



ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Φασματοσκοπία Mossbauer

ΠΕΡΙΚΛΗΣ ΑΚΡΙΒΟΣ
Τμήμα Χημείας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Η φασματοσκοπία Mössbauer

Η φασματοσκοπία Mössbauer καταγράφει την ένταση της απορρόφησης ακτινοβολίας γ - από έναν πυρήνα ως προς την ενέργεια του πυρήνα αυτού. Για να συμβεί το φαινόμενο πρέπει ένας πυρήνας-πομπός να εκπέμψει το συγκεκριμένο φωτόνιο και ένας πυρήνας-δέκτης να το απορροφήσει. Επειδή η ενέργεια των φωτονίων αυτών είναι εξαιρετικά υψηλή, για να αποφευχθεί η ανάκρουση των πυρήνων, πρέπει και οι δύο να είναι «πακτωμένοι» σε κάποια στερεή μήτρα.

Η φασματοσκοπία μπορεί να καταγράψει τις υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πυρήνα και των γειτονικών του ηλεκτρονίων. Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στον πυρήνα, δίνει την λεγόμενη **ισομερή μετατόπιση** (isomer shift), δ , ανάλογη προς την χημική μετατόπιση του NMR, ενώ η μεταβολή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή του αποδίδεται με την λεγόμενη **τετραπολική σχάση** (quadrupole splitting), Δ .

Η μέθοδος έχει διαγνωστική αξία ακόμη και σε μεγάλες μάζες υλικών όπου οι παραπάνω παρατηρήσιμες ποσότητες μπορεί να μην αντιστοιχούν σε ενέργειες συγκεκριμένων καταστάσεων μεμονωμένων οντοτήτων, μπορούν όμως να δώσουν στοιχεία «δακτυλικού αποτυπώματος» με στόχο την διάκριση του χημικού περιβάλλοντος διαφόρων πυρήνων του ίδιου στοιχείου.

Η μέθοδος εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία, συνοδεύεται όμως από μεγάλη ακρίβεια που απαιτείται στην γνώση της μεταβολής της ενέργειας, ΔE , κατά την διαδικασία διέγερσης-αποδιέγερσης του πυρήνα που ακτινοβολείται. Για τον σίδηρο, με την πρώτη διεγερμένη κατάσταση του πυρήνα του στα 14,41 keV ψηλότερα από την βασική και με ημιπερίοδο αποδιέγερσης 141 ns, η αρχή της απροσδιοριστίας καθορίζει το μέγιστο ΔE σε $4,7 \cdot 10^{-9}$ eV.

Η προσέγγιση του Mössbauer ήταν να χρησιμοποιήσει μια παλλόμενη πηγή ώστε με την διεύρυνση Doppler της φασματικής γραμμής στην συχνότητα εκπομπής, να αντισταθμίσει την πολύ μικρή πιθανότητα επικάλυψης μεταξύ των καμπύλων κατανομής της ενέργειας του πομπού και του δέκτη.

Η μεταβολή ενέργειας ΔE στην εκπεμπόμενη ακτινοβολία δίνεται από την σχέση

$$\Delta E = \frac{v}{c} E_{\gamma}$$

όπου v η ταχύτητα μετακίνησης της πηγής και c η ταχύτητα διάδοσης του φωτός.

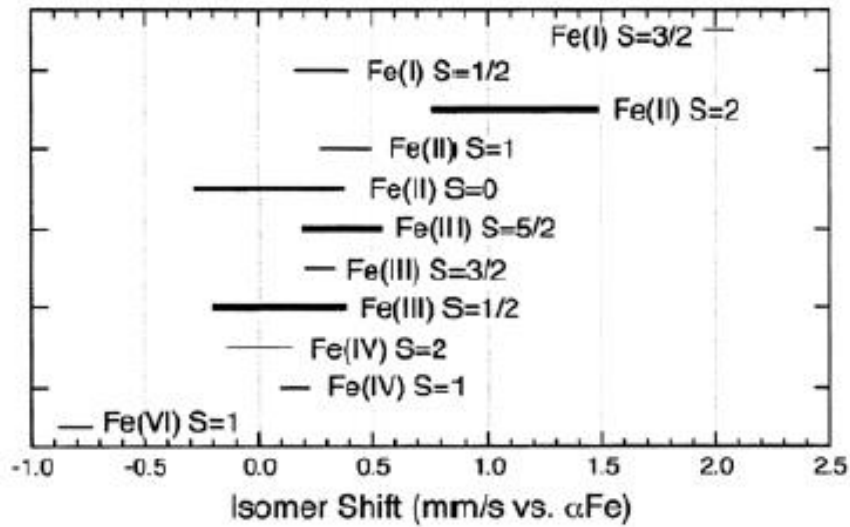
Για ένα πυρήνα σιδήρου που εκπέμπει φωτόνιο στα 14,41 keV, μια ταχύτητα μετακίνησης της πηγής της τάξης των $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ δίνει τιμή ΔE ίση με $4,8\cdot 10^{-7} \text{ eV}$, περίπου δυο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την απαιτούμενη ακρίβεια στην ΔE του πυρήνα.

Για τους παραπάνω λόγους, η καταγραφή των φασμάτων Mössbauer γίνεται ως προς την ταχύτητα αυτή, που δίνεται σε $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Προφανώς, αν οι δύο πυρήνες ήταν ακριβώς ίδιοι, ο συντονισμός του πυρήνα-δέκτη θα πραγματοποιείται για μηδενική ταχύτητα κίνησης του πομπού.

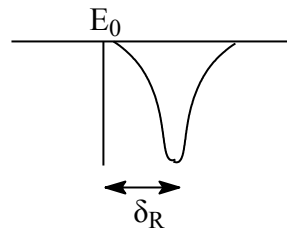
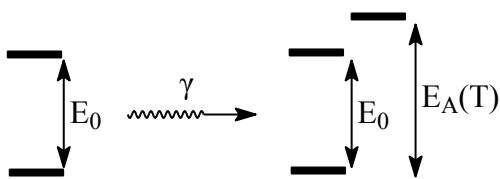
Για την μελέτη του πυρήνα ^{57}Fe , ως πηγή χρησιμοποιείται ραδιοϊσότοπο ^{57}Co !!!

Αυτός ο ασταθής πυρήνα απορροφά ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο και μεταπίπτει σε πυρήνα ^{57}Fe που βρίσκεται στην πρώτη διεγερμένη του κατάσταση και αυθορμήτως αποδιεγείρεται εκπέμποντας φωτόνιο 14,41 keV που κατευθύνεται στον πυρήνα-στόχο.

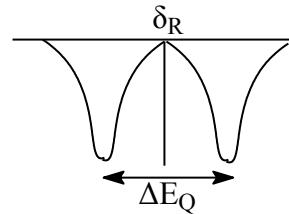
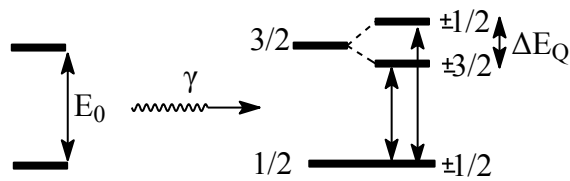


Οι διαφορετικές βαθμίδες οξείδωσης ενός στοιχείου εμφανίζουν προφανώς διαφορετική ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον πυρήνα και κατά συνέπεια αναμένεται να διακρίνονται σχετικά εύκολα από την θέση της ισομερούς μετατόπισης που δίνουν.

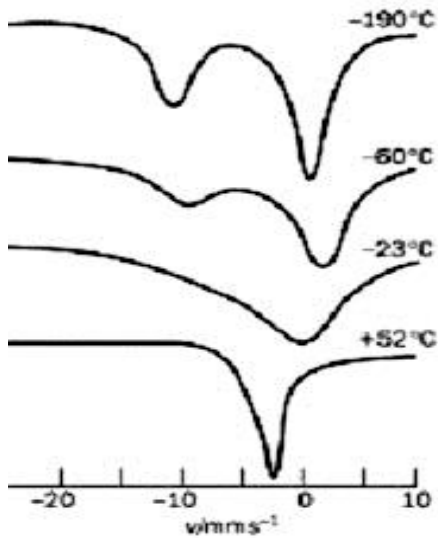
Οι γενικές περιοχές για τις πιο κοινές βαθμίδες οξείδωσης και τις αντίστοιχες καταστάσεις spin του σιδήρου, δίνονται δίπλα. Τα χαμηλού spin συστήματα για τον δισθενή και τρισθενή σίδηρο εμφανίζουν παρόμοια περιοχή ισομερών μετατοπίσεων. Ευτυχώς όμως οι περιπτώσεις αυτές διακρίνονται λόγω της διαφοράς στην τετραπολική τους σχάση.



Σχηματική παράσταση της διαδικασίας απορρόφησης φωτονίου γ καθώς και της πηγής προέλευσης των τιμών των παρατηρήσιμων μεγεθών δ και Δ .

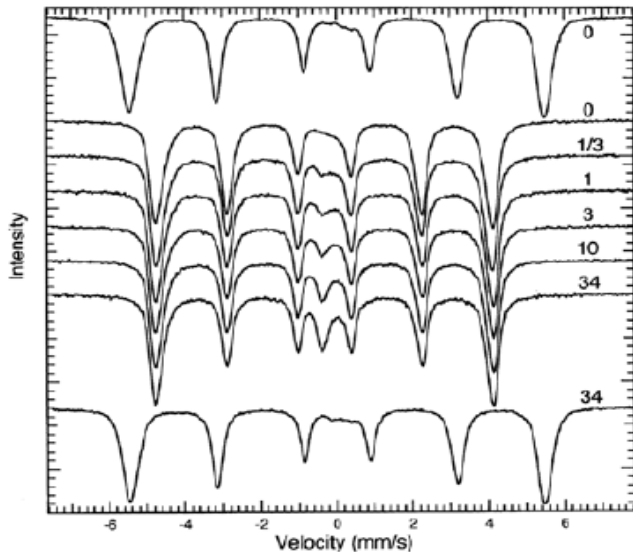


Φυσικά, στην περίπτωση του Fe που υπάρχουν ενώσεις με spin 5/2, οι φασματικές γραμμές είναι πολύ περισσότερες σε αριθμό, διακρίνονται όμως σε ομάδες με ίδια τιμή ενέργειας διαχωρισμού ΔE .

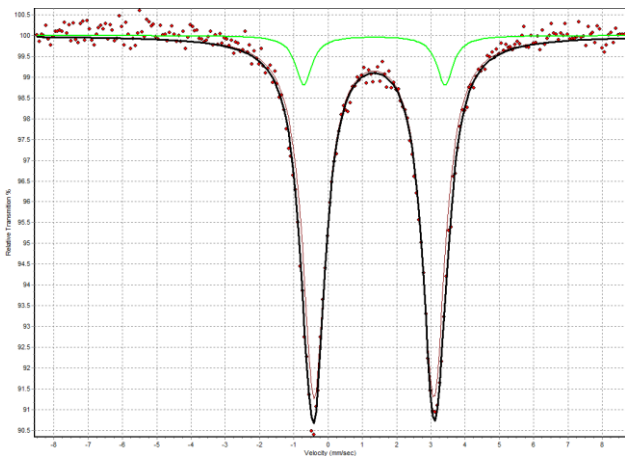


Η μέθοδος είναι λοιπόν κατάλληλη για την μελέτη συστημάτων όπου ο εξεταζόμενος πυρήνας μπορεί να βρίσκεται σε διαφορετικές βαθμίδες οξείδωσης ή να έχει σχηματίσει δεσμούς με διαφορετικά άτομα. Επίσης, η φασματική γραμμή υπόκειται στις γενικές μεταβολές που αναφέρθηκαν στην περίπτωση της φασματοσκοπίας nmr όσον αφορά την μελέτη συστημάτων σε δυναμική ισορροπία.

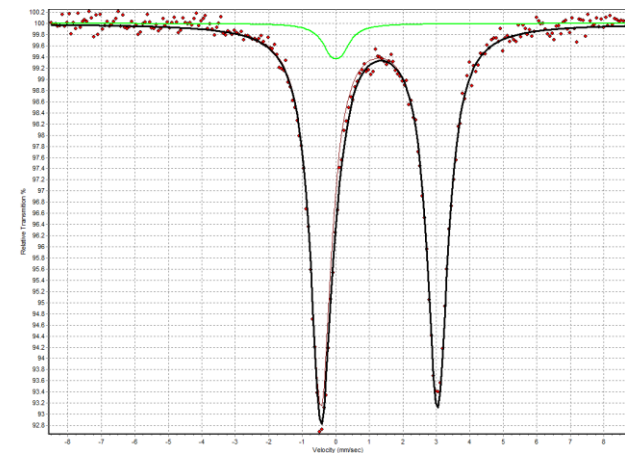
Ένα παράδειγμα είναι η μελέτη σε εύρος θερμοκρασιών, δείγματος ευρωπαϊίου όπου το στοιχείο απαντά σε διαφορετικές βαθμίδες οξείδωσης. Αποδεικνύεται ότι σε υψηλές θερμοκρασίες η ανταλλαγή μεταξύ πυρήνων ευρωπαϊίου στα διαφορετικά περιβάλλοντα είναι ταχεία, ενώ κάτω από τους $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ τα σήματα που αντιστοιχούν στις δύο διαφορετικές βαθμίδες οξείδωσης διαχωρίζονται σαφώς.



Φάσματα σιδήρου όπου παρατηρείται αύξηση του σχηματισμού της εδροκεντρωμένης κυβικής φάσης κατά την θέρμανση και επάνοδός της στην αρχική ενδοκεντρωμένη φάση κατά την ψύξη του υλικού.



Φάσμα της ένωσης $\text{SnPh}_3(3,5\text{-αμινοβενζοϊκό})$. Η τυπική γραφή του μοριακού τύπου προδιαθέτει για την ύπαρξη ενός είδους μορίων και κατά συνέπεια ενός περιβάλλοντος για τον κασσίτερο (διπλή κορυφή). Ωστόσο η δυνατότητα δημιουργίας δευτερογενών αλληλεπιδράσεων με τα μονήρη ηλεκτρόνια των καρβοξυλικών οξυγόνων καθώς και με τα αντίστοιχα των αμινο ομάδων, δημιουργεί δύο διακριτά περιβάλλοντα με τον ίδιο περίπου αριθμό συναρμογής (τιμή δ) αλλά κάπως διαφοροποιημένη τετραπολική σχάση, όπως φαίνεται από την ανάλυση της φασματικής γραμμής.



Φάσμα της ένωσης $\text{SnMe}_3(6\text{-κίνοξαλινοκαρβοξυλικό})$. Η ανισοτιμία των δύο κύριων κορυφών «φανέρωσε» με την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, την ύπαρξη μιας οντότητας με πολύ μικρές τιμές δ και Δ , που σημαίνει συμμετρικό περιβάλλον για τον κασσίτερο. Αυτό είναι συμβατό με την πραγματοποίηση, στη στερεά κατάσταση, μιας αντίδρασης του τύπου



Προφανώς το μικρό συμμετρικό σήμα αντιστοιχεί στον τετραμεθυλοκασσίτερο.



Τέλος ενότητας

Θεσσαλονίκη, <Ιανουάριος 2016>



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ