

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

539.166 3

## МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ \*)

*Р. Гербер*

*Открытие в физике дало в руки химикам чувствительный метод измерения энергетических состояний атомных ядер и указало новые пути исследования строения сложных молекул.*

Один из наиболее плодотворных новых инструментов, с помощью которого химики могут изучать структуру молекул и молекулярные связи, — это спектроскопия, основанная на эффекте Мёссбауэра, за открытие которого Р. Мёссбауэр был удостоен Нобелевской премии по физике в 1961 г. Тремя годами ранее Мёссбауэр обнаружил, что некоторые радиоактивные источники могут излучать  $\gamma$ -лучи с поразительно малым разбросом длин волн, если излучающие атомы находятся в кристаллической решетке, способной, как целое, воспринимать отдачу, возникающую при излучении  $\gamma$ -лучей. До тех пор, пока атомы не заключены в такой решетке, энергетический спектр излучаемых  $\gamma$ -лучей зависит от того, как распределяется полная энергия между испускаемым фотоном ( $\gamma$ -квантом) и претерпевающим отдачу источником. Если источник свободен для случайной отдачи, то его можно сравнить с подвешенным в воздухе стреляющим ружьем; если же источник надежно закреплен в кристалле, то его можно сравнить с ружьем, жестко закрепленном на проверочном стенде.

Типичным  $\gamma$ -излучателем, обнаруживающим эффект, открытый Мёссбауэром, является изотоп  $\text{Fe}^{57}$ , который образуется при распаде радиоактивного  $\text{Co}^{57}$  (цифры обозначают полное число протонов и нейтронов в ядре). Сразу после своего образования изотоп  $\text{Fe}^{57}$  находится в возбужденном состоянии; при переходе в основное состояние, т. е. в состояние с наименьшим энергетическим уровнем, он испускает  $\gamma$ -квант. Если этот испущенный  $\gamma$ -квант падает на мишень, содержащую атом  $\text{Fe}^{57}$ , находящийся в основном состоянии, то  $\gamma$ -квант поглотится обычным образом, переводя ядро мишени из основного в первое возбужденное состояние. Если по какой-либо причине энергия основного состояния мишени слегка отличается от своего «нормального» значения (которое должно быть определено), падающий  $\gamma$ -квант не поглотится. Помещая детектор  $\gamma$ -лучей на одной линии с излучателем и мишенью, можно легко определить, происходит ли поглощение.

Получая методом Мёссбауэра  $\gamma$ -лучи с прецизионной длиной волны, можно достичь столь критической разницы между наличием и отсутствием

\*) R. H. Herber, Mössbauer Spectroscopy, Scientific American 225 (4), 86 (1971). Перевод Н. И. Гинзбург.

Автор статьи Рольф Гербер — профессор химии Университета Ратгерса, США.

поглощения, что становится возможным детектировать предельно малые изменения энергии основного состояния ядра мишени. Например, физики смогли подтвердить предсказание Эйнштейна о том, что длина волны излучения, проходящего в гравитационном поле, претерпевает изменение. Это было проверено просто путем установки источника несколькими метрами выше поглотителя в гравитационном поле Земли. В таких условиях длина волны излученных  $\gamma$ -лучей уже не совпадала в точности с длиной волны, необходимой для возбуждения ядер мишени из основного состояния. Такие применения эффекта Мёссбауэра, безусловно, весьма далеки от исследований химической природы вещества. Первое время (в 1958—1959 гг.) единственную видимую связь между эффектом Мёссбауэра и химией можно было найти лишь в совете одного из физиков: «Для приготовления хорошего источника, не претерпевающего отдачи, найдите себе хорошего химика».

Хотя эффект Мёссбауэра продолжает быть полезным для физиков. выяснилось, что он является весьма общим и мощным инструментом в руках химико-физиков. Основанная на эффекте Мёссбауэра спектроскопия широко используется при изучении химических связей, строения молекул и распределения электронного заряда вокруг атомов. Совместно с другими методами (такими, как оптическая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс и дифракция рентгеновских лучей) она приносит фундаментальную информацию о том, каким образом атомы образуют молекулярные структуры. Так же как и спектроскопия, основанная на ядерном магнитном резонансе, мёссбауэровская спектроскопия дает информацию о молекулах, извлекая данные путем изучения внутреннего строения атомных ядер. Она оперирует, таким образом, на более глубоком уровне, чем инфракрасная спектроскопия и дифракция рентгеновских лучей, где информация приходит в основном от электронов.

Эффект Мёссбауэра снабжает нас датчиком, с помощью которого мы определяем, как изменяется (даже если оно меняется очень незначительно) энергетическое состояние атомного ядра под влиянием других атомов, образующих молекулу. Обычно атомы ядра находятся в основном состоянии. Однако точный уровень этого состояния возмущен влиянием молекулярного окружения, в котором располагаются атомы. Химическое происхождение таких возмущений было выяснено в 1960 г. Кистнером и Саньяром из Брукхейвенской Национальной лаборатории. Они учли, что, в согласии с принципами квантовой механики, электроны, обычно окружающие ядро, имеют конечную вероятность оказаться внутри этого ядра. Электроны могут поэтому взаимодействовать с ядерным веществом (особенно с протонами) и изменять энергетические уровни ядра. Степень этого отклонения слегка меняется, когда ядро оказывается в составе различных молекул, каждая из которых существенным образом модифицирует его электронное окружение. Во многих случаях радиус ядра также меняется, в согласии с энергетическим состоянием, т. е. данное ядро будет различным образом взаимодействовать с одним и тем же электронным окружением в зависимости от того, находится ли оно в основном состоянии с данным радиусом или в состоянии с более высокой энергией и другим радиусом.

Чтобы исследовать энергетические состояния определенного атомного ядра с помощью эффекта Мёссбауэра, нужно иметь источник, состоящий из того же элемента, находящегося в возбужденном состоянии. Для получения возбужденного ядра обычно нужно найти радиоактивный изотоп, который при распаде образует желаемый изотоп в возбужденном

состоянии. В настоящее время найдены подходящие источники для 40 элементов (рис. 1). Однако в связи с частными особенностями наиболее подходящими для мёссбауэровской спектроскопии оказались три изотопа:  $Co^{57}$ , который при распаде образует  $Fe^{57}$ ,  $Sn^{119}$  (образуется при распаде долгоживущего изомера того же изотопа) и  $I^{129}$  (образуется при распаде

																Инертные газы						
IA																IIIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIA	He
H	Li															B	C	N	O	F	Ne	
IIA	Be															Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIII			IB	IIA											
K <sup>1</sup>	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe <sup>2</sup>	Co	Ni <sup>1</sup>	Cu	Zn <sup>1</sup>	Ga	Ge <sup>1</sup>	As	Se	Br	Kr <sup>1</sup>					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru <sup>2</sup>	Rh	Pd	Ag <sup>1</sup>	Cd	In	Sn <sup>1</sup>	Sb <sup>1</sup>	Te <sup>1</sup>	I <sup>2</sup>	Xe <sup>2</sup>					
Cs	Ba <sup>1</sup>	La	Hf <sup>4</sup>	Ta <sup>2</sup>	W <sup>5</sup>	Re <sup>1</sup>	Os <sup>5</sup>	Ir <sup>4</sup>	Pt <sup>2</sup>	Au <sup>1</sup>	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac																				
			Ce	Pr <sup>1</sup>	Nd <sup>1</sup>	Pm <sup>1</sup>	Sm <sup>3</sup>	Eu <sup>4</sup>	Gd <sup>6</sup>	Tb <sup>1</sup>	Dy <sup>6</sup>	Ho <sup>1</sup>	Er <sup>5</sup>	Tm <sup>1</sup>	Yb <sup>6</sup>	Lu						
			Th <sup>1</sup>	Pa <sup>1</sup>	U <sup>1</sup>	Np <sup>1</sup>	Pu <sup>1</sup>	Am <sup>1</sup>	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No							

Рис. 1. Элементы, для которых наблюдается эффект Мёссбауэра (обведены жирной линией).

Их число достигает теперь 40 (из 103 элементов периодической таблицы). Число в нижнем левом углу обозначает количество изотопов элемента, для которых наблюдается эффект Мёссбауэра. Число в правом верхнем углу — количество наблюдаемых энергетических переходов; их может быть больше, чем изотопов, если у изотопа наблюдается более одного перехода. Наиболее широко применяются для химических исследований три изотопа:  $Fe^{57}$ ,  $Sn^{119}$  и  $I^{129}$ .

изотопа  $Te^{129}$ ). Используя эти изотопы в качестве источников  $\gamma$ -лучей, химики получили возможность изучать многочисленные соединения железа, олова и йода.

Но если энергетические состояния ядра меняются в зависимости от его химического окружения, как добиться того, чтобы  $\gamma$ -квант со строго определенной частотой был поглощен? Для этого нужно изменить частоту  $\gamma$ -лучей, направленных на мишень, двигая источник и поглотитель друг относительно друга. Если источник движется навстречу поглотителю, частота  $\gamma$ -квантов слегка увеличивается (укорачивается длина волны). И наоборот, если источник и поглотитель движутся в разные стороны друг от друга,  $\gamma$ -кванты достигают поглотитель с несколько более низкой частотой. Такие изменения частоты, возникающие при относительном движении источника и мишени, известны как эффект Допплера.  $\gamma$ -излучение поглощается, когда его энергия соответствует энергии наименьшего состояния ядер поглотителя. Говоря точнее,  $\gamma$ -лучи поглощаются и почти мгновенно (в течение  $10^{-9}$ — $10^{-7}$  сек) вновь излучаются во всех направлениях; такое явление носит название резонансной флуоресценции. В этом случае поглотитель действует как однородный рассеиватель, т. е. существенная часть  $\gamma$ -излучения, падающего на поглотитель, уже не проходит через образец и, следовательно, не достигает расположенного за ним детектора излучения.

Для проведения экспериментов по мёссбауэровской спектроскопии (рис. 2) нужно устройство, которое приводило бы в движение источник и поглотитель по отношению друг к другу, и средства регистрации интенсивности  $\gamma$ -лучей в зависимости от относительной скорости источника

и поглотителя (рис. 3). Если интенсивность прошедшего излучения построить как функцию относительной скорости, то окажется, что она

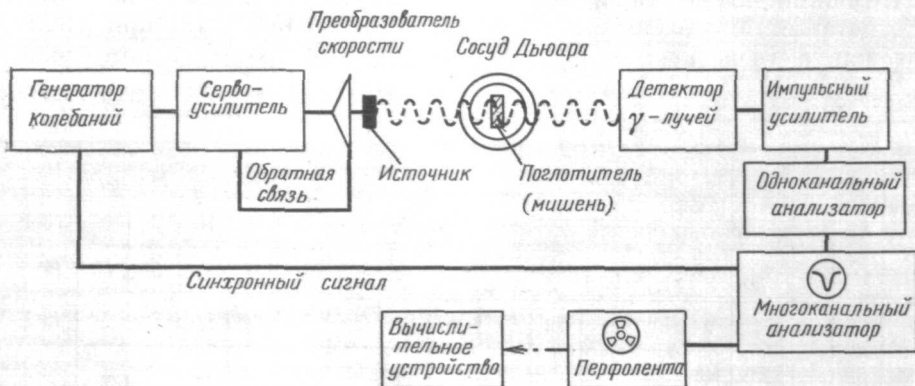


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для наблюдения эффекта Мёссбауэра. Генератор колебаний сообщает точное периодическое движение преобразователю скорости, перемещающему источник относительно поглотителя, находящегося в сосуде Дьюара при низкой температуре. Преобразователь служит для создания точного изменения частоты  $\gamma$ -квантов (штриховая линия), испускаемых возбужденными ядрами источника. Когда частота  $\gamma$ -квантов точно совпадает с частотой, необходимой для возбуждения ядер образца, некоторая часть  $\gamma$ -излучения поглощается. Это изменение излучения регистрируется детектором  $\gamma$ -излучения и подается на экран многоканального анализатора.

проходит через минимум, когда частота падающих  $\gamma$ -квантов в точности совпадает с частотой, необходимой для возбуждения ядер в поглотителе.

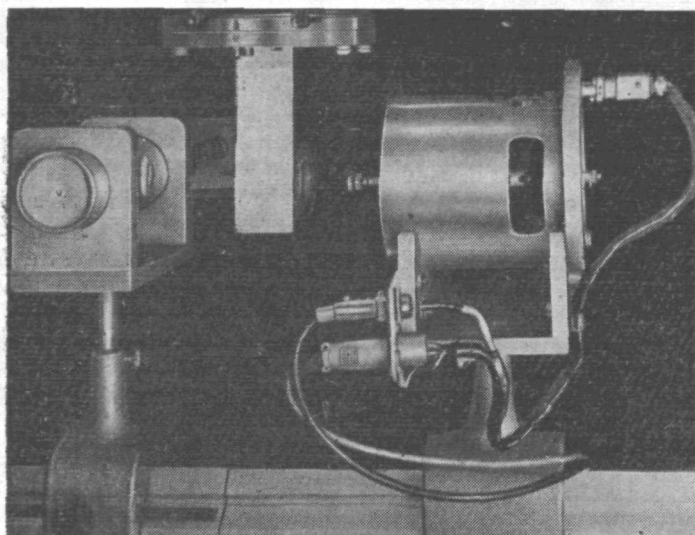


Рис. 3. Установка для наблюдений мёссбауэровской спектроскопии лаборатории автора в университете Ратгерса.

$\gamma$ -излучатель смонтирован на тонком стержне, прикрепленном к электромеханическому преобразователю скорости (цилиндрический прибор справа). Излучение проходит через образец, находящийся в сосуде Дьюара с жидким азотом (в центре) и попадает на заэкранированный свинцом детектор  $\gamma$ -лучей (слева). Преобразователь скорости и детектор смонтированы на рельсах оптической скамьи, чтобы можно было изменять геометрию установки.

Типичный спектр эффекта Мёссбауэра характеризуется величиной поглощения, а также положением и шириной линии поглощения (рис. 4).

Чем короче время жизни возбужденного ядерного состояния, тем больше наблюдаемая ширина линии. Одной из впечатляющих черт мёссбауэровской спектроскопии является малость энергии модуляции, необходимой для сдвига энергии источника по отношению к энергии поглотителя на одну ширину линии. Для изотопа  $\text{Fe}^{57}$  «естественная» ширина линии (вычисленная по времени жизни возбужденного состояния) равна лишь  $4,67 \cdot 10^{-9}$  эв. Поскольку в экспериментах участвуют и источник, и поглотитель, минимальная ширина линии, которую можно наблюдать, равна

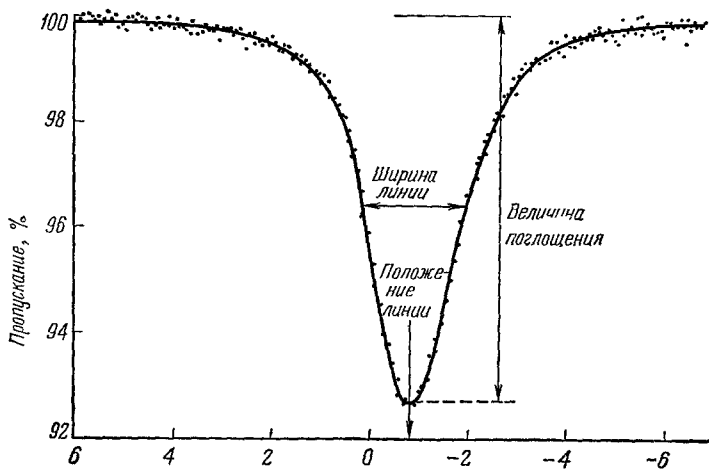


Рис. 4. Простой мёссбауэровский спектр состоит из одного резонансного максимума, который возникает при резком снижении потока  $\gamma$ -лучей, достигающих детектора.

Степень этого снижения называют величиной поглощения. Положение линии на горизонтальной шкале показывает скорость (положительную или отрицательную), сообщенную источнику.

удвоенной естественной ее ширине; в случае  $\text{Fe}^{57}$  это составляет  $9,34 \times 10^{-9}$  эв. Энергия  $\gamma$ -кванта, излученного ядром изотопа  $\text{Fe}^{57}$  при его переходе из первого возбужденного состояния в основное, равна  $1,44 \cdot 10^4$  эв. Следовательно, минимальная энергия модуляции равна лишь  $6,5 \cdot 10^{-13}$  части энергии возбуждения ядра.

Нельзя, однако, думать, что эксперимент Мёссбауэра дает возможность определять энергию ядерного перехода с точностью до  $6,5 \cdot 10^{-13}$ . Фактически мы обычно знаем энергию с точностью примерно  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ . Можно определить с огромной точностью (вплоть до малых долей ширины линии) лишь факт совпадения двух энергий возмущения (энергий источника и поглотителя). Это в какой-то степени аналогично знаниям водителя, который ведет свою машину от Нью-Йорка до Сан-Франциско и в конце путешествия заезжает в свой гараж. Если он проедет лишних 6 дюймов, он сможет услышать (и почувствовать) несовпадение в расстоянии и, как доказательство, увидит сломанный бампер и поврежденный гараж. Однако это не означает, что он теперь знает расстояние от Нью-Йорка до Сан-Франциско с точностью до 6 дюймов. В эксперименте Мёссбауэра таким же образом можно легко видеть, совпадают ли (или почти совпадают) две энергии, не зная точно абсолютных их значений.

Рассмотрим кратко, что происходит в эксперименте Мёссбауэра, когда атом источника и атом поглотителя находятся в различных химических состояниях *A* и *B*. В силу различного химического окружения

энергия, отделяющая основное состояние от возбужденного у ядер источника и поглотителя, также различна. Если энергетическая щель в поглотителе больше, чем в источнике, то излученному  $\gamma$ -кванту нужно добавить энергию, чтобы компенсировать разность с энергией, требуемой для «перекачки» ядра поглотителя из

основного состояния в возбужденное. И наоборот, если энергетическая щель в поглотителе меньше, чем в источнике, то для того, чтобы происходила перекачка, от падающего  $\gamma$ -кванта должна каким-то образом отводиться энергия (рис. 5).

Изменения в энергетической щели, связанные с изменением химического окружения в случае изотопов  $Fe^{57}$  и  $Sn^{119}$ , обычно порядка  $5 \cdot 10^{-8}$  эв.

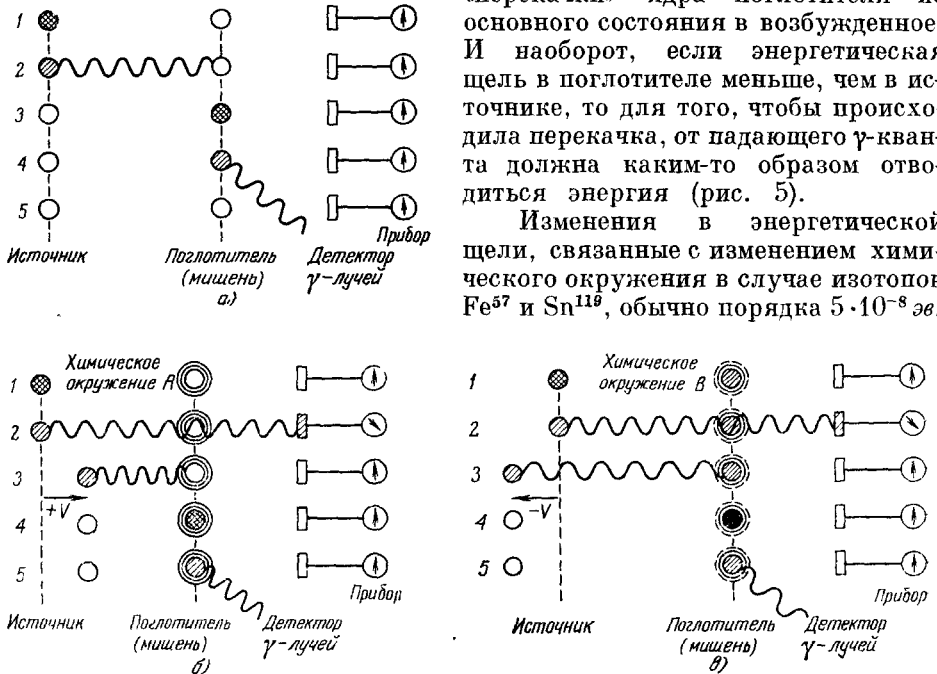


Рис. 5. С помощью эффекта Мёссбауэра можно с большой точностью определять степень смещения энергетических уровней основного состояния атомных ядер, вызываемого их химическим окружением.

На рисунке а) изображен случай, когда источник и мишень — ядра одного и того же элемента с одинаковым химическим окружением, а следовательно, и с одной и той же энергией основного состояния. Источник находится, однако, в первом возбужденном состоянии (1) (двойная штриховка). Когда ядро источника переходит в основное состояние, оно излучает  $\gamma$ -квант с такой частотой, чтобы его могло поглотить ядро мишени (2), которое перейдет при этом в первое возбужденное состояние (3). Через промежуток времени, равный обычно  $10^{-9}$  сек, ядро мишени излучает  $\gamma$ -квант (4) и переходит в основное состояние (5). Поскольку  $\gamma$ -излучение может происходить в любом направлении, оно не обязательно должно попасть на детектор. На рисунке б) изображен случай, когда ядро мишени входит в состав молекулы (химическое окружение А), что слегка снижает его основное состояние (1). Излученному источником  $\gamma$ -кванту теперь недостает энергии, чтобы перевести ядро мишени в первое возбужденное состояние, и этот луч проходит через поглотитель без изменения и попадает на детектор (2). Чтобы обеспечить необходимую добавочную энергию, источнику сообщается скорость (+V), с которой он перемещается по направлению к мишени. Теперь излученный  $\gamma$ -квант поглощается (3), переводя ядро мишени в первое возбужденное состояние (4). Когда это ядро переходит в основное состояние, излученный им  $\gamma$ -квант имеет такую же энергию, как и поглощенный  $\gamma$ -квант. Испускаемое излучение, как и прежде, обладает низкой вероятностью попасть на детектор (5). На рисунке в) изображен случай, когда ядро мишени входит в состав молекулы (химическое окружение В), которая слегка повышает энергию его основного состояния (1). Излученный источником  $\gamma$ -квант обладает слишком большой энергией, чтобы поглотиться, и поэтому он без изменения попадает на детектор (2). Энергия  $\gamma$ -кванта уменьшается, если источнику сообщить отрицательную скорость (—V);  $\gamma$ -квант с пониженной энергией поглотится (3). Ядро мишени переходит в первое возбужденное состояние (4) и почти немедленно испускает  $\gamma$ -квант, аналогичный поглощенному (5). Если подобрать изменение скорости, необходимой для создания  $\gamma$ -кванта, который может поглотиться ядром мишени, можно установить, как изменяется основное состояние ядра под влиянием химического окружения.

Эта разница столь мала, что ее легко компенсировать небольшой относительной скоростью между источником и поглотителем, которую мы будем называть доплеровской скоростью. Требуемая доплеровская скорость равна сдвигу в энергетической щели (скажем,  $5 \cdot 10^{-8}$  эв), деленному на полную энергию перехода ( $1,44 \cdot 10^4$  эв) и умноженному на скорость света. Таких скоростей можно достичь различными способами, но проще всего делать это с помощью электромеханического преобразователя. Для этой

цели годится «репродуктор» такого же типа, какой применяется в звуковых системах с высоким качеством воспроизведения звука.  $\gamma$ -излучатель обычно прикрепляется к стержню, жестко вмонтированному в конус репродуктора. С помощью электросигнала, подаваемого от генератора синусоидальных или треугольных волн, конус очень точно (в смысле амплитуды и частоты) осциллирует с частотой, примерно равной 5 гц.

Относительная скорость движения источника и поглотителя, требуемая для компенсации разности энергий, вызванной изменением их химического окружения, называется *изомерным сдвигом* (или, иногда, *химическим сдвигом*). Она обычно выражается в *мм/сек* или в *см/сек*.

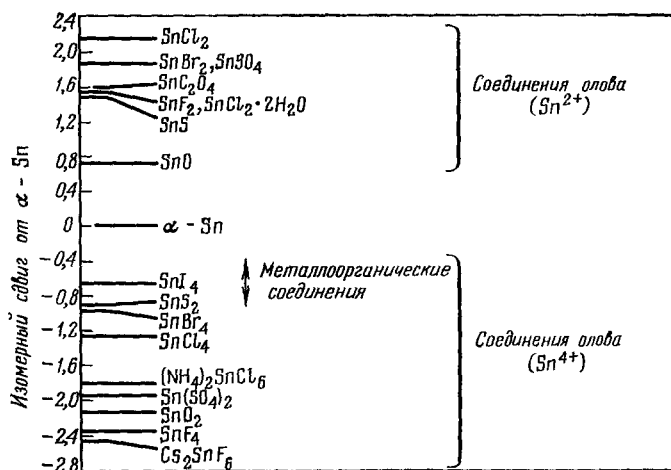


Рис. 6. Изомерные сдвиги соединений олова относительно резонансного максимума металлического олова в кристаллической  $\alpha$ -фазе.

Для органических оловянистых соединений ( $\text{Sn}^{2+}$ ) изомерный сдвиг положителен. Металлоорганические соединения олова и неорганические оловянные соединения ( $\text{Sn}^{4+}$ ) дают отрицательные изомерные сдвиги.

Когда в мёссбауэровской спектроскопии используется олово-119, то оказывается, что соединения двухвалентного олова, в котором атом олова отдает до двух электронов (ион обозначается  $\text{Sn}^{2+}$ ), и соединения четырехвалентного олова (ион  $\text{Sn}^{4+}$ ), в которых атом теряет до четырех электронов, обладают различными изомерными сдвигами (рис. 6). В результате непосредственно из спектра можно определить эффективный заряд атома.

Нужно отметить, что мёссбауэровская спектроскопия связана с сопоставлением двух энергий перехода: энергии перехода в источнике с энергией перехода в поглотителе. В результате изомерный сдвиг всегда отражает разность энергий между двумя химическими состояниями, поэтому абсолютные значения изомерного сдвига не очень существенны. По этой причине изомерные сдвиги часто выражают как сдвиги резонансных линий по отношению к какому-либо выбранному эталону. Когда спектроскопия проводится с изотопом  $\text{Fe}^{57}$ , эталоном служит обычное железо или нитропруссид натрия ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Для изотопа  $\text{Sn}^{119}$  эталонные резонансные линии обычно дают соединения  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BaSnO}_3$  или металлическое олово в кристаллической  $\alpha$ -фазе (рис. 7).

Одно из наиболее плодотворных применений измерений с помощью изомерного сдвига — внесение ясности в концепцию электроотрицательности. Под этим понятием довольно произвольно подразумевается способность атома притягивать электроны. Химику эта концепция помогает

качественно понять характер связей различных атомов или групп атомов, которые могут вступать в соединения с одним и тем же атомом.

Оказывается, что изомерный сдвиг для  $\text{Sn}^{119}$  является чувствительной функцией электроотрицательности атомов, вступивших в соединение с оловом. Изомерный сдвиг для тетрахлорида ( $\text{SnCl}_4$ ), тетрабромидом ( $\text{SnBr}_4$ ) и тетраиодида ( $\text{SnI}_4$ ) систематическим образом зависит от электронного сродства хлора, брома и йода — трех элементов, принадлежащих к одной и той же химической группе галогенов. Аналогичные наблюдения были проведены в нашей лаборатории университета Ратгерса с октаэдрическими комплексами олова с фтором, хлором, бромом и йодом (общая формула  $\text{SnX}_6^{2-}$ ) и со смешанными комплексами этих элементов, такими, как  $\text{SnCl}_2\text{I}_4^-$ .

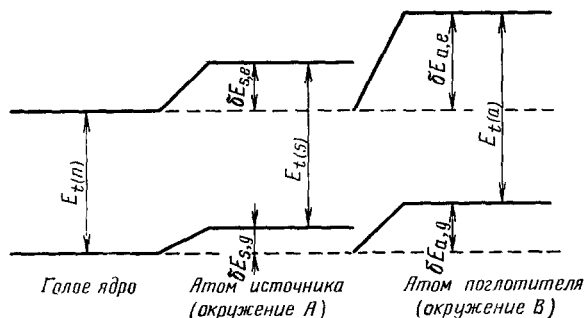


Рис. 7. Схематическое изображение изомерного сдвига, измеряемого с помощью мёсбауэровской спектроскопии, показывающей, как изменяет энергию перехода  $E$  химическое окружение атома источника и атома поглотителя.

Горизонтальные линии соответствуют энергетическим уровням ядра; для голого ядра энергия перехода между основным и первым возбужденным состояниями обозначается через  $E_t(n)$ . Если ядро источника находится в химическом окружении А, энергия основного состояния и первого возбужденного состояний слегка сдвигается вверх на величину  $\delta E_{s,g}$  и  $\delta E_{a,e}$  соответственно. Теперь энергия перехода становится равной  $E_t(s)$ . Обычно ядро поглотителя находится в другом химическом окружении В. Если смещение двух уровней  $\delta E_{a,g}$  и  $\delta E_{a,e}$  больше смещения у источника, энергия перехода  $E_t(a)$  будет также больше. В другом химическом окружении эта энергия может, конечно, быть и меньше. Разность энергий  $E_t(s) - E_t(a)$ , измеренная с помощью мёсбауэровской спектроскопии, называется изомерным сдвигом. Изомерные сдвиги, вызванные различием химического окружения, дают возможность выяснить природу химических связей.

Поскольку можно также синтезировать соединения с оловом, содержащие шесть таких групп, как цианиды ( $\text{NCO}^-$ ) и азиды ( $\text{N}_3^-$ ), в структуру, родственную структуре гексагалогенных комплексов, их электроотрицательность также можно оценить из измерений изомерного сдвига. Поскольку электроотрицательность этих групп нельзя вычислить как электроотрицательность одиночных атомов, в литературе неоднократно обсуждался вопрос об их величинах. Понятно поэтому, что информация, предоставленная мёсбауэровской спектроскопией, оказывается весьма полезной для химиков-теоретиков, пытающихся внести ясность в вопрос о взаимодействиях, приводящих к связям в сложных молекулах.

До сих пор мы рассказывали, как с помощью эффекта Мёсбауэра можно объяснить химическое окружение атома, определяя изменение электронной плотности вокруг атомного ядра. С помощью мёсбауэровской спектроскопии можно также получить информацию о форме распределения электронного заряда вокруг ядра и посредством этого выяснить некоторые данные о строении и симметрии молекул. Состояния ядер характеризуются не только их энергией, но и спиновым квантовым числом. Для ядер с четным числом нуклонов (протонов и нейтронов) спиновое квантовое число равно нулю либо целому числу ( $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ); для ядер с нечетным числом нуклонов спиновое квантовое число полуцелое ( $\pm 1/2, \pm 3/2, \dots$ ).

Наблюдения показывают, что ядра с полужелыми спинами больше  $1/2$  часто оказываются «вырожденными» (т. е. несколько состояний имеют в точности одинаковую энергию), когда они находятся вне поля или

ного сродства хлора, брома и йода — трех элементов, принадлежащих к одной и той же химической группе галогенов. Аналогичные наблюдения были проведены в нашей лаборатории университета Ратгерса с октаэдрическими комплексами олова с фтором, хлором, бромом и йодом (общая формула  $\text{SnX}_6^{2-}$ ) и со смешанными комплексами этих элементов, такими, как  $\text{SnCl}_2\text{I}_4^-$ . Поскольку можно также синтезировать соединения с оловом, содержащие шесть таких групп, как цианиды ( $\text{NCO}^-$ ) и азиды ( $\text{N}_3^-$ ), в структуру, родственную структуре гексагалогенных комплексов, их электроотрицательность также можно оценить из измерений изомерного сдвига. Поскольку электроотрицательность этих групп нельзя вычислить как электроотрицатель-



в однородном электростатическом поле. Вырождение можно снять соответствующим изменением характера электростатического поля. Это означает просто, что в неоднородном поле уровни таких ядер расщепляются на ряд подуровней, соответствующих числу различных ориентаций электрического квадрупольного момента.

Для таких ядер, как  $\text{Fe}^{57}$  и  $\text{Sn}^{119}$ , квадрупольное расщепление, происходящее в неоднородном электростатическом поле, имеет особенно

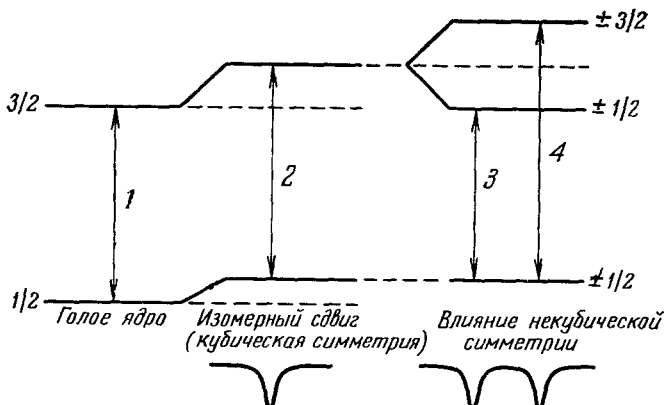


Рис. 8. Расщепление возбужденного состояния возникает, если химическое окружение ядра создает электростатическое поле с некубической симметрией.

Голое ядро переходит из основного состояния со спином  $1/2$  в первое возбужденное состояние со спином  $3/2$  (1). При электростатическом поле с кубической симметрией ядро совершает такой же переход, но при измерении изомерного сдвига получаем несколько большую энергию перехода (2). В поле с некубической симметрией первое возбужденное состояние расщепляется на два подуровня, дающих возможность двух переходов: одного в состояние со спином  $1/2$  (3) и другого — в состояние со спином  $3/2$  (4). Разность между 3 и 4 называют сверхтонким квадрупольным расщеплением. Кривые под рисунком изображают мёссбауэровские спектры, дающие одиночную резонансную линию (для 2) и двойную линию (для 3 и 4).

простую форму. Основное состояние ядра со спином  $1/2$  остается неизменным. Первое возбужденное состояние, имеющее спин  $3/2$ , расщепляется на два подуровня (с проекциями  $\pm 1/2$  и  $\pm 3/2$ ), разделенных энергетической щелью, называемой энергией квадрупольного расщепления. Мёссбауэровский спектр таких ядер будет поэтому давать вместо одной две резонансные линии. Теперь можно наблюдать два перехода: между основным состоянием и нижним уровнем (с проекциями спина  $\pm 1/2$ ) первого возбужденного состояния и между основным уровнем и высшим уровнем (с проекциями спина  $\pm 3/2$ ) первого возбужденного состояния (рис. 8).

С целью иллюстрации сведений о структуре, извлеченных из данных о переходах при квадрупольном расщеплении, остановимся на различии мёссбауэровских спектров двух родственных комплексов железа — иона ферроцианида  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  и иона нитропрусида  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ . Первый ион состоит из атома железа, симметрично связанного с шестью группами цианидов; второй ион не вполне симметричен, так как одна из групп цианидов заменена на нитрогруппу ( $\text{NO}^+$ ). Мёссбауэровский спектр первого иона состоит из резкой одиночной линии; спектр второго иона состоит из двух линий, что указывает на расщепление первого возбужденного состояния в связи с нарушением симметрии (рис. 9). В соединении  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  квадрупольное расщепление между двумя уровнями возбужденного состояния составляет  $1,705 \text{ мм/сек}$  (что эквивалентно  $8,2 \cdot 10^{-8} \text{ эв}$ ). Эти сведения вместе с соответствующими спектроскопическими и структурными данными приводят к достаточно полному молекуляр-

но-орбитальному описанию электронов, связывающих группы цианидов и нитрозила с железом в поле нитропрусида.

С этим же ионом был проведен еще один интересный исследовательский эксперимент, который последовал за сделанным в 1961 г. предположением С. Руби и П. Флинна. Согласно их теории, если при снятии мёссбауэровского спектра ион нитропрусида поместить в магнитное поле, то должно наблюдаться дополнительное магнитное расщепление линий (ядерный эквивалент эффекта Зеемана), из которого можно получить форму электростатического поля. При проведении эксперимента было обнаружено, что градиент поля вокруг атома железа удовлетворял лишь одной из обсуждавшихся моделей молекулярных орбит.

В другом случае мёссбауэровская спектроскопия предоставила доказательства того, что все три

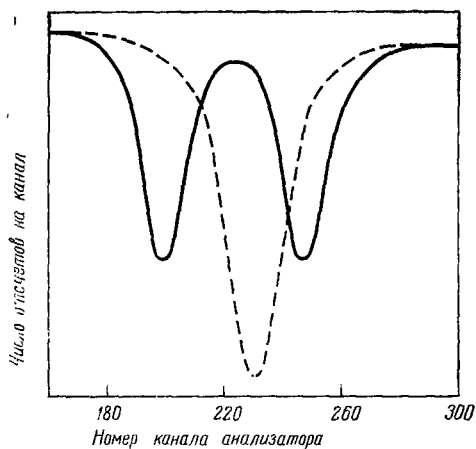


Рис. 9. Сверхтонкое расщепление (сплошная линия) возникает в мёссбауэровском спектре иона  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ , в котором атом железа окружен пятью цианистными группами ( $\text{NO}^+$ ), создающими поле с некубической симметрией.

Когда все шесть окружающих групп являются цианидами, поле имеет кубическую симметрию и мёссбауэровский спектр состоит из одной резонансной линии (штриховая линия).

структуры, предложенные для определенного вещества — додекакарбонила железа — ошибочны. Формула молекулы этого вещества  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . На основе давних инфракрасных данных были предложены две линейные структуры: в одной из них 12 карбонильных групп располагались по схеме 4—2—2—4, в другой по схеме 3—3—3—3 (рис. 10). В первой модели три атома железа соединялись мостиковой связью с двумя конфигурациями карбонильных групп; во второй модели соединение осуществлялось тремя конфигурациями карбониллов. На основе данных, полученных методом дифракции рентгеновских лучей, была предложена еще

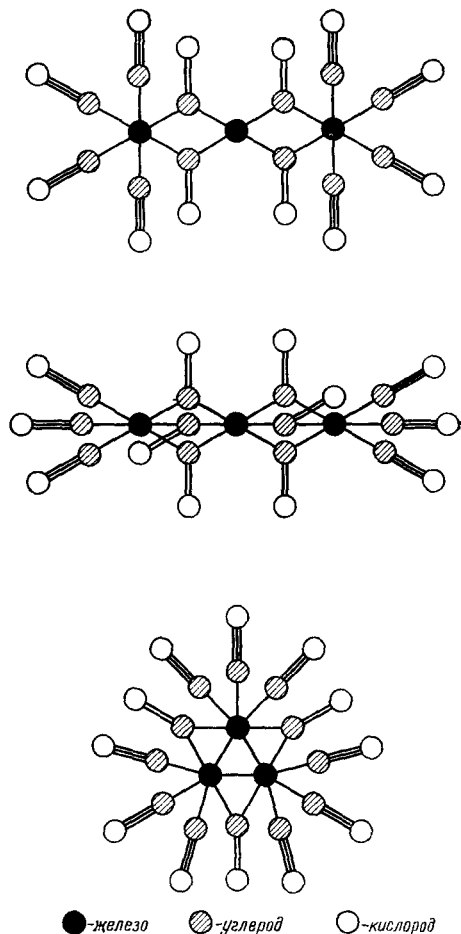


Рис. 10. Предполагаемые структуры додекакарбонила  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , исходя из данных инфракрасной спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей.

Мёссбауэровская спектроскопия показала, что ни одна из них не является правильной (см. рис. 11 и 12).

и третья модель, в которой предполагалось, что все три атома железа эквивалентны и расположены не в открытой цепи, а в углах треугольника.

В совместных работах Г. Вертхейма и нашего сотрудника У. Кингстона был получен мёссбауэровский спектр  $Fe_3(CO)_{12}$  и было обнаружено, что он состоит из трех четко выраженных резонансных линий (рис. 11). Аналогичные результаты были получены группой, работавшей в Гейдельбергском университете. Из нескольких возможных способов интерпретации этого мёссбауэровского спектра с тремя линиями только один, по-видимому, согласуется с современной теорией изомерных сдвигов и квадрупольного расщепления.

Согласно этой интерпретации  $Fe_3(CO)_{12}$  содержит два типа атомов железа, количества которых находятся в соотношении 2 : 1. Атом первого

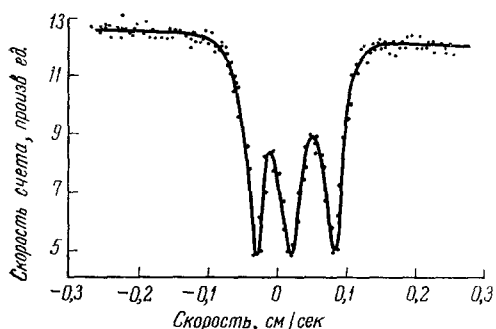


Рис. 11. Мёссбауэровский спектр додекакарбонила  $Fe_3(CO)_{12}$ , охлажденного до температуры жидкого азота, дает три резонансных максимума.

Это означает, что молекула содержит два атома железа с одинаковым химическим окружением и один атом железа со слегка отличным химическим окружением. Первые два атома дают два крайних максимума. Третий атом дает максимум в середине. Легкое уширение центральной линии указывает, по-видимому, на сверхтонкое квадрупольное расщепление.

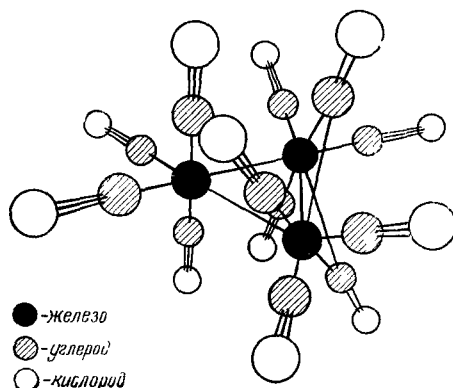


Рис. 12. Правильная структура додекакарбонила  $Fe_3(CO)_{12}$ , определенная Далем и его сотрудниками из Висконсинского университета в результате тщательного изучения с помощью рентгеновских лучей.

Два правых атома железа входят в молекулу с одинаковыми химическими связями, в то время как третий атом железа окружен другим набором атомов.

типа ответствен за квадрупольное расщепление, а атом второго типа дает в спектре одиночную линию поглощения. Далее, электростатическое поле, окружающее атом второго типа, должно обладать кубической (или почти кубической) симметрией, поскольку мёссбауэровский резонанс, приписываемый этому атому, не расщепляется полем. Из мёссбауэровского спектра стало ясно, что входящие в молекулу три атома железа не могут быть эквивалентными. Эти результаты побудили Л. Дая про вести совместно со своими студентами из Висконсинского университета повторные исследования  $Fe_3(CO)_{12}$  методом дифракции рентгеновских лучей. Они получили треугольную структуру с неэквивалентными атомами железа, как и в мёссбауэровской спектроскопии (рис. 12).

Одним из наиболее замечательных достижений мёссбауэровской спектроскопии явилось объяснение структуры соединений, которые не были еще синтезированы в лаборатории обычными химическими методами. Эти искусные опыты были выполнены супругами Перлоу, работающими в Аргоннской Национальной лаборатории. Они изучали два соединения ксенона с хлором —  $XeCl_2$  и  $XeCl_4$ , которые получали при синтезе аналогичных соединений, в которых вместо ксенона входит активный изотоп  $I^{129}$ . При распаде ядро  $I^{129}$  испускает электрон и переходит в возбужденное

ядро  $\text{Xe}^{129}$  с энергией на  $39,6 \cdot 10^3$  эв больше энергии основного состояния. Более ранние эксперименты с ионом  $\text{IO}_3^-$ , содержащим  $\text{I}^{129}$ , показали, что получающийся при распаде йода  $\text{XeO}_3$  идентичен  $\text{XeO}_3$ , синтезируемому непосредственно из обычного ксенона. (Вспомним, что ксенон называли инертным или «благородным» газом, так как думали, что он не вступает ни в какие химические реакции.)

Перлоу поэтому привлекли мёссбауэровскую спектроскопию для исследования соединений  $\text{XeCl}_4$  и  $\text{XeCl}_2$ , получаемых при распаде  $\text{I}^{129}$  в их аналогах. На основании полученных данных они пришли к выводу, что структура  $\text{XeCl}_4$  является плоско-квадратной, а структура  $\text{XeCl}_2$  — линейной. Второй результат неудивителен; что же касается  $\text{XeCl}_4$ , то можно было думать, что в «истинно» основном состоянии структура его молекулы тетраэдрическая, а не плоско-квадратная. Если сравнить типичные периоды колебаний таких молекул ( $10^{-13}$  сек) со временем жизни возбужденного состояния ядра ( $10^{-9}$  сек), становится ясным, что за время, характерное для мёссбауэровского перехода, молекула  $\text{XeCl}_4$  совершает, возможно, 10 000 колебаний около положения своего равновесия. Можно считать, что плоско-квадратная конфигурация действительно соответствует конфигурации основного состояния.

Мёссбауэровская спектроскопия также широко используется при изучении металлоорганических соединений, в которых центральный атом соединен с одной или более окружающими группами связью металл — углерод. В 1961 г. Г. Стоклер, Г. Вертхейм и автор опубликовали результаты первых мёссбауэровских экспериментов с соединением такого типа —  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ . С тех пор накопилась уже обширная информация о мёссбауэровских спектрах металлоорганических соединений, особенно о соединениях с железом и оловом. Большая работа по расшифровке структур оловоорганических полимеров проводится в течение последних лет в СССР группой, работающей под руководством В. И. Гольданского в Институте химической физики АН СССР. Одной из типичных исследуемых ими проблем является изучение соединений вида  $\text{R}_2\text{Sn}$  (где R — органический радикал, такой, как метил, этил или фенил). Было известно, что эти соединения неустойчивы и что они со временем заметно изменяют свои физические свойства.

Методами мёссбауэровской спектроскопии с использованием данных для ряда моделей оловоорганических соединений было обнаружено, что эти, считавшиеся двухвалентными, соединения олова быстро полимеризуются со временем и образуют молекулы в форме длинных цепочек, где атом олова становится четырехвалентным. (Двухвалентный атом химически связан с двумя ближайшими соседними атомами, а четырехвалентный имеет химические связи с четырьмя ближайшими соседними атомами.) Исследователи из СССР опубликовали также результаты обширного изучения анизотропии эффекта Мёссбауэра и зависимости его параметров от силы связи между атомом олова и соседними атомами. Эту зависимость называют теперь эффектом Гольданского — Карягина. Эффект Гольданского — Карягина особенно существен для изучения молекул, адсорбированных на поверхности твердого тела. Можно ожидать, что в результате этих исследований будет получена дополнительная информация об явлениях катализа и о механизмах гетерогенных реакций. Кроме того, детальное исследование монокристаллических поглотителей, располагаемых в мёссбауэровском эксперименте под различными углами по отношению к их кристаллографическим осям, может дать дополнительную информацию о их структуре.

Одна из наиболее перспективных черт мёссбауэровской спектроскопии при изучении структуры молекул заключается в том, что она является

связующим звеном между данными, полученными методом дифракции рентгеновских лучей, с одной стороны, и с помощью ядерного резонанса — с другой. Хотя метод дифракции рентгеновских лучей дает наиболее однозначную информацию о структурах молекул и ионов, его можно применять только для исследования веществ с четко выраженной кристаллической структурой, которые можно приготовить в виде монокристаллов правильной формы. Инфракрасная спектроскопия и ядерный магнитный резонанс дают косвенную информацию о веществах, находящихся в виде растворов или порошков; оба эти метода требуют обычно значительно меньше времени, чем метод дифракции рентгеновских лучей. Результаты структурных данных, полученных разными методами, не всегда согласуются друг с другом, и при разрешении явных противоречий роль мёссбауэровской спектроскопии уникальна.

Хотя мёссбауэровскую спектроскопию с высокой степенью разрешения можно применять лишь при исследовании твердых образцов, нет никаких причин, препятствующих тому, чтобы эти образцы находились в форме твердых растворов. В нашей лаборатории были получены мёссбауэровские спектры твердых веществ, растворенных в таких растворителях, как вода и бензол (эти растворы при замерзании образуют правильные кристаллы), и спектры твердых веществ, растворенных в таких жидкостях, как метил-пентан и метил-гидрофуран (при замерзании они образуют стеклообразное твердое состояние). Сравнивая спектры, полученные для таких замороженных растворов, со спектрами нерастворенных твердых веществ, мы смогли объяснить некоторые кажущиеся противоречия, касающиеся изменений в структуре и конформационных переходов, возникающих при растворении твердых веществ в различных растворителях. Аналогичные эксперименты производятся группой, работающей в Центре ядерных исследований в Израиле. С помощью мёссбауэровской спектроскопии она произвела детальное исследование молекулярных связей йода в твердом состоянии, в полярных растворителях (коричневый цвет), в неполярных растворителях (фиолетовый) и в присутствии такого поглотителя, как растворимый крахмал (синий цвет). Результаты внесли ясность в вопрос о конфигурациях электронов, определяющих цветовые изменения йода, вызываемые изменением его химического окружения.

Известно, например, что максимум поглощения молекулярного йода, находящегося в газообразном состоянии, происходит примерно на волне  $5200 \text{ \AA}$  и что это характерное поглощение имеет также место при растворении йода в хлороформе, четыреххлористом углероде, сероуглероде и в ряде углеводородов. С другой стороны, при растворении йода в бензоле его характерное поглощение смещается до  $5000 \text{ \AA}$ , в ксилоле — до  $4950 \text{ \AA}$ , а в ацетоне — до  $4600 \text{ \AA}$ . Группа израильских химиков (С. Букшан, К. Гольдштейн и Т. Совнино) показали, что и изомерные сдвиги, и квадрупольные расщепления, обнаруженные у молекулярного йода, растворенного в таких инертных растворителях, как гексан, четыреххлористый углерод и аргон, сходны друг с другом и со значением, наблюдаемым для чистого молекулярного йода. Они, однако, обнаружили, что при растворении йода в бензоле квадрупольные расщепления и изомерные сдвиги существенным образом меняются; они пришли к заключению, что в среднем около четверти электронов переходит из колец бензола в молекулу йода. Эти наблюдения подтверждают более раннюю интерпретацию результатов оптической спектроскопии, согласно которой бензол и йод в растворе образуют комплекс.

Высказывалось много предположений о структуре таких комплексов. В случае двух наиболее вероятных моделей предполагалось, что ось молекулы йода параллельна либо перпендикулярна к бензольному

кольцу. Поскольку мёссбауэровский переход в  $I^{129}$  связан с переходом между состояниями со спинами  $7/2$  и  $5/2$ , в мёссбауэровском спектре можно наблюдать восемь линий. Детальный анализ положения и интенсивности этих линий не только позволяет оценить изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление, но и, что более важно, дает возможность вычислить с помощью спектра йода знак градиента электростатического поля (т. е. каково это поле — сплюсненное или удлинненное) и выяснить, до какой степени симметрия электростатического поля является аксиальной по отношению к оси химической связи.

Именно последние данные были использованы для объяснения вероятной структуры йодо-бензольных комплексов. Из модели, в которой молекула йода расположена параллельно плоскости бензольного кольца, следует отсутствие сферической симметрии вдоль оси химической связи молекулы йода. При перпендикулярном расположении осей электростатическое поле должно обладать аксиальной симметрией. Полученные в Израиле результаты ясно показали, что асимметрия равна нулю; другими словами, вдоль оси химической связи йод-йод имеется аксиальная симметрия. На основе этих результатов выбран модель, в которой йод располагается перпендикулярно к бензольному кольцу.

Как бывает для любых научных исследований, продолжительность которых едва достигла десяти лет, все еще имеется много нерешенных проблем и непонятных неожиданных результатов наблюдений. Например, известно, что у ряда оловоорганических соединений отсутствует кубическая симметрия, при которой атом металла располагается в кристаллической решетке и должен поэтому давать заметное квадрупольное расщепление. Фактически же мёссбауэровский спектр этих соединений состоит только из одной линии. Типичными представителями таких соединений являются молекулы  $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn} - \text{Sn} - (\text{CH}_3)$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)$ . Были предприняты попытки объяснить это свойство наличием незаполненных орбитальных связей; в ряде лабораторий тщательно исследуются свойства, затрагиваемые этой точкой зрения. Делаются также попытки понять, каким образом температура изменяет величину мёссбауэровского резонанса, изомерный сдвиг и параметр квадрупольного расщепления. Такие исследования могут, по-видимому, оказаться особенно плодотворными при установлении различия между молекулами, существующими как единое изолированное целое, и молекулами, образующими полимерные цепи, слои и пространственные структуры. С этой точки зрения применение мёссбауэровской спектроскопии для изучения полимеров — одна из наиболее плодотворных новых областей, возникших как следствие новой методики. За короткое время мёссбауэровская спектроскопия позволила объяснить ряд химических и физических свойств молекулярных твердых веществ. Для элементов, имеющих один или более изотопов, для которых может наблюдаться резонансная  $\gamma$ -флуоресценция, мёссбауэровская методика завоевала прочное место в качестве спектроскопического метода продолжающихся исследований строения вещества.

#### ЛИТЕРАТУРА

- G. K. Wertheim, Mössbauer Effect: Principles and Applications, N.Y.—L., Academic Press, 1964.— R. H. Herber, J. Chem. Education 42 (4), 180 (1965); сборник An Introduction to Mössbauer Spectroscopy, ed. by L. May, N.Y., Plenum Press, 1971.— Сборник «Химические применения мёссбауэровской спектроскопии», под ред. В. И. Гольданского и Р. Гербера, М., «Мир», 1970.— R. H. Herber, J. Hazony, — Physical Methods of Chemistry, v. 4, ed. by A. Weissberger and B. Rossiter, N.Y., J. Wiley — Interscience, 1971, pt. 3D.