


Использования ядерных излучений для получения химической информации

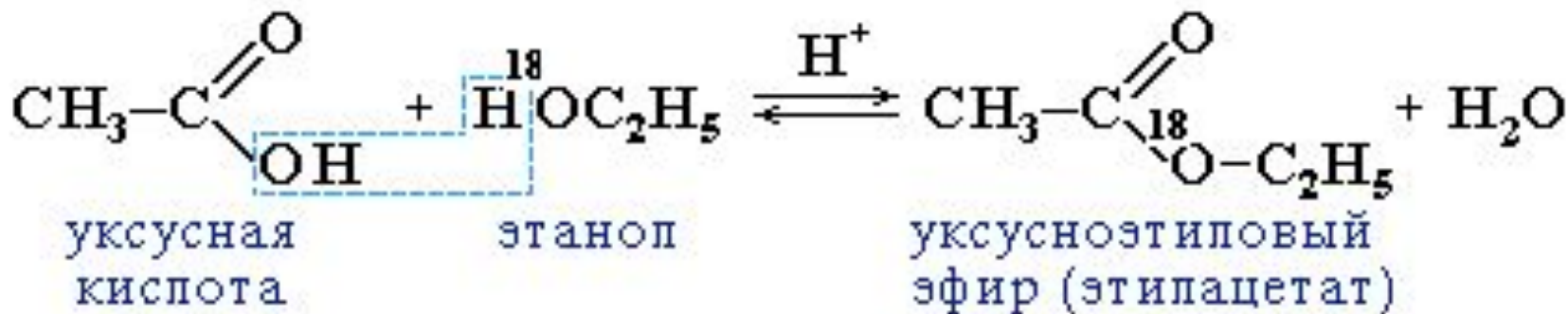
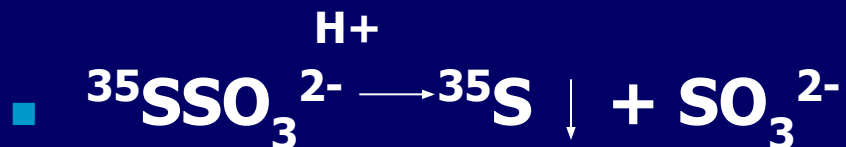
- **Метод радиоактивных индикаторов**

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

Исследование молекулярной структуры и механизма химических реакций



- $SO_3^{2-} + {}^{35}S \longrightarrow {}^{35}SSO_3^{2-}$.
Затем анион ${}^{35}SSO_3^{2-}$ разлагают добавлением кислоты

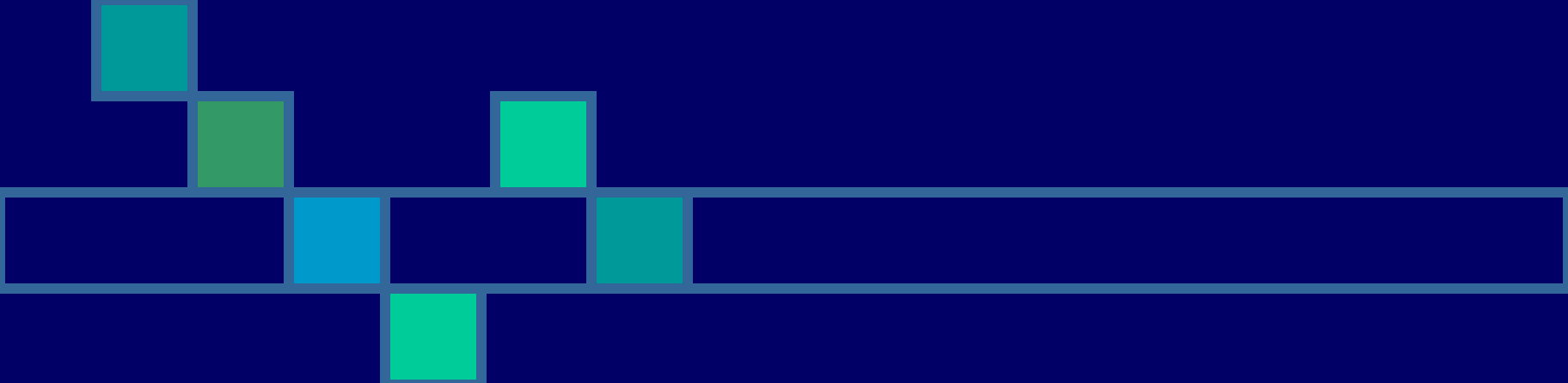


Аналитические применения

- **определение концентрации малорастворимых веществ посредством анализа распределения радиоактивности между жидкой и твердой фазами ;**
- **облучение элементарными частицами (активация) исследуемых образцов с последующим измерением их активности.**

(путём сравнения «наведенной» активности исследуемого элемента в анализируемом материале (пропорциональной содержанию этого элемента) с активностью эталона, облученного в идентичных условиях.

Дейтерирование веществ для изменения их парамагнитных свойств.



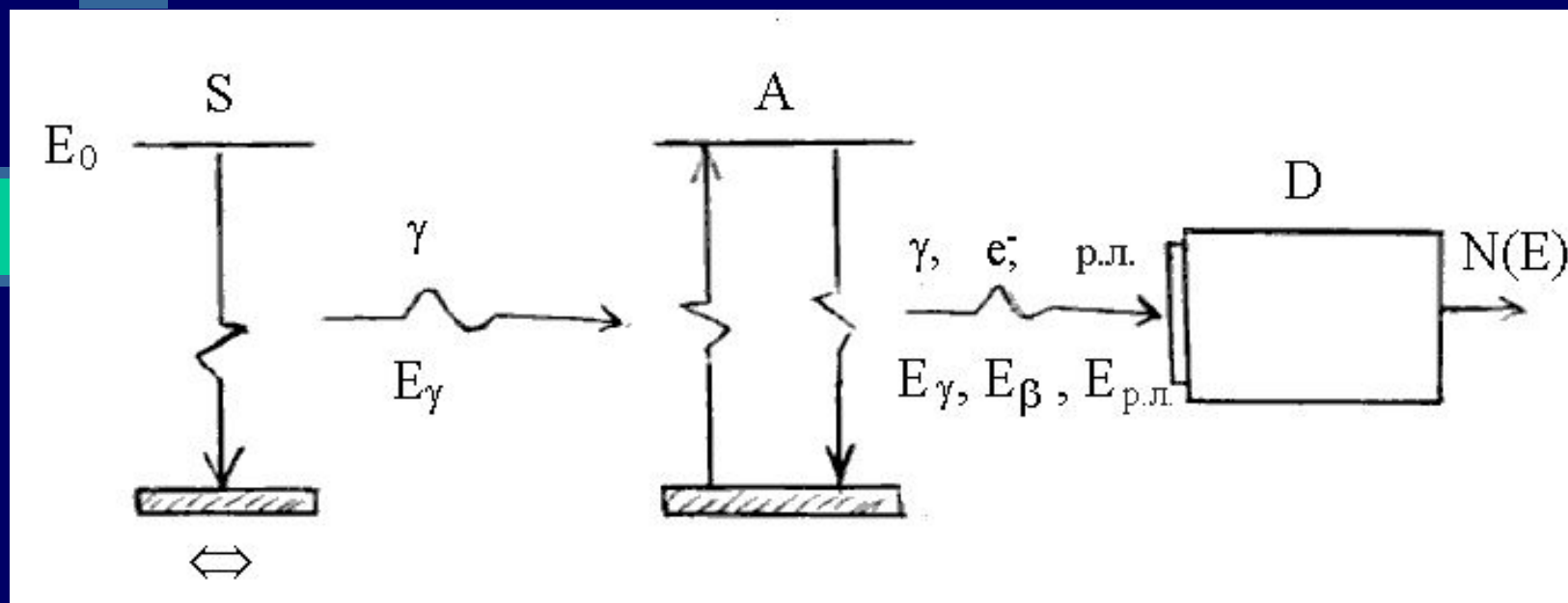
ЯДЕРНЫЙ ГАММА-РЕЗОНАНС



КУРС ЛЕКЦИЙ «МЕТОДЫ
АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ»

$$E_0 = E_\gamma + E_R$$

Схема эксперимента по ядерному гамма-резонансу:



- Рис.1. **S**—источник,
- **A**—поглотитель (анализатор),
- **D**—детектор, р.л. — рентгеновские лучи

$$E_0 = E_\gamma + E_R$$

$$E_R = \frac{M}{2} V_R^2 = \frac{(MV_R)^2}{2M} = \frac{P_{\text{п}}^2}{2M}$$

$$P_{\gamma} = \frac{E_{\gamma}}{c}$$

$$E_R = \frac{P_{\gamma}^2}{2M} = \frac{E_{\gamma}^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2}$$

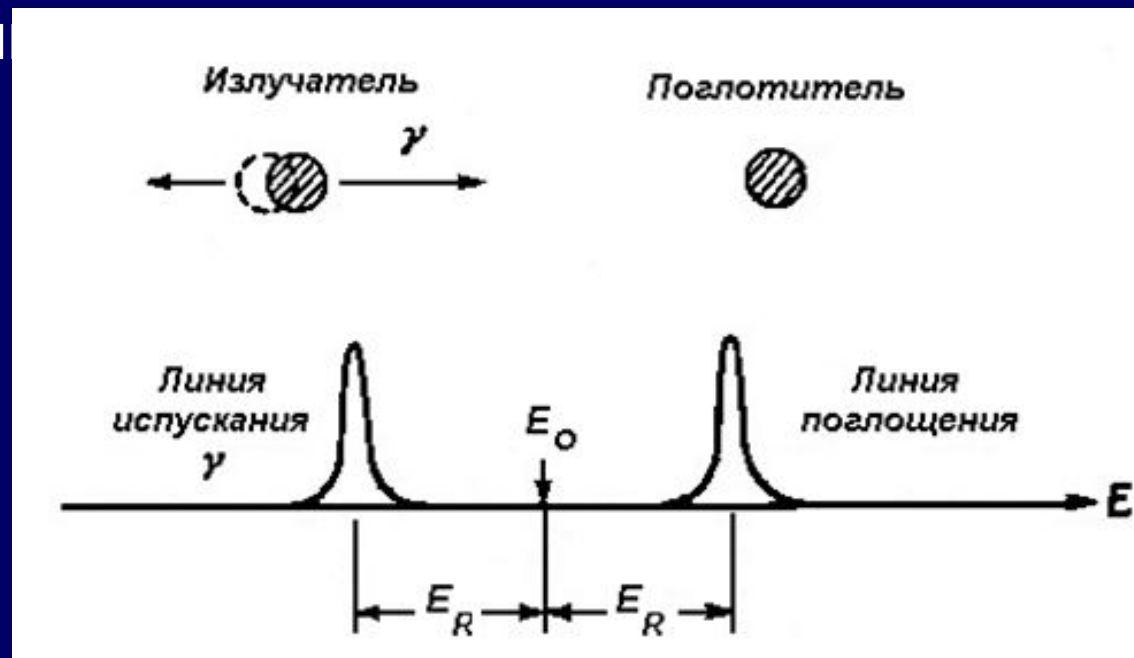
$$\Gamma_0 = \frac{\eta}{\tau} = \frac{0,639\eta}{t_{1/2}}$$

■ Для желтой линии натрия ширина спектральной линии составляет величину $\Gamma_0 = 0,1$ эВ, в то время как энергия отдачи равна $4,4 \cdot 10^{-8}$ эВ.

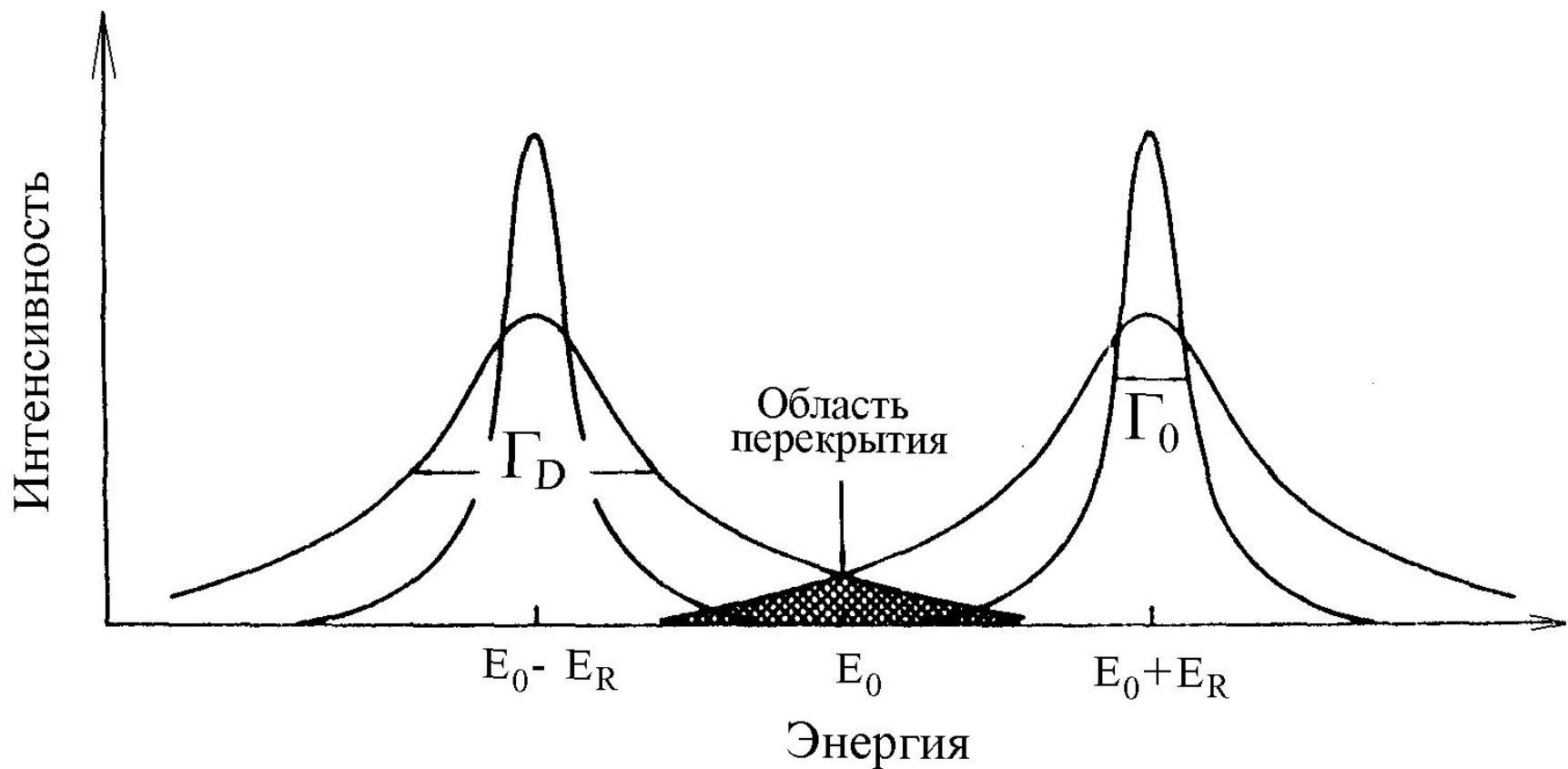
- Для энергии перехода 14,4 кэВ (изотоп ^{57}Fe) ширина спектральной линии равна $4,7 \cdot 10^{-9}$ эВ, а энергия отдачи $2 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Если атомы в процессе излучения гамма-кванта движутся со скоростью V , результирующий сдвиг от линейного эффекта Доплера составляет вел

$$E_D = E_\gamma \frac{V}{c} \cos \alpha$$



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



- **Рис.2.** Положения спектральных линий излучения и поглощения для ядерных переходов

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D$$

$$\Gamma_D \approx \left(\frac{V^2}{c^2} E_\gamma^2 \right)^{1/2} \quad (8)$$

$$E_x = (1/2) K_B T = MV^2 / 2 \quad (9)$$

$$\Gamma_D \approx 2 \sqrt{E_K E_R} \quad .$$

$$\Gamma_D \approx \left(\frac{\bar{V}^2}{c^2} E_\gamma^2 \right)^{1/2}$$

$$E_K = (1/2)k_B T = MV^2/2$$

$$\Gamma_D \approx 2\sqrt{E_K E_\gamma}$$

- для энергии перехода в изотопе ^{119}Sn , равной 23,8 кэВ, естественная ширина составляет величину $2,6 \cdot 10^{-8}$ эВ, в то время как с учетом доплеровского уширения $\Gamma_D = 0,016$ эВ.

для компенсации энергии отдачи использовались в основном три способа:

- 1. Нагревание источника (например, для изотопа ^{189}Hg , у которого $E_R = 0,46$ эВ, оптимальная температура нагрева составляет около 5200 о С; в экспериментах изотоп нагревался до 1100 о С).
- 2. Быстрое вращение источника, которое за счет линейного эффекта Доплера приводит к компенсации энергии отдачи (создавались скорости до 10^4 см/с, т.е. 2880 км/ч).
- 3. Использование процессов, где ядро-излучатель получает дополнительный импульс за счет предшествующего гамма-излучению радиоактивного распада.



ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА


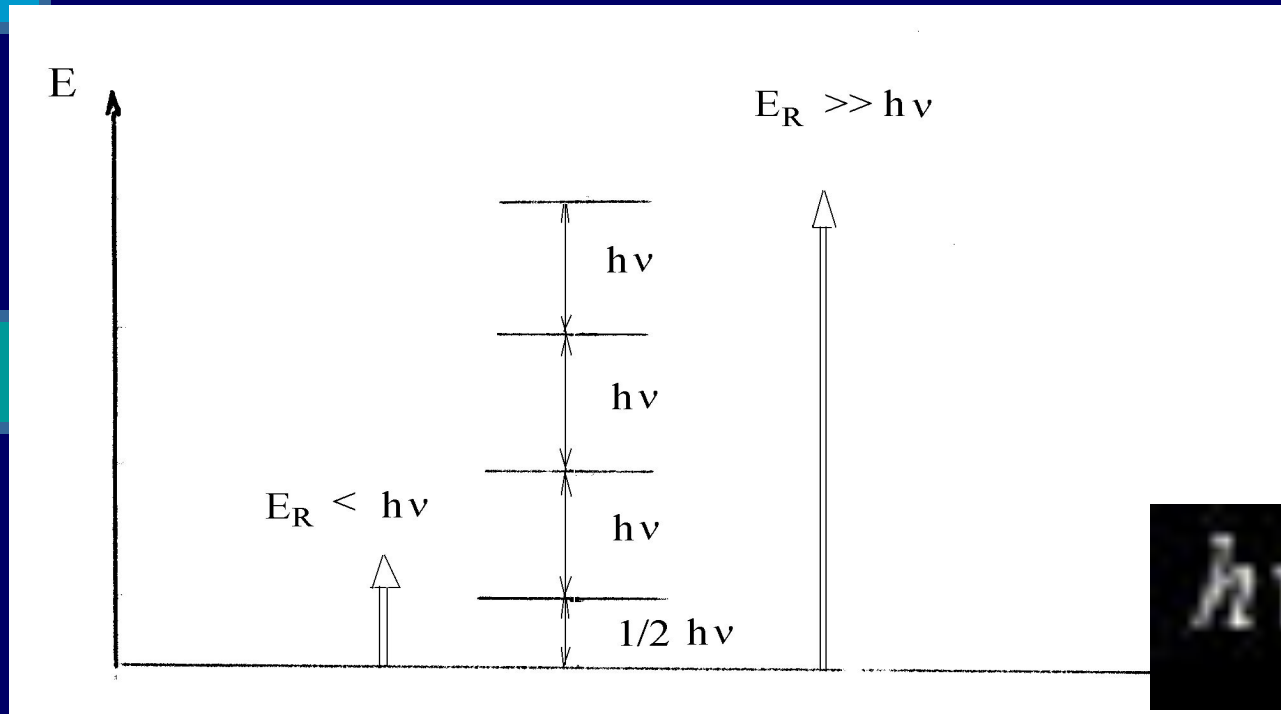
- если излучающее ядро входит в состав твердого тела, то возникает значительная вероятность того, что процесс излучения будет проходить без потери энергии на отдачу ядру (*безотдачное излучение*).
 - при этих обстоятельствах линии излучения и поглощения имеют ширину, определяемую квантовомеханическим соотношением неопределенности Гейзенберга (т.е. имеет *естественную ширину линии*).
- 

Рис.3. Энергетические уровни для эйнштейновской модели твердого тела



- Физический смысл эйнштейновской температуры это граница, которая отделяет высокотемпературную область, где можно твердое тело описывать классическим способом, от низкотемпературной области, где главную роль играют квантомеханические эффекты.

Мессбауэровская спектроскопия обладает очень высокой чувствительностью в относительных измерениях энергии, которая, например, для изотопа Fe 57 составляет 10^{-13} , что позволяет обнаруживать изменения энергии γ -квантов, вызванные взаимодействием ядра с электрическими и магнитными полями, создаваемыми в кристаллах электронами и окружающими ионами. Эти взаимодействия приводят к сверхтонким расщеплениям уровней ядра, которые проявляются в мессбауэровских спектрах. Поэтому из анализа мессбауэровского спектра можно получить информацию о магнитной природе исследуемого образца (эффективное магнитное поле $H_{\text{эфф}}$), о пространственной симметрии электронных волновых функций (электрическое квадрупольное расщепление Δ), о плотности заряда на ядре и природе химической связи (изомерный сдвиг δ).

ШИРИНА ЛИНИИ

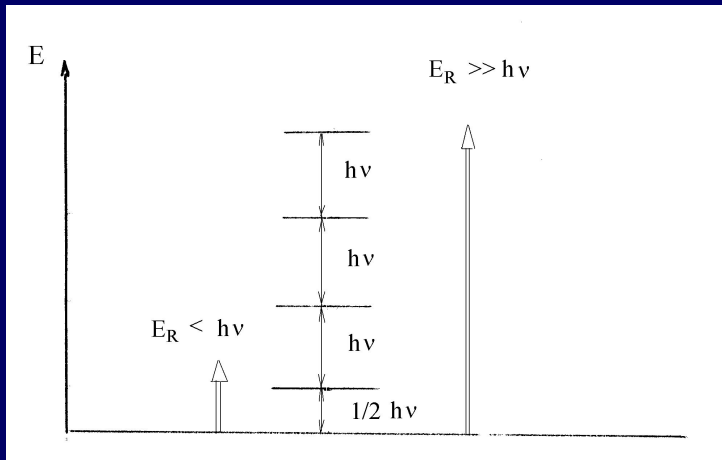
1) Если излучается гамма-квант с энергией значительно выше 1 мэВ, энергия отдачи (4) может быть значительно выше пороговой энергии для выбивания атома из узла решетки

- 2) Если излученный гамма-квант имеет энергию несколько десятков килоэлектронвольт энергия отдачи будет порядка нескольких эВ и ее будет не хватать для выбивания атома.

$$E_{\Gamma} \gg h\nu$$

3) В нашем случае важное значение играют гамма-кванты, имеющие энергии в области 5 – 150 кэВ, для которых энергия отдачи имеет величину порядка энергии фононов .

$$E_R = \frac{2}{3} h\nu$$



- Из рисунка видно, что должны существовать нулевые фононные переходы, т.е. излучательные процессы без возбуждения фононов в решетке.



Следствия:

- 1) доля безотдачных процессов f уменьшается с увеличением k , т. е. с увеличением энергии гамма-кванта.
- 2) доля безотдачных процессов f увеличивается с уменьшением температуры.

Ширина линии

- Γ_0 – естественная ширина спектральной линии.

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \eta$$

$$\Delta E = \Gamma_0 = \frac{\eta}{\tau} = \frac{0,693\eta}{t_{1/2}}$$

- Γ_0 является как полная ширина на полувысоте максимума.


Первое возбужденное состояние ^{57}Fe (14.4 кэВ) имеет время полураспада примерно $t_{1/2} \approx 10^{-7}$ сек. $\Gamma \approx 5 \times 10^{-9}$ эВ

Ширина линии

- Отношение же естественной ширины линии к энергии фотонов, Γ/E , является мерой точности в определении относительных изменений в энергии или частоте.
- Небольшие сдвиги линий могут быть измерены с долей составляющей 1% от ширины линии, таким образом метод позволяет получить информацию об относительном изменении положения линии ^{57}Fe , которая составляет одну часть от 10^{15} .



СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

- Это эффекты, возникающие от взаимодействия таких характеристик ядра как его зарядовое состояние, магнитный и квадрупольный моменты с электрическими и магнитными полями, создаваемыми внешними по отношению к ядру зарядами.
- 

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

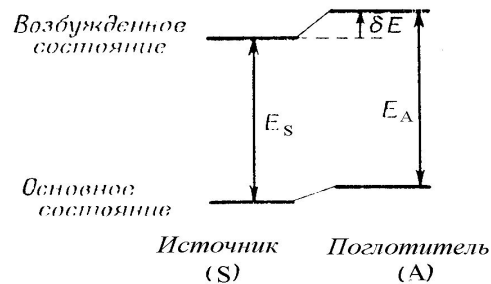
- 1) Электрическое монопольное взаимодействие, обусловленное кулоновским взаимодействием ядра в основном и возбужденном состояниях с внешним электронным зарядом, которое приводит к энергетическому сдвигу спектральной линии.
- 2) Магнитное дипольное взаимодействие (ядерный эффект Зеемана), обусловленное взаимодействием магнитного момента ядра с внешним по отношению к ядру магнитным полем, приводящее к расщеплению спектральной линии.

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

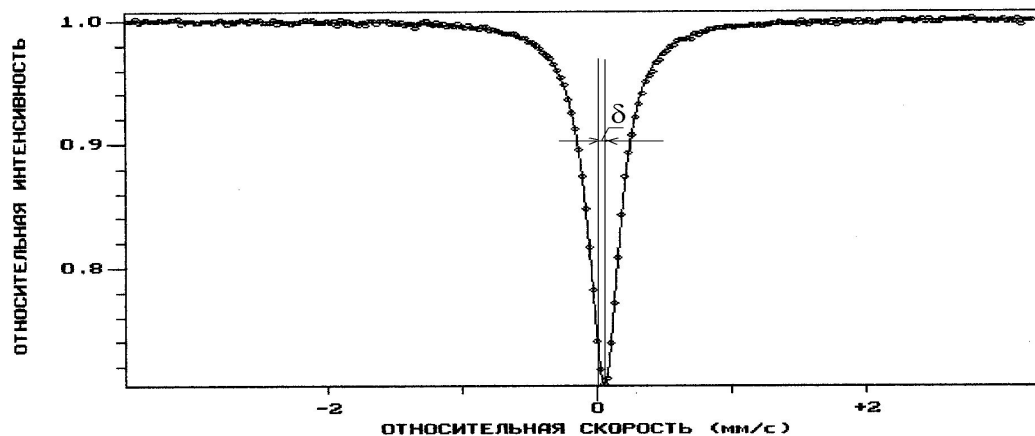
- 3) Электрическое квадрупольное взаимодействие между квадрупольными моментами ядра в основном и возбужденном состояниях с градиентом электрического поля в месте расположения ядра, что также обуславливает расщепление спектральной линии.

Изомерный химический сдвиг (кулоновское взаимодействие ядра с электронной оболочкой)

(a)



(б)



- Рис. 4. Изомерный сдвиг:
а) диаграмма уровней,
б) мессбауэровский спектр ферроцианида калия

$$\delta = C \frac{\partial R}{R} \left(|\Psi_4(0)|^2 - |\Psi_5(0)|^2 \right)$$

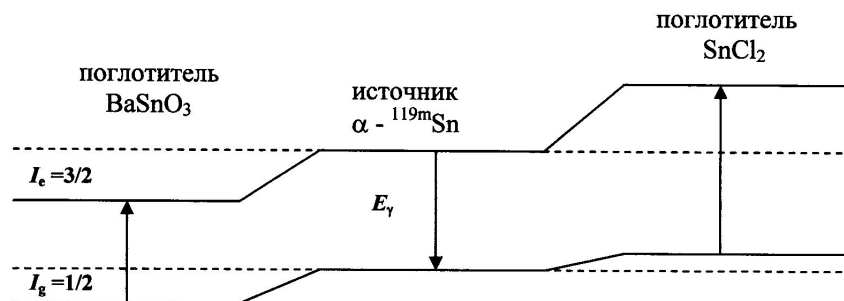
Изомерный химический сдвиг

- Изомерный сдвиг δ возникает из-за кулоновского взаимодействия ядерного заряда, распределенного по конечному радиусу ядра R в возбужденном и основном состояниях, с зарядовой электронной плотностью в месте расположения ядра. Электронная плотность может изменяться из-за химического окружения.
- Так как электронная плотность на ядре является функцией валентного состояния и химической связи, изомерный сдвиг иногда называют ***ХИМИЧЕСКИМ СДВИГОМ.***

Изомерный химический сдвиг

- Мессбауэровская спектроскопия является относительным методом: спектр источника соотносится со спектром поглотителя при помощи доплеровского движения. Поэтому один из этих двух спектров должен быть известен или заранее определен.
- Для экспериментов на изотопе ^{57}Fe таким стандартом служит положение центра линий в мессбауэровском спектре металлического железа.
- 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 .

ИЗОМЕРНЫЙ СДВИГ



$$E_\gamma(\text{BaSnO}_3) < E_\gamma(\alpha - {}^{119m}\text{Sn}) < E_\gamma(\text{SnCl}_2)$$

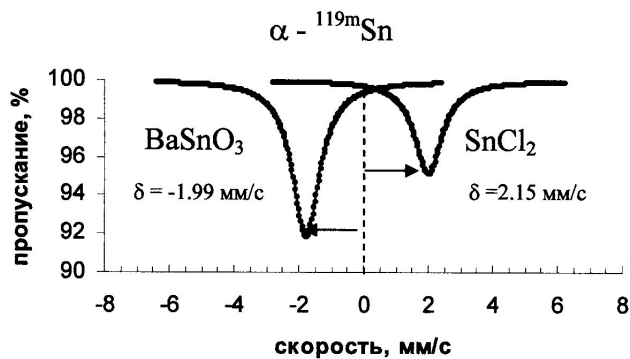



Рис. 12. Диаграммы энергетических уровней и мессбауэровские спектры двух соединений олова, полученные с источником α -^{119m}Sn.

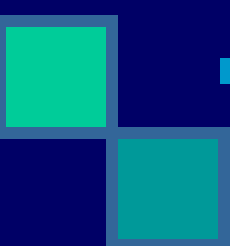

- Увеличение δ при переходе от SnF₄ к SnI₄ отражает повышение заселенности 5s-орбиталей олова в результате усиления ковалентного характера образованных им связей. Таким образом, значение изомерного сдвига позволяет не только определить степень окисления мессбауэровского элемента, но и получить дополнительную информацию о химических связях.

Изомерный химический сдвиг

- Измерения изомерных сдвигов позволяют устанавливать особенности электронной структуры атомов, исследовать фазовое и валентное состояние вещества, фазовые переходы, влияние различных внешних факторов, таких, например, как давление или температура, на распределение зарядовой плотности.



Квадрупольное расщепление

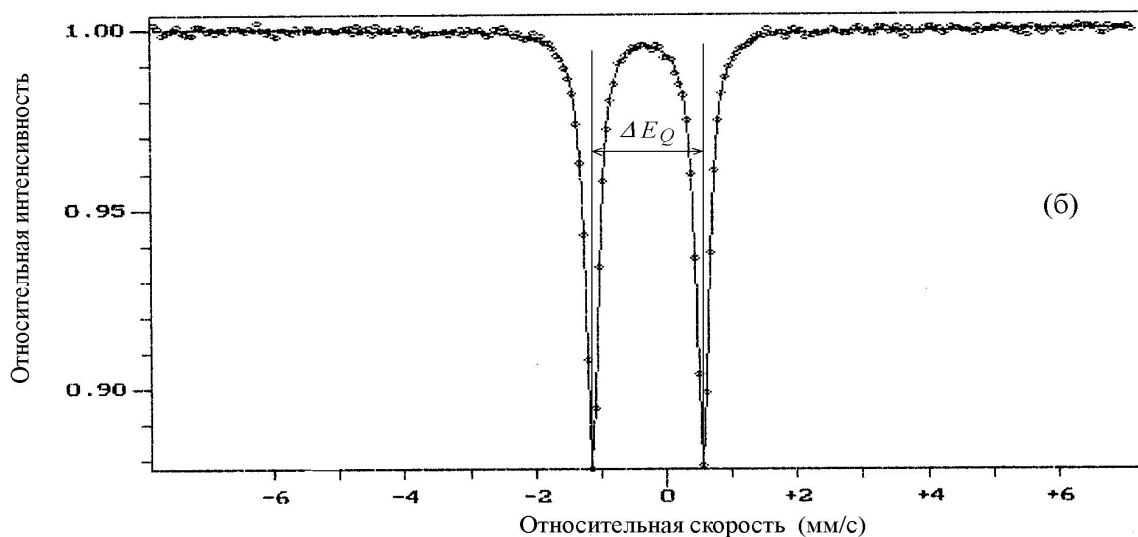
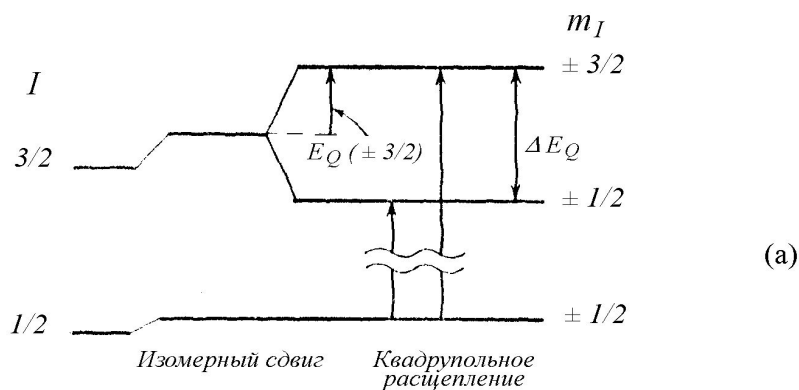
- 
- Квадрупольный момент ядра отражает отклонение формы ядра от сферически симметричной.
 - Ядра, имеющие спин 0 или $1/2$, являются сферически симметричными и имеют нулевой квадрупольный момент.
- 

Квадрупольное расщепление

- Взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля в месте расположения ядра, который создается в общем случае как электронами атомной оболочки, так и окружающими ионами приводит к расщеплению ядерных состояний на подуровни с различными значениями энергии.
- Здесь – компонента тензора электрического поля вдоль оси Z. Параметр асимметрии η . $0 < \eta < 1$

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)$$

Квадрупольное расщепление



- Электрическое квадрупольное взаимодействие расщепляет первый возбужденный уровень 57Fe , как это показано на диаграмме энергетических уровней (рис. 5, а), на два подуровня с собственными значениями энергии:



Квадрупольное расщепление


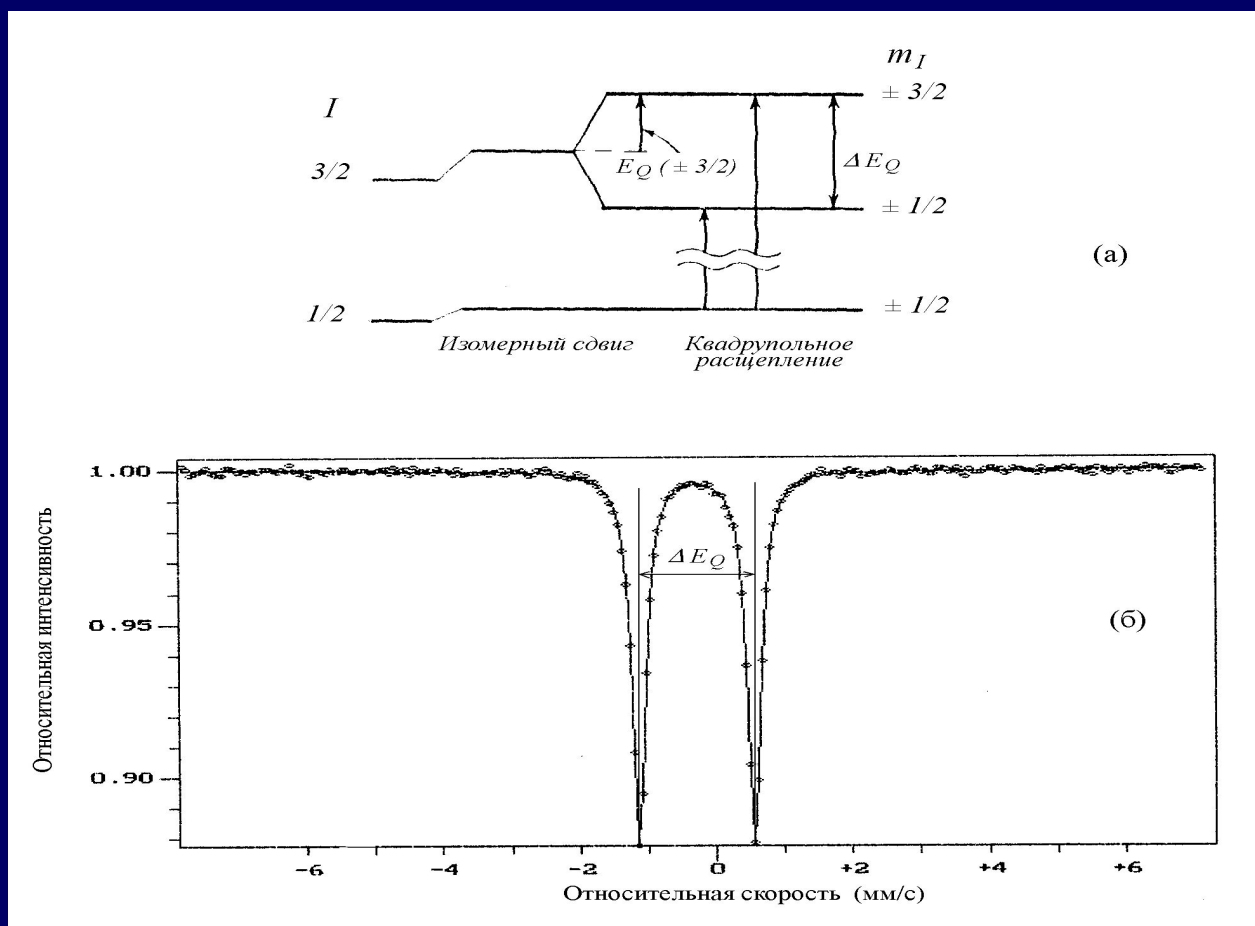
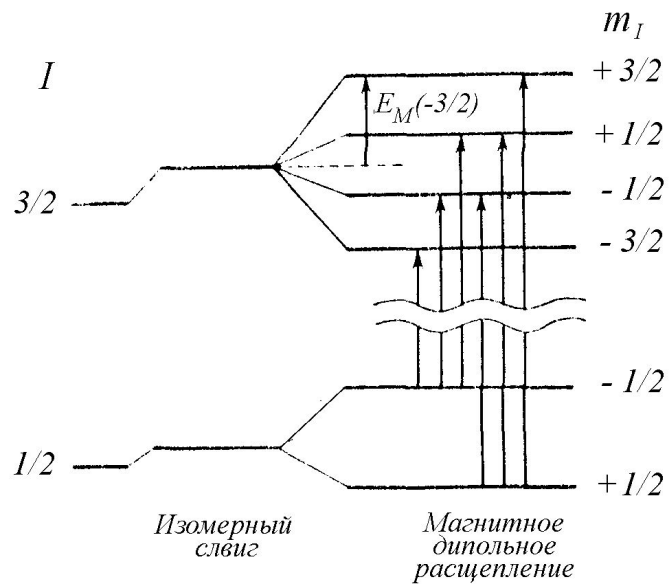
- Измерения квадрупольного расщепления позволяют определять симметрию ближайшего окружения и электронную конфигурацию атома, количество неэквивалентных типов мест в кристаллографическом или магнитном отношении, исследовать фазовые переходы и т.д.
- 

Рис.5. Квадрупольное расщепление в ^{57}Fe : а) диаграмма уровней, б) мессбауэровский спектр нитропруссида натрия

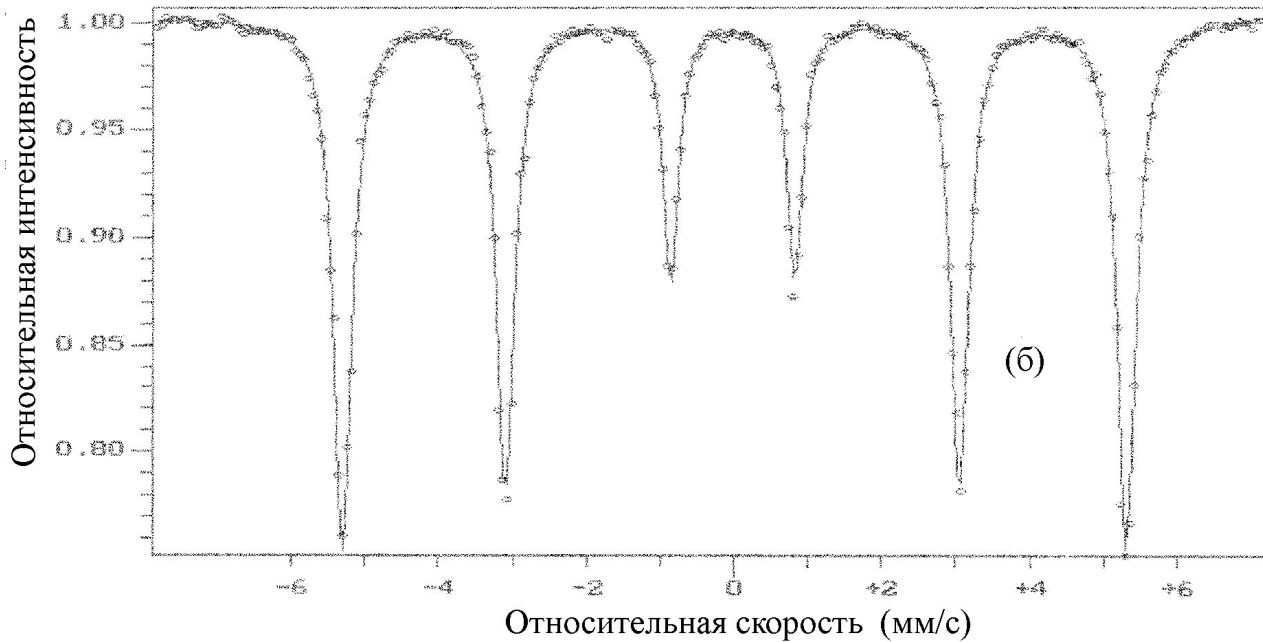


Ядерный эффект Зеемана

- Взаимодействие магнитного момента ядра μ с магнитным полем в месте расположения ядра, расщепляет ядерное состояние со спином I ($I > 0$) на $(2I+1)$ подуровней с собственными значениями энергии.
- Изотоп ^{57}Fe имеет спин основного состояния $I=1/2$, а первое возбужденное состояние с энергией 14.4 кэВ обладает спином $I=3/2$.
- Поэтому магнитное поле в месте расположения ядра (в отсутствии квадрупольного взаимодействия) вызывает расщепление ядерных состояний так, как это показано на диаграмме энергетических уровней на рис. 6,



(a)



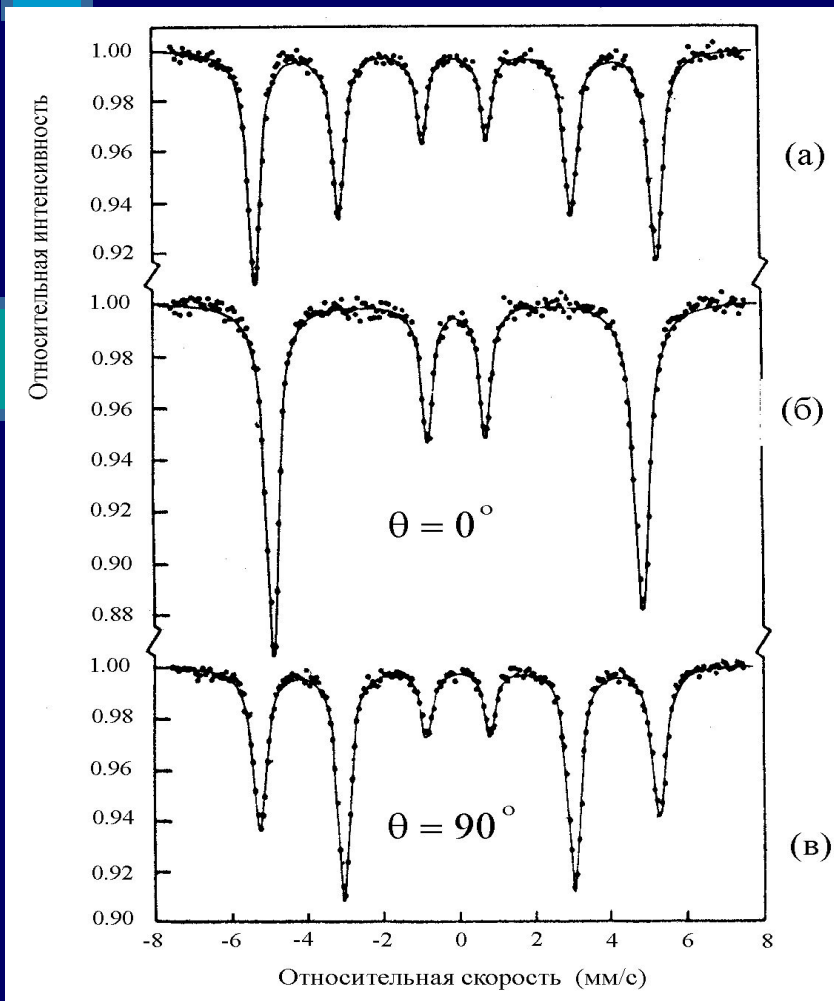
(б)

Ядерный эффект Зеемана

Рис.6. Магнитное сверхтонкое расщепление основного и первого возбужденного состояний в ^{57}Fe :

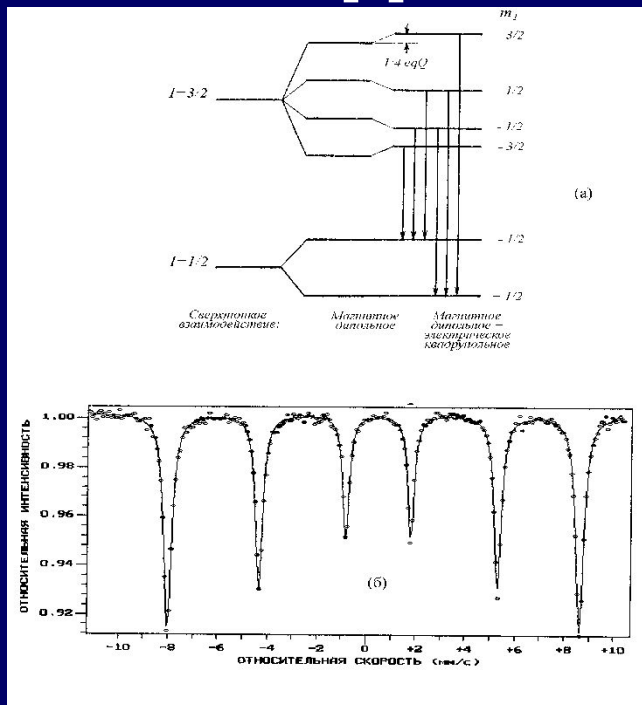
а) диаграмма уровней, б) мессбауэро-вский спектр металлического железа
 а: возбужденное состояние расщепляется на четыре подуровня, а основное на два.

Ядерный эффект Зеемана



- Рис.7. Мессбауэровские спектры металлического железа, измеренные при различных условиях:
а) в отсутствие внешнего магнитного поля,
б) во внешнем магнитном поле 50 кЭ, приложенном вдоль оси распространения гамма-кванта,
в) во внешнем магнитном поле 3.5 кЭ, направленном перпендикулярно оси распространения гамма-квантов

Комбинированные магнитное и электрическое сверхтонкие взаимодействия

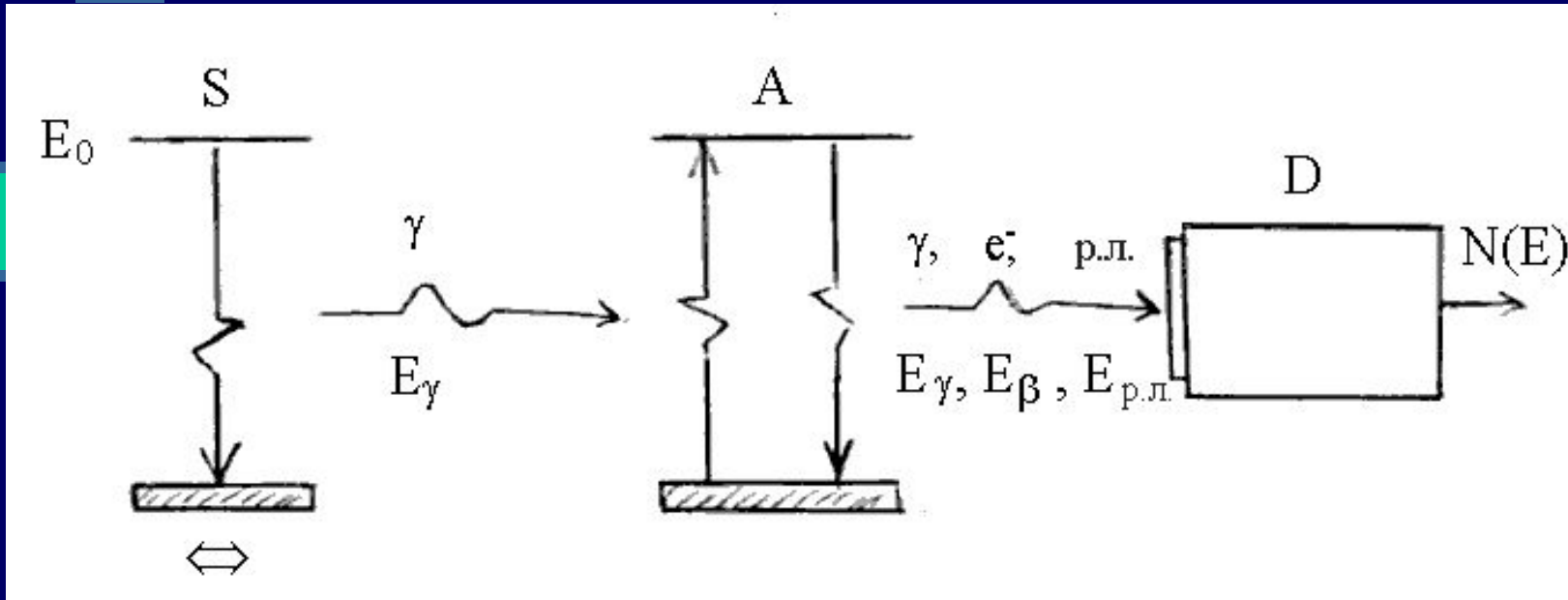


- Рис.8. Сверхтонкое расщепление уровней при комбинированном взаимодействии:
- а) диаграмма уровней, б) мессбауэровский спектр гематита

МЕТОДОЛОГИЯ

Схема эксперимента по ядерному

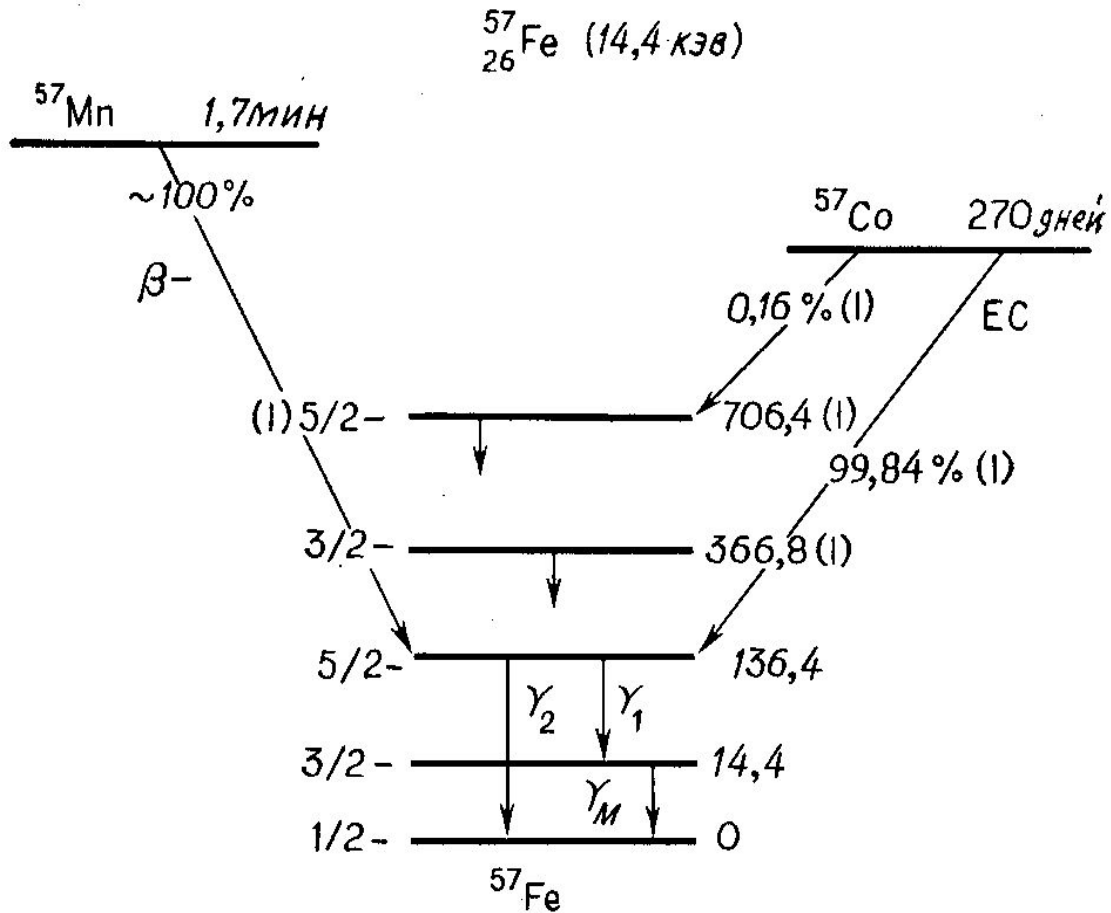
гамма-резонансу:



- Рис.1. S—источник,
- A—поглотитель (анализатор),
- D—детектор, р.л. — рентгеновские лучи

$$E_0 = E_\gamma + E_R$$

$$E_R = \frac{M}{2} V_R^2 = \frac{(MV_R)^2}{2M} = \frac{P_R^2}{2M}$$



ИСТОЧНИК

- **Рис.10.** Схема распада радиоактивного изотопа

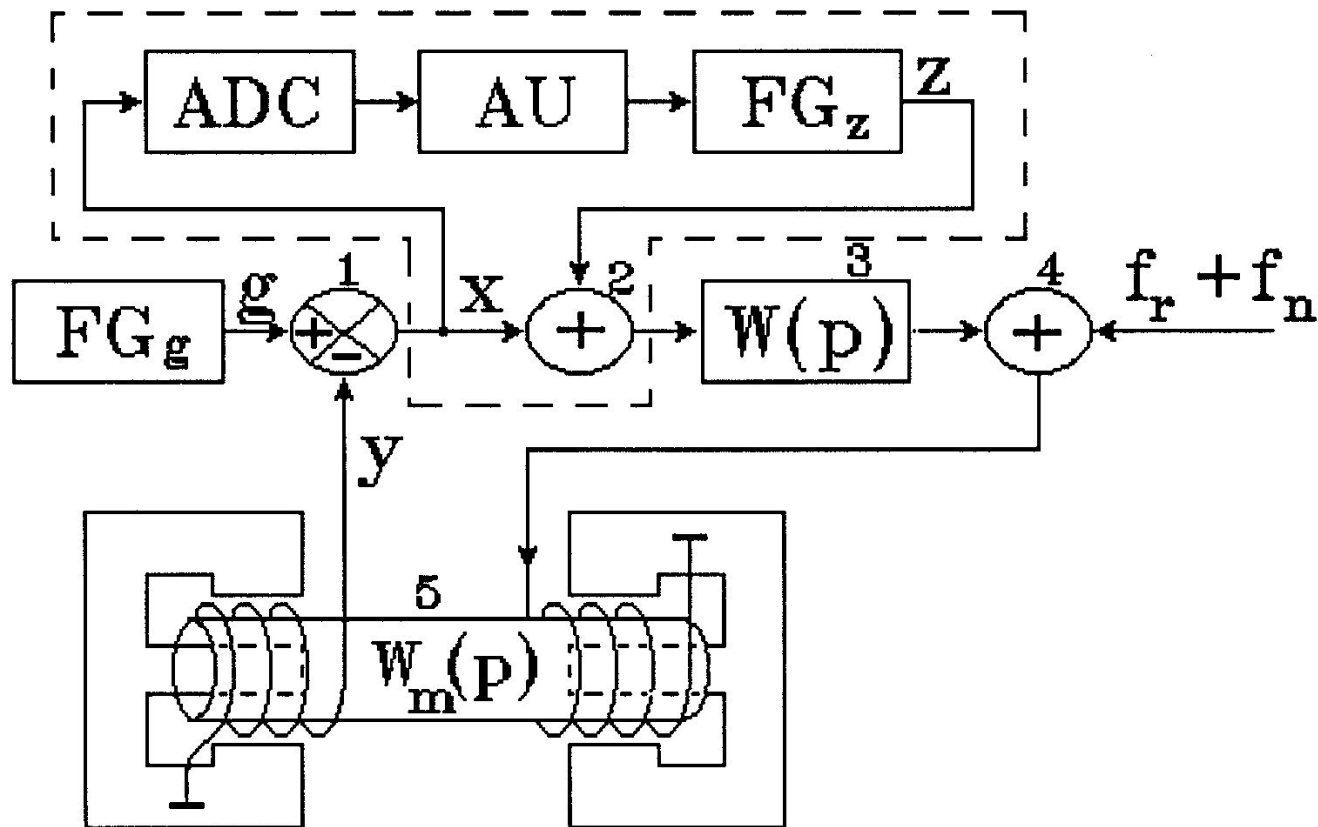
^{57}Co

Излучение, испускаемое источником, имеет сложный спектр.


Оно состоит из:

- 1) Резонансных гамма-квантов, возникающих при переходе ядра из возбужденного в основное состояние (безотдачное излучение) с вероятностью f .
- 2) Нерезонансных гамма-квантов, возникающих при том же процессе с вероятностью $(1-f)$.
- 3) Излучения, возникающего благодаря другим переходам.
- 4) Вторичного излучения, производимого матрицей (в основном, рентгеновского).

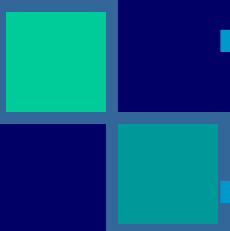

Излучение (1) приводит к эффекту Мессбауэра, излучения (2 – 4) вносят вклад в фон.



- **Рис.15.** Блок-схема системы доплеровской модуляции с использованием управляющего сигнала:
- 1 – устройство сравнения, 2 – схема сравнения (сумматор),
- 3 – усилитель мощности, 4 – эквивалентный сумматор,
- 5 – доплеровский модулятор, FG_z , FG_g – программируемые генераторы функций,
- ADC – аналого-цифровой преобразователь, AU – арифметическое устройство




Система регистрации гамма-излучения

- 
- Система регистрации излучения состоит из детектора и спектрометрического тракта.
 - Основными требованиями, предъявляемыми к этой системе, являются высокая эффективность регистрации излучения, высокое энергетическое разрешение, быстрое действие (малое мертвое время), долговременная стабильность и работоспособность.
 - используются три типа детекторов: газовые пропорциональные, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы.
- 



Обработка сигналов

- **Детекторы преобразуют энергию гамма-квантов в импульс заряда. Спектрометрический тракт содержит предусилитель, усилитель и дискриминатор.**
- **Конечным результатом спектрометрического тракта является формирование электрических импульсов стандартной формы, соответствующих интенсивности резонансного излучения в общем потоке излучения, падающего на детектор. Эти импульсы затем отправляются на информационный вход системы накопления.**



Система накопления спектрометрической информации


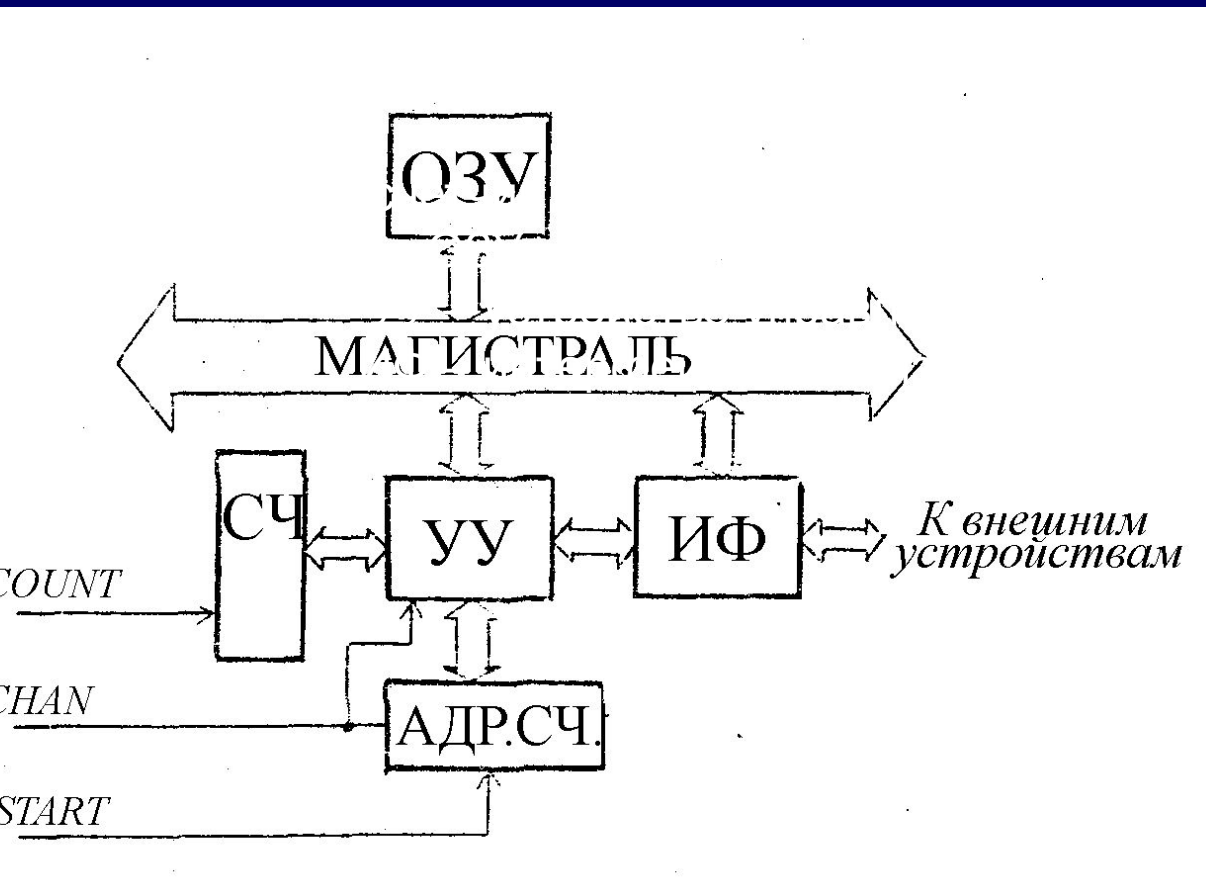
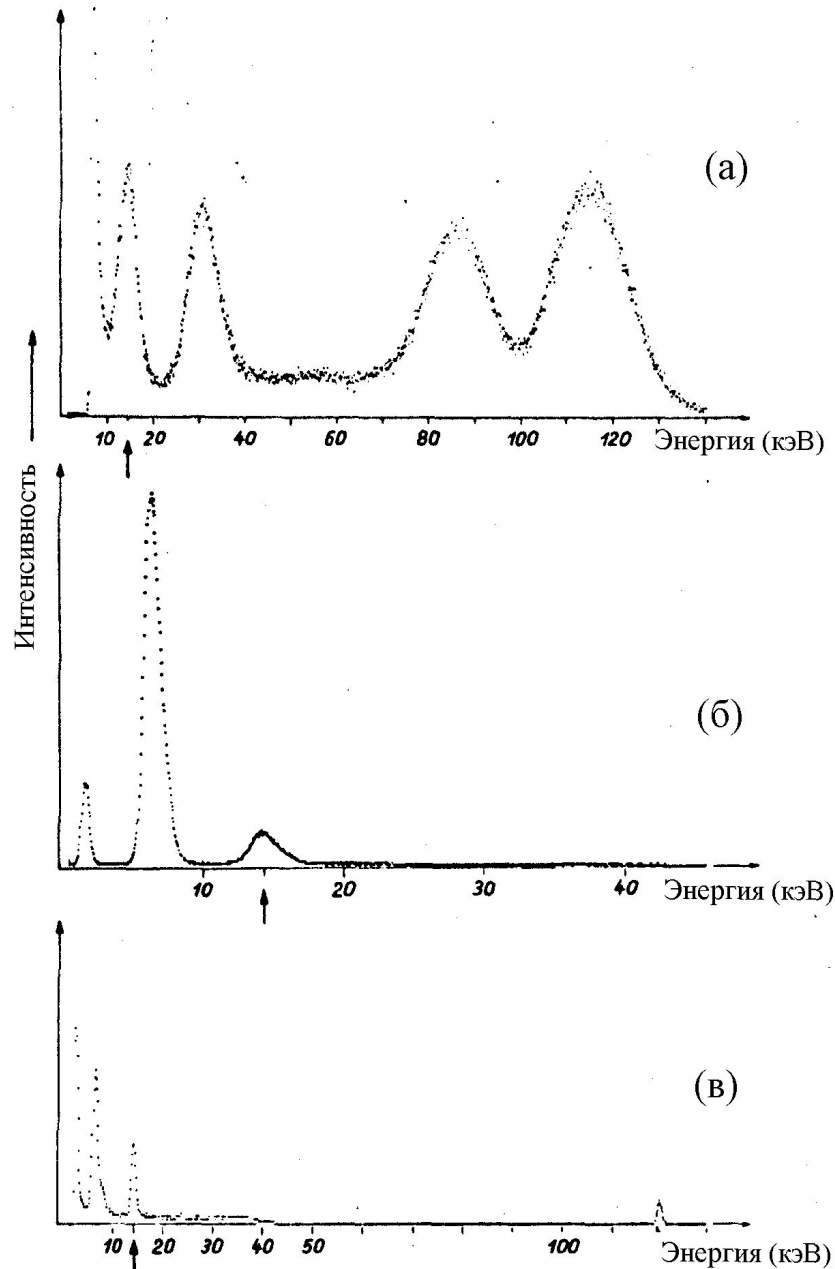
- Эта система распределяет поступающие со спектрометрического тракта импульсы по каналам в соответствии с текущим значением скорости доплеровского модулятора и осуществляет накопление полученного распределения (мессбауэровского спектра).
- 

Рис.17. Блок-схема системы накопления:

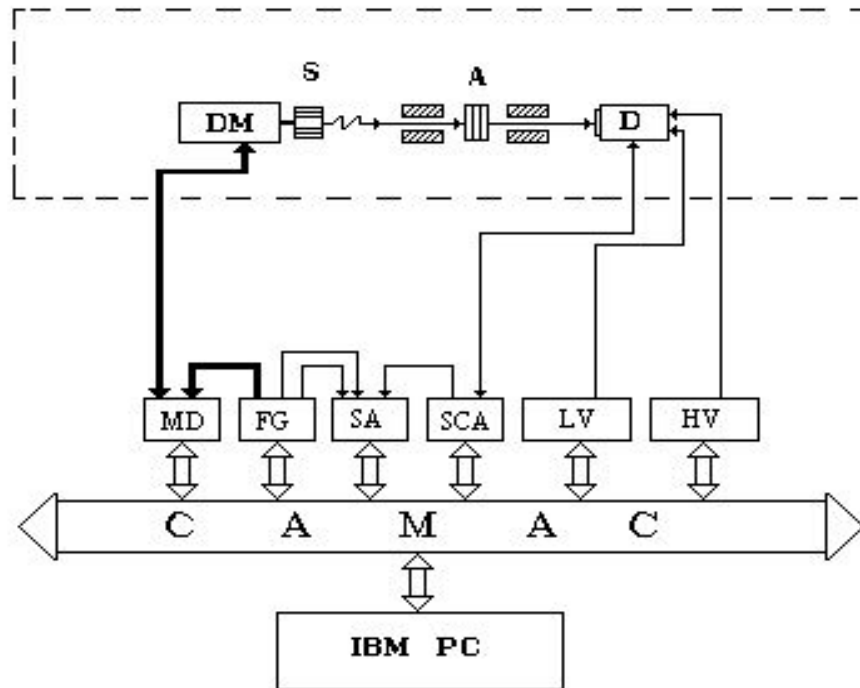


— адресный счетчик,
устройство,
АДР.СЧ. и ОЗУ,
и устройствами



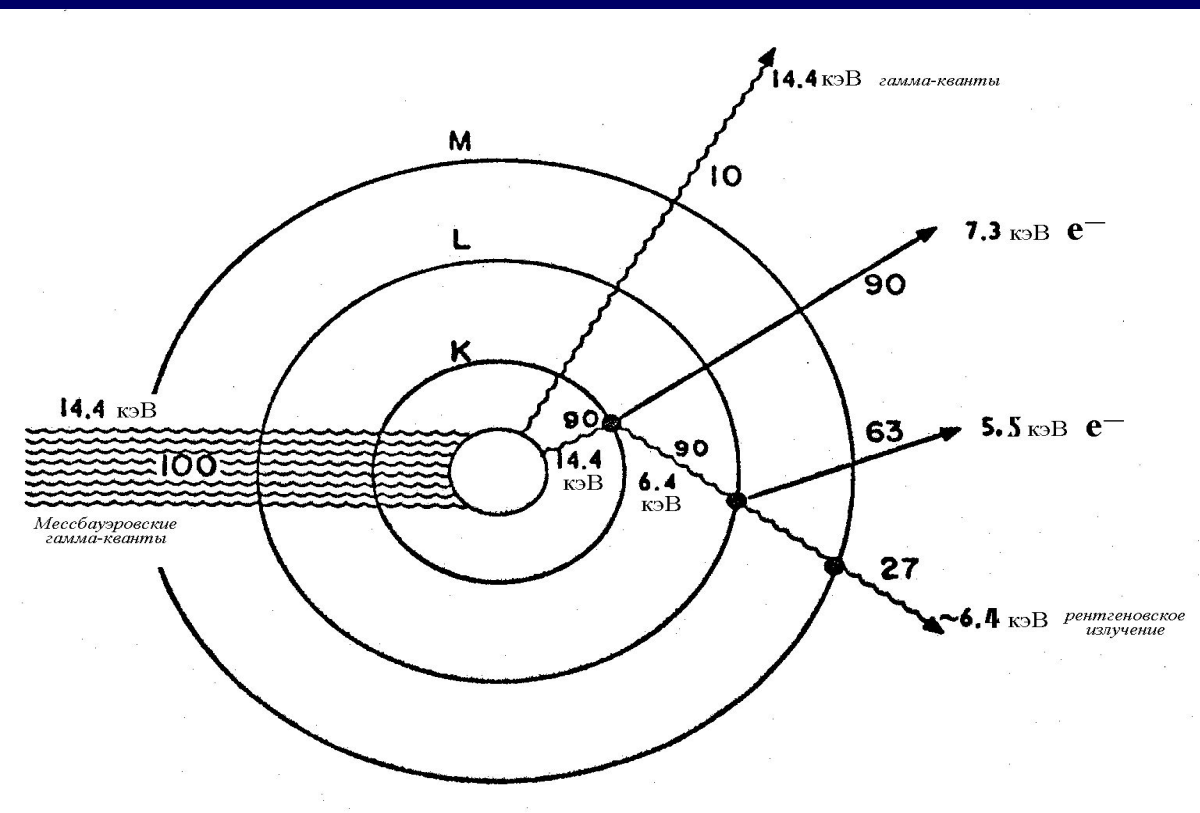
- **Рис.16.**
Амплитудные спектры источника ^{57}Co ,
- полученные при регистрации различными типами детекторов:
- а) сцинтилляционный детектор NaI (TI) ,
- б) пропорциональный детектор и
- в) полупроводниковый детектор

Рис.18. Блок-схема мессбауэровского спектрометра CM 2201:



- DM – доплеровский модулятор, S – источник, A – поглотитель, D1 – детектор;

МЕТОДИКА РАССЕЯНИЯ



- **Рис.19.** Процесс распада возбужденного состояния ^{57}Co

МЕТОДИКА РАССЕЯНИЯ

- В остальных 90 ядрах распад происходит через внутреннюю конверсию:
- ядро переходя в основное состояние передает энергию электрону атомной оболочки (в случае железа К-электрону), который покидает атом. Энергия этого электрона 7.3 кэВ. На освободившееся в К-оболочке место переходит электрон с более высоколежащей L-оболочки, и этот процесс сопровождается характеристическим рентгеновским излучением с энергией 6.4 кэВ. Дальнейшее снятие возбуждения атома может проходить как излучением рентгеновских лучей других серий (L, M), или, благодаря эффекту Оже, — вылетом электронов с энергией 5.5 кэВ и 0.53 кэВ (Оже-электронов).

В табл. 3 приведены энергии, интенсивности и глубины выхода излучений различных типов, сопровождающих процесс разрядки ядра ^{57}Fe после резонансного возбуждения.

Тип испускаемого излучения	Е, кэВ	Интенсивность	Глубина выхода
Мессбауэровское излучение	14,4	0,10	20 мкм
Рентгеновское излучение К-оболочки	6,4	0,28	20 мкм
К-конверсионные электроны	7,3	0,79	10 нм ÷ 400 нм
L-конверсионные электроны	13,6	0,08	20 нм ÷ 1,3 мкм
M-конверсионные электроны	14,3	0,01	20 нм ÷ 1,5 мкм
К – LL – Оже электроны	5,5	0,63	7 нм ÷ 400 нм
L – MM – Оже электроны	0,53	0,60	1 нм ÷ 2 нм

Преимущества методики рассеяния

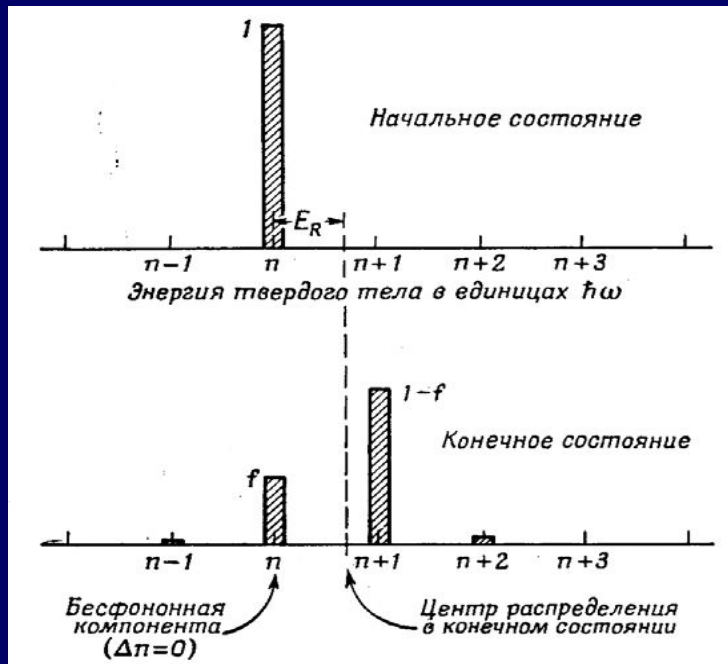
- 1) Для регистрации спектров могут быть использованы сопровождающие переход, различные конкурирующие излучения, с присущими для них характеристическими глубинами проникновения: гамма-кванты, рентгеновское излучение, электроны конверсии и Оже-электроны.
- 2) Может быть исследовано вещество почти любой формы в его первозданном виде. (приготовление тонких фольг или порошков, которое требуется для обычного режима пропускания, - трудоёмко).

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.

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

- 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.



- Рис. 6. Изменение колебательного состояния кристалла при испускании γ -квантов находящимися в нем мессбауэровскими атомами ($E_R < \omega$)
- $\pm \delta D = \pm v E_\gamma / c$
- $v = 1$ 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