауэровского образца, т.е. направление V_{zz} , совпадало с осью наблюдения. Таким образом, наблюдающаяся асимметрия дублета указывала на то, что $eV_{zz}Q$ для тетрагональной SnO имеет положительный знак. Теоретический анализ стереохимической активности неподеленной электронной пары Sn(II) в этом соединении показал, что $V_{zz} < 0$. Так как $eV_{zz}Q > 0$, это означает, что Q также имеет отрицательный знак.

В качестве другого примера можно привести порошок графита, содержащий интеркалированные катионы $^{57}\text{Fe}^{3+}$. В этом случае даже после перетирания образца грани многих соседних частиц будут по-прежнему расположены параллельно друг другу, т.е. в некоторой степени будет сохранена предпочтительная ориентация совокупности частиц относительно оси наблюдения. Поэтому компоненты квадрупольного дублета будут иметь неравные интенсивности, а их асимметрия будет изменяться при повороте плоскости образца относительно пучка гамма-квантов. Эта особенность позволяет выявить «ориентационное» происхождение асимметрии. При обнаружении в мессбауэровском спектре двух линий с неравными интенсивностями не следует, естественно, забывать, что их появление может быть обусловлено и другими причинами.

Эффект Гольданского-Карягина [16]

Асимметрия компонент квадрупольного дублета, получившая название «эффект Гольданского-Карягина», была обнаружена при исследовании нетекстурированных поликристаллических образцов.

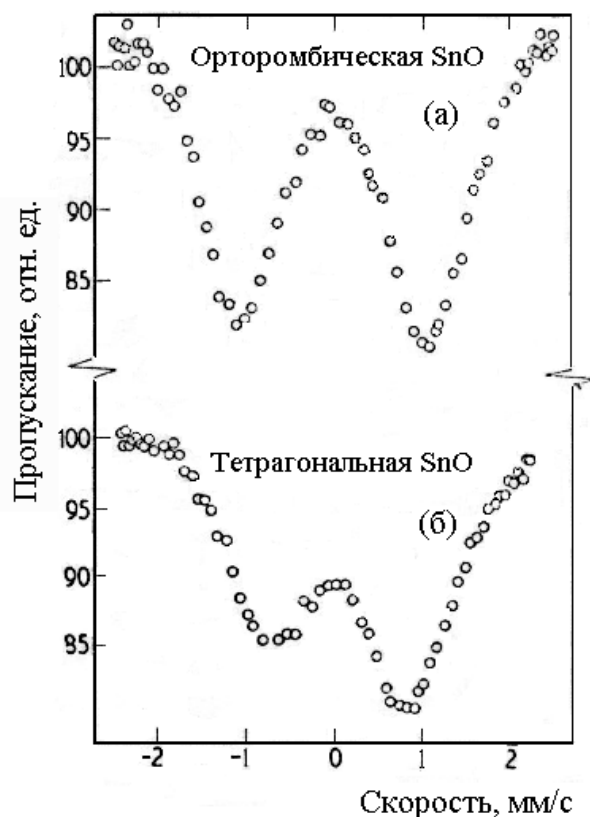


Рис.25. Спектры ^{119}Sn порошкообразных образцов двух модификаций SnO [15]. Положение центра тяжести обоих спектров лежит в области нулевой скорости. Это обусловлено тем, что источником служил $\beta\text{-Sn}$.

Необходимым условием для проявления эффекта Гольданского-Карягина (Г-К) является достаточно сильный анизотропный характер тепловых колебаний мессбауэровского атома. Анизотропия тепловых колебаний (неравенство среднеквадратичных амплитуд смещения атома в различных кристаллографических направлениях) приводит к тому, что соответствующие значения вероятности переходов без отдачи (f_z, f_x, f_y) также становятся неодинаковыми. Поэтому в данном случае выражения для зависимости интенсивностей π - и σ -переходов (I_π и I_σ) от угла наблюдения θ должны быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} I_\pi &= I_0 (1 + \cos^2 \theta) \times f(\theta), \\ I_\sigma &= I_0 (1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta) \times f(\theta). \end{aligned} \quad (6.1)$$

Таким образом, возможна ситуация, когда зависимость $f(\theta)$ в поликристаллическом образце, несмотря на сохранение в нем усредненных по сфере значений $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$ приведет к величине $(I_\pi/I_\sigma) \neq 1$.

Поскольку в любых структурах при очень низкой температуре амплитуды колебаний атомов перестают различаться, интенсивности (площади) компонент квадрупольного дублета также становятся одинаковыми. Поэтому характерным признаком эффекта Г-К (в отличие от асимметрии, обусловленной текстурой) является ослабление асимметрии дублета при понижении температуры.

В качестве примера эффекта Г-К на рис. 26 приведен мессбауэровский спектр ионов Fe^{3+} , нанесенных на поверхность частиц $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наблюдающаяся при повышении температуры образца от 77 до 300 К асимметрия дублета отражает, таким образом, тот факт, что тепловые колебания катионов железа при комнатной температуре становятся анизотропными.

Предположим, что кристаллическая структура исследуемого вещества содержит ось симметрии 3-го или более высокого порядка

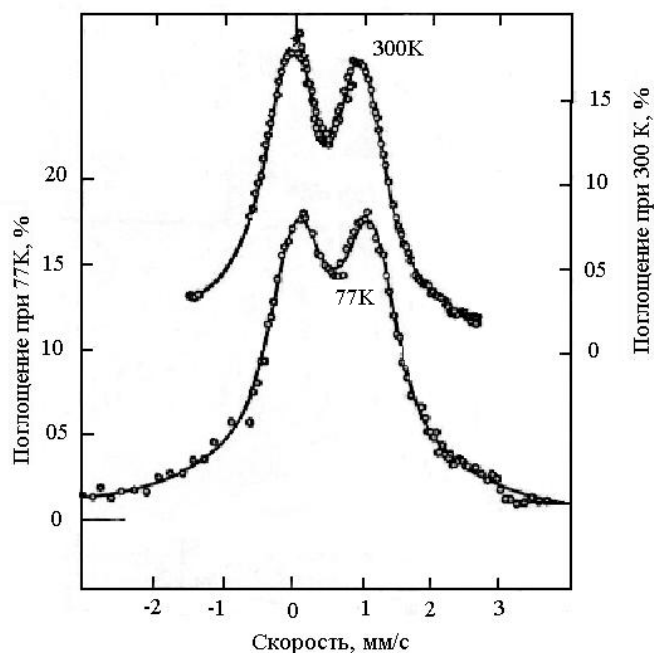


Рис. 26. Мессбауэровские спектры примесных ионов $^{57}\text{Fe}^{3+}$ на поверхности частиц $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при двух температурах [17].

(выбираемую в качестве оси z) В этом случае для амплитуд колебаний мессбауэровского атома можно записать $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle \neq \langle z^2 \rangle$. Если ориентация частиц является случайной, отношение интенсивностей R будет определяться выражением

$$R = \frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} = \frac{\int_0^1 (1+u^2) \exp(-\varepsilon u^2) du}{\int_0^1 (\frac{5}{3} - u^2) \exp(-\varepsilon u^2) du}, \quad (6.2)$$

где $u \equiv \cos \theta$, $\varepsilon = k^2(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle)$ и $k = 2\pi/\lambda = E_{\gamma}/\hbar c$ - волновой вектор гамма-луча.

Значения интегралов в (6.2) представлены в виде графика зависимости $R=f(\varepsilon)$ (рис. 27) [17].

Определив экспериментально величину отношения площадей двух компонент, можно соответственно рассчитать разность среднеквадратичных амплитуд колебаний атома в различных направлениях (для поверхностного атома, например, речь может идти о колебаниях перпендикулярно и вдоль поверхности частицы). Для интерпретации наблюдающейся асимметрии необходимо, однако, выяснить, какие линии соответствуют π - и σ -переходу, т.е. определить знак $eV_{zz}Q$ для мессбауэровского атома в изучаемом веществе.

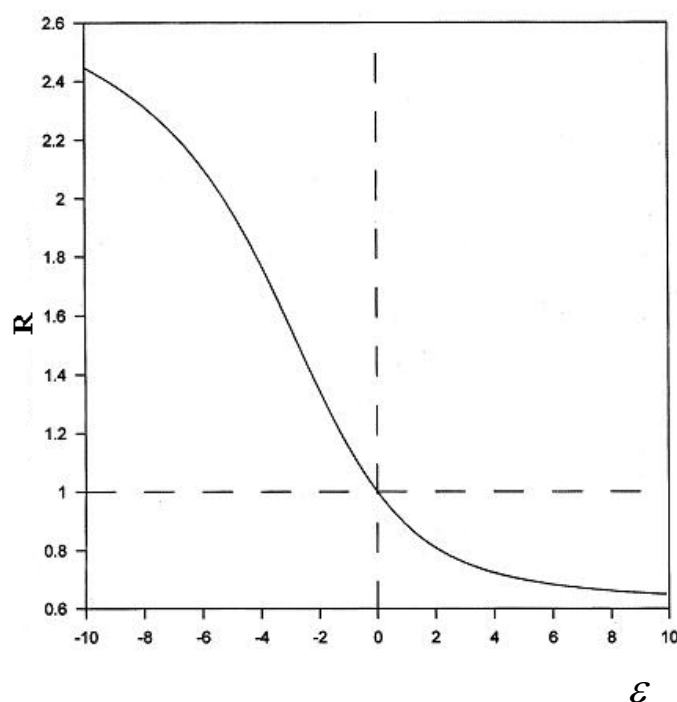


Рис. 27. Изменение асимметрии квадрупольного дублета в зависимости от параметра ε .

Исследование спектров $^{57}\text{Fe}^{3+}$ показало, что в данном случае $eV_{zz}Q > 0$. Это позволило установить, что при комнатной температуре амплитуда колебаний ионов железа в направлении перпендикулярном поверхности превышает соответствующие значения для колебаний внутри плоскости поверхности ($\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle \approx 10^{-18} \text{ см}^2$).

В изотропном поликристаллическом образце частицы ориентированы случайным образом относительно пучка гамма-квантов. Поэтому в случае, когда речь идет об аксиально симметричном ГЭП ($\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle$), для величины f -фактора можно записать следующее выражение:

$$f = \exp\left\{-k^2\left(\frac{\langle z^2 \rangle + 2\langle x^2 \rangle}{3}\right)\right\}. \quad (6.3)$$

Решение системы двух уравнений

$$\begin{aligned} k^2(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle) &= \varepsilon \\ \frac{k^2}{3}(\langle z^2 \rangle + 2\langle x^2 \rangle) &= -\ln f, \end{aligned} \quad (6.4)$$

где ε и f – экспериментально полученные значения, позволяют определить абсолютные величины $\langle z^2 \rangle$ и $\langle x^2 \rangle$.

Из рис. 27 видно, что значение R возрастает с увеличением $|\varepsilon|$. Это означает, что при одинаковой величине разности $(\langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle)$ эффект Г-К проявится сильнее для излучения с большим значением k^2 , пропорциональным квадрату величины энергии E_γ^2 . По этой причине эффект Г-К в спектрах ^{119}Sn ($E_\gamma = 23,88$ кэВ) наблюдался чаще, чем в спектрах ^{57}Fe ($E_\gamma = 14,4$ кэВ).

Если в мессбауэровском спектре обнаружен асимметричный дублет (рис. 28), прежде всего необходимо удостовериться в том, что он

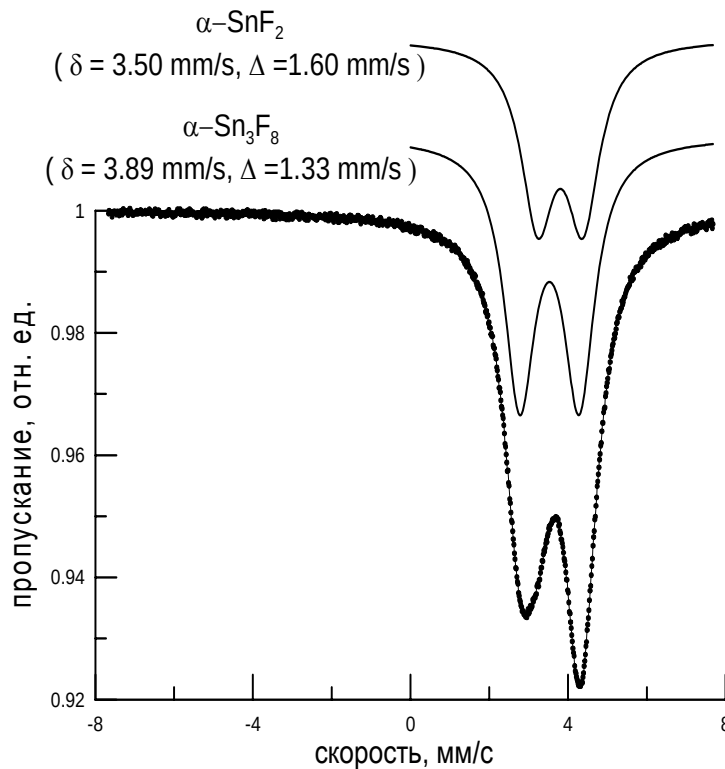


Рис. 28. Пример асимметрии спектра ^{119}Sn , обусловленной суперпозицией двух дублетов с $\delta_1 < \delta_2$ и $\Delta_1 > \Delta_2$ (образец содержит два различных фторида олова (II)).

относится к индивидуальному состоянию мессбауэровского атома. Для этого следует сравнить ширины линий на полувывоте обоих пиков. Если ширины оказываются неодинаковыми (например, значение Γ больше для пика, отвечающего меньшему значению ν), это указывает на то, что асимметрия дублета обусловлена суперпозицией нескольких спектральных компонент, различающихся значениями δ и Δ . Так, спектр на рис. 28 содержит два дублета, один из которых имеет больший изомерный сдвиг и меньшее квадрупольное расщепление. Поэтому более точное совмещение линий, принадлежащих разным дублетам, происходит в правом пике. В результате он будет интенсивнее и более узким, чем левый пик. Априори нельзя также исключить возможность того, что асимметричный «дублет» в действительности обусловлен двумя синглетами (присутствием в образце двух химически неэквивалентных состояний с нулевым квадрупольным расщеплением, различающихся значениями δ). Естественно, что асимметрия такого «дублета» не будет зависеть от ориентации образца. При повышении температуры величина отношения площадей двух пиков в этом случае будет изменяться. Если она превысит максимальное теоретическое значение $|\epsilon| = 3$ для эффекта Г-К, это позволит сделать вывод, что асимметрия «дублета» имеет другое происхождение.

Однако на практике не всегда удастся сразу отдать предпочтение той или иной интерпретации. В спектрах недостаточно тонких образцов асимметрия компонент дублета может быть замаскирована эффектами насыщения. Поскольку эффекты насыщения усиливаются при понижении температуры (за счет увеличения значения f -фактора), это приводит к тому, что спектр становится более симметричным. Такое изменение может привести к ошибочному выводу о существовании эффекта Г-К, хотя в действительности асимметрия была обусловлена другими причинами, например, текстурой образца.

Лекция 7

Магнитное сверхтонкое (зеemanовское) расщепление мессбауэровских спектров

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe

Как было отмечено в предыдущих лекциях, ядро, обладающее спином I , может иметь $(2I + 1)$ проекцию спина на направление действующего на него магнитного поля: $m = I, (I - 1), \dots, -I$. Поскольку ядерному спину I соответствует пропорциональный ему магнитный момент $\vec{\mu}$, проекция вектора $\vec{\mu}_H$ на направление $\vec{H}$ будет принимать одно из значений:

$$\vec{\mu}_H = g\hbar I, g\hbar(I-1), \dots, -g\hbar I \quad (7.1)$$

где g - ядерное гиромагнитное отношение (ядерный g -фактор).

Таким образом, взаимодействие ядерного магнитного момента $\vec{\mu}$ с магнитным полем $\vec{H}$ приводит к появлению системы $(2I + 1)$ энергетических подуровней:

$$E_m = -gH\hbar I, -gH\hbar(I-1), \dots, +gH\hbar I \quad (7.2)$$

Значения ядерных магнитных моментов выражают в единицах “ядерного магнетона” $\mu_N = 0,505 \times 10^{-23}$ эрг/Гс ($1\mu_N$ примерно в 2000 раз меньше магнетона Бора μ_B).

Рассмотрим диаграмму уровней магнитного сверхтонкого расщепления в случае ^{57}Fe . Пусть в поглотителе на ядра атомов железа действует магнитное поле H . Взаимодействие этого поля с магнитным моментом $\mu_g = +0,09 \mu_N$ основного состояния ($I_g = 1/2$) приведет к появлению $(2I_g + 1 = 2)$ подуровней:

$$E_{m_i=+1/2} = -\frac{\mu_g(1/2)H}{I_g} \quad \text{и} \quad E_{m_i=-1/2} = -\frac{\mu_g(-1/2)H}{I_g}, \quad (7.3)$$

Расстояние между ними будет определяться величиной $\frac{\mu_g H}{I_g} = 2\mu_g H$.

Поскольку $\mu_g > 0$, большей энергией обладает подуровень с $m_I = -1/2$. Взаимодействие с полем H возбужденного состояния ($I_e = 3/2$, $\mu_e = -0,15 \mu_N$) приведет к появлению четырех энергетических подуровней:

$$E_{m_i=+3/2} = -\frac{2\mu_e(3/2)H}{3}, E_{m_i=+1/2} = -\frac{2\mu_e(1/2)H}{3},$$

$$E_{m_i=-1/2} = -\frac{2\mu_e(-1/2)H}{3}, E_{m_i=-3/2} = -\frac{2\mu_e(-3/2)H}{3}.$$
(7.4)

Расстояние между любыми соседними подуровнями равно $\frac{\mu_e H}{I_e} = \frac{2}{3} \mu_e H$.

Поскольку $\mu_e < 0$, наибольшей энергией обладает подуровень с $m_I = +\frac{3}{2}$.

Таким образом, в поглотителе резонансный гамма-квант будет поглощен на одном из подуровней с $E_{m_i=+1/2}$ или $E_{m_i=-1/2}$, в результате чего ядро окажется на одном из четырех подуровней возбужденного состояния $E_{m_i=+3/2}$, $E_{m_i=+1/2}$, $E_{m_i=-1/2}$ или $E_{m_i=-3/2}$ (рис. 29).

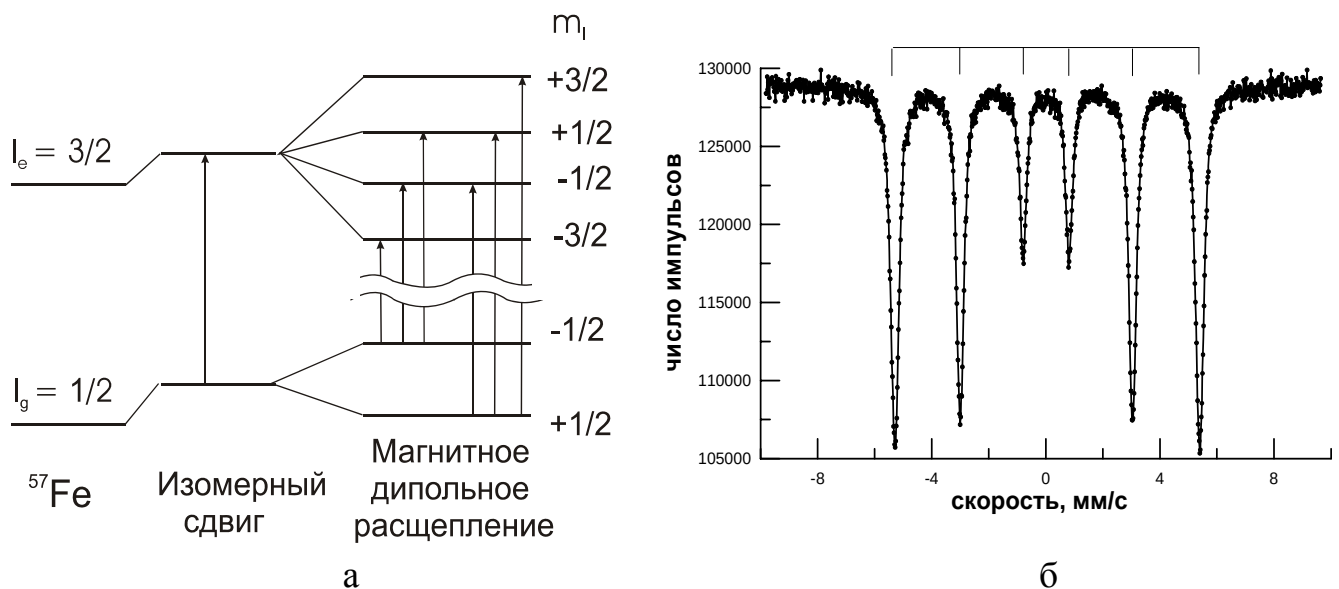


Рис. 29. Диаграмма магнитного сверхтонкого расщепления основного (I_g) и первого возбужденного (I_e) состояний ^{57}Fe (а); магнитно расщепленный мессбауэровский спектр $\alpha\text{-Fe}$ (б).

В случае магнитных дипольных переходов разрешенными являются те, для которых изменение магнитного квантового числа $\Delta m = 0$ или ± 1 . В случае ^{57}Fe таких переходов будет шесть. В результате этого резонансное поглощение проявится при шести различных скоростях, и мессбауэровский спектр будет представлять собой секстет. Рассмотрение рис. 29 позволяет легко установить соответствие между различными переходами на диаграмме ядерных энергетических подуровней и отвечающими этим переходам пиками мессбауэровского секстета. Так, пик, находящийся при максимальной скорости (т.е. требующий

наибольшей доплеровской добавки к энергии γ -кванта), будет обусловлен переходом с нижнего подуровня основного состояния ($E_{m_i=+1/2}$) на наиболее высокий энергетический подуровень возбужденного состояния ($E_{m_i=+3/2}$); аналогичным образом пик при самой отрицательной скорости отвечает переходу с подуровня $E_{m_i=-1/2}$ на подуровень $E_{m_i=-3/2}$.

В ЯМР-экспериментах исследуется поведение ядер, помещенных в постоянное магнитное поле, в котором они подвергаются воздействию электромагнитного излучения резонансной частоты. ЯМР-эксперимент состоит в возбуждении переходов с $\Delta m = \pm 1$ между подуровнями **одного и того же** (основного) состояния ядра, сопровождающихся испусканием или поглощением электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне.

Рассмотрение рис. 29 показывает, что значение изомерного сдвига для магнитно расщепленного спектра, совпадает с положением «центра тяжести» секстета, иными словами, δ соответствует положению середины любого расстояния между пиками d_{1-6} , d_{2-5} или d_{3-4} где индексы 1, ..., 6 относятся к пикам секстета по мере увеличения их энергии. Отнесение пиков секстета к конкретным γ -переходам позволяет использовать для расчета H значения расстояний (выраженных в единицах энергии) между различными компонентами секстета. На практике для быстрой оценки величины H удобно пользоваться соотношениями, в которых расстояние между пиками, измеренное в единицах мм/с, позволяет определить величину магнитного сверхтонкого поля в единицах кЭ*:

- расстояние d_{1-6} между внешними (1-й и 6-й) линиями спектра связано с величиной H соотношением $H [\text{кЭ}] = 31,1 \times d_{1-6} [\text{мм/с}]$;
- расстояние d_{2-5} между 2- и 5-ой линиями – соотношением $H [\text{кЭ}] = 53,7 \times d_{2-5} [\text{мм/с}]$;
- расстояние d_{3-4} – соотношением $H [\text{кЭ}] = 85,7 \times d_{3-4} [\text{мм/с}]$.

* 10 кЭ = 1 тесла (Т)

Происхождение магнитного сверхтонкого поля на ядрах железа

Первопричиной возникновения внутреннего магнитного поля, приводящего к зеемановскому расщеплению мессбауэровских спектров ^{57}Fe , является наличие в электронной оболочке атома железа неспаренных 3d-электронов. Как известно, в структурах, содержащих катионы железа в окружении анионов-лигандов слабого поля, таких как O^{2-} или F^- , распределение электронов подчиняется правилу Гунда. В этом случае катионы железа обычно находятся в *высокоспиновом состоянии*, т.е. они

содержат максимально возможное число неспаренных d-электронов и, соответственно, обладают максимальным для данного числа 3d-электронов спиновым моментом S . Так, электронная оболочка иона Fe^{3+} ($3d^5$) в высокоспиновом состоянии будет содержать пять неспаренных 3d-электронов ($S = 5/2$); для иона Fe^{2+} ($3d^6$) в высокоспиновом состоянии их число будет равно четырем ($S = 2$). Наличие у мессбауэровского атома в 3d-оболочке нескомпенсированного магнитного момента (направленного, предположим, вверх $\uparrow$) приводит к некоторому изменению пространственного распределения электронов, находящихся на s-орбиталях. В атомах, не имеющих результирующего магнитного момента, пространственное распределение s-электронов не зависит от направления их спина ($\uparrow$) и ($\downarrow$). Однако появление нескомпенсированных 3d-электронов ($\uparrow$) приводит к тому, что s-электроны, со спином, имеющим то же направление ($\uparrow$), как бы начинают эффективно притягиваться к 3d-оболочке. Для s-электрона, находящегося на одной из внутренних орбиталей ($n = 1$ или 2), этот эффект приводит к тому, что в области ядра возникает избыточная плотность электронов с противоположной ориентацией спина ($\downarrow$) (рис. 30).

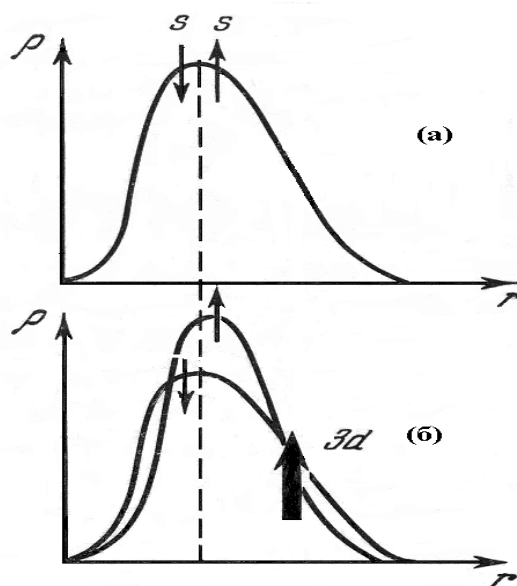


Рис. 30. Пространственное распределение s-электронов полностью заполненных оболочек атома при отсутствии (а) и при наличии (б) нескомпенсированной спиновой плотности 3d-электронов [18].

Возникающее сверхтонкое поле H_c называют *контактным*:

$$H_c = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i |\psi_{\uparrow}^2(0) - \psi_{\downarrow}^2(0)|_i, \quad (7.5)$$

где μ_B – магнетон Бора ($\mu_B = 0,928 \times 10^{-20}$ эрг/Гс); суммирование проводится по различным s-орбиталям атома,

а его взаимодействие с ядром – *контактным взаимодействием Ферми*.

Когда спиновой поляризации подвергаются 4s-электроны, которые можно считать внешними по отношению к 3d-электронам, эффективное притягивание 4s($\uparrow$)-электрона к 3d($\uparrow$) (и, следовательно, к ядру) приведет, напротив, к увеличению их плотности на ядре. В результате соответствующий вклад в контактное поле будет иметь положительный знак. Спиновая поляризация 3s-электронов также создает положительный вклад в H_c . Вычисления по методу Хартри-Фока показали, что поле, возникающее в результате спиновой поляризации всех s-электронов атома, имеет **отрицательный знак** для любого 3d-элемента. Точность расчетных значений H , однако, недостаточна, для количественной интерпретации экспериментально измеренных значений сверхтонкого поля. Это обусловлено тем, что получаемые таким образом значения H_c представляют собой разность очень больших величин, зависящих от особенностей локального окружения атома (катиона) 3d-элемента. Исследование мессбауэровских спектров различных оксидных соединений трехвалентного железа показало, что в условиях насыщения (при $T \rightarrow 0$ К) один нескомпенсированный 3d-электрон создает на ядре магнитное поле порядка 110 кЭ. Это значение позволяет, в принципе, по величине наблюдающегося значения $H_{T \rightarrow 0}$ оценить число неспаренных электронов в 3d-оболочке и, соответственно, получить независимую информацию о степени окисления железа.

Экспериментально знак H_c был впервые определен в работе Ханна и др. [19] путем сравнения значения магнитного сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe в металлическом железе, рассчитанного из спектра, измеренного без внешнего поля ($|H_c| = 333$ кЭ), со значением, полученным для образца, помещенного во внешнее магнитное поле $H_0 = 17,6$ кЭ. Измерения проводились при температуре 300 К, при которой железо находится в ферромагнитном состоянии. В ходе эксперимента во внешнем поле магнитные моменты доменов (и индивидуальных атомов) были выстроены вдоль H_0 , т.е. эффективное поле на ядрах Fe составляло $H_{эфф} = H_c + (\sim H_0)$ кЭ. Мессбауэровские спектры показали, что во внешнем магнитном поле значение $H_{эфф}$ **уменьшилось** на величину близкую к H_0 . Это означает, что значительно большее по абсолютной величине контактное поле H_c , направлено **противоположно** H_0 и моменту 3d-электронов, выстроенному вдоль H_0 . Именно этот факт подразумевается под утверждением, что « H_c имеет **отрицательный знак**». Отрицательный знак H_c свидетельствует о том, что доминирующий вклад в H_c создает спиновая поляризация внутренних (1s и 2s) электронов.

Значение эффективного поля на ядрах ^{57}Fe в некоторых случаях может содержать, помимо преобладающего вклада от контактного взаимодействия Ферми, ряд других вкладов:

Орбитальный магнитный момент создает поле $H_L = -2\mu_B \langle \frac{1}{r^3} \rangle \langle L \rangle$

($L = 0$ для ионов Fe^{3+} , находящихся в высокоспиновом состоянии).

Дипольное взаимодействие ядра со спином собственного атома:

$$H_D = -2\mu_B \left\langle \frac{3r(S \times r)}{r^5} - \frac{S}{r^3} \right\rangle \quad (\text{в кубическом кристалле при отсутствии спин-орбитального взаимодействия } H_D = 0).$$

При наложении на образец внешнего поля H_0 оно индуцирует **размагничивающее поле** H_{DM} и **лоренцевское поле** $4\pi M/3$, где M – магнитный момент единицы объема образца. В результате локальное поле на ядре ^{57}Fe будет равно

$$H_{loc} = H_0 + \frac{4}{3}\pi M - H_{DM}. \quad (7.6)$$

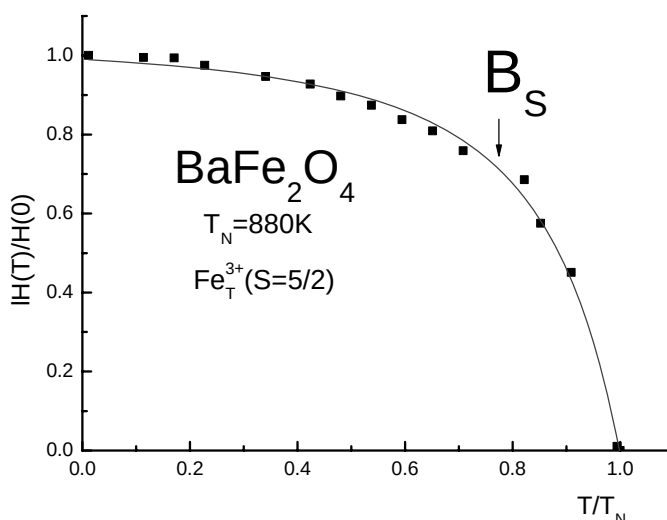
В случае металлических систем необходимо, кроме того, учитывать контактное взаимодействие **4s-электронов проводимости**, также поляризуемых нескомпенсированным спином 3d-оболочки.

Существование перечисленных вкладов, имеющих как положительный, так и отрицательный вклад, в некоторых случаях может существенно затруднить интерпретацию экспериментально измеренных значений H с привычных для химика позиций валентного состояния атома железа и ковалентности образуемых им связей.

Для того, чтобы в спектре ^{57}Fe проявилась структура зеемановского расщепления **при отсутствии внешнего поля**, необходимо, чтобы атомы железа имели отличную от нуля среднюю компоненту намагниченности вдоль «легкой» оси. Это условие выполняется для веществ, находящихся в магнитно упорядоченном (ферромагнитном, антиферромагнитном или ферримагнитном) состоянии. Магнитное расщепление уровней начинает проявляться при температурах чуть ниже точки магнитного упорядочения, называемой температурой Кюри (T_C) в случае ферромагнетиков и ферримагнетиков, либо температурой Нееля (T_N) в случае антиферромагнетиков. В магнитно упорядоченной области понижение температуры приводит к возрастанию намагниченности подрешетки (подрешеток) и, соответственно, - величины сверхтонкого магнитного поля. Ход температурной зависимости намагниченности подрешетки χ (и пропорционального χ сверхтонкого поля H) во многих

случаях достаточно точно описывается функцией Бриллюэна. В качестве примера на рис. 31 изображено температурное изменение сверхтонкого поля на ядрах железа в феррите бария BaFe_2O_4 . Анализ изменения $H(T)$ позволяет оценить значение температуры магнитного упорядочения (T_N). Благодаря этому исследуемое соединение можно идентифицировать даже

Рис. 31. Изменение величины магнитного сверхтонкого поля H в зависимости от температуры в случае моноферрита бария BaFe_2O_4 . В структуре этого антиферромагнетика катионы Fe^{3+} занимают тетраэдрические позиции, образованные анионами кислорода [20]. Сплошной линией изображена функция Бриллюэна B_S .



в тех случаях, когда это не удастся сделать на основании параметров его мессбауэровского спектра (как это имеет место, например, при исследовании α -, β - и γ - FeOOH). В этой связи следует обратить внимание на то, что абсолютное значение H при температуре измерения T зависит от величины отношения T/T_N или N , т.е. от того, насколько температура измерения далека от точки магнитного упорядочения. Поэтому для химической интерпретации наблюдающихся различий в значениях H для разных соединений эти значения должны быть определены в «условиях насыщения», т.е. при $T/T_N \rightarrow 0$ (когда значения H практически достигают максимальной величины и на них больше не влияет различие в температурах магнитного упорядочения исследуемых соединений).

Мессбауэровские измерения позволяют определить не только температуру, но и тип магнитного упорядочения.

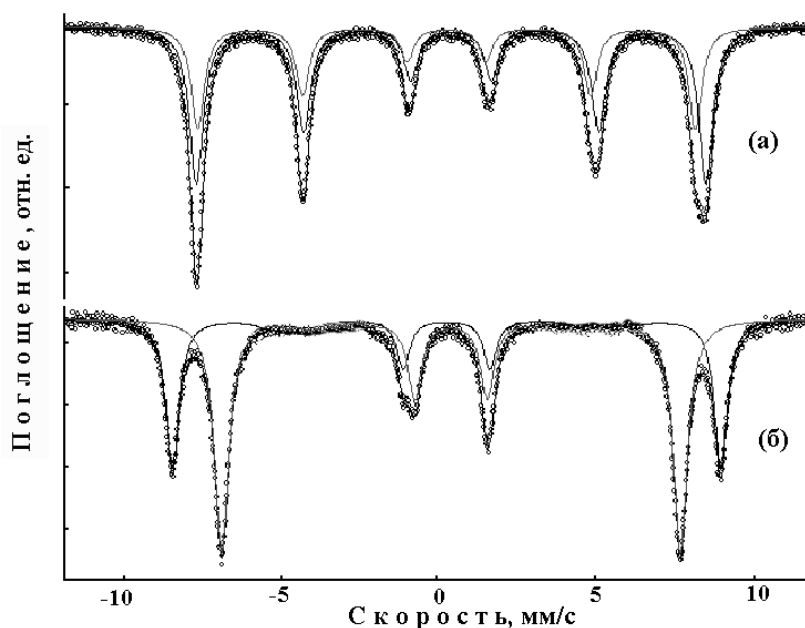
В **ферромагнитных** веществах, например в α -Fe, атомы занимают структурно-эквивалентные позиции, а их магнитные моменты направлены **параллельно** друг другу. Поэтому в спектре α -Fe присутствует единственный секстет (см. рис. 29). При проведении измерений во внешнем магнитном поле значение H уменьшится (см. выше), однако, число секстетов не изменится.

В **антиферромагнетиках** (например, в BaFe_2O_4 или простом оксиде α - Fe_2O_3 , рассмотрение которого будет проведено в дальнейшем) катионы Fe^{3+} равномерно распределены по двум магнитным подрешеткам с

антипараллельной ориентацией моментов. Поскольку с кристаллографической точки зрения позиции железа идентичны, в спектре, полученном без внешнего поля, вновь будет присутствовать только один секстет. Если поглотитель является порошком и его частицы ориентированы случайным образом, внешнее магнитное поле ($H_0 \ll H$) будет слегка увеличивать значение H на ядрах одних ионов и несколько уменьшать на других в зависимости от ориентации 3d-момента относительно направления H_0 . В результате произойдет уширение компонент секстета. Если же образец является монокристаллом, его можно установить так, чтобы ось намагниченности совпадала с направлением H_0 . В этом случае в спектре появятся две системы линий, имеющие одинаковые вклады, отвечающие значениям $H_1 = H + H_0$ и $H_2 = H - H_0$.

В качестве примера **ферримагнетика** можно рассмотреть γ -модификацию Fe_2O_3 , обладающую структурой типа шпинели. Магнитные моменты катионов в тетраэдрической (А) и октаэдрической (В) подрешетках направлены **антипараллельно**. В спектре $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 32) присутствуют два секстета, имеющие неравные вклады, что отражает неравное число катионов железа в А- и В-позициях: (формула $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может быть записана как $[\text{Fe}_{1,0}]_A[\text{Fe}_{5/3}\square_{1/3}]_B\text{O}_4$). Однако значения H_A и H_B (при 4,2 К $H_A = 513$ кЭ и $H_B = 530$ кЭ; $H_A - H_B = 17$ кЭ) различаются недостаточно для наблюдения даже частично разрешенных А- и В-подспектров.

Рис. 32. Мессбауэровские спектры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($(\text{Fe}_{1,0})_A[\text{Fe}_{5/3}\square_{1/3}]_B\text{O}_4$) при комнатной температуре: при отсутствии внешнего поля (а) и во внешнем поле $H_0 = 50$ кЭ, приложенном в направлении параллельном пучку гамма-квантов (б) [21].



Во внешнем поле ($H_0 \sim 50$ кЭ) вдоль него будет ориентирован результирующий момент домена (совпадающий с направлением момента В-подрешетки). Таким образом H_0 будет уменьшать H_B и увеличивать H_A (т.к. оба внутренних поля имеют отрицательный знак). В результате разность $|H_A - H_B|$ достигнет 83 кЭ. Существенно возросшее разрешение А и В- компонент больше не оставит сомнений в том, что спектр ^{57}Fe действительно содержит два секстета (а изучаемое вещество – две некомпенсированные антиферромагнитные подрешетки). Исчезновение 2-й и 5-й линий в спектре (б) обусловлено ориентацией магнитных моментов железа вызванной внешним полем, относительно оси направления пучка γ -квантов. Этот вопрос будет рассмотрен в лекции 8.

Помимо магнитно упорядоченных веществ, всегда имеющих высокое содержание магнитных катионов, магнитное сверхтонкое расщепление иногда может наблюдаться и в случаях, когда ионы Fe^{3+} находятся, напротив, в сильно разбавленном состоянии в диамагнитном веществе, например в Al_2O_3 . При концентрациях порядка 0,1% ионы железа можно считать изолированными парамагнитными примесями, не участвующими в спин-спиновых взаимодействиях. Расщепление энергетических уровней таких примесей кристаллическим полем весьма мало и при температурах порядка нескольких Кельвин все состояния с $m_s = \pm 1/2, \pm 3/2$ и $\pm 5/2$ оказываются заселенными. Каждому из них будет соответствовать собственная спиновая поляризация s-электронов железа и, следовательно, - собственное значение H_c . Вследствие этого при достаточно низких температурах спектры ^{57}Fe представляют собой сложную суперпозицию магнитно расщепленных подспектров. Их анализ является сложной задачей, с которой в химии твердого тела приходится сталкиваться, однако, достаточно редко.

Лекция 8

Магнитное расщепление мессбауэровских спектров ^{119}Sn

Несмотря на то, что атомы олова во всех степенях окисления обладают диамагнитными свойствами, тем не менее, в спектрах ^{119}Sn иногда может наблюдаться система линий зеемановского расщепления. Поскольку, как и в случае ^{57}Fe , спин первого возбужденного состояния $^{119\text{m}}\text{Sn}$ $I_e = 3/2$, а спин основного состояния $I_g = 1/2$, диаграмма энергетических уровней будет содержать 4 подуровня возбужденного состояния и 2 подуровня основного состояния. Сходство между спектрами ^{119}Sn и ^{57}Fe усиливается тем, что магнитные моменты основного и возбужденного состояний у обоих изотопов имеют противоположный знак (для ^{119}Sn $\mu_g = -1,046 \mu_N$; $\mu_e = +0,69 \mu_N$). В результате магнитно расщепленный спектр ^{119}Sn , имеющий разрешенную структуру, также представляет собой секстет. В спектрах ^{119}Sn магнитная сверхтонкая структура обычно наблюдается в двух случаях:

- когда исследуемое вещество помещено в достаточно сильное магнитное поле ($H_0 \geq 40$ кЭ) либо,
- когда олово находится в структуре магнитно упорядоченного вещества.

На рис. 33 в качестве примера изображен спектр ионов Sn^{4+} , введенных в виде примеси в кристаллическую решетку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Как и в случае ^{57}Fe , для расчета значения магнитного поля H , достаточно измерить расстояние между соответствующими линиями секстета и затем воспользоваться одной из следующих формул:

- $H [\text{кЭ}] = 7,278 \times d_{1-6} [\text{мм/с}]$ (d_{1-6} , расстояние между 1-м и 6-м пиками складывается из расщепления основного состояния и полного расщепления возбужденного состояния равного утроенному расстоянию между соседними подуровнями возбужденного состояния).
- $H [\text{кЭ}] = 12,02 \times d_{2-4} [\text{мм/с}]$ (d_{2-4} соответствует расщеплению основного состояния).
- $H [\text{кЭ}] = 55,31 \times d_{2-3} [\text{мм/с}]$ (d_{2-3} соответствует расстоянию между соседними подуровнями возбужденного состояния).

Неравенство коэффициентов в уравнениях, применяемых для расчета значений H в случае ^{119}Sn и ^{57}Fe , обусловлено различием величин ядерных магнитных моментов и значений энергии резонансного

излучения (в случае ^{119}Sn единичная скорость доплеровской модуляции создает большой сдвиг по энергии, т.к. $\delta_D \sim E_\gamma \frac{v}{c}$, см. лекцию 1).

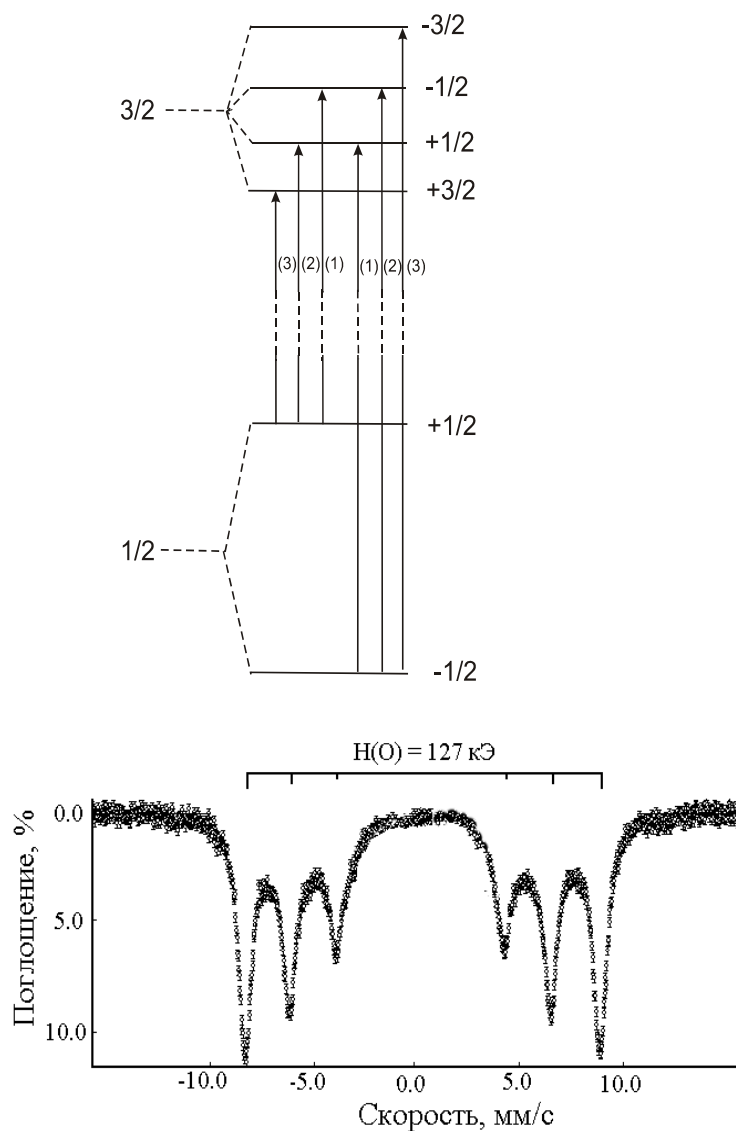


Рис. 33. Диаграмма зеемановского расщепления уровней ^{119}Sn и спектр примесных ионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$ (0,3 ат.%) в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Источник $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. $T_s = T_a = 296 \text{ K}$ [22].

Интенсивности линий магнитной сверхтонкой структуры

Как и при квадрупольном взаимодействии, вероятности переходов между отдельными подуровнями магнитно расщепленных состояний I_g и I_e по-разному зависят от угла θ между направлением магнитного поля H (ось квантования) и направлением гамма-квантов (ось наблюдения). В табл. 6 указаны вероятности различных разрешенных магнитных дипольных переходов в зависимости от угла θ для изомерного перехода

$I_g=1/2 \rightarrow I_e=3/2$ (случай мессбауэровских экспериментов на ядрах ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{125}Te и др.).

Таблица 6

Зависимость вероятности магнитных дипольных переходов М1 (орбитальный момент, уносимый γ -квантом $L = 1$) между различными подуровнями состояний $I_g = 1/2$ и $I_e = 3/2$ от угла θ между направлением вылета гамма-квантов и направлением магнитного поля H

Переход	Δm	Угловая зависимость	Общая относительная вероятность перехода
$1/2 \rightarrow 3/2$ $-1/2 \rightarrow -3/2$	+1 -1	$9/4 (1+\cos^2\theta)$	3
$1/2 \rightarrow 1/2$ $-1/2 \rightarrow -1/2$	0 0	$3 \sin^2\theta$	2
$1/2 \rightarrow -1/2$ $-1/2 \rightarrow 1/2$	-1 +1	$3/4 (1+\cos^2\theta)$	1

Рассмотрение этой таблицы позволяет сделать несколько выводов:

- В случае поликристаллического образца, частицы которого ориентированы случайным образом относительно падающего на них пучка гамма-квантов, усреднение по сфере дает $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ и $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$. Подстановка этих значений в выражения для угловых зависимостей показывает, что интенсивности (площади) пиков, последовательно наблюдающихся в спектре по мере увеличения скорости, будут относиться как 3:2:1:1:2:3.
- Если направление γ -квантов совпадает с направлением магнитного поля ($\theta = 0$), в спектре сохранятся только 4 линии (2-я и 5-я линия исчезнут), интенсивности которых находятся в соотношении 3:1:1:3.
- при $\theta = 90^\circ$ интенсивности пиков будут относиться как 3:4:1:1:4:3.

Следует учитывать, что перечисленные значения отношения интенсивностей пиков могут наблюдаться только в спектрах тонких поглотителей. При увеличении эффективной толщины образца τ ($\tau \sim f_a n$,

см. лекцию 2) эффекты насыщения приведут к уменьшению различия интенсивностей.

Проведение измерений при фиксированных значениях θ возможно, когда образцы являются монокристаллическими или, когда они приготовлены в виде мозаики из сколов определенных кристаллографических граней. Необходимость в таких образцах отпадает в случае поликристаллических веществ, обладающих ферромагнитными или ферримагнитными свойствами. В данном случае «установку» частиц обеспечит приложенное магнитное поле H_0 . Следует, однако, учитывать тот факт, что вещества с нескомпенсированным магнитным моментом, побывав во внешнем поле, частично сохраняют существовавшую ориентацию магнитных доменов. Наличие магнитной текстуры приведет к нарушению теоретического соотношения между интенсивностями пиков мессбауэровского спектра.

Комбинированное магнитное и электрическое сверхтонкое взаимодействие для $I_e = 3/2$

Магнитное и электрическое сверхтонкое взаимодействие проявляется одновременно в тех случаях, когда исследуемое вещество находится в магнитно упорядоченном состоянии ($H \neq 0$), а его кристаллическая структура имеет симметрию более низкую, чем кубическая ($V_{zz} \neq 0$). Такая ситуация часто встречается на практике. В общем случае гамильтониан комбинированного сверхтонкого взаимодействия не имеет аналитического решения и для определения набора параметров, описывающих мессбауэровский спектр, используются численные методы. Тем не менее, в некоторых случаях параметры комбинированного сверхтонкого взаимодействия могут быть рассчитаны аналитически.

Ось симметрии ГЭП совпадает с направлением H

В этом случае значения энергии E_{m_I} различных подуровней возбужденного состояния I_e определяются соотношением

$$E_{m_I} = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \times \frac{eV_{zz}Q}{4}. \quad (8.1)$$

Первый член описывает чисто магнитное взаимодействие, а второй - определяет квадрупольное смещение магнитных подуровней, т.е. величину их «квадрупольного сдвига» $\varepsilon_Q = \frac{1}{4}(eV_{zz}Q)$.

Следует обратить внимание на то, что квадрупольное смещение различных подуровней не происходит в одном и том же направлении. По этой причине положения середин расстояний d_{1-6} , d_{2-5} , d_{3-4} смещены

относительно δ на величину $\pm \varepsilon_Q$. Разность расстояний между 6-м и 5-м (d_{6-5}) и 1-м и 2-м (d_{1-2}) пиками секстета равна константе квадрупольного взаимодействия: $d_{6-5} - d_{1-2} = eV_{zz}Q$.

Ось симметрии ГЭП направлена к H под углом θ

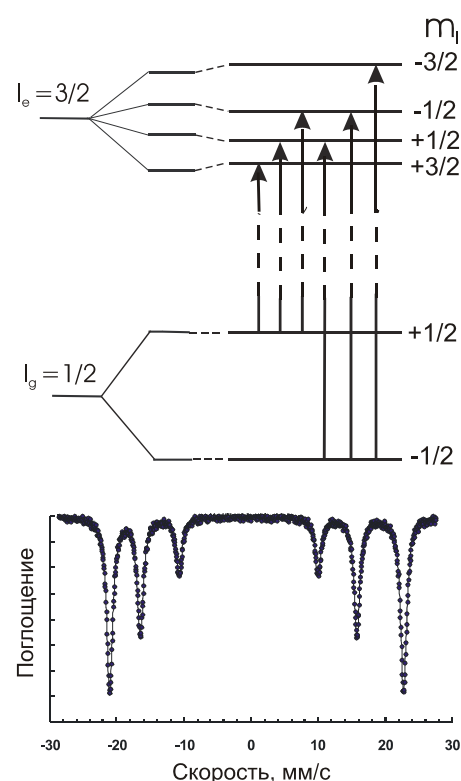
В этом случае аналитическое решение отсутствует, однако, если магнитное взаимодействие значительно сильнее квадрупольного ($eV_{zz}Q/\mu_e H \ll 1$), то значения E_{m_I} достаточно точно определяются соотношением

$$E_{m_I} = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{eV_{zz}Q}{4} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right). \quad (8.2)$$

Из (8.2) следует, что квадрупольный сдвиг $\varepsilon_Q = \frac{1}{4}(eV_{zz}Q) \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}$ зависит от угла θ . Это означает, что ε_Q перестает являться мерой истинной константы квадрупольного взаимодействия. Так, равное нулю «видимое» квадрупольное взаимодействие ($\varepsilon_Q = 0$) еще не означает, что $V_{zz} = 0$. Квадрупольное смещение будет отсутствовать при любом V_{zz} , если $\theta = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}}$. Существование квадрупольного взаимодействия

может быть доказано проведением измерений при температурах выше точки магнитного упорядочения (в случае $V_{zz} \neq 0$ в спектре будет наблюдаться дублет). Если магнитная структура исследуемого вещества известна, анализ значений «видимого» квадрупольного сдвига позволяет определить значение θ , являющееся дополнительным источником информации о конфигурации окружения мессбауэровского атома. Спектр, приведенный на рис. 34, соответствует значению угла $\theta = 78^\circ$.

Рис. 34. Диаграмма энергетических подуровней ^{119}Sn и разрешенные переходы для комбинированного сверхтонкого взаимодействия примесных ионов Sn^{4+} в октаэдрической позиции в структуре $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [23].



Аналогичный, но не столь заметный, эффект квадрупольного смещения компонент секстета появился и для $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (см. рис. 33).

Когда энергии магнитного и квадрупольного взаимодействий сравнимы по величине, а угол $\theta \neq 0$, в спектре появляются два дополнительных пика, отвечающие «запрещенным» переходам. Положения и интенсивности пиков сверхтонкой структуры в этом случае могут быть рассчитаны численными методами в зависимости от следующих параметров: H , $eV_{zz}Q$, θ , ϕ , η (рис. 35).

Такие спектры априори позволяют определить знак константы квадрупольного взаимодействия мессбауэровского атома при исследовании поликристаллических образцов. Комбинированное взаимодействие можно создать искусственно, поместив при съемке спектра немагнитное (диамагнитное) вещество в достаточно сильное магнитное поле. В этом случае анализ искажения формы квадрупольного дублета магнитным полем, позволит определить знак $eV_{zz}Q$. Такой прием был использован при изучении соединений Sn(II) . Измерения во внешнем поле $H \sim 50$ кЭ, показали, что знак $eV_{zz}Q$ в SnF_2 , SnO , SnS , $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, SnC_2O_4 положителен. Поскольку у ^{119}Sn квадрупольный момент $Q_{3/2} < 0$, это означает, что во всех перечисленных соединениях $V_{zz} < 0$, т.е. атомы олова имеют избыток p_z -электронной плотности (ГЭП обусловлен p_z -характером несвязывающей орбитали Sn^{2+}).

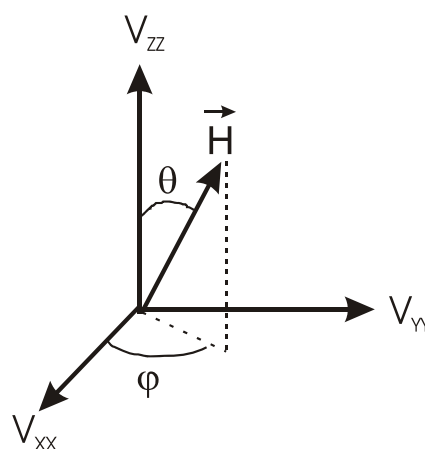


Рис. 35. Система координат при анализе комбинированного взаимодействия в случае, когда $eV_{zz}Q \sim \mu H$.

Примеры интерпретации магнитно расщепленных спектров

Мессбауэровские спектры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ встречается в природе в виде минерала, известного под названием гематит. Эта модификация оксида железа имеет структуру корунда и находится в антиферромагнитном состоянии при температурах ниже $T_N = 961$ К. Ионы Fe^{3+} занимают идентичные позиции внутри

тригонально искаженных октаэдров, образованных анионами кислорода. В антиферромагнитной области при температуре $T_M = 263$ К в гематите происходит «переход Морина». Выше точки Морина магнитные моменты Fe^{3+} лежат в плоскости (111), т.е. перпендикулярны тригональной оси [111]. При температурах ниже T_M моменты Fe^{3+} направлены вдоль этой оси (ось z на рис. 36 а). Мессбауэровские спектры ^{57}Fe при $T > T_M$ и $T < T_M$ приведены на рис. 36 б; значения спектральных параметров указаны в табл. 7.

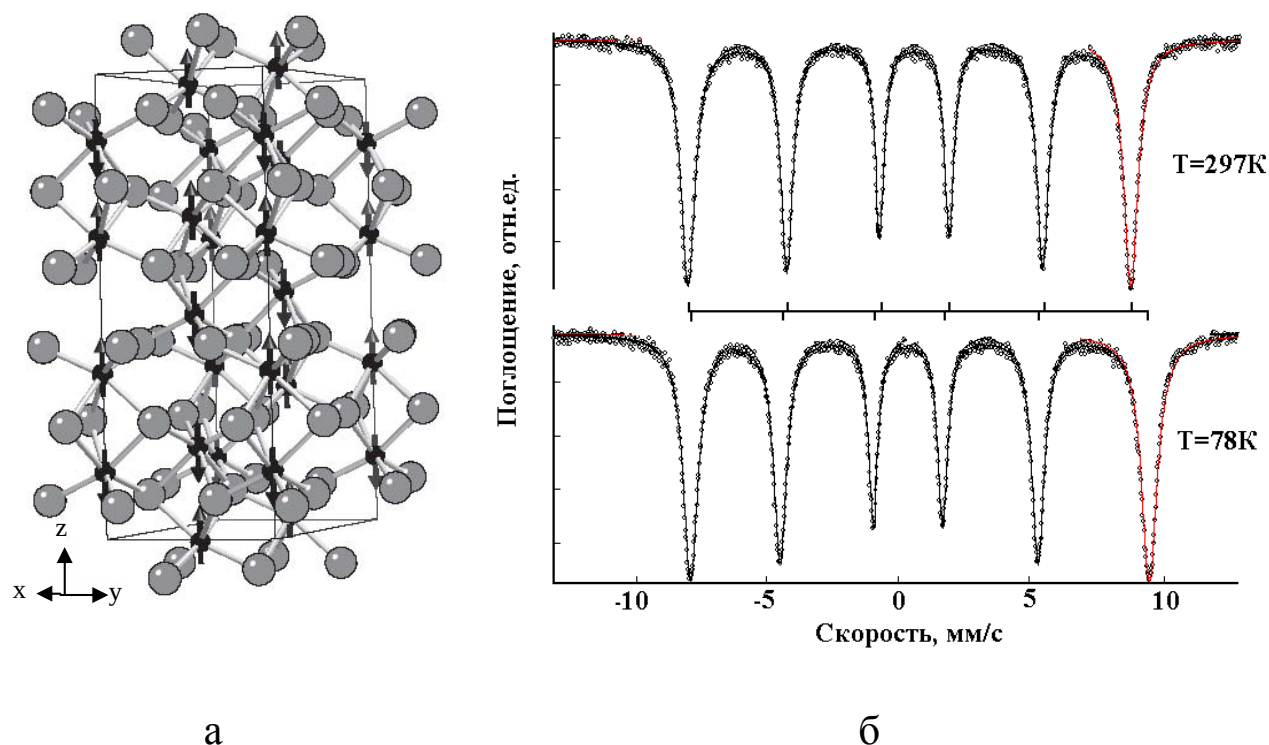


Рис. 36. Фрагмент кристаллической и магнитной структуры $\alpha-Fe_2O_3$ при температуре ниже точки Морина (а) и мессбауэровские спектры поликристаллического образца гематита ппо обе стороны от T_M).

Таблица 7

Изменение спектральных параметров ^{57}Fe при переходе Морина в $\alpha-Fe_2O_3$ [24]

T, К	H, кЭ	$d_{1-2} - d_{5-6}$, мм/с	$\delta/\alpha-Fe$, мм/с	θ , рад
296	518	+0,42	+0,39	$\pi/2$
83	542	-0,82	+0,49	0

Приступая к интерпретации мессбауэровских параметров, прежде всего обратим внимание на величину изомерного сдвига. Значения δ ,

указанные в табл. 7, приведены относительно α -Fe. Поскольку для ^{57}Fe отношение $(\Delta R/R) < 0$, тот факт, что $\delta/\alpha\text{-Fe} > 0$, означает, что электронная плотность на ядрах железа $|\Psi(0)|^2$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ниже, чем в $\alpha\text{-Fe}$. Этот результат является следствием того, что 4s-орбиталь у ионов Fe^{3+} , в отличие от металлического железа, номинально является вакантной. Присутствие единственного секстета свидетельствует о том, что ионы Fe занимают идентичные позиции.

Более внимательное рассмотрение спектров показывает, что расстояния между соседними линиями не являются одинаковыми. Наблюдающаяся неэквидистантность отражает существование квадрупольного смещения компонент магнитной сверхтонкой структуры. Этого следовало ожидать, так как кристаллическая решетка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает более низкой симметрией, чем кубическая ($V_{zz} \neq V_{xx} = V_{yy}$). Измерения при $T > T_N$ подтвердили, что спектр ^{57}Fe представлял собой квадрупольный дублет.

Интересная особенность заключается в том, что при 83 K расстояние $(d_{1-2} - d_{5-6}) < 0$, в то время как при 296 K $(d_{1-2} - d_{5-6}) > 0$. Такое изменение квадрупольного сдвига согласуется с изменением знака углового коэффициента $(3\cos^2\theta - 1)$ в результате переориентации на 90° магнитных моментов железа относительно оси симметрии кристаллической решетки. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe подтверждают, таким образом, правильность интерпретации перехода Морина, предложенной на основании результатов нейтронографических исследований.

В случае монокристаллических образцов существует другая возможность мессбауэровского наблюдения перехода Морина. В работе [25] для этой цели использован образец в виде мозаики небольших монокристаллов. Их тригональная ось была перпендикулярна плоскости образца (т.е. параллельна направлению пучка гамма-лучей). Спектры, полученные по обе стороны от T_m , приведены на рис. 37. При 80 K интенсивности 2-й и 5-й линий близки к нулю. Это означает, что угол ϕ между направлением пучка гамма-квантов и направлением H (а, следовательно, и направлением μ_{Fe}) близок к нулю.

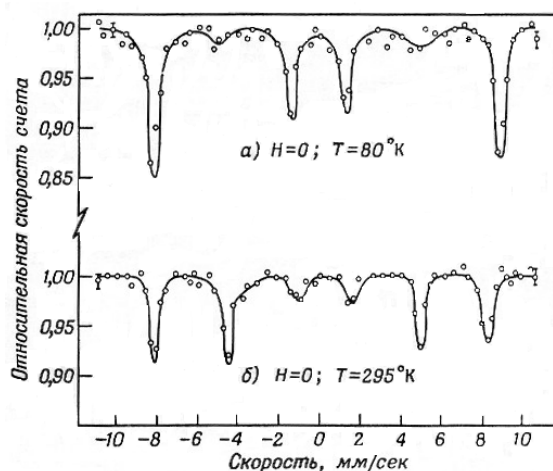


Рис. 37. Проявление перехода Морина в спектрах ^{57}Fe ориентированного образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [25].

Магнитные моменты железа направлены, таким образом, вдоль тригональной оси. Напротив, при 295 К наиболее интенсивными стали 2-я и 5-я линии. Это означает, что угол φ стал близок к 90° , т.е. в указанном температурном интервале произошло «опрокидывание» спина.

Мессбауэровские спектры примесных ионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в MnTiO_3

Титанат марганца обладает структурой типа ильменита и характеризуется антиферромагнитным упорядочением моментов Mn^{2+} при $T < T_N = 65$ К. Структурообразующие катионы, (Mn^{2+}) и (Ti^{4+}) , занимают октаэдры, образованные анионами кислорода. В кристаллической решетке MnTiO_3 имеет место упорядоченное распределение катионов марганца и титана, приводящее к чередованию слоев марганца и титана вдоль оси $[111]$.

При 293 К спектр ^{119}Sn представлял собой одиночную линию с $\delta/\text{BaSnO}_3 = +0,13$ мм/с [26]. Значение δ (близкое к нулю) указывает на то, что атомы олова в исследуемом веществе находятся в той же степени окисления, что и в источнике $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ (т.е. в четырехвалентном состоянии). Положительный знак δ , означает, однако, что значение электронной плотности $|\Psi(0)|^2$ на ядрах Sn^{4+} в MnTiO_3 несколько выше, чем в станнате, что может быть объяснено более высокой заселенностью 5s-орбиталей олова в структуре ильменита. Полная ширина на полувысоте пика резонансного поглощения, $\Gamma = 1,1$ мм/с, заметно превышает значение $\Gamma_{\text{эталон}} = 0,85$ мм/с, полученное для тонкого поглотителя BaSnO_3 , обладающего кубической структурой. Из этого следует, что в позиции, занимаемой оловом в MnTiO_3 , значение ГЭП не равно нулю, однако оно недостаточно велико, чтобы в спектре наблюдался дублет. Расчет спектра в предположении, что он является неразрешенным дублетом (принимая, для каждого пика $\Gamma = 0,85$ мм/с), показал, что $\Delta = 0,40$ мм/с.

Понижение температуры образца до 78 К привело к следующим изменениям мессбауэровских параметров:

- возросла величина эффекта (вследствие увеличения значения f -фактора),
- несколько увеличилось значение δ (за счет температурного сдвига, т.к. температура источника $T_s \equiv 293$ К),
- величина Δ осталась постоянной (из-за пренебрежимо малого изменения межатомных расстояний в указанном температурном интервале).

Спектр при 5 К (рис. 38) радикально отличается от измеренного при 78 К. Вместо «одиноквого» пика в нем появилась система линий, отражающая комбинированное сверхтонкое взаимодействие, со следующим набором параметров:

$$\delta = 0,19 \text{ мм/с}, H = 52,5 \text{ кЭ},$$

$$eV_{zz}Q = -0,80 \text{ мм/с}.$$

Появление при $T < T_N$ магнитного поля на ядрах олова однозначно доказывает факт вхождения примесной добавки в структуру MnTiO_3 .

Сравнение квадрупольных взаимодействий в парамагнитной и магнитно упорядоченной областях, показывает, что $|eV_{zz}Q| = 2 \Delta$. Нейтронографические

исследования [27] показали, что магнитные моменты марганца, и, следовательно, создаваемое ими на ядрах Sn^{4+} поле H , направлены вдоль оси [111]. Поэтому величина $|eV_{zz}Q| = 2 \Delta$ означает, что $\theta = 0^\circ$, т.е. направление V_{zz} на ядрах катионов Sn^{4+} , являющихся **примесными**, совпадает с осью симметрии структуры соединения-матрицы. Отрицательный знак $eV_{zz}Q$ позволяет сделать вывод, что $V_{zz} > 0$.

В центральной части спектра присутствуют две дополнительные компоненты. Одна из них (асимметричный «дублет») указывает на то, что небольшая часть катионов Sn^{4+} ($\approx 10\%$) подвергается ослабленной спиновой поляризации (т.е. они имеют меньшее число магнитно активных соседей). Другая компонента (синглет) свидетельствует о том, что примерно такое же количество ионов Sn^{4+} осталось вне структуры титаната марганца. В спектрах при $T > T_N$ обнаружение неэквивалентных состояний олова оказалось невозможным, так как для всех из них $H = 0$. Рассмотренный пример демонстрирует, таким образом, повышение информативности мессбауэровских спектров примесных диамагнитных катионов при исследовании магнитно упорядоченных веществ.

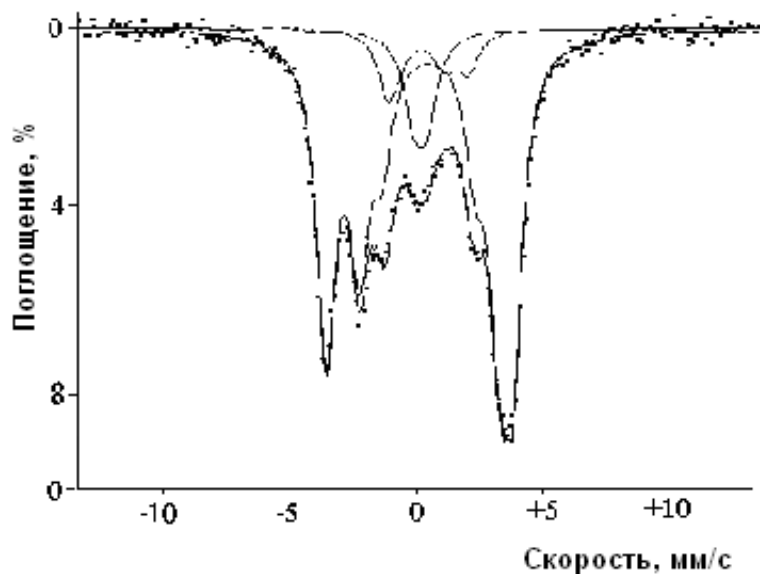


Рис. 38. Мессбауэровский спектр образца MnTiO_3 , содержащего 0,5 ат.% ^{119}Sn . $T_{\text{изм}} = 5 \text{ К}$ [26].

Лекция 9

Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования быстрых процессов

Несмотря на то, что съемка мессбауэровского спектра иногда может занять несколько дней или даже недель, информацию, содержащуюся в спектрах, можно тем не менее считать полученной «мгновенно». Это связано с тем, что возбужденное состояние, при распаде которого излучается мессбауэровский гамма-квант, характеризуется по обычным меркам очень коротким временем жизни (см. лекцию 1). Это позволяет уподобить резонансный гамма-квант «мгновенной вспышке», дающей возможность увидеть то, что представляло собой окружение резонансного ядра в течение промежутка, сравнимого с временем жизни возбужденного состояния. По этой причине анализ мессбауэровских спектров в ряде случаев позволяет выяснить происхождение усредненных свойств, проявляющихся при использовании методов, обладающих бóльшим характеристическим временем измерения, чем в мессбауэровских экспериментах ($\tau_{\text{мс}}$). Естественно, что сказанное не относится к случаю, когда речь идет о каком-то процессе, протекающем во время регистрации спектра с соизмеримой с ней скоростью. Например, если речь идет об окислении образца на воздухе, спектральные вклады исходного и окисленного состояний будут зависеть от продолжительности измерений.

Электронный обмен

В качестве примера исследования быстрых процессов рассмотрим изменение параметров мессбауэровских спектров ^{57}Fe при ***переносе электрона между соседними атомами железа***, находящимися в разной степени окисления. Предположим, что нас интересуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , занимающие соседние октаэдры, образованные анионами кислорода, как это, например, имеет место в структуре магнетита Fe_3O_4 . Очевидно, что существование такого «***электронного обмена***» не может быть выявлено методами химического анализа. Измерение магнитной восприимчивости также не позволяет обнаружить присутствия делокализованных электронов. В самом деле, структурная эквивалентность позиций подразумевает принадлежность гетеровалентных катионов железа одной и той же магнитной подрешетке. Поэтому перенос электрона не в

состоянии сказаться на намагниченности образца. Хотя переход электрона в делокализованное состояние должен, в принципе, привести к увеличению электропроводности, однако следует учитывать, что ее изменение может быть обусловлено многими другими причинами (такими как присутствие примесей, и т.д.).

Ответ на вопрос о существовании электронного переноса позволяет получить мессбауэровская спектроскопия. Действительно, если частота перескоков электрона оказывается меньше, чем $\frac{1}{\tau_{MS}}$, в спектре ^{57}Fe

проявятся два индивидуальных состояния Fe^{3+} и Fe^{2+} (характеризующиеся собственными мессбауэровскими параметрами). Если же перескоки происходят чаще, чем $\frac{1}{\tau_{MS}}$, в спектре будет наблюдаться усредненное

состояние $\text{Fe}^{2,5+}$. Так, появление термически активированного электронного обмена было обнаружено при мессбауэровском исследовании [28] шпинелей состава $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}_{(1-x)/2}^{2+} \text{Ti}_{(1+x)/2}^{4+} \text{Fe}_{1-x}^{3+} \text{Fe}_x^{2+} | \text{O}_4$.

В структуре этих фаз катионы железа находились только в октаэдрических (В) позициях. Измерения проводились в парамагнитной области ($T > T_C$). В спектрах образцов $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}_{0,5}^{2+} \text{Ti}_{0,5}^{4+} \text{Fe}^{3+} | \text{O}_4$ (1) и $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}_{0,15}^{2+} \text{Ti}_{0,85}^{4+} \text{Fe}^{2+} | \text{O}_4$ (2), содержащих лишь односортовые ионы железа (либо Fe^{3+} , либо Fe^{2+}), присутствовал единственный квадрупольный дублет. Параметры дублета для образцов (1) и (2) сильно различались:

при 300 К (1) Fe^{3+} , $\delta / \alpha\text{-Fe} = +0,18$ мм/с, $\Delta = 0,42$ мм/с.

(2) Fe^{2+} , $\delta / \alpha\text{-Fe} = +0,83$ мм/с, $\Delta = 2,20$ мм/с,

Это позволяло легко распознать соответствующие спектральные компоненты при их совместном присутствии (рис. 39).

При исследовании образцов, содержащих одновременно ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , помимо двух указанных дублетов было обнаружено непрерывное поглощение на участке между 0,7 и 1,7 мм/с. Вклад непрерывного поглощения оказался максимален (~40%) при отношении концентраций $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1$. При 78 К этот вклад уменьшился до 16%. Такое изменение спектров свидетельствовало не только о существовании быстрого электронного обмена между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , но и о том, что в разных парах $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ для перескока электрону приходилось преодолевать барьеры различной высоты.

Это означает, что не все В-позиции являются строго одинаковыми из-за различного состава их ближайшего катионного окружения, содержащего катионы Zn^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} . По этой причине при фиксированной температуре (300 K) вклады электронных конфигураций Fe^{2+} и Fe^{3+} в усредненное состояние для разных пар Fe^{2+}/Fe^{3+} имеют неодинаковый статистический вес. Иными словами, причиной появления непрерывного поглощения на соответствующем участке спектра является распределение неэквивалентных усредненных состояний. При понижении температуры частота электронного переноса уменьшается. Ионы железа, для которых частота переноса электрона снизилась до величины порядка 10^7 с^{-1} , начинают проявляться в спектрах ^{57}Fe как индивидуальные химические формы (рис. 40).

Рис. 40. Изменение спектров ^{57}Fe в зависимости от температуры для образца, содержащего равные количества Fe^{2+} и Fe^{3+} [28].

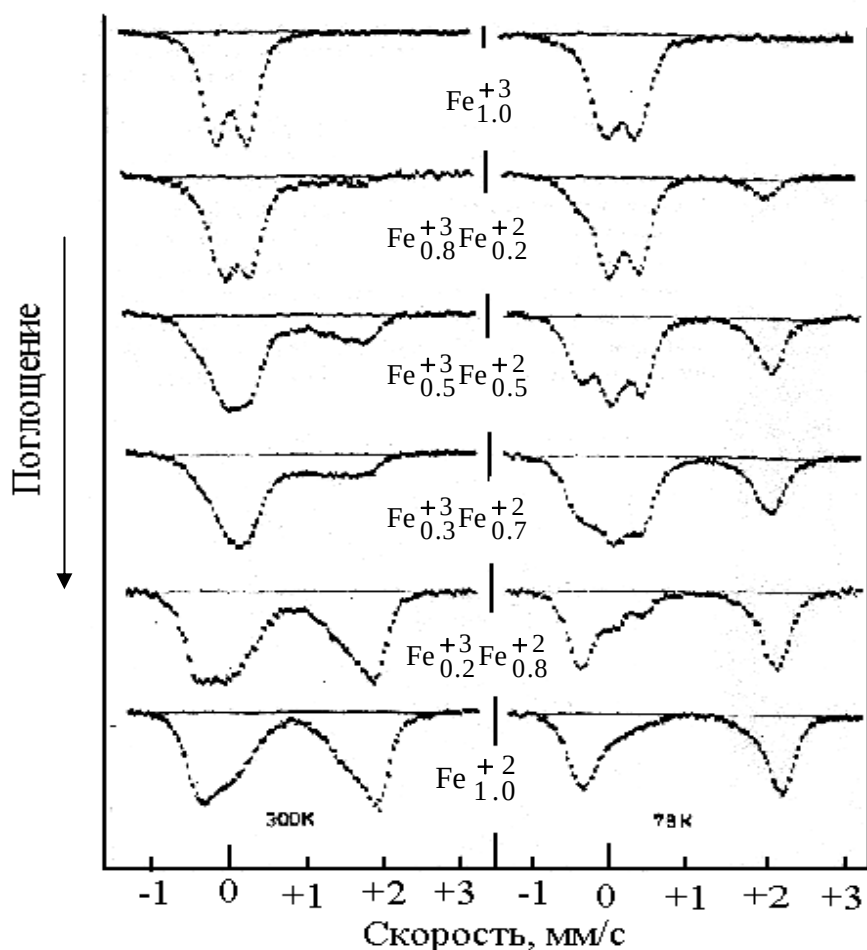
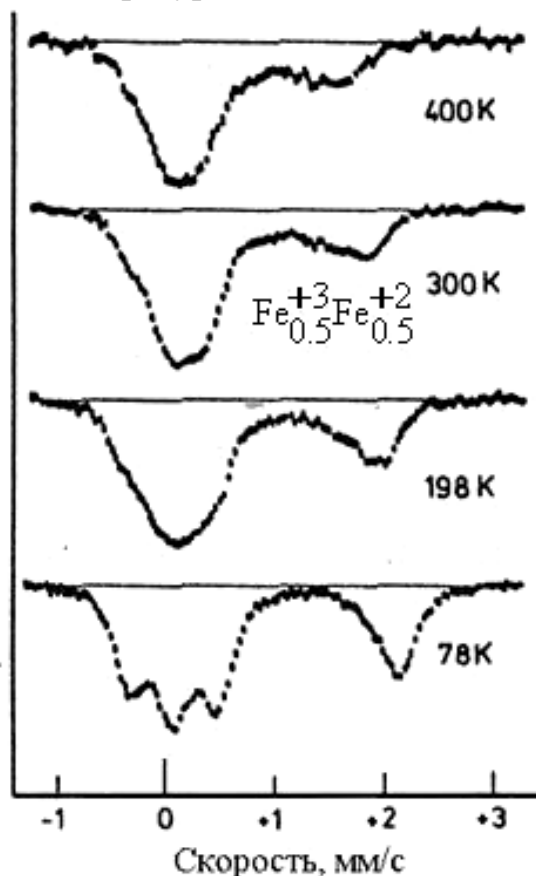


Рис.39. Спектры образцов $Zn^{2+} | Zn_{(1-x)/2}^{2+}Ti_{(1+x)/2}^{4+}Fe_{1-x}^{3+}Fe_x^{2+} | O_4$ при различных температурах [28].



Аналогичный процесс делокализации электрона между ионами Fe^{2+} (при 77 К $\delta_1 = 1,25$ мм/с, $\Delta_1 = 2,64$ мм/с) и Fe^{3+} ($\delta_2 = 0,46$ мм/с, $\Delta_2 = 0,56$ мм/с) наблюдался, начиная с $T = 180$ К, в слоистом нанокompозите на основе гидроксида железа и дисульфида молибдена [29]. Появление ионов железа в усредненной степени окисления $\text{Fe}^{2,5+}$ проявилось в виде новой спектральной компоненты с промежуточными значениями изомерного сдвига и квадрупольного расщепления (при 340 К $\langle\delta\rangle = 0,79$ мм/с, $\langle\Delta\rangle = 0,86$ мм/с). Вклад компоненты $\text{Fe}^{2,5+}$ возрастал с повышением температуры (рис. 41).

В качестве другого примера мессбауэровского исследования быстрых процессов можно упомянуть работы, посвященные изучению нестехиометрических ферратов SrFeO_{3-y} [30]. В этом ряду соединений спектры ^{57}Fe выявили существование электронного переноса между высокоспиновыми ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} . В данном случае делокализованный e_g -электрон принадлежал иону Fe^{3+} в В-позиции. В результате обмена появлялось усредненное валентное состояние « $\text{Fe}^{3,5+}$ ».

Рассмотренные примеры показывают, что процессы электронного обмена могут наблюдаться в различных типах соединений «со смешанной валентностью». В ряде случаев повышение температуры приводит не только к активации электронного переноса, но и к изменению типа анионных полиэдров, содержащих участвующие в обмене катионы. Это обстоятельство может сильно затруднить интерпретацию мессбауэровских спектров.

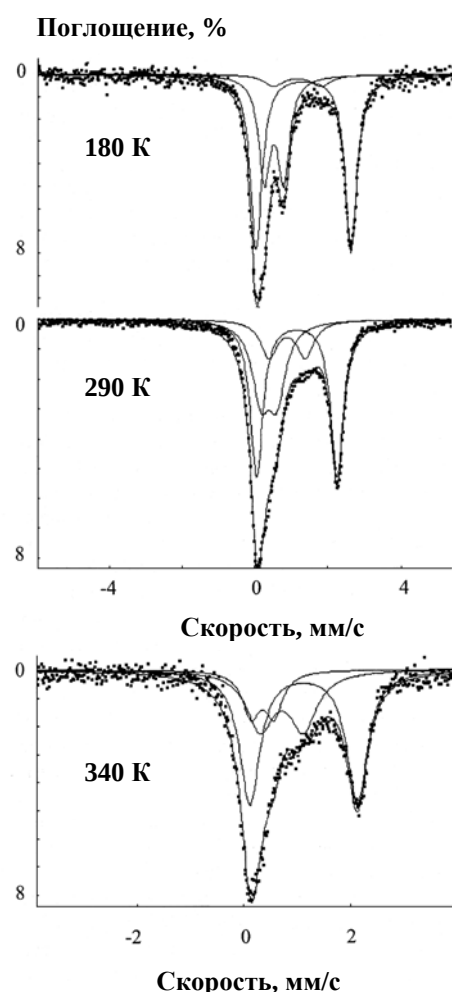


Рис. 41. Мессбауэровские спектры нанокompозита на основе гидроксида железа и дисульфида молибдена при различных температурах [29]

Переход Вервея в магнетите Fe_3O_4

В данном случае речь идет об электронном переносе, происходящем при температуре, при которой вещество находится в магнитно упорядоченном состоянии. Магнетит обладает упоминавшейся выше структурой шпинели $(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4$. Таким образом, в В-подрешетке катионы железа находятся в двух степенях окисления, в то время как в А-подрешетке – только в одной. Неравное число катионов в двух подрешетках приводит к тому, что Fe_3O_4 проявляет **ферри**магнитные свойства. Высокая температура магнитного упорядочения ($T_{\text{C}} = 847 \text{ K}$) позволяет принять, что при комнатной температуре все катионы практически достигли соответствующих максимальных значений H («значений при насыщении»). При комнатной температуре магнетит обладает электрической проводимостью металлического типа, отражающей высокую подвижность электронов, однако при $T \sim 120 \text{ K}$ это вещество становится изолятором. Указанному изменению электрических свойств сопутствует понижение симметрии кристаллической решетки до моноклинной. Это интересное превращение, известное под названием «перехода Вервея», обусловлено термически активированными электронными перескоками между гетеровалентными катионами железа в В-подрешетке. При температурах ниже точки Вервея (T_{V}) каждый катион Fe^{2+} удерживает принадлежащий ему шестой 3d-электрон, вследствие чего в В-позициях вдоль кристаллографических направлений $[110]$ наблюдается чередование катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . При $T = T_{\text{V}}$ шестой 3d-электрон переходит в делокализованное состояние, т.е. перестает

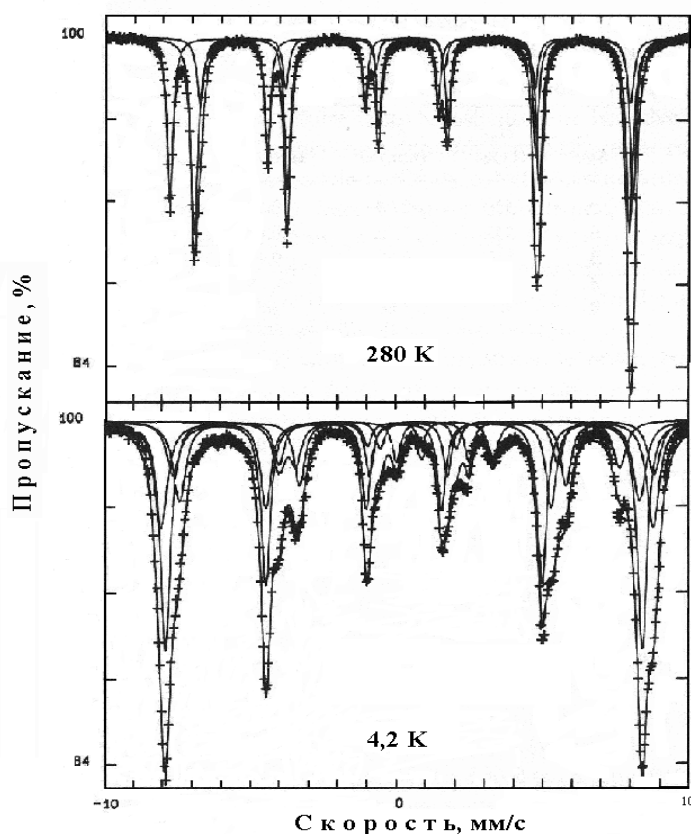


Рис. 42. Мессбауэровские спектры магнетита при 280 и 5 К [31].

принадлежать какому-то конкретному иону железа в В-подрешетке. Этот процесс отчетливо проявляется в спектрах ^{57}Fe (рис. 42).

При $T > T_V$ спектр ^{57}Fe содержит два секстета, вклады которых находятся в соотношении 2:1. Это позволяет отнести секстет с бóльшим спектральным вкладом к позиции В, а с меньшим – к позиции А. Указанные секстеты характеризуются следующими параметрами:

$\delta_A/\alpha\text{-Fe} = 0,27 \text{ мм/с}$ и $H_A = 492 \text{ кЭ}$; $\delta_B/\alpha\text{-Fe} = 0,67 \text{ мм/с}$ и $H_B = 461 \text{ кЭ}$.

Значения δ_A и H_A типичны для ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении из анионов кислорода. Несколько меньшие значения δ_A и H_A по сравнению с наблюдающимися для Fe^{3+} в октаэдрическом окружении согласуются с усилением ковалентного характера связей железа при уменьшении координационного числа. Увеличение плотности $|\Psi_{4s}(0)|^2$ приводит к уменьшению как значения δ (поскольку для ^{57}Fe $\Delta R/R < 0$), так и значения H (из-за увеличения положительного вклада спин-поляризованных 4s-электронов в эффективное поле $H_{\text{эфф.}}$, имеющее отрицательный знак).

Напротив, значения δ_B и H_B существенно отличаются от тех, которые характерны для ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях (например, в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 296 К $\delta/\alpha\text{-Fe} = 0,39 \text{ мм/с}$ и $H = 518 \text{ кЭ}$, см. лекцию 10).

В случае Fe_3O_4 значения δ_B и H_B при этой температуре можно считать промежуточными между значениями для ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , т.е. отвечающими усредненному состоянию « $\text{Fe}^{2,5+}$ ». Это указывает на то, что перескоки электрона от катиона к катиону происходят настолько быстро, что ядерные спины ^{57}Fe «ощущают» лишь среднее значение действующего на них магнитного поля. Таким образом, при $T > T_V$ частота прецессии ядерного спина (ларморовой прецессии) ν_L

($\nu_{L(I_{3/2})} = \frac{\mu_I}{2\pi\hbar} H$ составляет порядка $4 \times 10^7 \text{ с}$), оказывается меньше частоты электронных перескоков $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Поэтому мессбауэровский спектр при 280 К не только согласуется с гипотезой Вервея, но и дает представление о скорости этого электронного процесса.

При $T < T_V$ мессбауэровский спектр оказывается сложнее, чем ожидаемый в простейшем случае, когда в В-подрешетке содержатся односортовые ионы Fe^{2+} и односортовые ионы Fe^{3+} . Это свидетельствует о том, что локальное окружение отдельных ионов железа, как в А-, так и в В-подрешетке, оказывается несколько различным. Этот вывод позволяет понять причину того, что переход Вервея всегда происходит в некотором

температурном интервале, причем значение T_V сильно зависит от стехиометрии, степени гомогенности образца и присутствия в нем различных примесей.

Проявление суперпарамагнетизма в спектрах ^{57}Fe

Суперпарамагнитное состояние вещества отчасти можно считать промежуточным между парамагнитным и магнитно упорядоченным состояниями. В **парамагнитном** веществе магнитные моменты катионов при отсутствии внешнего магнитного поля ориентированы хаотически, причем их направление непрерывно изменяется.

В **магнитно упорядоченном** состоянии (ферромагнитном, антиферромагнитном или ферримагнитном) магнитные моменты катионов ориентированы в определенном кристаллографическом направлении (вдоль вектора намагниченности). В веществе, находящемся в **суперпарамагнитном** состоянии, направление магнитных моментов не является хаотическим. Как и в магнитно упорядоченном веществе, в нем сохраняется ось «легкого намагничивания». Однако при любой отличной от нуля температуре магнитные моменты катионов способны быстро менять ориентацию, переходя от одной к противоположной. Это отчасти напоминает поведение магнитных моментов парамагнетика. Суперпарамагнетизм наблюдается в очень мелких частицах вещества, являющегося магнитно упорядоченным в крупнокристаллическом состоянии. Для совокупности частиц, имеющих одинаковый объем V , существует конечная вероятность того, что вектор намагниченности спонтанно изменит свое направление. Вероятность этого процесса пропорциональна значению $e^{-2KV/k_B T}$, где K – константа анизотропии, представляющая собой индивидуальную характеристику изучаемого вещества, а k_B – постоянная Больцмана. Величиной, показывающей, насколько быстро протекает этот процесс, является время суперпарамагнитной релаксации (промежуток времени между двумя противоположными направлениями намагниченности)

$$\tau_{\text{SP}} = (1/af)e^{2KV/k_B T}, \quad (9.1)$$

где a – геометрический коэффициент (равный числу возможных способов изменения ориентации вектора намагниченности), f – частотный коэффициент.

Для того, чтобы изменить свое направление вектор намагниченности должен преодолеть энергетический барьер $2KV$, высота которого пропорциональна объему частицы. Таким образом, можно предвидеть

ситуацию, когда в достаточно мелких частицах при не слишком низких температурах время суперпарамагнитной релаксации окажется меньше характеристического времени измерения применяемого метода. Существование суперпарамагнитной релаксации, применительно к мессбауэровским спектрам, приведет, в зависимости от гранулометрического состава образца, к полному или частичному схлопыванию” структуры магнитного сверхтонкого расщепления. В данном случае она исчезает несмотря на то, что съемка спектров проводится при температуре намного ниже точки магнитного упорядочения соответствующего вещества в крупнокристаллическом состоянии. Относительно экспериментального наблюдения суперпарамагнитных свойств вещества необходимо сделать следующее замечание. Одно и то же вещество, находящееся в высокодисперсном состоянии, может вести себя, и как суперпарамагнетик, и как вещество, проявляющее стабильный магнетизм в зависимости от характеристического времени измерения. Так, например, было показано [32], что при одной и той же температуре ($T = 295 \text{ K}$) частицы NiFe_2O_4 с диаметром 16,8 нм при проведении статических магнитных измерений (характеристическое время которых τ_m составляет величину порядка нескольких секунд) проявляют суперпарамагнитные свойства, в то время как в мессбауэровских экспериментах ($\tau_{\text{MS}} \sim 10^{-8} \text{ c}$) они ведут себя как частицы, находящиеся в магнитно упорядоченном состоянии. Анализ мессбауэровских спектров, полученных при различных температурах, позволяет получить информацию о функции распределения размера частиц указанного типа. Рассмотрению применений мессбауэровской спектроскопии для исследования высокодисперсных систем посвящена отдельная лекция.

Лекция 10

Мессбауэровская спектроскопия на ядрах примесных атомов

Как было отмечено в лекции 2, число удобных мессбауэровских изотопов весьма невелико. Однако в небольшом количестве их можно ввести в практически любую структуру. Использование примесных атомов мессбауэровских элементов в качестве своего рода резонансных зондов для диагностики физико-химических свойств позволяет значительно расширить область применения метода.

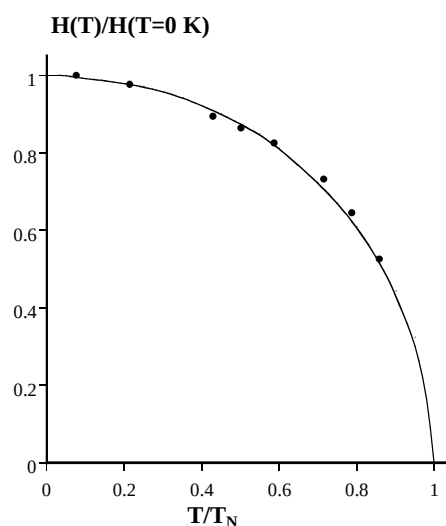
Оказалось, что во многих случаях исследование спектров примесных резонансных атомов дает адекватную информацию о «собственных» свойствах вещества (таких как, например, температура магнитного упорядочения, механизм компенсации заряда при гетеровалентных замещениях и т.д.). Тем не менее, никогда не следует упускать из вида, что примесные атомы способны в большей или меньшей степени видоизменять свойства изучаемого с их помощью образца, при этом сам зондовый атом может оказаться в эпицентре им же созданного локального возмущения. Иными словами, необходимо считаться с тем, что спектры примесного катиона не всегда являются репрезентативными с точки зрения исследуемого вещества. Однако как раз эти спектры будут содержать информацию о том, как оно «откликается» на присутствие в нем конкретного чужеродного атома. Таким образом, иногда мессбауэровские зондовые атомы позволяют «заглянуть» в скрытые свойства вещества. В других случаях зондовая мессбауэровская спектроскопия может быть использована для выяснения того, каким образом примесная добавка, специально вводимая в состав материала, позволяет оптимизировать его функциональные свойства. В таких исследованиях мессбауэровские спектры становятся источником информации о механизме модифицирующего действия соответствующей добавки.

Метод мессбауэровского диамагнитного зонда

При использовании добавок в качестве зондовых (т.е. когда с помощью примесных атомов требуется получить информацию о содержащем их веществе) желательно, чтобы концентрация примеси была как можно более низкой (менее 1 ат.%). Это позволяет минимизировать ее модифицирующее влияние, но неизбежно затрудняет установление факта вхождения примесных атомов в исследуемую структуру, без чего такие исследования теряют смысл. Однако, когда

примесные атомы являются **немагнитными** (диамагнитными), а изучаемое вещество находится в **магнитно-упорядоченном** состоянии, установление факта нахождения примесных добавок в его структуре не представляет труда. В этом случае примесный атом оказывается окружен магнитно-активными катионами, создающими спиновую поляризацию его электронной оболочки. В спектре зондового **немагнитного** атома появляется **структура магнитного сверхтонкого расщепления**. Два примера «магнитных спектров» немагнитных катионов ^{119}Sn уже были рассмотрены в одной из предыдущих лекций (спектры образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 0,3 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$ и $\text{MnTiO}_3 + 0,5 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$). При столь низких концентрациях олова рентгенофазовый анализ не позволяет, естественно, удостовериться в том, что оно находится в **структуре** указанных оксидов из-за ничтожно малого изменения межплоскостных расстояний. Однако мессбауэровские спектры, свидетельствующие о спиновой поляризации атомов олова, тем самым однозначно исключают возможность их присутствия вне структуры магнетика. Более того, как показано на рис. 43, магнитные сверхтонкие взаимодействия ^{119}Sn начинают проявляться при температуре близкой к точке магнитного упорядочения содержащего их соединения. Дальнейшее увеличение $H(T)$ при понижении температуры хорошо согласуется с температурной зависимостью намагниченности подрешеток, описываемой функцией Бриллюэна.

Рис. 43. Изменение величины магнитного поля на ядрах ^{119}Sn в MnTiO_3 [26]. Сплошной линией изображена функция Бриллюэна для спина $S = 5/2$ (Mn^{2+}) и температуры Нееля MnTiO_3 $T_N = 70 \text{ K}$.



Эти данные не оставляют, таким образом, сомнений в том, что ионы олова участвуют в магнитных взаимодействиях изучаемого вещества, т.е. они вошли в его структуру. Повышение концентрации катионов олова до определенного значения, зависящего от исследуемого соединения, приводит к появлению в центральной части спектра пика с параметрами,

характерными для SnO_2 (что указывает на выделение кластеров собственного соединения примесной добавки). Таким образом, несмотря на общее низкое содержание олова, спектр ^{119}Sn позволяет надежно определить долю ионов олова, вошедших в структуру магнитно упорядоченного вещества.

Факторы, влияющие на величину магнитного поля H на ядрах диамагнитного катиона

Выяснение этого вопроса имеет принципиальное значение для интерпретации спектров магнитного сверхтонкого расщепления диамагнитных катионов с позиций их локального атомного окружения. Теоретический расчет значений H на ядрах диамагнитных катионов в структуре конкретного ферридиэлектрика до настоящего времени все еще не представляется возможным. Тем не менее, имеется ряд надежно установленных экспериментальных фактов, которые могут быть использованы для диагностики магнитно-активного окружения диамагнитного мессбауэровского катиона.

Спектры $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в антиферромагнитных ортоферритах редкоземельных элементов $\text{Re}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ [33]

Указанные соединения обладают искаженной структурой перовскита. Каждый катион Fe^{3+} (и находящийся на его месте катион Sn^{4+}) занимает октаэдрическую позицию, образованную анионами O^{2-} , и имеет по соседству шесть катионов Fe^{3+} (расположенных вдоль ребер элементарной ячейки) с параллельной ориентацией электронных спинов (рис. 44). Спектры ^{119}Sn , полученные при 78 К ($T \ll T_N$), содержали несколько секстетов (рис. 45). Соответствующие им значения H оказались кратны $\frac{1}{6}H_{\text{max}}$ (где H_{max} – поле для секстета с максимальным расщеплением).

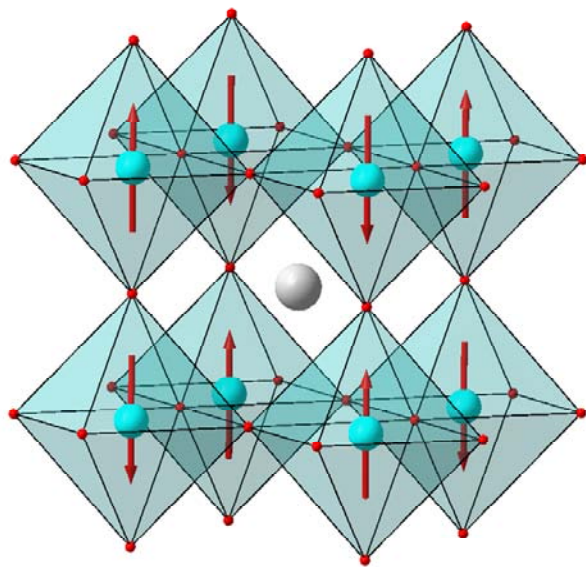
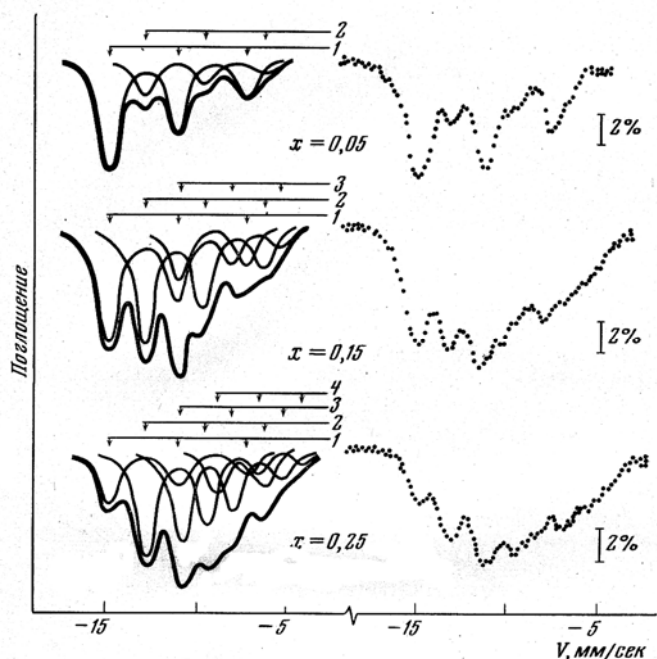


Рис. 44. Фрагмент кристаллической и магнитной структуры ортоферритов редкоземельных элементов.

Рис. 45. Левые половины теоретических (сплошные линии) и экспериментальных (точки) спектров ^{119}Sn в ортоферритах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ при 78 К [33]. Тонкими сплошными линиями и стрелками показаны отдельные зеемановские компоненты, соответствующие позициям олова с неэквивалентным катионным окружением: 1 – (6Fe + 0Sn), 2 – (5Fe + 1Sn), 3 – (4Fe + 2Sn), 4 – (3Fe + 3Sn).



Кроме того, было установлено, что изменение относительных вкладов секстетов по мере увеличения x хорошо согласуется с ожидаемым увеличением статистической вероятности $P(k)$ появления на месте катионов Fe^{3+} в ближайшем окружении Sn^{4+} одного и большего числа других катионов Sn^{4+} (приводящих к обрыву магнитных связей):

$$P(k) = C_6^k(x)^{6-k}(1-x)^k \quad (k = 0, 1, 2, \dots, 6). \quad (9.1)$$

Это исследование продемонстрировало, что магнитное поле на ядрах олова является суммой независимых парциальных вкладов, создаваемых его магнитными соседями (в рассмотренном случае вклады шести ближайших соседей являлись равноценными).

Спектры $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в изоструктурных фазах $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ [34]

Анализ спектров показал, что значение H_{max} при 78 К в случае ортоферрита (216 кЭ) почти на порядок больше, чем для хромита. Отсутствия корреляции между числом неспаренных 3d-электронов у Fe^{3+} и Cr^{3+} и значениями H_{max} показывает, что спиновая поляризация Sn^{4+} зависит не от суммарного спина катиона, а от характера заполнения его 3d-оболочки. Обнаруженное различие в значениях H_{max} можно понять, если учесть, что, в отличие от Fe^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^2$), катион Cr^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) не имеет 3d-электронов, направленных в сторону аниона O^{2-} , одновременно входящего в координационную сферу $^{119}\text{Sn}^{4+}$ (рис. 46).

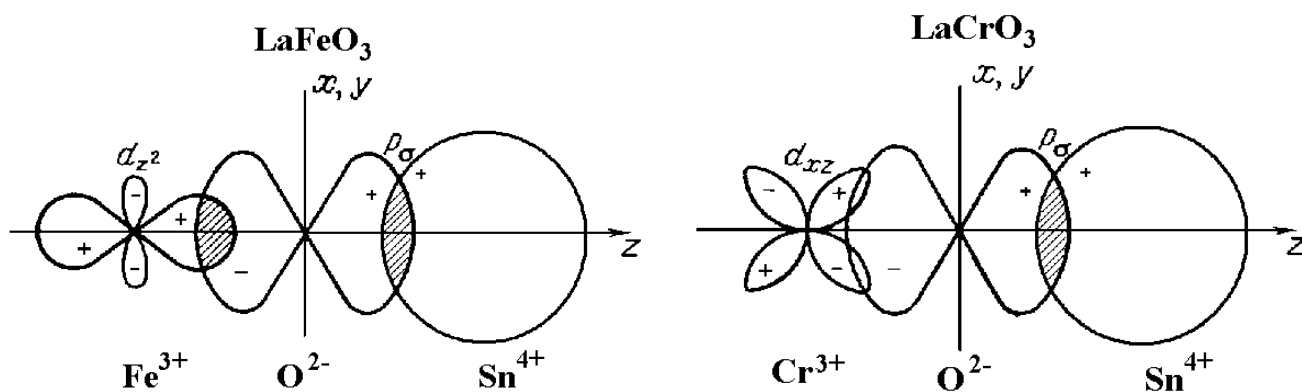


Рис. 46. Геометрия перекрывания орбиталей, ответственных за спиновую поляризацию примесных катионов Sn^{4+} в структуре типа перовскита.

Поэтому в случае хромита делокализация неспаренной спиновой плотности от хрома к олову происходит значительно слабее, чем в случае ортоферрита. Незначительное по величине поле, все же наблюдающееся в случае $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, обусловлено отклонением структуры этого соединения от идеальной структуры перовскита. К аналогичному выводу о преобладающем влиянии наполовину заполненных e_g орбиталей приводит сравнение значений $H_{T \rightarrow 0}$ на ядрах $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в MnO [35], CoO [36] и NiO [37]. Значения поля на ядрах олова в этих оксидах оказались фактически одинаковыми, несмотря на различающиеся значения магнитных моментов катионов Mn^{2+} ($3d^5$), Co^{2+} ($3d^7$) и Ni^{2+} ($3d^8$). Это объясняется тем, что в указанных антиферромагнетиках, обладающих структурой типа NaCl , спиновая поляризация Sn^{4+} может происходить только посредством сверхобмена с участием e_g -орбиталей (заполненных наполовину у всех трех катионов).

Сравнение значений H на ядрах изoeлектронных катионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$ и $^{121}\text{Sb}^{5+}$ в октаэдрической подрешетке феррита NiFe_2O_4 [38]

Анализ спектров ^{119}Sn и ^{121}Sb позволил установить, что электронная оболочка Sb^{5+} подвергается спиновой поляризации в большей степени, чем у катиона Sn^{4+} . Это становится понятным, если предположить, что основным процессом, ответственным за возникновение магнитного поля, является ковалентный $3d \rightarrow 5s$ перенос спиновой плотности магнитного катиона в $5s$ -оболочку диамагнитного зонда. Делокализация $3d$ -электрона происходит легче в окружении Sb^{5+} , образующего с анионами кислорода более ковалентные связи, чем Sn^{4+} . Предположение о доминирующей роли $3d \rightarrow 5s$ переноса согласуется с резким возрастанием H на ядрах Sn^{4+} в позициях с однотипным катионным окружением по мере усиления ковалентного характера связей в ряду:

FeF_3 (130 кЭ) [39] – LaFeO_3 (216 кЭ) [33] – $\alpha\text{-MnS}$ (340 кЭ) [40].

Анализ значений H на ядрах $^{119}\text{Sn}^{4+}$ и $^{119}\text{Sn}^{2+}$, в позициях с эквивалентным магнитным окружением в структуре $\alpha\text{-MnS}$ [40]

Несмотря на то, что катион Sn^{2+} , имеет заполненную 5s-орбиталь (находящуюся к соседним магнитным катионам ближе, чем внутренние ps-орбитали олова и которая, казалось бы, должна сильнее подвергаться спиновой поляризации), значение $H_{T \rightarrow 0}$ в действительности оказалось более чем на порядок выше для катиона Sn^{4+} (340 кЭ) (формально не имеющего 5s-электронов). Этот, на первый взгляд парадоксальный, результат доказывает доминирующую роль 3d→5s переноса, становящегося возможным лишь при освобождении 5s-орбитали в результате окисления Sn^{2+} .

Выполненные к настоящему времени исследования позволили охарактеризовать катионное окружение зондовых катионов ^{119}Sn , (а также в некоторых случаях катионов ^{121}Sb и ^{125}Te) в следующих простых соединениях 3d-металлов: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , V_2O_3 , FeF_3 , $\alpha\text{-MnS}$, MnO , CoO , NiO , VO_2 , CrO_2 [41]. Благодаря этому удалось:

- определить механизм компенсации заряда примесных гетеровалентных катионов в различных матрицах и охарактеризовать взаимное распределение различных дефектов на различных стадиях исследуемого процесса;
- выявить появление в кристаллической решетке соединения-матрицы примесных микрообразований, обладающих индивидуальной структурой;
- охарактеризовать структурные искажения локального окружения примесного катиона;
- установить взаимосвязь между структурными и магнитными свойствами.

В качестве примера использования диамагнитных зондовых катионов для исследования структурных переходов, сопровождающихся изменением магнитных свойств, можно рассмотреть результаты, полученные для двух оксидов ванадия: VO_2 (0,16 ат.% Sn^{4+}) и V_2O_3 (0,5 ат.% Sn^{4+}).

Спектры $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в VO_2 (0,16 ат.% Sn^{4+}) [42]

При $T_t = 340$ К в диоксиде ванадия происходит интересное превращение: выше T_t это соединение имеет структуру рутила ($P4_2/mnm$) и обладает электрической проводимостью металлического типа; при $T < T_t$ структура является моноклинной ($P2_1/c$) и VO_2 проявляет полупроводниковые свойства. Морин высказал предположение, что указанный переход может быть обусловлен появлением в низкотемпературной фазе VO_2 антиферромагнитного упорядочения моментов V^{4+} ($3d^1$). Однако исследование методом ЯМР на ядрах ^{51}V показало, что магнитный порядок в этом оксиде отсутствует, по

меньшей мере, вплоть до 77 К. Для объяснения этого противоречия Гуденаф высказал предположение о спаривании 3d-электронов соседних ионов V^{4+} в гомеополярных катион-катионных связях [43], в результате которого катионы V^{4+} не проявляют ожидаемые магнитные свойства. Мессбауэровские измерения на ядрах $^{119}\text{Sn}^{4+}$ показали, что при $T = T_t$ электронная оболочка ионов олова начинает подвергаться спиновой поляризации (рис. 47).

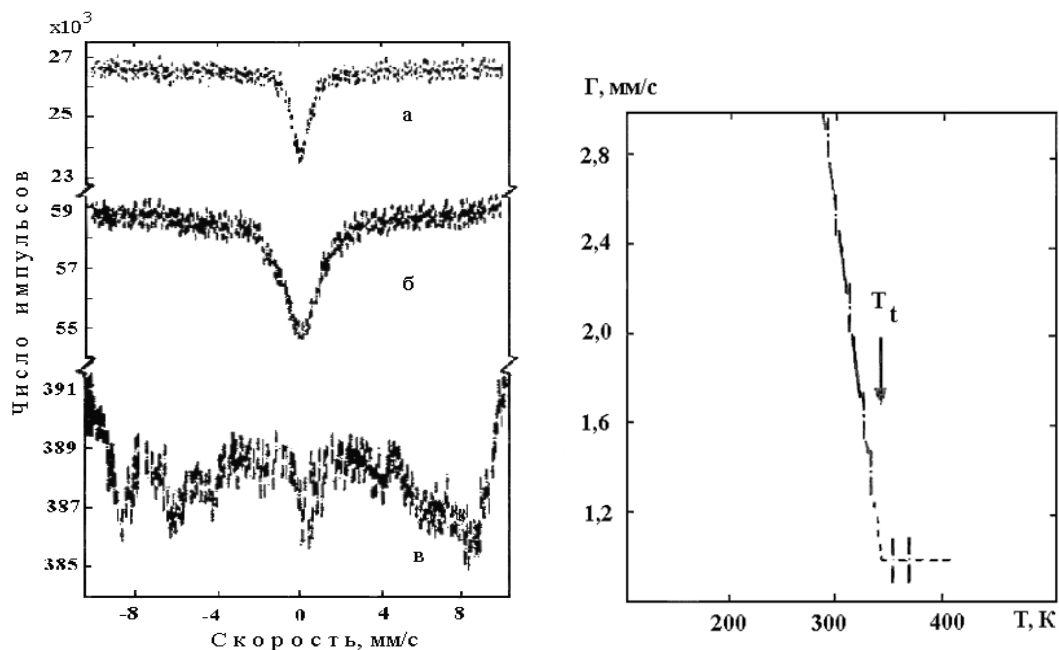


Рис. 47. Спектры $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в VO_2 при 353 (а), 313 (б), 77 К (в) и изменение величины Γ при температурах близких к T_t [42]. Одиночный пик в центре спектра при 77 К свидетельствует о том, что часть ионов олова не проникла в структуру диоксида ванадия.

Если учесть, что речь идет о немагнитном катионе, находящемся в немагнитном веществе, этот результат на первый взгляд может показаться парадоксальным. Однако в действительности он оригинальным образом подтвердил правильность гипотезы Гуденафа. Заместив в решетке VO_2 один из катионов V^{4+} , ион Sn^{4+} не может образовать гомеополярную связь с соседним катионом ванадия, “освобождая”, тем самым, его спин. В результате такой катион становится способен поляризовать электронную оболочку Sn^{4+} , разорвавшего связь ванадий – ванадий. С этих же позиций становится понятной причина отсутствия аналогичного эффекта при введении в структуру VO_2 примесных катионов $^{57}\text{Fe}^{3+}$. Катион Fe^{3+} , в отличие от Sn^{4+} , является гетеровалентной примесной добавкой. Поэтому его более низкий положительный заряд будет компенсироваться за счет появления катиона V^{5+} , обладающего диамагнитными свойствами ($3d^0$). Рассмотренный пример VO_2 (0,16 ат.% Sn^{4+}) показывает опасность поспешной интерпретации свойств основного вещества, пользуясь

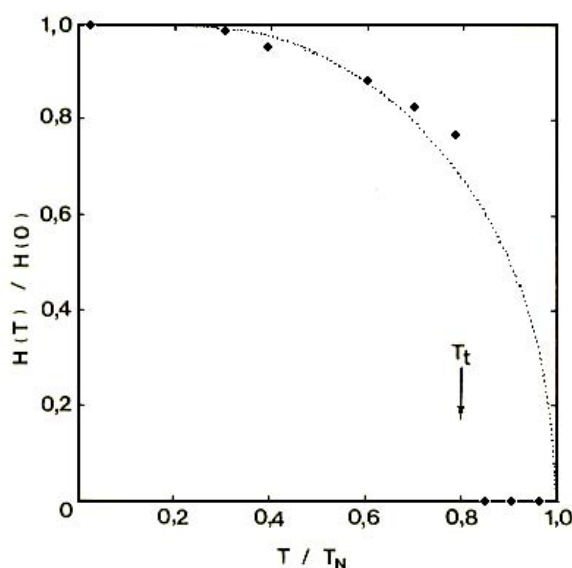
информацией, полученной с помощью примесных катионов. Появление магнитного сверхтонкого расщепления в спектрах $^{119}\text{Sn}^{4+}$ при $T < T_t$, без привлечения независимых методов диагностики, можно было бы ошибочно объяснить, антиферромагнитным упорядочением VO_2 .

Спектры $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в V_2O_3 (0,5 ат.% Sn^{4+}) [44]

Этот оксид ванадия также претерпевает структурное превращение: высокотемпературная модификация, обладающая структурой типа корунда, при $T_t = 155$ К переходит в моноклинную модификацию. Известно, что в моноклинной фазе магнитные моменты ионов V^{3+} ($3d^2$) упорядочены антиферромагнитно. Поэтому спектры $^{119}\text{Sn}^{4+}$, как и следовало ожидать, содержали магнитно расщепленную компоненту, указывающую на спиновую поляризацию электронной оболочки катионов олова. Мессбауэровские измерения, проведенные при различных температурах, позволили обнаружить два неожиданных эффекта (рис. 48):

- При низких температурах изменение H на ядрах олова соответствовало значению $T_N = 200$ К, явно превышающему значение T_t .
- При $T = T_t$ ($< T_N$) спиновая поляризация Sn^{4+} внезапно прекратилась ($H = 0$).

Рис. 48. Изменение $H(T)$ для ионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в структуре V_2O_3 [44]. Пунктирной кривой изображена функция Бриллюэна для $S = 1$ (V^{3+} : $3d^2$); $T_N = 200$ К.



Такой характер изменения $H(T)$ свидетельствует о том, что причиной перехода V_2O_3 из парамагнитного в антиферромагнитное состояние является структурное превращение (а не наоборот). Иными словами, $T_N = 200$ К следует рассматривать в качестве фиктивной точки Нееля моноклинной фазы, больше не существующей при указанной температуре.

Лекция 11

Применение диамагнитных зондовых катионов для исследования границы раздела твердое тело-газ и протекающих на ней реакций

Материал, изложенный в первых лекциях, позволяет сделать вывод, что мессбауэровскую спектроскопию, по меньшей мере, в наиболее распространенном варианте ее применения (регистрация спектров поглощения), никак нельзя отнести к поверхностно-чувствительным методам диагностики. Это обусловлено тем, что γ -излучение обладает высокой проникающей способностью. По этой причине спектральный вклад поверхностных атомов, за исключением веществ, находящихся в сверхвысокодисперсном состоянии, оказывается пренебрежимо мал по сравнению с тем, который создается внутренними атомами. Ситуация становится иной, когда мессбауэровские атомы являются примесными и их удастся поместить в позиции непосредственно на поверхности частиц. В этом случае информация, содержащаяся в мессбауэровских спектрах, будет избирательно характеризовать локальное окружение поверхностных зондовых атомов и происходящие с ними изменения в результате химических реакций на границе раздела фаз. Для химии исключительная важность изучения таких процессов представляется очевидной: в этой связи достаточно упомянуть, например, гетерогенный катализ.

Для локализации зондовых атомов в позициях поверхностного типа, в принципе, можно воспользоваться различными методами. Одним из них является пропитка изучаемого вещества-субстрата раствором, содержащим мессбауэровский элемент. Пропитанное вещество высушивают, а затем прокачивают для того, чтобы мессбауэровский атом имел возможность «внедриться в структуру поверхности». Однако эту стадию трудно контролировать: при недостаточно высокой температуре часть нанесенного вещества может остаться вне субстрата; напротив, если температура прокачивания чрезмерно высока, оно проникнет в кристаллиты на слишком большую глубину. Оптимальная температура прокачивания может сильно варьироваться от случая к случаю (поскольку она зависит от скорости диффузии примесного компонента и его растворимости в конкретном соединении-субстрате) и ее определение становится непростой задачей. Другое осложнение связано с тем, что даже при оптимальном распределении нанесенного вещества по поверхности, полученная система примесь-субстрат будет находиться в

неравновесном состоянии. В случае катализатора, модифицированного введением добавок, это может стать причиной нестабильности его рабочих характеристик.

Распределения примесных атомов по поверхностным позициям иногда удастся добиться другим способом. Можно воспользоваться тем, что взаимодействие с газовой атмосферой в ряде случаев приводит к изменению валентного состояния и, соответственно, координационных предпочтений атомов, образующих границу раздела фаз. Было установлено, что в некоторых веществах примесные атомы способны «самопроизвольно» мигрировать из объема на поверхность с тем, чтобы завершить ее формирование. Это позволяет получать образцы, имеющие одинаковый химический состав в которых, в зависимости от газовой атмосферы отжига, примесные атомы могут быть сосредоточены либо в объеме, либо на границе раздела фаз. При исследовании таких систем спектры мессбауэровских атомов позволяют не только охарактеризовать распределение соответствующих примесных добавок в изучаемом веществе, но и исследовать механизм их модифицирующего действия на поверхностно-чувствительные свойства вещества.

Cr_2O_3 с добавками ^{119}Sn

Прежде, чем приступить к обсуждению мессбауэровских спектров примесных катионов следует напомнить, что оксид хрома (III) обладает кристаллической структурой типа корунда и находится в антиферромагнитном состоянии при температурах ниже $T_N = 308 \text{ K}$ (рис. 49). Ионы Cr^{3+} занимают октаэдрические позиции, образованные анионами кислорода.

Cr_2O_3 , содержащий 0,12 ат. % Sn^{4+} в объеме кристаллитов [45]

Соответствующий образец получен соосаждением ионов Cr^{3+} и Sn^{4+} (обогащенных на 92% изотопом ^{119}Sn) с последующим отжигом выделившегося осадка $\text{CrSn}_x(\text{OH})_{3+4x}$ на воздухе в течение 6 ч при 723 K. Спектры ^{119}Sn (рис. 50) позволили сделать следующие выводы:

- ионы олова находятся в степени окисления +4, о чем свидетельствует существование лишь сравнительно небольшого изомерного сдвига $\delta = + 0,20 \text{ мм/с}$ относительно BaSnO_3 ;
- переход оксида хрома в антиферромагнитное состояние приводит к спиновой поляризации ионов Sn^{4+} (появление магнитного сверхтонкого расщепления при $T < T_N$), что указывает на их вхождение в исследуемую структуру;

- в низкотемпературном спектре присутствуют две системы линий магнитного сверхтонкого расщепления. Это свидетельствует о том, что ионы Sn^{4+} распределены по структурным позициям с неэквивалентным магнитно активным (катионным) окружением;
- спектральный вклад секстета с большим полем ($H_A = 140$ кЭ) в два раза превышает вклад секстета с меньшим полем ($H_B = 90$ кЭ).

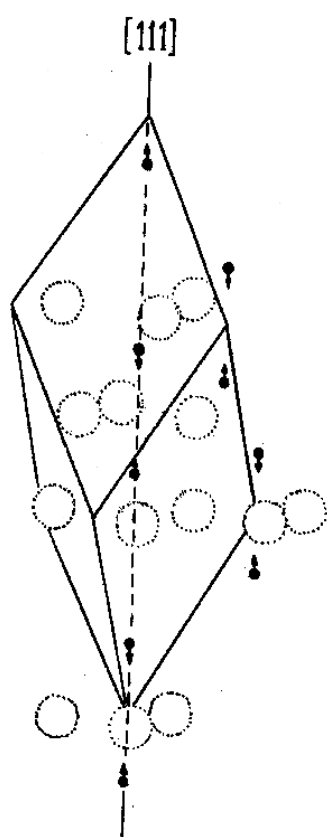


Рис. 49. Ориентация магнитных моментов Cr^{3+} в элементарной ячейке Cr_2O_3 .

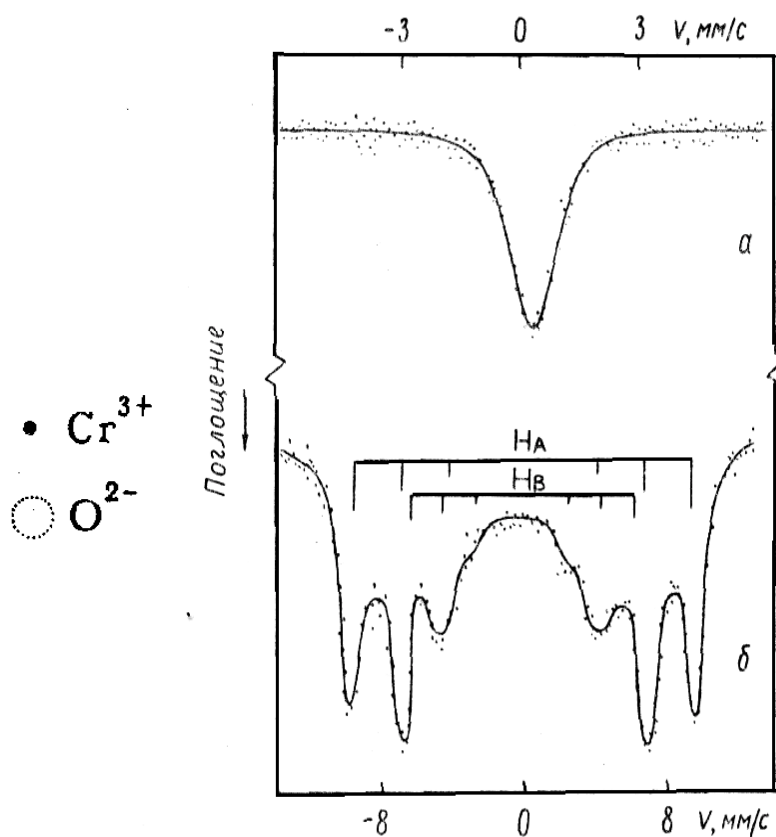


Рис. 50. Спектры ^{119}Sn , полученные после отжига на воздухе образца гидроксида хрома (III), содержащего соосажденные ионы Sn^{4+} (0,12 ат.%); (а) $T_{\text{изм}} = 300$ К; (б) $T_{\text{изм}} = 80$ К.

Присутствие двух спектральных компонент объясняется компенсацией избыточного заряда Sn^{4+} за счет образования вакансий V_{Cr} по схеме $3\text{Sn}^{4+} + V_{\text{Cr}} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+}$, и локализацией V_{Cr} рядом с одним из катионов Sn^{4+} (т.е. у такого катиона отсутствует один из магнитных соседей). Поскольку на три катиона Sn^{4+} приходится только одна вакансия V_{Cr} , появление в спектре двух секстетов с отношением

спектральных вкладов 2 : 1 указывает на то, что вакансии V_{Cr} образовали пары $\{Sn^{4+} - V_{Cr}\}$ с каждым третьим катионом Sn^{4+} ;

- в структуре Cr_2O_3 каждый катион Cr^{3+} (и находящийся на его месте Sn^{4+}) имеют четыре соседних катиона Cr^{3+} : три находятся в одной с ним плоскости (111), а один – на кратчайшем расстоянии вдоль оси [111]. Три соседа в плоскости (111) – эквивалентны. Поэтому, если бы вакансии V_{Cr} находилась на месте одного из них, значение H_A на ядрах Sn^{4+} с полным локальным окружением должно было бы составить

$$H_A = 3h_{(111)} + 1h_{[111]} = 3(140 - 90) \text{ кЭ} + h_{[111]} \geq 150 \text{ кЭ},$$

где $h_{(111)}$ и $h_{[111]}$ вклады от соответствующих соседних катионов Cr^{3+} .

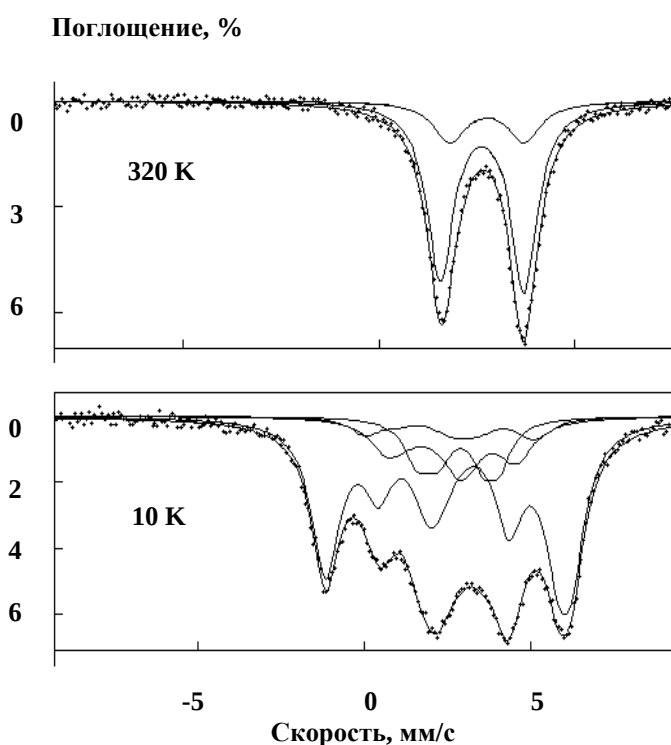
Поскольку это значение превышает экспериментально наблюдающуюся величину $H_A = 140$ кЭ, секстет с $H_B = 90$ кЭ должен быть отнесен к катиону Sn^{4+} с вакансией V_{Cr} вдоль оси [111]. Это означает, что вклад $h_{(111)}$ составляет ≈ 30 кЭ.

Cr_2O_3 , содержащий ионы олова на поверхности кристаллитов [46]

Мессбауэровские спектры (рис. 51), полученные после отжига соосажденного гидроксида $Cr(OH)_3:Sn^{4+}$ в атмосфере H_2 при 1200 К, сильно отличаются от только что обсуждавшихся.

Спектр образца при 320 К (т.е. при $T > T_N$), продолжавшего во время съемки находиться в атмосфере водорода, представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, один из которых характеризуется изомерным сдвигом $\delta_1 = +2,81$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta_1 = 2,08$ мм/с, а другой – значениями $\delta_2 = +2,91$ мм/с и $\Delta_2 = 1,91$ мм/с.

Рис. 51. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn , полученные «in situ» при различных температурах, после отжига $CrSn_x(OH)_{3+4x}$ в атмосфере H_2 при 1200 К.



Указанные параметры свидетельствуют о том, что оба дублета относятся к ионам Sn^{2+} , обладающим неподеленной электронной парой,

проявляющей стереохимическую активность, т.е. к ионам, занимающим позиции с низким координационным числом (к.ч. = 3).

Этот вывод явно противоречит предположению о локализации этих катионов в позициях октаэдрического типа (т.е. нахождению Sn^{2+} в объеме кристаллитов Cr_2O_3). При температуре чуть ниже $T_N = 310$ К в спектре ^{119}Sn наблюдается магнитное уширение (быстро возрастающее при дальнейшем понижении температуры), свидетельствующее об участии Sn^{2+} в магнитных взаимодействиях Cr_2O_3 . Наконец, при $T \ll T_N$ спектр содержит несколько систем линий. Каждая из них отражает существование комбинированных сверхтонких взаимодействий ^{119}Sn (сравнимых по силе магнитного и квадрупольного взаимодействий). Этот спектр не оставляет сомнений в том, что ионы Sn^{2+} являются примесными центрами в структуре антиферромагнитного оксида хрома. Анализ спектра при 10 К показал, что преобладающая часть ионов Sn^{2+} находится в первом катионном слое поверхности, занимая позиции, изображенные на рис. 52.

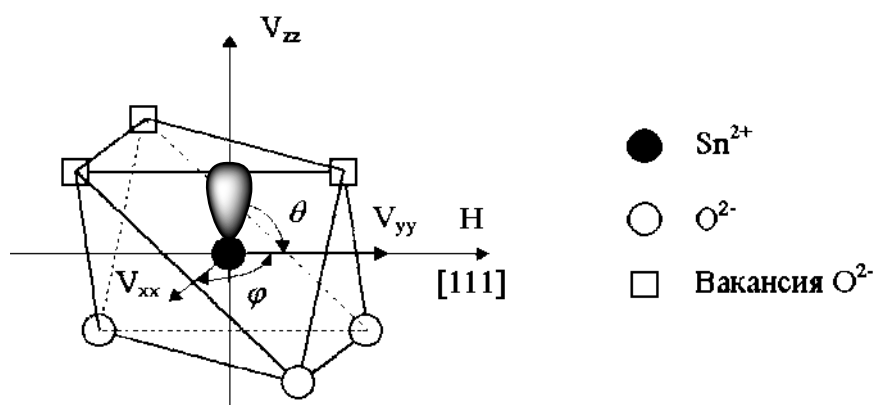


Рис. 52. Структура примесного центра Sn^{2+} в первом катионном слое поверхности Cr_2O_3 .

Мессбауэровские измерения позволили обнаружить интересную особенность, заключающуюся в том, что извлечение образца на воздух при комнатной температуре приводило к фактически мгновенному переходу олова в четырехвалентное состояние (рис. 53).

Легкость протекания этой реакции свидетельствует о доступности ионов олова для молекул кислорода. Совокупность всех этих фактов, установленных на основании мессбауэровских измерений, приводит к выводу о том, что в обсуждаемом образце ионы олова занимают позиции **на поверхности кристаллитов** Cr_2O_3 . Там они продолжают

подвергаться спиновой поляризации, создаваемой соседними катионами Cr^{3+} , но имеют более низкую координацию, чем в объеме кристаллитов, и где для их окисления не требуется диффузия молекул O_2 в глубинные слои кристаллической решетки.

Наконец, поверхностную локализацию ионов олова удалось подтвердить независимым методом. Применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволившей сравнить содержание элементов в поверхностном слое толщиной 2-3 нм, показало, что отношение $[\text{Sn}]/[\text{Cr}]$ оказалось равным 0,12. Эта величина превышает в 40 раз соответствующее значение для образца в целом (0,003).

Причиной перехода олова из объема на поверхность является способность ионов Sn^{2+} занимать позиции с низким координационным числом, энергетически невыгодные для $3d^3$ катионов Cr^{3+} , предпочитающих октаэдрическое

окружение. В результате соседние с оловом катионы Cr^{3+} стабилизируют олово в степени окисления +2, сохраняя в своей координационной сфере дополнительные анионы кислорода (которые были бы потеряны при переходе олова в металлическое состояние). По этой причине на поверхности Cr_2O_3 олово остается в двухвалентном состоянии в атмосфере H_2 даже при 1200 К.

Аналогичный эффект «аномального обогащения» поверхности Cr_2O_3 примесными катионами был обнаружен при отжиге в H_2 образцов с добавками $^{121}\text{Sb}^{5+}$ и $^{125}\text{Te}^{6+}$ [47]. Накопление сурьмы и теллура на поверхности кристаллитов объясняется образованием катионов Sb^{3+} и Te^{4+} , обладающих, как и катионы Sn^{2+} , стереохимически активной неподеленной электронной парой, позволяющей им занимать позиции с низким координационным числом.

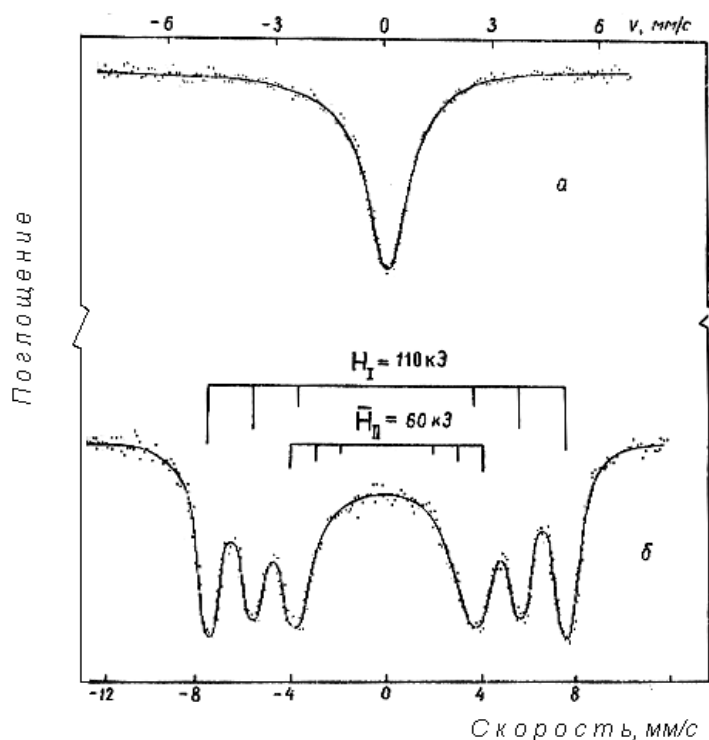


Рис. 53. Изменение спектров, приведенных на рис. 48, после контакта образца с воздухом: съемка при $T = 310 \text{ K}$ (а) и 78 K (б).

Дальнейшие мессбауэровские исследования позволили выявить локализацию катионов Sn^{2+} на поверхности кристаллитов V_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и твердых растворов $\text{Cr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. В последнем случае было установлено, что отжиг в водороде приводил к обогащению поверхности не только оловом, но и катионами Al^{3+} , способными, в отличие от Cr^{3+} , занимать тетраэдрические позиции (имеющие к.ч. < 6).

Легкость взаимодействия поверхностных катионов с различными газами при комнатной температуре позволило проследить с помощью мессбауэровской спектроскопии ^{119}Sn за перестройкой анионного окружения зондовых катионов после окончания химической реакции. Так, эти эксперименты показали, что взаимодействие поверхностных катионов Sn^{2+} с галогенами не приводит к стабилизации образовавшихся катионов Sn^{4+} в смешанном анионном (оксогалогенидном) окружении. Вместо этого окисленные катионы олова распределяются по позициям двух типов, в которых они окружены односортными катионами либо кислорода, либо галогена. Ионы Sn^{4+} , связанные с анионами кислорода, продолжают подвергаться спиновой поляризации, оставаясь в первом поверхностном катионном слое. Ионы Sn^{4+} , связанные с анионами галогена, оторваны от оксидного субстрата ($H = 0$ кЭ при 100 К). Таким образом, в результате перестройки первичного окружения Sn^{4+} , вместо внедрения новых дефектов (анионов X^-) в поверхность, они позволяют ей частично очиститься от содержащихся в ней примесных катионов. Исследование взаимодействия поверхностных катионов Sn^{2+} и Sn^{4+} с кислотными газами (HCl и HF) позволило выявить химическую коррозию поверхности под воздействием этих газов в восстановительной атмосфере и пассивирующий эффект, вызванный предварительной экспозицией образцов на воздухе. Среди перечисленных соединений-субстратов, пригодных для поверхностной локализации 5s5p-элементов, Cr_2O_3 представляет особый интерес, благодаря каталитической активности этого вещества во многих химических реакциях. В данном случае мессбауэровские спектры ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te становятся источником информации о механизме модифицирующего действия добавок соответствующих элементов.

Развитие работ по использованию зондовых мессбауэровских катионов для исследования поверхности требует поиска новых соединений субстратов.

Лекция 12

Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования высокодисперсных веществ

Мелкокристаллические (рентгеноаморфные) и крупнокристаллические образцы, имеющие одинаковый химический состав, могут различаться своими спектральными параметрами. Это обусловлено как неодинаковым относительным содержанием в них поверхностных атомов, имеющих специфическое локальное окружение, так и особыми свойствами «наноразмерного» вещества в целом.

Вероятность переходов без отдачи (величина f -фактора). Приступая к рассмотрению эффекта Мессбауэра в высокодисперсных системах, содержащих частицы с диаметром порядка нескольких нанометров, уместно задать себе вопрос «А могут ли вообще в таких частицах наблюдаться «переходы без отдачи»? Действительно, даже если энергия отдачи при испускании гамма-кванта расходуется на коллективное возбуждение совокупности атомов наночастицы, ее масса может оказаться недостаточной для того, чтобы эффект отдачи стал пренебрежимо мал по сравнению с естественной шириной линии. В этом случае для настройки на резонанс придется компенсировать потерю энергии на «отдачу наночастицы» в целом. Для этого потребуются несравненно бóльшие доплеровские скорости, чем в обычных мессбауэровских экспериментах. Однако эффект отдачи в индивидуальных наночастицах ни разу не удалось наблюдать экспериментально. Это обусловлено тем, что между атомами, находящимися на поверхности соседних частиц, существуют химические связи. Эти связи оказываются достаточны для того, чтобы в процесс рассеяния энергии отдачи от испускания гамма-кванта было вовлечено значительно большее число атомов, чем в отдельной наночастице (кристаллите). Об этом свидетельствуют результаты мессбауэровского изучения высокодисперсных частиц золота, вкрапленных в желатин [48]. Спектры ^{197}Au показали, во-первых, отсутствие пиков при «аномально высоких скоростях» и, во-вторых, интенсивность пика резонансного поглощения (т.е. вероятность «обычных» переходов без отдачи) в частицах диаметром $d = 6$ нм оказалась выше, чем в частицах с $d = 20$ нм. Таким образом, даже в самых мелких частицах для резонансного поглощения гамма-излучения дополнительная компенсации энергии не потребовалась. Эффект *увеличения* f -фактора в частицах с $d = 6$ нм

представляет самостоятельный интерес. Он был объяснен тем, что в данном случае в спектре тепловых колебаний атомов золота отсутствовали колебания с длиной волны, превышающей значение диаметра наночастицы. По этой причине уменьшение вклада длинноволновых (низкоэнергетических) фононов, легче всего возбуждаемых при нерезонансных переходах, приводит к увеличению эффективной дебаевской температуры по мере уменьшения диаметра частицы. Однако в большинстве случаев повышение дисперсности (отношение величины поверхности к величине объема частицы) сопровождается уменьшением интенсивности резонанса. Это отражает преобладающее влияние эффекта ослабления химических связей в поверхностных слоях по сравнению со связями, существующими в объеме. Экспериментально уменьшение значения f -фактора наблюдалось для высокодисперсных частиц вольфрама, олова, гидратированных оксидов железа и олова («оловянных кислот») и других веществ.

Изомерный сдвиг в явном виде не зависит от дисперсности образца.

Квадрупольное расщепление во многих случаях возрастает с уменьшением размера частиц. В качестве примера можно привести данные для частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, находящихся в порах силикагеля (табл. 8) [49].

Таблица 8

Зависимость параметров спектров $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 295 К от размера частиц

Средний диаметр частиц, нм	< 10	$13,5 \pm 1$	15 ± 1	18 ± 1
Квадрупольное расщепление, мм/с	$0,68 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,03$

Магнитное сверхтонкое расщепление. В данном случае главной особенностью мессбауэровского спектра высокодисперсного вещества является отсутствие в нем магнитного расщепления, несмотря на проведение измерений при температурах значительно более низких, чем точка магнитного упорядочения того же вещества в крупнокристаллическом состоянии. Причиной исчезновения сверхтонкой структуры является быстрая *суперпарамагнитная релаксация* магнитных моментов катионов (см. лекцию 9). Количественный анализ мессбауэровских спектров суперпарамагнитных образцов был впервые

проведен в работе Кюндига с сотр. [49] на примере мелких частиц α - Fe_2O_3 , нанесенных на силикагель. Образцы представляли собой субстрат, сначала пропитанный раствором нитрата железа, а затем отожженный для разложения нитрата, попавшего в поры силикагеля, до оксида железа. Стенки пор препятствовали спеканию соседних частиц α - Fe_2O_3 , при этом их средний радиус можно было варьировать, меняя концентрацию раствора нитрата (повышение концентрации приводило к укрупнению частиц).

Как было отмечено в предыдущих лекциях, структура α - Fe_2O_3 содержит тригональную ось c . Антиферромагнитное упорядочение моментов Fe^{3+} при температурах ниже $T_N = 961 \text{ K}$ таково, что магнитная структура этого оксида представляет собой чередование противоположно направленных ферромагнитных плоскостей (111). В точке перехода Морина T_M (в чистом кристаллическом гематите $T_M = 260 \text{ K}$), магнитные моменты Fe^{3+} , лежащие в плоскостях (111), изменяют свое направление на 90° , выстраиваясь вдоль оси c . Таким образом, при комнатной температуре моменты железа все еще параллельны плоскостям (111). Поскольку внутри каждой ферромагнитной плоскости переориентация вектора намагниченности M из одного «легкого направления» в другое может происходить двумя способами (в направлении или против направления часовой стрелки), фигурирующий в (9.1) коэффициент $a = 2$ (см. лекцию 9). Для расчета частотного коэффициента f необходимо иметь численные значения следующих характеристик α - Fe_2O_3 : константы анизотропии K , молекулярного веса A и плотности ρ :

$$f = KA/\rho N_A h = 7,7 \times 10^8 \text{ K} [\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}], \quad (12.1)$$

где N_A - число Авогадро и h – постоянная Планка.

В общем случае результат измерения магнитных свойств суперпарамагнетка будет зависеть от соотношения между временем суперпарамагнитной релаксации электронных спинов τ_{SP} и характеристическим временем применяемого метода измерения τ_{obs} . При $\tau_{\text{obs}} \ll \tau_{\text{SP}}$, частицы будут вести себя как обладающие стационарным магнетизмом, в то время как при $\tau_{\text{obs}} \gg \tau_{\text{SP}}$ их поведение станет напоминать парамагнитное состояние.

В мессбауэровских экспериментах секстетная структура спектра проявится, если для резонансного ядра четко определены все магнитные квантовые числа m_I , и, соответственно, отвечающие им энергетические подуровни (см. диаграмму рис. 25, лекция 6). Для этого необходимо, чтобы частота ларморовой прецессии ядерного спина ν_L в сверхтонком

поле H превышала значение $1/\tau_{\text{сп}}$. Это означает, что в мессбауэровских экспериментах такого рода характеристическое время измерения определяется величиной $1/\nu_L$.

Известно, что значение ν_L будучи обратно пропорционально величине спина I , пропорционально величине H и значению магнитного момента ядра μ_I

$$\nu_L = \frac{\mu_I}{2\pi I \hbar} H. \quad (12.2)$$

Поскольку мессбауэровский переход происходит между двумя ядерными изомерами, каждый из них будет характеризоваться собственным значением ν_L . Для интересующих нас целей достаточно ограничиться рассмотрением меньшего из двух значений ν_L (т.е. использовать для анализа спектра значение ν_L , отвечающее состоянию $I = 3/2$ с меньшим μ_I и бóльшим I). Подставляя в (12.2) типичное для ионов Fe^{3+} значение магнитного поля при температуре насыщения намагниченности подрешеток, $H = 500$ кЭ, получаем $\nu_L(I_{3/2}) = 4 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$. Это означает, что секстет магнитного расщепления будет наблюдаться в спектре при условии, что $\tau_{\text{сп}} \gg 2,5 \times 10^{-8} \text{ с}$. В случае же, если $\tau_{\text{сп}} \ll 2,5 \times 10^{-8} \text{ с}$, мессбауэровское ядро «почувствует» лишь усредненное значение поля $\langle H \rangle = 0$, отвечающее двум противоположным ориентациям электронного спина железа, что приведет к исчезновению секстета сверхтонкого расщепления. Сказанное позволяет ввести понятие критического объема $V_{\text{крит}}$, для которого $\tau_{\text{сп}} = \nu_L$. Согласно (9.1) и (12.2), для $V_{\text{крит}}$ должно выполняться равенство

$$\ln(4 \times 10^{-4} \text{ K}) = 2KV_{\text{крит}}/k_B T. \quad (12.3)$$

На рис. 54 показано, как изменяются спектры ^{57}Fe при комнатной температуре для частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, характеризующихся различными значениями среднего рентгенографического диаметра: $d < 10$ нм, $d = 13,5$; 15 ; 18 и $d > 50$ нм. Из рисунка видно, что в спектре образца с $d < 10$ нм присутствует только дублет, обусловленный квадрупольным взаимодействием. Это означает, что время суперпарамагнитной релаксации практически во всех частицах данного образца меньше τ_L . По мере увеличения d в спектре появляется «магнитный» секстет, при одновременном уменьшении вклада «немагнитного» дублета.

Если принять, что во всех образцах ионы Fe^{3+} имеют одинаковое значение вероятности переходов без отдачи ($f_a = \text{const}$), величина отношения площадей секстета и дублета будет определяться отношением

числа атомов железа в частицах, находящихся в магнитно упорядоченном и суперпарамагнитном состояниях.

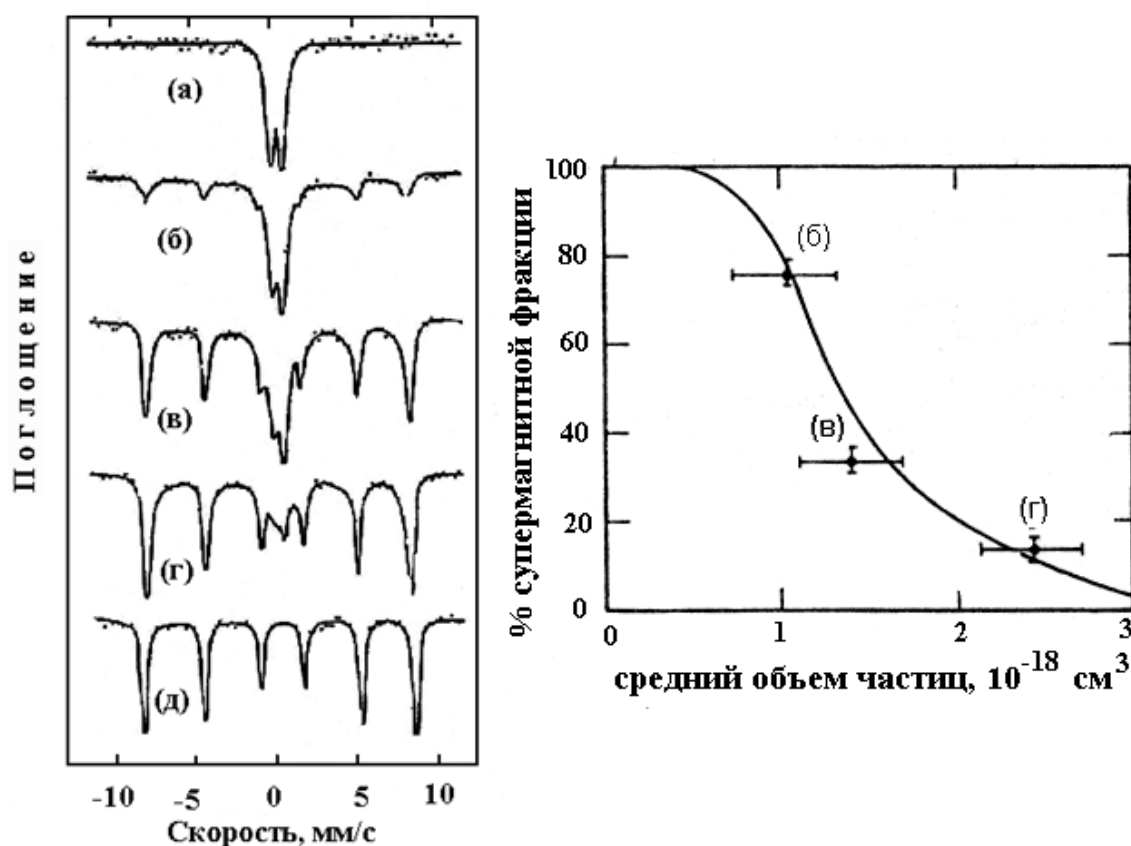


Рис. 54. Мессбауэровские спектры и доля атомов железа при 295 К в суперпарамагнитных и антиферромагнитных частицах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеющих разный диаметр: $d < 10$ нм (а), $d = 13,5$ (б), 15 (в), 18 нм (г) и $d > 50$ нм (д) [49].

На этом же рисунке справа изображена зависимость относительных вкладов дублета и секстета в зависимости от объема частицы, рассчитанного по формуле $V = \frac{\pi d^3}{6}$. Из этого рисунка следует, что спектральные вклады дублета и секстета равны при $V = 1,3 \times 10^{-18} \text{ см}^3$. Это значение позволяет определить значение $K = 4,7 \times 10^4 \text{ эрг/см}^3$.

Кроме того, можно проследить за тем, как изменяются спектры одного и того же образца ($d = 13,5$ нм) в зависимости от температуры. Как и следовало ожидать, понижение температуры (увеличение τ_{sp}) приводит к возрастанию относительного вклада секстетной составляющей. Площади секстета и дублета становятся равными при $T = 206 \text{ К}$ (рис. 55). Подстановка этой величины в (12.3) приводит к значению $K = 4,1 \times 10^4$

эрг/см³, которое, в свою очередь, позволяет рассчитать распределение по диаметру частиц.

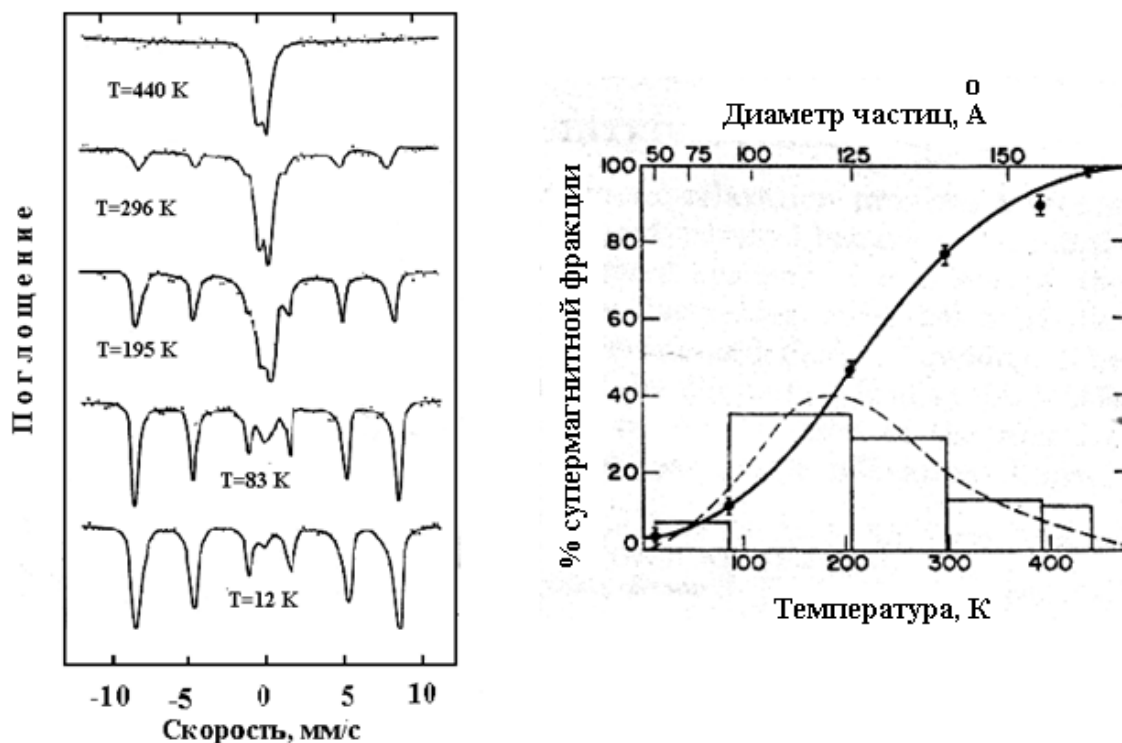


Рис. 55. Температурная зависимость спектров ^{57}Fe образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с $d = 13,5\text{ нм}$ и распределение значений диаметра частиц (гранулометрический состав образца) [49].

Рассмотренный пример показывает, таким образом, что исследование высокодисперсных магнетиков методом мессбауэровской спектроскопии позволяет выяснить, из чего “складывается” их средний рентгенографический диаметр. Кроме того, важное преимущество мессбауэровской диагностики заключается в том, что она позволяет выявить присутствие в образце “рентгеноаморфных” образований, вообще выпадающих из “поля зрения” рентгеновских лучей.

Рассмотренная в этой лекции зависимость формы спектра ^{57}Fe от размера частиц позволяет использовать мессбауэровскую спектроскопию для диагностики процессов кристаллизации различных соединений железа. Зондовая мессбауэровская спектроскопия, в принципе, также может быть использована для исследования гранулометрического состава. В этом случае необходимо, однако, удостовериться в том, что зондовые (примесные) добавки не оказывают заметного влияния на кристаллогенезис исследуемого с их помощью вещества. Для этого целесообразно сравнить распределения гранулометрического состава, полученные с использованием зондовых катионов, различающихся

своими кристаллохимическими характеристиками (например, $^{119}\text{Sn}^{4+}$, $^{57}\text{Fe}^{3+}$). Если два распределения оказываются близки друг другу, это служит указанием на то, что применявшиеся зондовые добавки дают информацию, которую можно считать репрезентативной для образца, не содержащего добавок.

Тепловые возбуждения в магнитно упорядоченных микрочастицах. В работах, посвященных исследованию суперпарамагнитной релаксации методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , размер микрочастиц обычно колеблется в пределах от 2 до 20 нм. Результаты, относящиеся к мелкокристаллическому $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, рассмотренные в предыдущем разделе, показали, что ниже некоторой температуры (получившей название «блокирующей») T_b в спектре появляется структура магнитного сверхтонкого расщепления. При $T > T_b$ секстет сверхтонкого расщепления «схлопывается» в одну или две линии (в зависимости от симметрии кристаллической позиции ^{57}Fe). Кроме того, в принципе можно ожидать, что при температурах близких T_b промежуточные значения времени релаксации будут вызывать уширение компонент секстета. Однако помимо сказанного, во многих высокодисперсных веществах значения магнитного поля H на ядрах ^{57}Fe при $T < T_b$ оказались заметно ниже, чем в крупнокристаллических образцах. Для объяснения уменьшения H первоначально было высказано предположение, что этот эффект обусловлен понижением температуры магнитного упорядочения (т.е. температуры Нееля, T_N , или Кюри, T_C) по мере уменьшения размера частиц. Однако такое объяснение представлялось сомнительным, по меньшей мере, для веществ, характеризующихся высокими значениями T_N (или T_C). Для сохранения различий в величинах H при низких температурах потребовалось бы неправдоподобно сильное понижение температуры магнитного упорядочения. Адекватное объяснение эффекта уменьшения H было предложено в [50]. Авторы обратили внимание на возможность существования, при температурах ниже T_b , осцилляций намагниченности относительно направления, отвечающего тому или иному конкретному минимуму энергии. Действительно, энергия анизотропии может быть записана в виде

$$E(\theta) = -KV \cos^2 \theta, \quad (12.4)$$

где θ - угол между вектором намагниченности частицы и «легкой осью» намагниченности.

Выше было показано, что если энергетический барьер KV меньше или сравним по величине с тепловой энергией $k_B T$, намагниченность

может «перескакивать» из одного энергетического минимума, отвечающего $\theta = 0$, в другой минимум, отвечающий $\theta = \pi$. Речь шла о суперпарамагнитной релаксации, наблюдавшейся при $T > T_b$. Напротив, для $T < T_b$, принималось, что вектор намагниченности фиксирован либо при $\theta = 0$, либо при $\theta = \pi$. Однако в действительности при низкой температуре (при которой $k_B T \ll KV$) существует некоторая вероятность того, что вектор намагниченности частицы образует с «легкой осью» ($\theta = 0$) угол, лежащий в интервале от θ до $\theta + d\theta$:

$$P(\theta) = \exp[-E(\theta)/kT] \sin \theta d\theta / \int_0^{\pi/2} \exp[-E(\theta)/kT] \sin \theta d\theta. \quad (12.5)$$

В результате этого среднее значение намагниченности будет равно

$$\langle M(T) \rangle = M_0(T) \langle \cos \theta \rangle_T, \quad (12.6)$$

где M_0 – намагниченность крупной частицы при температуре T ; $\langle \cos \theta \rangle_T$ – среднее значение $\cos \theta$ при данной температуре.

Вводя обозначение $kT/KV \equiv \beta$, можно записать

$$h(\beta) = \langle \cos \theta \rangle_T = \frac{\int_0^{\pi/2} \exp[(1/\beta) \cos^2 \theta] \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp[(1/\beta) \cos^2 \theta] \sin \theta d\theta}. \quad (12.7)$$

В случае, когда $\beta = k_B T/KV \ll 1$, амплитуда флуктуаций мала, что позволяет воспользоваться следующим приближением

$$h(\beta) = \langle \cos(\theta - \theta_0) \rangle_T \cong 1 - k_B T/2KV. \quad (12.8)$$

Частоты таких флуктуаций обычно намного превышают значения ларморовой частоты мессбауэровских ядер ($\sim 10^8 \text{ с}^{-1}$). Поэтому величина H оказывается пропорциональной среднему значению намагниченности $\langle M(T) \rangle$. Коллективные магнитные возбуждения приводят, таким образом, к некоторому уменьшению магнитного сверхтонкого поля, которое в большинстве случаев может быть аппроксимировано уравнением [50]

$$H(V, T) = H(V = \infty, T)(1 - k_B T/2K_e V), \quad (12.9)$$

где K_e – эффективная (усредненная) константа анизотропии.

Из модели “коллективных тепловых возбуждений” следует, что для веществ, имеющих неоднородный гранулометрический состав, в их спектрах при температурах чуть ниже T_b , должно проявляться распределение по размеру частиц (а не существование промежуточных значений времени суперпарамагнитной релаксации). Справедливость

этой модели была доказана при исследовании высокодисперсных образцов магнетита, различающихся средним диаметром частиц d . Анализ полученных спектров подтвердил существование линейной зависимости между средними значениями H и значениями температуры (рис. 56). Тангенс угла наклона позволил рассчитать значение константы магнитной анизотропии.

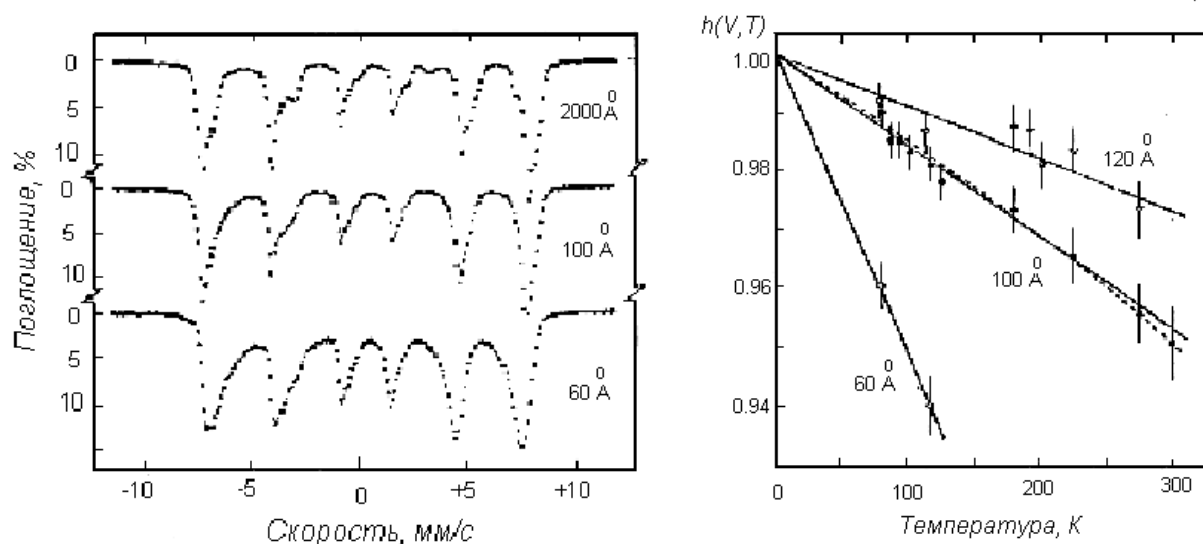


Рис. 56. Спектры ^{57}Fe (при 80 K) и изменение параметра $h(V,T) = H(V,T) / H(V=\infty,T)$ в зависимости от температуры для мелких частиц Fe_3O_4 с различным d [50].

Данные рис. 56 свидетельствуют о том, что повышение степени дисперсности сопровождается существенным увеличением значения K_e , (рассчитанного по тангенсу угла наклона). Учет коллективных магнитных возбуждений дает, таким образом, дополнительную информацию о гранулометрическом составе, которая может, например, быть использована при изучении старения катализаторов.

Лекция 13

Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования кристаллохимии магнитно упорядоченных соединений

По этой тематике выполнено наибольшее число мессбауэровских работ, относящихся к неорганической химии твердого тела. Некоторые из них уже обсуждались в предыдущих лекциях (см., например, мессбауэровское исследование магнетита). Цель этой лекции – показать основные методические приемы, используемые для получения кристаллохимической информации в целом о веществе на основании анализа данных, относящихся лишь к одному (мессбауэровскому) компоненту изучаемой системы. Основное внимание будет уделено рассмотрению сложных железосодержащих оксидов.

Оксиды со структурой шпинели

Магнитные материалы такого типа широко используются для многих технических целей (высокочастотные устройства, сердечники запоминающих устройств, порошки («пигменты») для магнитной записи информации). Шпинель простейшего типа отвечает химической формуле AB_2O_4 , где буквами A и B обозначены двухвалентный и трехвалентный катион. Кристаллическая структура шпинели образована плотнейшей кубической упаковкой анионов кислорода, в которой катионы частично заполняют тетраэдрические и октаэдрические позиции. Элементарная ячейка содержит 32 аниона, 8 катионов в тетраэдрических позициях и 16 катионов в октаэдрических позициях (рис. 57). Шпинельная структура позволяет варьировать в широких пределах состав обеих катионных подрешеток. Эта особенность в свое время позволила на примере изучения шпинелей проверить правильность новых концепций физики и химии твердого тела (теория ферримагнетизма Нееля, энергия стабилизации полем лигандов, существование кооперативного эффекта Яна-Теллера).

Помимо двух- и трехвалентных катионов в структуру шпинели могут входить некоторые одновалентные (Li^+ , Cu^+), четырехвалентные (Ge^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+}), пятивалентные (V^{5+} , Sb^{5+} , Nb^{5+}) и шестивалентные (W^{6+} , Te^{6+}) катионы. В ряде структур шпинельного типа некоторые позиции, обычно являющиеся заполненными, могут быть вакантными. Большинство шпинелей способно образовывать твердые растворы. Все это приводит к чрезвычайно большому разнообразию возможных распределений катионов по имеющимся структурным позициям.

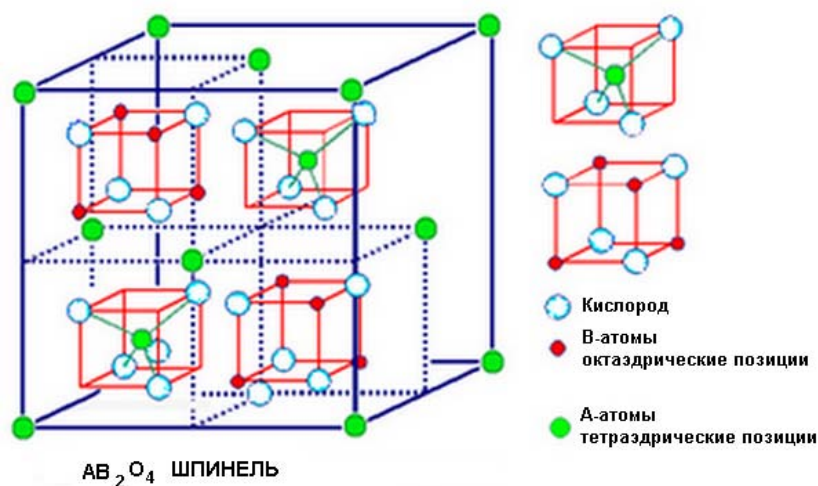


Рис. 57. Кристаллическая структура шпинели.

Магнитные и электрические свойства шпинелей зависят от характера распределения катионов по тетраэдрическим () и октаэдрическим [] позициям. В случае бинарных шпинелей возможны два предельных случая:

- в тетраэдрической и октаэдрической подрешетке содержатся катионы только одного типа. Такую шпинель $(A^{2+})[B^{3+}_2]O_4$ называют *нормальной*;
- в октаэдрической подрешетке содержатся равные количества разнотипных катионов. Такую шпинель $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$ называют *обращенной*.

Во многих случаях наблюдающееся распределение катионов можно считать *частично обращенным* (т.е. оно является промежуточным между двумя указанными выше предельными случаями).

Одной из причин существования нормальных и обращенных шпинелей является стремление катионов занимать позиции с координационным числом наиболее благоприятным с точки зрения стабилизации кристаллическим полем. Несмотря на то, что разность в энергии стабилизации для октаэдрических и тетраэдрических позиций на несколько порядков меньше полной энергии кристалла, тем не менее, в большинстве шпинелей, содержащих железо (ферритов), кристаллическое поле является наиболее важным фактором, определяющим появление того или иного катионного распределения. Это указывает на то, что в случае шпинелей энергия кулоновского взаимодействия (энергия Маделунга), и энергия борновского отталкивания (обусловленная

частичным перекрыванием электронных оболочек соседних атомов), достаточно слабо зависят от типа распределения катионов. В сложных системах теоретическое предсказание конкретного распределения катионов может оказаться труднорешаемой задачей. Отчасти это объясняется тем, что переходные элементы способны легко менять свою степень окисления. Кроме того, в шпинелях характер распределения существенно зависит от температуры и других условий синтеза образцов. Атомные коэффициенты рентгеновского рассеяния переходных элементов обычно различаются недостаточно сильно и не позволяют надежно определять распределение катионов по подрешеткам. Применение косвенных методов, основанных на измерении магнитных или электрических свойств, в большинстве случаев также не позволяет определить характер катионного распределения. В то же время, если распределение катионов все же удалось установить, их валентное состояние может быть определено с помощью косвенных методов. В случае ферритов мессбауэровская спектроскопия ^{57}Fe является прямым методом диагностики, как валентного состояния катионов, так и их распределения по подрешеткам. Приведенные на рис. 58 спектры ^{57}Fe иллюстрируют надежность установления факта присутствия железа в состоянии окисления +2 и +3 в двух соединениях со структурой шпинели.

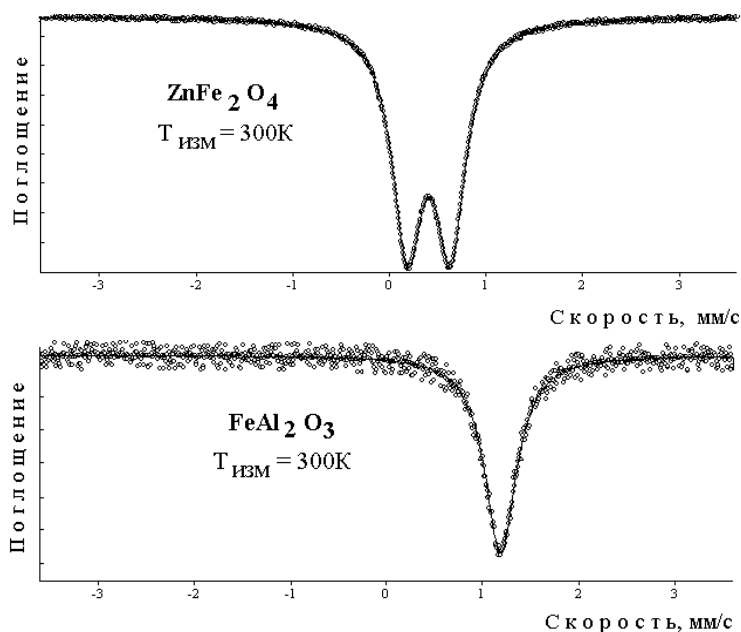


Рис. 58. Мессбауэровские спектры двух шпинельных фаз при $T > T_C$.

Спектральные параметры (H , δ , Δ) для катионов Fe^{3+} в позициях А и В различаются достаточно заметно, что позволяет выяснить тип локализации этих катионов в исследуемой фазе. На основании

полученного распределения катионов Fe^{3+} , пользуясь формулой AB_2O_4 , появляется возможность найти распределение по подрешеткам другого (немессбауэровского) катиона. Преимущество ферримагнитных шпинелей заключается в том, что проведение измерений с образцом, помещенным во внешнее магнитное поле, позволяет повысить спектральное разрешение отдельных компонент (см. лекцию 8).

Если в структуру шпинели введен какой-то новый катион, то его вхождение в одну из подрешеток уменьшит спектральный вклад соответствующих ионов железа. Аналогичный эффект будет, естественно, наблюдаться и для других соединений, содержащих несколько катионных подрешеток. В качестве примера можно привести оксид $\text{SrFeO}_{2.5}$ со структурой типа браунмиллерита, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ (рис. 59), которую можно считать аниондефицитным перовскитом (см. рис. 44). Наблюдающиеся спектральные изменения показаны на рис. 60.

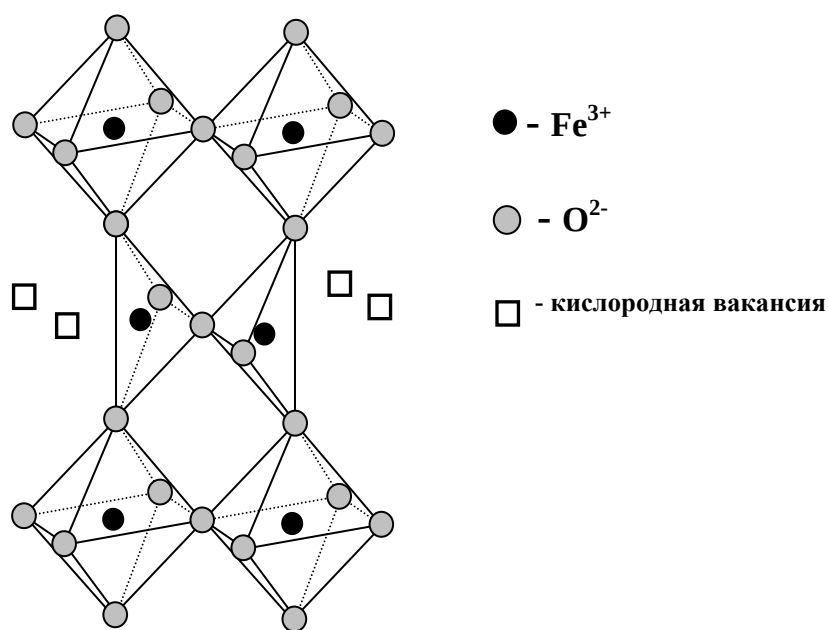


Рис. 59. Фрагмент структуры $\text{SrFeO}_{2.5}$ (структура типа браунмиллерита).

Идентификация позиции заместителя позволяет, в свою очередь, охарактеризовать его влияние на параметры сверхтонких взаимодействий соседних с ним катионов железа. При проведении таких исследований важно добиться максимально четкого разрешения спектральных компонент секстетов ^{57}Fe , отвечающих А и В подрешеткам.

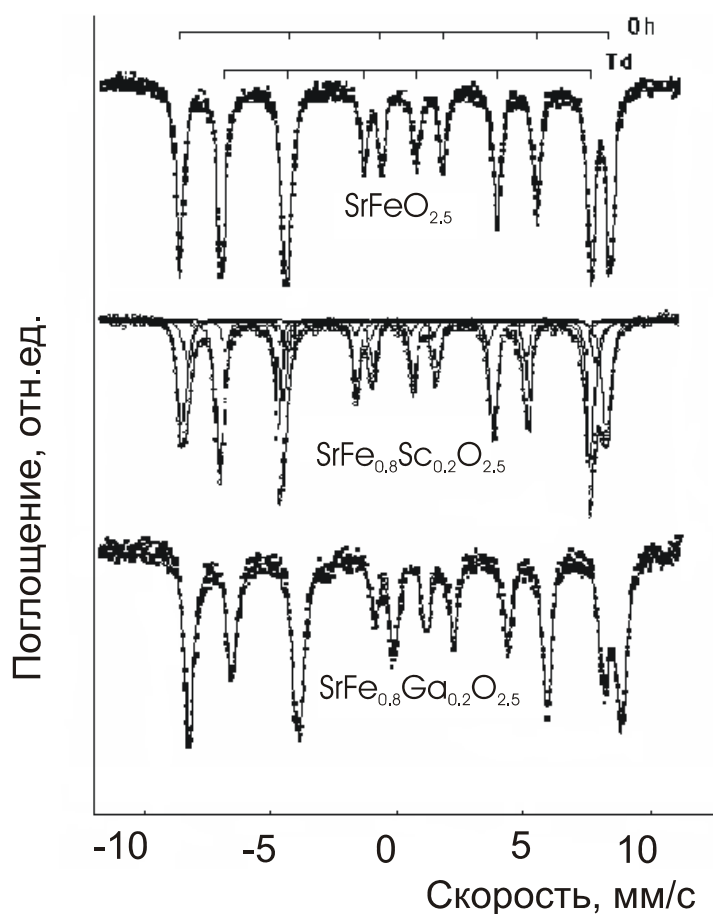


Рис. 60. Изменение спектров ^{57}Fe антиферромагнитного браунмиллерита $\text{SrFeO}_{2.5}$ ($T_N = 517\text{ K}$) при введении катионов Sc^{3+} и Ga^{3+} . $T_{\text{изм}} = 78\text{ K}$ [51].

Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования высших степеней окисления железа

Железо ($3d^6 4s^2$) может находиться во многих степенях окисления, из которых в неорганической химии на практике приходится сталкиваться с состояниями +2, +3, +4, +5 и +6. Мессбауэровская спектроскопия ^{57}Fe позволяет проследить за влиянием заселенности $3d$ -орбиталей на величину изомерного сдвига и магнитного сверхтонкого поля, а также исследовать корреляцию в изменении этих двух параметров. В работе [52] расчетным путем было показано, что уменьшение числа $3d$ электронов в оболочке атома железа (и, соответственно, ослабление экранирования ими s -электронов) должно приводить к увеличению $|\Psi(0)|^2$, и, соответственно, уменьшению величины изомерного сдвига (т.к.

для ^{57}Fe $\Delta R/R < 0$). Этот вывод был экспериментально подтвержден мессбауэровскими исследованиями.

Результаты расчетов для атомов железа, имеющих степень окисления +6, в составе аниона FeO_4^{2-} позволяли также ожидать [52], что заселенность 3d-орбиталей в этом случае должна превышать номинальное значение для конфигурации $3d^2$, а эффективное число неспаренных электронов должно быть меньше, чем 2. Справедливость этих теоретических предсказаний подтвердил анализ значений изомерного сдвига и магнитного сверхтонкого поля [53]. Определенное экспериментально по спектру ^{57}Fe при 0,15 К (!!!) значение $H = 147$ кЭ для K_2FeO_4 (рис. 61) оказалось существенно меньше величины (220 кЭ), соответствующей двум неспаренным электронам конфигурации $3d^2$. Это различие отражает перенос электронной плотности от анионов кислорода в номинально пустые 3d-орбитали. Этот же эффект является причиной завышенного значения изомерного сдвига ($\delta = -0,7$ мм/с) относительно ожидаемого для чисто ионного соединения Fe^{6+} . Среди двух других состояний железа, относимым к “высшим степеням окисления”, наибольшее число работ посвящено мессбауэровскому исследованию оксидов, содержащих Fe(IV). Прежде всего, рассмотрим результаты для феррата стронция SrFeO_3 , полученные Галлахером и др. [54].

Как и для феррата K_2FeO_4 , содержащего железо (VI), в спектрах SrFeO_3 (рис. 62) значение изомерного сдвига оказалось выше ожидаемого для электронной

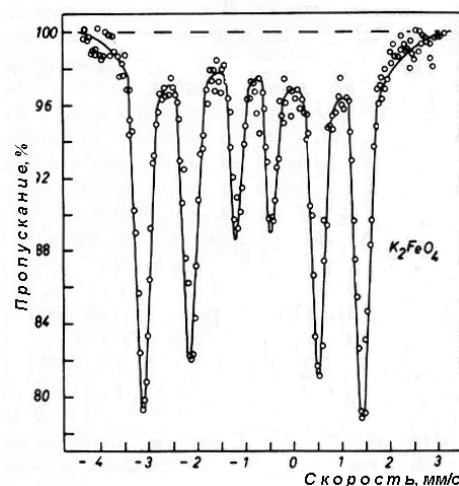


Рис. 61. Мессбауэровский спектр K_2FeO_4 при 0,15 К [53].

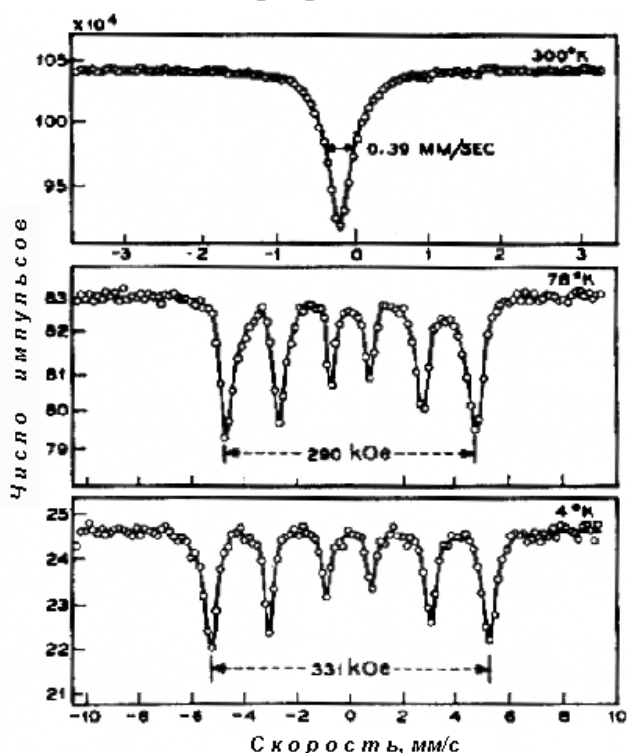


Рис. 62. Мессбауэровские спектры SrFeO_3 при различных температурах [54].

конфигурации $3d^4$. Априори уменьшение ионного радиуса при увеличении степени окисления, должно сопровождаться усилением ковалентного характера связей Fe-O. Однако это может приводить как к увеличению, так и уменьшению изомерного сдвига в зависимости от того, какие связи приобретают ковалентный характер в большей степени (связи с участием $3d$ - или $4s$ - орбиталей). Хотя изомерный сдвиг в случае SrFeO_3 (конфигурация $3d^4$) имеет меньшее значение ($\delta /_{\alpha\text{-Fe}} = 0,054$ мм/с), чем для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (конфигурация $3d^5$, $\delta /_{\alpha\text{-Fe}} = + 0,38$ мм/с), соответствующее изменение явно слабее, чем при переходе к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от FeO (конфигурация $3d^6$, $\delta /_{\alpha\text{-Fe}} = + 1,06$ мм/с). Это свидетельствует о том, что «эффекты ковалентности» в большей степени затрагивают (повышают) заселенность $3d$ -орбиталей.

Другой интересный результат, полученный при исследовании SrFeO_3 , заключался в том, что спектры ^{57}Fe указали на отсутствие квадрупольного взаимодействия как в парамагнитной (синглет при $T > T_N = 134$ К), так и в антиферромагнитной областях (при 4,2 К наблюдался секстет с $H = 331$ кЭ с нулевым квадрупольным смещением компонент). Этот результат, подтвердил тот факт, что это соединение обладает идеальной структурой перовскита (как это было ранее установлено методом рентгеноструктурного анализа). Для конфигурации $3d^4 (t_{2g}^3 e_g^1)$, содержащей локализованный e_g -электрон, октаэдр $[\text{FeO}_6]^{8-}$ должен быть искажен за счет эффекта Яна-Теллера. Поэтому отсутствие квадрупольного взаимодействия позволило предположить, что e_g -электрон Fe(IV) находится в делокализованном состоянии (что согласуется с металлическим типом проводимости феррата стронция). Этот вывод нашел неожиданное подтверждение при исследовании спектров зондовых катионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$ [55]. При 4,2 К спектр ^{119}Sn представлял собой суперпозицию секстетных структур сверхтонкого расщепления, свидетельствующую о том, что в ближайшем катионном окружении примесного катиона Sn^{4+} одновременно присутствовали катионы Fe^{3+} и Fe^{5+} . Их появление можно было объяснить существованием быстрого электронного переноса, прекращающегося (или сильно замедляющегося) рядом с примесным дефектом Sn^{4+} . Иными словами, в спектрах ^{119}Sn проявилось локально произошедшее «диспропорционирование» соседних катионов железа: $2\text{Fe(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{Fe(V)}$. Аналогичный процесс, но протекающий не локально, а по всему веществу, был обнаружен при исследовании спектров ^{57}Fe в феррате

кальция CaFeO_3 [56]. Синглет, наблюдавшийся при 300 К, т.е. при $T < T_N = 115$ К, распадался на два секстета (рис. 63). Эти секстеты, имевшие, как и следовало ожидать согласно приведенной схемы диспропорционирования, примерно равные вклады, сильно различались значениями δ и H (при 4,2 К: $\delta_I = 0,34$ мм/с, $H_I = 416$ кЭ; $\delta_{II} = 0,00$ мм/с, $H_{II} = 279$ кЭ). При этом средние значения $\langle \delta \rangle = 0,17$ мм/с и $\langle H \rangle = 348$ кЭ хорошо коррелировали с полученными для Fe(IV) в SrFeO_3 ($\delta = 0,146$ мм/с, $H = 331$ кЭ).

К настоящему времени выполнено большое число работ, посвященных исследованию оксидов, одновременно содержащих неравные количества Fe(IV) и Fe(III) . Различие параметров $^{57}\text{Fe(IV)}$ и $^{57}\text{Fe(III)}$ позволило определить относительное содержание двух форм железа и, благодаря этому, объяснить результаты, полученные другими методами (например, измерением магнитной восприимчивости).

На рис. 64 в качестве примера спектров соединений, содержащих Fe(IV) и Fe(III) , приведен спектр $\text{SrFeO}_{2,75}$ [57].

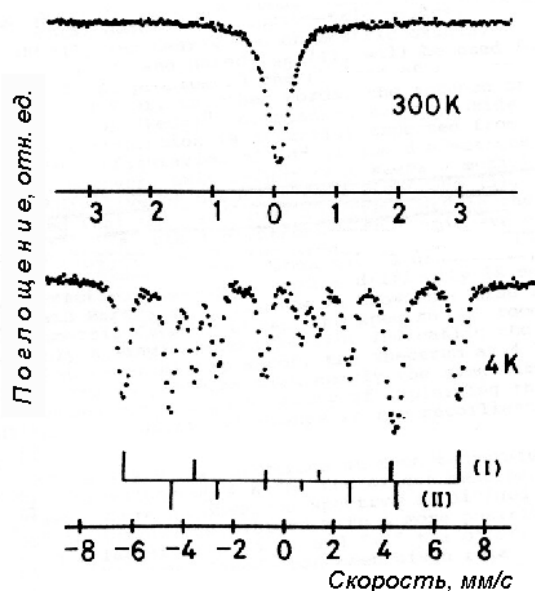


Рис. 63. Спектры CaFeO_3 при 300 и 4 К, 2 [56]

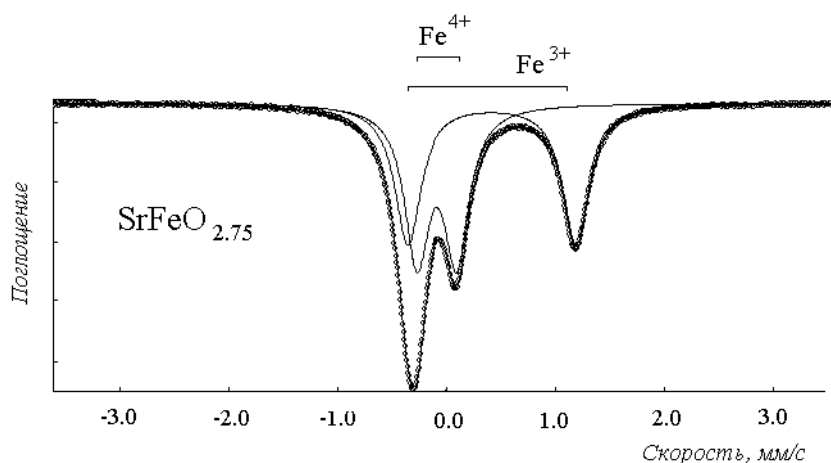


Рис. 64. Мессбауэровский спектр $\text{SrFeO}_{2,75}$ при комнатной температуре. В указанном соединении одновременно присутствуют ионы Fe^{4+} и Fe^{3+} (Fe^{3+} имеют бóльшие значения δ и Δ) [57].

Железо в степени окисления +5 менее устойчиво, чем Fe(IV), и легко диспропорционирует в соотношении Fe(III) : Fe (VI). = 1 : 2. Стабилизация железа (V) оказалась возможной в соединении состава $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ [58] благодаря усилению ковалентности связей Fe-O в октаэдре $[\text{FeO}_6]^{7+}$ более ионными сопряженными связями O-Li. Для синтеза этого антиферромагнетика ($T_N = 10 \text{ K}$) потребовалось высокое давление кислорода (взрывное разложение нитратов соответствующих металлов в камере типа «belt»). При 4,2 K спектр ^{57}Fe представлял собой секстет со следующими параметрами: $\delta = -0,20 \text{ мм/с}$, $\Delta \approx 0 \text{ мм/с}$, $H = 233 \text{ кЭ}$. Нулевое квадрупольное взаимодействие (синглет при $T > T_N$) указывает на отсутствие искажения кислородных октаэдров $[\text{FeO}_6]^{7-}$. Значения изомерного сдвига и магнитного сверхтонкого поля оказались, как и следовало ожидать, промежуточными между наблюдавшимися для Fe(IV) и Fe(VI). Как было отмечено выше, железо в степени окисления +5 также образуется при диспропорционировании Fe(IV).

Анализ мессбауэровских спектров образцов, одновременно содержащих железо в нескольких высших состояниях окисления, часто осложняется тем, что ионы Fe(IV) могут присутствовать не только в высокоспиновом, но и низкоспиновом состоянии.

Лекция 14

Применение мессбауэровской спектроскопии в гетерогенном катализе

Как правило, твердый катализатор представляет собой, достаточно сложную систему, содержащую частицы “активной фазы” диаметром 1-10 нм, распределенные по большой поверхности (порядка 500 м²/г) “инертного” носителя. В случае, когда активная фаза содержит мессбауэровский элемент, анализ спектров дает возможность получить информацию о свойствах катализатора и использовать ее для объяснения особенностей протекания изучаемой реакции. Мессбауэровский элемент также может входить в состав одного из газообразных реагентов, адсорбирующихся на частицах катализатора. Известно, что назначение катализатора в общем случае заключается в том, что бы сделать возможным протекание реакции по пути, требующему более низкую энергию активации. В каждом конкретном случае задача сводится к выяснению того, что представляет собой путь реакции и почему его появление становится возможным в присутствии именно данного катализатора. Естественно, что ответ на этот вопрос невозможен, если отсутствует детальная информация о состоянии границы раздела фаз. Для получения достаточно полных сведений о границе раздела фаз требуется привлечение многих методов диагностики. Среди них мессбауэровская спектроскопия в некоторых случаях оказывается особенно эффективной. Поскольку каталитическая активность так или иначе связана с границей раздела фаз, активная фаза катализатора должна обладать достаточно высокой удельной поверхностью, т.е. частицы активной фазы должны либо иметь малый размер, либо обладать высокой пористостью. Для предотвращения спекания частиц в процессе работы катализатора, их изолируют друг от друга, применяя носитель, также имеющий высокую удельную поверхность. Для улучшения свойств катализатора часто используют специальные добавки – *промоторы*, что приводит к изменению состава границы раздела фаз. Кроме того, состав поверхности может претерпевать изменения в зависимости от свойств газовой среды. Иными словами, поверхность катализатора следует рассматривать в качестве динамической системы. Однако даже в тех случаях, когда состав и структура границы раздела охарактеризованы достаточно полно, – это лишь необходимая предпосылка для выяснения главного вопроса о характере взаимодействий молекул газа с поверхностью, приводящих к

появлению нового (каталитического) пути реакции. Обычно выделяют два подхода: «локальный», основанный на рассмотрении конфигурации взаимного расположения отдельных атомов или групп атомов, и «коллективный», в котором используются представления зонной теории. Химические превращения на границе раздела фаз часто зависят от взаимодействий нанесенной фазы с носителем, в действительности не являющимся инертным с точки зрения каталитической реакции. Каталитические свойства, как правило, весьма чувствительны к особенностям методики приготовления катализатора. По этой причине исследование различных стадий синтеза катализатора может стать дополнительным источником информации, необходимой для оптимизации его характеристик. В общем случае следует также считаться с тем, что физико-химическое состояние катализатора до проведения реакции, в процессе реакции и после ее завершения или (и) хемосорбции может существенно различаться. Поэтому диагностика состояния катализатора должна проводиться на каждой стадии процесса. Сказанное дает достаточное представление о сложности обсуждаемого вопроса.

Выясним теперь, насколько условия проведения мессбауэровских измерений совместимы с требованиями каталитических экспериментов. В первых лекциях было показано, что мессбауэровская спектроскопия в большинстве случаев является источником информации об атомах, находящихся в объеме частиц. В случае нанесенного катализатора высокая проникающая способность гамма-излучения позволяет “заглянуть” в поры, на которые приходится основная часть поверхности носителя. Для того, чтобы спектр содержал информацию о поверхностных атомах активной фазы, необходимо, чтобы их вклад был значительным. Аналогичное требование предъявляется к хорошему катализатору. С методической точки зрения существенное значение имеет выбор оптимальной толщины образца, используемого для проведения мессбауэровских измерений. Величина эффекта должна обеспечивать приемлемую продолжительность измерения, однако в то же время образец не должен быть слишком толстым, чтобы избежать эффектов насыщения. При проведении экспериментов с катализатором, содержащим небольшие количества мессбауэровского элемента, целесообразно, чтобы он был обогащен резонансным изотопом. Так, в случае железосодержащих катализаторов с носителем типа оксида алюминия использование обогащенного изотопа ^{57}Fe позволяет исследовать образцы, в которых концентрация железа составляет менее 1 вес.%. Однако для мессбауэровской диагностики катализаторов,

содержащих значительные количества тяжелых элементов (сильно ослабляющие "мягкое" гамма-излучение за счет фотоэффекта), приходится использовать более "тонкие" образцы, и, соответственно, более высокие концентрации «резонансного элемента».

При исследовании каталитических реакций необходимо учитывать высокую реакционную способность поверхностных атомов. По этой причине регистрация спектров должна осуществляться непосредственно в реакционной среде (без извлечения образца на воздух). Для этой цели разработаны измерительные ячейки различных типов (в том числе позволяющие съемку спектров при температуре реакции). В свою очередь мессбауэровский спектр, полученный повторно после извлечения катализатора на воздух, даст представление об изменениях, вызванных взаимодействием поверхности с присутствующими в воздухе молекулами кислорода, воды или других веществ.

При исследовании катализаторов необходимо считаться с возможностью образования на поверхности раздела фаз особых химических соединений («поверхностных форм»), неизвестных в «обычной химии», что осложняет их идентификацию. Самостоятельной задачей является поиск корреляций между информацией, содержащейся в мессбауэровских спектрах (всегда являющейся неполной применительно к любой каталитической реакции), и результатами каталитических тестов (характеризующих изучаемый процесс в целом).

Сказанное можно проиллюстрировать на нескольких примерах.

Катализаторы, содержащие нанесенные соединения железа

В этом случае обычно требуется получить ответ на два главных вопроса. Первый относится к размеру частиц активной фазы, а второй – к установлению факта восстановления катионов железа до металлического состояния. В окислительных условиях при высоких концентрациях железа (от 5 до 15 вес.%) на носителях типа оксида алюминия или силикагеля оно проявляет тенденцию переходить в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В случае, когда частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеют достаточно большой диаметр (≥ 14 нм), их присутствие можно распознать по появлению в спектре при комнатной температуре секстета с $H = 510$ кЭ. При концентрациях ниже 1 вес.% спектр ^{57}Fe при той же температуре измерений часто является дублетом, который может отвечать ионам Fe^{3+} , находящимся либо в парамагнитном, либо суперпарамагнитном состоянии. Ответ на этот вопрос могут дать измерения при низких температурах (см. предыдущие лекции). Такие исследования позволяют, например, выяснить, раствор какой соли

железа, обеспечивает наиболее равномерное распределение железа по поверхности катализатора.

Во многих реакциях каталитическую активность проявляет не оксид, а металлическое железо. Несмотря на то, что крупнокристаллические образцы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ легко восстанавливаются водородом до металла уже при 400°C , при этой же температуре степень окисления железа, находящегося на носителе, будет зависеть как от размера частиц оксида железа, так и от природы носителя. При работе с нанесенным катализатором особое значение приобретает вопрос о характере взаимодействия нанесенной добавки с субстратом. Для получения и стабилизации мелких металлических частиц на границе раздела фаз взаимодействие оксида железа с субстратом должно иметь оптимальную силу. Если оно слишком сильное, это может затруднить переход Fe^{3+} в металлическое состояние при отжиге в H_2 (из-за стабилизации ионов Fe^{2+} в виде кластеров алюминатного или силикатного типа). В случае, если взаимодействие является слишком слабым, произойдет образование крупных частиц оксида железа (III) и, при отжиге в H_2 , чрезмерно больших частиц металлического железа. Информацию об этом позволяют получить мессбауэровские спектры.

Спектральным параметром, отражающим прочность связи мессбауэровского атома с поверхностью носителя, является эффективная дебаевская температура Θ_M (определяющая вероятность переходов без отдачи). Атомы, находящиеся в объеме частицы, обычно имеют максимально значение Θ_M .

Катализатор синтеза аммиака

При исследовании работы катализатора главное внимание обычно уделяют выяснению особенностей состояния его поверхности. Тем не менее, во многих случаях важную информацию также дает изучение его объемных свойств. В качестве примера можно привести результаты мессбауэровского исследования [59] железного катализатора синтеза аммиака, промотированного добавками оксида алюминия. Многочисленные данные свидетельствовали о том, что при добавлении 1% оксида алюминия он покрывает примерно половину поверхности частиц $\alpha\text{-Fe}$, образовавшихся при восстановительном отжиге катализатора. Это стабилизирует свойства поверхности, оставшейся в «рабочем» состоянии. Вывод о таком характере распределения алюминия был, однако, поставлен под сомнение результатами более прецизионных рентгенографических исследований. Эти новые данные послужили

основанием для предположения о том, что в промотированном катализаторе (содержащем 3 ат.% Al_2O_3) алюминий может находиться не на поверхности, а в объеме частиц $\alpha\text{-Fe}$ в виде очень мелких кластеров FeAl_2O_4 . Мессбауэровские измерения, позволили, однако, однозначно исключить присутствие катионов Fe^{2+} (которые могли бы быть легко идентифицированы по характерным для этих катионов значениями δ и Δ), и, соответственно, кластеров FeAl_2O_4 . Таким образом, мессбауэровские спектры подтвердили вывод о том, что напряжения в структуре катализатора, проявившиеся на рентгенограммах, в действительности, были обусловлены крупными кластерами Al_2O_3 , окклюдируемыми в частицах металлического железа (при 295 К $H = 330$ кЭ).

Катализаторы обессеривания нефти на основе сульфида железа

Широко применяющийся в нефтехимической промышленности, процесс обессеривания состоит в пропускании над сульфидным катализатором под повышенным давлением при температурах порядка 300-400°C тяжелых фракций нефти совместно с водородом. В этих условиях одновременно протекают многие реакции, такие как деструктивная гидрогенизация, удаление связанных с углеродом гетероатомов (каковыми являются сера, азот, кислород, различные металлы), гидрирование олефиновых и ароматических углеводородов и т.д.

Для проведения мессбауэровских исследований использовались нанесенные катализаторы на основе активированного угля, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 [60]. Нанесение активной фазы осуществляли методом пропитки носителя водным раствором нитрата железа (III), обогащенного изотопом ^{57}Fe . Было установлено, что каталитической активностью обладает сульфидированная фаза, образующаяся при взаимодействии нанесенного железа со смесью H_2S (10 мол.%) и H_2 (90 мол.%).

Анализ спектров ^{57}Fe , полученных *in situ*, дал следующую информацию:

- *Эталонный образец $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним диаметром частиц 50 нм (его спектр при 293 К содержал секстет с $H = 516$ кЭ), после контакта со смесью $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ при комнатной температуре не претерпел изменений. Это означает, что при указанной температуре по меньшей мере объем частиц не подвергается сульфидированию (доля поверхностных атомов в случае частиц с $d = 50$ нм слишком мала для их проявления в спектре).*

- Сульфидирование начинается при температуре 200°C и приводит к частичному образованию FeS_2 (отнесение на основании сравнения наблюдаемых значений δ и Δ с литературными данными).
- Повышение температуры сульфидирования до 250°C сопровождается появлением новой спектральной компоненты с $H \sim 300$ кЭ, которая может быть отнесена к нестехиометрическим соединениям Fe_{1-x}S . После сульфидирования при 400°C образец содержит только Fe_{1-x}S .

Таким образом, эти мессбауэровские данные свидетельствуют о том, что кристаллический $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при отжиге в смеси $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ переходит непосредственно в сульфид двухвалентного железа без промежуточного образования восстановленных оксидных форм железа типа Fe_3O_4 или FeO (ошибочный вывод об образовании этих форм был ранее сделан на основании данных ДТА).

Мессбауэровские измерения, проведенные после приведения сульфидированного образца в контакт с воздухом при комнатной температуре, позволили обнаружить присутствие новой дублетной компоненты. Измерения при низких температурах показали, что она обусловлена высокодисперсными частицами оксида железа (III) (проявлявших при комнатной температуре суперпарамагнитные свойства). Этот пример, указывающий на изменение состояния катализатора, иллюстрирует опасность поспешных выводов о природе активной фазы на основании спектральных данных, полученных после контакта катализатора с воздухом.

Исследование *нанесенных катализаторов* показало, что, хотя взаимодействие катионов Fe^{3+} с носителями может протекать по-разному, на всех опробованных носителях частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имели меньший размер (в центральной части спектров ^{57}Fe всегда присутствовал суперпарамагнитный дублет), чем образующиеся в аналогичных условиях в отсутствие носителя. Кроме того, мессбауэровские эксперименты показали, что, в отличие от поведения эталонного образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при комнатной температуре такие частицы взаимодействуют со смесью $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ с образованием FeS_2 и «высокоспинового Fe(II) ».

Исследование *катализатора на основе сульфидов железа и молибдена* на углеродном носителе было проведено для выяснения возможности замены более эффективного, но и более дорогостоящего сульфида кобальта, сульфидом железа. Ранее было высказано предположение, что высокая каталитическая активность кобальтсодержащих катализаторов обусловлена образованием так называемой «Co-Mo-S» фазы. Исследование железосодержащего

катализатора позволило полнее охарактеризовать ее свойства благодаря анализу спектров ^{57}Fe аналогичной фазы «Fe-Mo-S». Мессбауэровские измерения показали, что присутствие молибдена уменьшает размер частиц оксида железа. В этом случае сульфидирование приводило к появлению спектральной компоненты, не наблюдавшейся при исследовании катализатора без добавок молибдена. Поскольку соответствующие образцы обладали более высокой каталитической активностью, присутствие указанной компоненты согласовалось с образованием «Fe-Mo-S» фазы. Полученные результаты позволили предположить, что атомы железа в «Fe-Mo-S» фазе, как и атомы кобальта в фазе «Co-Mo-S», занимают позиции на ребрах кристаллитов MoS_2 [60].

Реакция окисления СО кислородом в присутствии Cr_2O_3 с добавками ^{119}Sn

Этот пример [61] иллюстрирует возможности, открываемые применением в каталитических исследованиях метода мессбауэровского диамагнитного зонда. Оксид хрома проявляет каталитическую активность во многих гетерогенных реакциях. Поэтому выявленная мессбауэровскими экспериментами способность ионов олова мигрировать из объема на поверхность кристаллитов Cr_2O_3 (см. лекцию 10) позволила получать, благодаря спектрам ^{119}Sn , информацию о механизме каталитических процессов. В качестве примера рассмотрим результаты изучения реакции окисления СО кислородом в присутствии катализаторов на основе оксида хрома. Напомним, что в этом случае мессбауэровские спектры ^{119}Sn становятся особенно информативными благодаря спиновой поляризации электронной оболочки олова окружающими его магнитно активными катионами Cr^{3+} . В лекции 10 было показано, что при отжиге в H_2 гидроксида хрома, содержащего соосажденные катионы $^{119}\text{Sn}^{4+}$, они восстанавливаются до Sn^{+2} и встраиваются в границу раздела твердое тело/газ (структура локального окружения таких поверхностных катионов была изображена на рис. 52).

Контакт с воздухом при комнатной температуре приводит к мгновенному окислению поверхностных катионов Sn^{2+} до четырехвалентного состояния. В результате присоединения атома кислорода они повышают свое координационное число с 3 до 4. Поэтому именно в этом состоянии они должны находиться в катализаторе, применяющемся для окисления СО избытком кислорода ($\text{CO} : \text{O}_2 = 1:1$). Измерение конверсии СО в CO_2 показало, что присутствие олова существенно повышает энергию активации процесса ($E_a = 63$ и 93

кДж·моль⁻¹ для эталона без добавок и образца, содержащего 0,3 ат.% Sn⁴⁺, соответственно). Проявившееся различие свидетельствует о модифицирующем действии примесной добавки на каталитические свойства, подтверждая тем самым ее локализацию на активной поверхности катализатора. Проведенное ранее [62] методом газовой хроматографии определение числа активных атомов кислорода [O_s] в образцах Cr₂O₃, не содержащих добавок, показало, что величина [O_s] практически не зависит от метода синтеза катализатора. Для трех синтезированных различным способом образцов были определены следующие значения удельных концентраций [O_s]: 7,2, 7,5 и 10,9×10¹⁸ мкмоль/м², т.е. 4,3, 4,5 и 6,3×10¹⁸ O_s/м². Таким образом, близкое значение [O_s] следовало ожидать и для эталонного образца, применявшегося в работе [62]. Определение удельной поверхности мессбауэровского образца показало, что S_{БЭТ} = 14 м²/г (это значение фактически совпало со значением, полученным для эталона S_{БЭТ} = 15 м²/г). Поскольку спектры ¹¹⁹Sn свидетельствовали о локализации ионов Sn⁴⁺ на поверхности кристаллитов и было известно общее содержание олова в образцах, это позволило рассчитать число вакансий кислорода в координационных полиэдрах соседних с оловом координационно ненасыщенных катионов Cr³⁺. Было показано, что три анионные вакансии в локальном окружении поверхностного Sn²⁺ одновременно принадлежат полиэдрам трех соседних катионов Cr³⁺ (не изображенном на рис. 52). Поскольку при последующем окислении Sn²⁺ кислородом одна из вакансий заполняется анионом O²⁻, на каждый поверхностный катион Sn⁴⁺, участвующий в катализе, приходится две вакансии V_{O²⁻}. Это означает, что максимальное число вакансий V_{O²⁻}, связанных с поверхностными катионами олова, должно составлять

$$[V_{O^{2-}}] = 2N_{Sn}/S_{БЭТ} = 3,8 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}.$$

Поскольку при таком расчете не учитывались вакансии кислорода, имеющие в своем окружении только катионы хрома, значение [V_{O²⁻}], определенное на основании мессбауэровских данных, хорошо согласуется со значениями [O_s], полученными хроматографическим методом для катализатора без добавок олова. Мессбауэровские спектры ¹¹⁹Sn показали, таким образом, что в оловосодержащем образце подавляющая часть поверхностных вакансий кислорода имеет смешанное катионное окружение, в то время как в эталонном катализаторе они связаны только с катионами хрома (рис. 65).

Это различие и является причиной возрастания энергии активации при введении добавок олова. Можно предположить, что более высокая степень окисления Sn^{4+} приводит к более прочному связыванию O_S с поверхностью катализатора, понижая тем самым его активность в окислении CO.

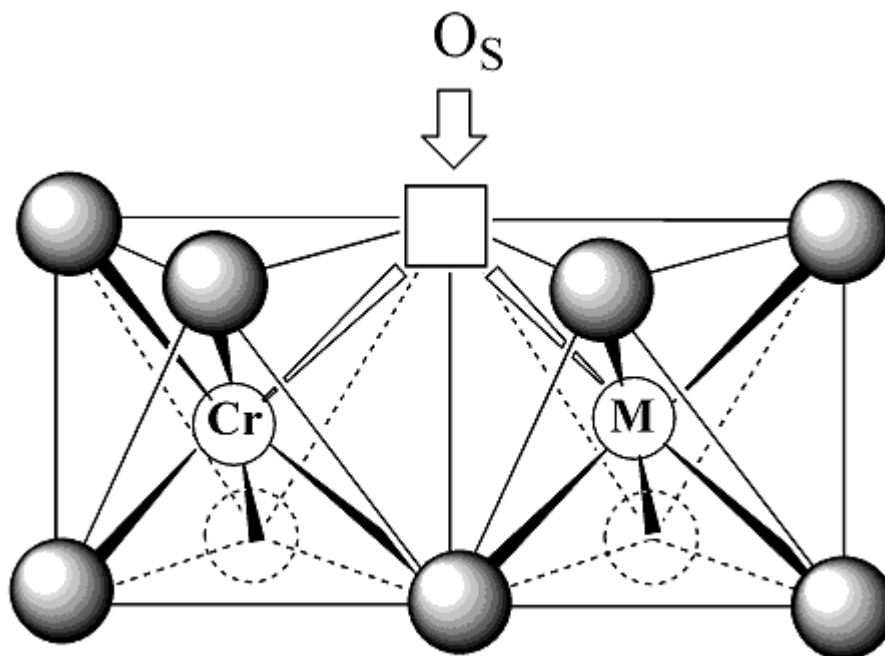


Рис. 65. Локальное окружение центра адсорбции активного атома кислорода O_S на поверхности (111) кристаллита в катализаторах на основе Cr_2O_3 (M = катион Cr^{3+} или Sn^{4+})

Данное предположение подтверждено результатами исследования реакции окисления CO в присутствии Cr_2O_3 , содержащего поверхностные катионы $^{121}\text{Sb}^{5+}$. Появление на поверхности Cr_2O_3 , катиона в более высокой степени окисления, чем Sn^{4+} , привело к дополнительному увеличению энергии активации ($E_\text{a} = 153$ кДж/моль). Изложенный материал дает представление о разнообразии задач, решаемых мессбауэровской спектроскопии при исследовании катализаторов.

Другие примеры использования зондовых катионов 5s5p-элементов для физико-химической диагностики гетерогенных каталитических процессов рассмотрены в недавно опубликованном обзоре [63].

Заключение

Достоинства и недостатки мессбауэровской спектроскопии как метода физико-химической диагностики неорганических материалов

Цель курса заключалась в том, чтобы подготовить химика-исследователя к практическому использованию мессбауэровской спектроскопии. Для этого потребовалось напомнить некоторые сведения по физике и показать, как можно извлечь химическую информацию, анализируя различные типы сверхтонких взаимодействий.

Основные достоинства метода:

- Мессбауэровский спектр – источник сведений об электронной оболочке резонансного атома и его локальном окружении в твердом теле. Спектральные параметры (***изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, магнитное сверхтонкое поле***) позволяют охарактеризовать состояние не только самого мессбауэровского атома, но и соседей, с которыми он образует химические связи.
- «Динамические параметры» мессбауэровского спектра (***f-фактор, доплеровский сдвиг второго порядка, эффект Гольданского-Карягина***) позволяют получать разнообразную информацию о тепловых колебаниях, как отдельных атомов, так и атомных группировок в структуре твердого тела.
- Интенсивность резонансного поглощения (***площадь спектра***), зависит от содержания мессбауэровского элемента, что позволяет проведение количественных определений. Являясь неdestructивным методом физико-химической диагностики, мессбауэровская спектроскопия обеспечивает получение данных, непосредственно относящихся к веществу в твердом состоянии.
- Мессбауэровская спектроскопия – инструмент исследования ***быстрых процессов***. Это становится возможным благодаря сравнительно малому, по химическим меркам, времени жизни мессбауэровского уровня, а также – достаточно высокой частоте ларморовой прецессии ядерных спинов.
- ***Мелкокристаллические и рентгеноаморфные вещества*** пригодны для изучения методом мессбауэровской спектроскопии. В случае веществ, способных находиться в магнитно упорядоченном состоянии, мессбауэровские спектры позволяют охарактеризовать ***гранулометрический состав*** наночастиц.

Главный недостаток метода

заключается в очень малом числе «мессбауэровски активных элементов», реально пригодных для химических исследований. По сути такие элементы можно пересчитать на пальцах: железо (^{57}Fe), олово (^{119}Sn), сурьма (^{121}Sb), европий (^{151}Eu)...

В некоторых случаях этот недостаток удастся частично восполнить, используя «зондовую мессбауэровскую спектроскопию, т.е. исследуя *спектры удобных мессбауэровских изотопов, введенных в исследуемое вещество в виде примесных добавок*. Особенно интересные возможности открывает применение «немагнитных» катионов ^{119}Sn для изучения магнитно упорядоченных веществ. Это обусловлено спиновой поляризацией ^{119}Sn , приводящей к появлению магнитной сверхтонкой структуры, отсутствующей в спектрах собственных соединений олова.

В каких же случаях химику, обходившемуся в своей работе более распространенными физико-химическими методами, имеет смысл обратиться в одну из лабораторий, применяющих мессбауэровскую спектроскопию?

Как правило, это всегда целесообразно, когда в исследуемом веществе ***железо является одним из основных компонентов*** исследуемого вещества. Мессбауэровские эксперименты на ядрах ^{57}Fe , для которых потребуется от нескольких десятков до нескольких сотен миллиграммов образца, позволят:

- уточнить валентное и спиновое состояние железа, в том числе при исследовании фаз, содержащих этот элемент в разных степенях окисления;
- определить распределение катионов железа по неэквивалентным позициям и проследить за его изменениями;
- выявить особенности состояния железа в аморфных образованиях, диагностика которых невозможна методом рентгенофазового анализа;
- исследовать гранулометрический состав высокодисперсных веществ, обладающих суперпарамагнитными свойствами;
- быстро оценить температуру магнитного упорядочения изучаемого соединения и т.д.

Когда объектами исследования являются *соединения олова*, применение мессбауэровской спектроскопии позволяет определить относительное содержание неэквивалентных химических форм этого элемента, независимо от степени кристалличности образцов. Кроме того, спектры ^{119}Sn – источник сведений о кристаллической структуре и особенностях химической связи.

Когда исследуемое *вещество образовано немессбауэровскими элементами*, но для оптимизации его функциональных свойств часто используются различные добавки. Если в их число входят железо и олово, применение мессбауэровской спектроскопии всегда целесообразно. Анализ спектров даст информацию о распределении примесной добавки в изучаемом веществе и, кроме того, поможет выяснить механизм ее модифицирующего действия. Иногда мессбауэровские спектры (например, ^{119}Sn) могут послужить подсказкой для объяснения эффекта, связанного с присутствием в том же веществе изовалентных примесных катионов другого элемента (например, Ti^{4+}), используемого на практике, но не имеющего резонансного изотопа.

Применяя примесные катионы в качестве зондовых следует помнить, что их спектры иногда могут оказаться нерепрезентативными, т.е. содержащуюся в них информацию нельзя безоговорочно использовать для интерпретации свойств основного вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. К.Б.Заборенко, Б.З.Июфа, В.Б.Лукьянов, И.О.Богатырев. *Метод радиоактивных индикаторов в химии*. М.: Высшая школа. 1964.
2. Г.Фридлендер, Дж.Кеннеди, Дж.Миллер. *Ядерная химия и радиохимия*. М.: Мир. 1967.
3. J.H.Brewer, K.M.Krowe. // *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.* 1978. V. 28. P. 239.
4. Э.Карлсон, Э.Маттиас, К.Зигбан. *Возмущенные угловые корреляции*. М.: Атомиздат. 1966.
5. R.L.Mössbauer. // *Zs. Phys.* 1958. V. 151. P. 124.
6. Mössbauer Effect Reference and Data Journal <http://www.unca.edu/medc/>
7. Г.Вертхейм. *Эффект Мессбауэра*. М.:Мир.1966.
8. J.P.Bocquet, Y.Y.Chu, O.C.Kistner et al. // *Phys. Rev. Letters*. 1966. V. 17. P. 809.
9. P.A.Flinn. In: *Mössbauer Isomer Shifts*. Amsterdam: North Holland. 1978. P.593-616.
10. S.L.Ruby, G.K.Shenoy. In: *Mössbauer Isomer Shifts*. Amsterdam: North Holland. 1978. P.617-659.
11. L.R.Walker, G.K. Werthheim., V.Jaccarino // *Phys. Rev. Letters*. 1961. V. 6. P. 98.
12. G. Berns. // *Phys. Rev.* 1959. V. 115. P. 357.
13. F.Borsa, R.G.Barnes // *Phys. Rev. Letters*, 1964. V. 12. P. 281.
14. Химические применения мессбауэровской спектроскопии/ Под ред. Гольданского В.И., Крижановского Л.И., Храпова В.В. - М.:Мир. 1970.
15. A.J.F.Boyle, D.St.P.Bunbary, C.Edwards // *Proc. Phys. Soc.*, 1962. V.79. P. 416.
16. С.В.Карягин. // *ДАН СССР*. 1963. Т. 148. С. 1102.
17. P.A.Flinn, S.L.Ruby, W.L.Kehl. // *Science*, 1964. V. 143. P. 1434.
18. В.С.Шпинель. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М.: Наука. 1969.
19. S.S.Hanna, J.Heberle, C.Littlejohn, G.D.Perlow, R.S.Preston, D.H.Vincent. // *Phys. Rev. Letters*, 1960. V. 4. P. 177.
20. C.Do-Dinh, E.F.Bertaut, J.Chappert. // *J. de Physique*. 1969. V. 30. P. 566.
21. K.Haneda, A.H.Morrish. // *Phys. Letters*, 1977. V. 64 A. P. 259.
22. П.Б.Фабричный, А.М.Бабешкин, А.Н.Несмеянов, В.Н.Онучак. // *Физика твердого тела*, 1970. Т.12. С. 2032.
23. I.G.Minyalova, I.A.Presniakov, K.V.Pokholok, A.V.Sobolev, A.V.Baranov, G.Demazeau, G.A.Govor, A.K.Vetcher. // *J.Solid State Chem.*, 2000. V. 151. P. 313.
24. Д.А.Храмов, А.В.Полосин. // *Физика твердого тела*, 1983. Т.25. С. 2769.
25. N.Blum, A.J.Freeman, J.W.Shaner, L.Grodzins. // *J. Appl. Phys.*, 1965. V. 36. P. 1169.
26. P.B.Fabritchnyi, M.V.Korolenko, M.I.Afanasov, M.Danot, E.Janod. // *Solid State Commun.*, 2003. V. 125. P. 341.
27. J.J.Stickler, S.Kern, A.Wold, G.S.Heller. // *Phys. Rev.*, 1967. V. 164. P. 765.
28. F.K.Lotgering, A.M. van Diepen. // *J. Phys. Chem. Solids*, 1977. V. 38. P. 569.

29. M. Danot, M. I. Afanasov, P. B. Fabritchnyi, A. S. Golub, N. D. Lenenko, Yu. N. Novikov, K. V. Pokholok, I. A. Presniakov. // *Solid State Ionics*. 2000. V. 128. P. 211.
30. L. Fournes, Y. Potin, J. C. Grenier, G. Demazeau, M. Pouchard. // *Solid State Commun.*, 1987. V. 62. P. 239.
31. R. E. Vandenberghe, E. De Grave. In: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. N.Y.: Plenum Press. 1989. V. 3. P. 59.
32. W. J. Schuele, S. Shtrikman, D. Treves. // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. P. 1010.
33. И. С. Любутин, Ю. С. Вишняков. // *Кристаллография*. 1972. Т. 17. С. 960.
34. В. А. Боков, Г. В. Попов, Н. Н. Парфенова, Г. Г. Юшина. // *Физика твердого тела*. 1972. Т. 14. С. 104.
35. П. Б. Фабричный, Е. В. Ламыкин, А. М. Бабешкин, А. Н. Несмеянов. // *Физика твердого тела*. 1971. Т. 13. С. 3417.
36. М. В. Короленко, С. А. Медведев, В. Е. Ткаченко, М. И. Афанасов, М. Дано, П. Б. Фабричный. // *Ж. неорган. химии*. 2004. Т. 49. С. 663.
37. В. Е. Ткаченко, М. В. Короленко, М. Дано, П. Б. Фабричный. // *Ж. неорган. химии*. 2005. Т. 50. С. 1423.
38. B. J. Evans, L. J. Swartzendruber. // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 6. P. 223.
39. P. B. Fabritchnyi, J. M. Dance, F. Menil, J. Portier, P. Hagenmuller. // *Solid State Commun.*, 1973. V. 13. P. 655.
40. M. Danot, V. E. Tkachenko, K. V. Pokholok, S. Maingaud, P. B. Fabritchnyi, J. Rouxel. // *Material Research. Bull.* 1995. V. 30. P. 563.
41. П. Б. Фабричный. // *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*. 1985. Т. 30. С. 143.
42. П. Б. Фабричный, М. Байяр, М. Пушар, А. М. Бабешкин, П. Хагенмюллер. // *Физика твердого тела*. 1974. Т. 16. С. 2109.
43. J. B. Goodenough. // *Phys. Rev.* 1960. V. 117. P. 1442.
44. P. B. Fabritchnyi, L. Fournes, G. Demazeau, M. I. Afanasov, I. A. Presnyakov. // *J. Solid State Chem.* 1992. V. 96. P. 263.
45. P. B. Fabritchnyi, L. P. Fefilatiev. // *Solid State Commun.* 1978. V. 28. P. 513.
46. П. Б. Фабричный, А. Н. Процкий, В. П. Горьков, Тран Мин Дюк, Ж. Демазо, П. Хагенмюллер. // *ЖЭТФ*. 1981. Т. 81. С. 1145.
47. М. И. Афанасов, А. А. Рябчиков, М. В. Короленко, Н. И. Морозова, П. Б. Фабричный. // *Известия РАН, серия физическая*. 2001. Т. 65. С. 1035.
48. S. W. Marshall, R. N. Wilenzick. // *Phys. Rev. Letters*. 1966. V. 16. P. 219.
49. W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris, R. H. Lindquist. // *Phys. Rev.* 1966. V. 142. P. 327.
50. S. Mørup, H. Topsøe. // *Appl. Phys.* 1976. V. 11. P. 63.
51. I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, J. A. Bahteeva, K. V. Pokholok, D. S. Filimonov, K. R. Poeppelmeier, V. L. Kozhevnikov. // *J. Solid State Chem.* 2006, V. 179, P. 3045.
52. D. Guenzburger, D. M. S. Esquivel, J. Danon. // *Phys. Rev. B*. 1978. V. 18. P. 4561.
53. R. H. Herber, D. Johnson. // *Inorg. Chem.* 1979. V. 18. P. 2786.
54. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, D. N. E. Buchanan. // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. P. 2429.

55. G.Demazeau, P.B.Fabritchnyi, L.Fournes, S.Darrac, V.P.Gorkov, K.V.Pokholok, J.Etourneau. // *Solid State Commun.* 1993. V. 87. N 2. P. 109.
56. M.Takano, N.Nakanishi, Y.Takeda, S.Naka, N.Takada. // *Material Res. Bull.* 1977. V. 12. P. 923.
57. M.Schmidt, M.Hofmann, S.J.Campbell. // *J. Phys., Condens. Matter*, 2003. V. 15. P.8691.
58. Б.Бюффа, Ж.Демазо, М.Пушар, Л.Фурнес, Ж.М.Данс, П.Б.Фабричный, П.Хагенмюллер. // *Физика твердого тела*. 1981. Т. 23. С. 1145.
59. H.Topsøe, J.P.Dumesic, M.Boudart. // *J. Catal.* 1973. V. 28. P. 477.
60. A.M.van der Kraan, W.L.T.M.Ramselaar, V.H.J. de Beer. In: : *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. N.Y.: Plenum Press. 1989. V. 3. P. 371.
61. P.B.Fabritchnyi, N.R.Sudakova, V.V.Berentsveig, G.Demazeau, M.I.Afanasov, J.Etourneau. // *J. Materials Chemistry*. 1992. V. 2. P.763.
62. A.Miyamoto, T.U., Y.Murakami. // *J. Catal.* 1983. V. 80. P. 106.
63. П.Б.Фабричный, М.И.Афанасов, М.Дано. // *Российский химический журнал*. 2007. Т. 60. С. 44.