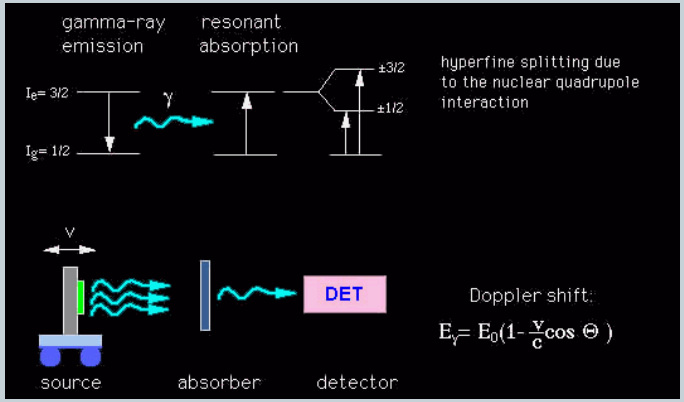
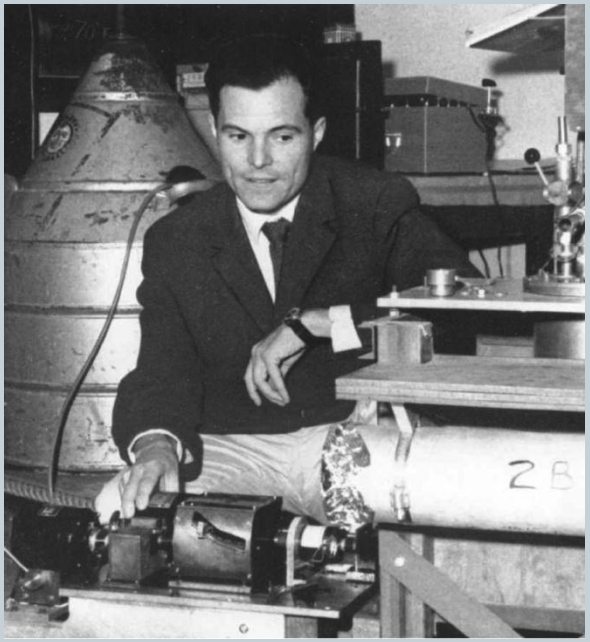
Φαινόμενο και Φασματοσκοπία Mössbauer

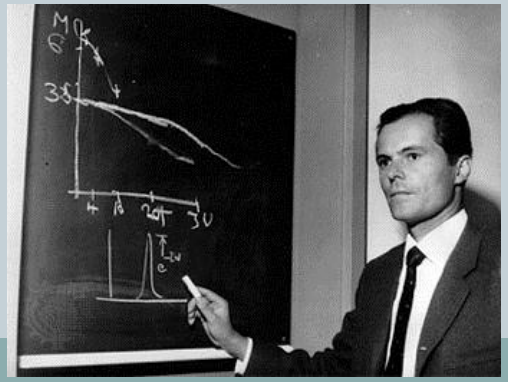


Φοιτητής: Θοδωρής Δεπάστας
5η Ημερίδα Τμήματος Χημείας

Rudolf Ludwig Mössbauer

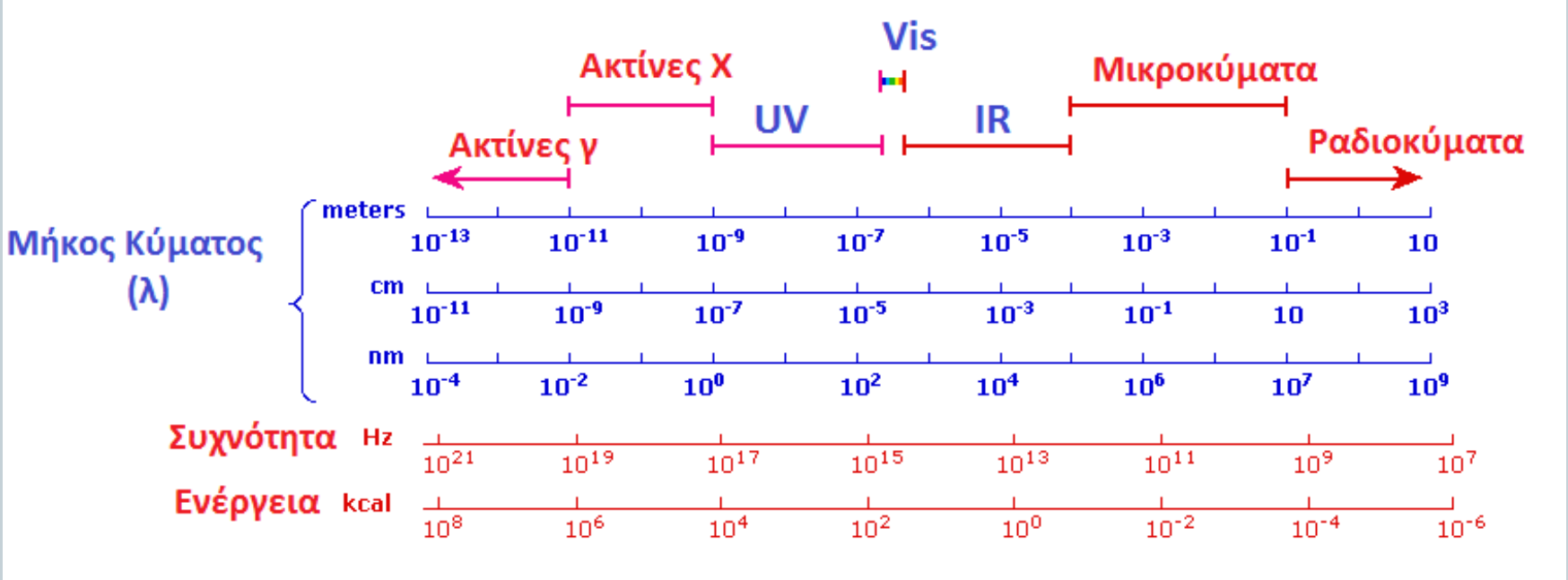
- Γεννήθηκε στις 31 Ιανουαρίου 1929 στο Μόναχο.
- Ήταν Γερμανός Φυσικός που μελέτησε μεταπτώσεις μεταξύ ενεργειακών καταστάσεων των πυρήνων.
- Σπούδασε στο Τεχνικό Πανεπιστήμιο του Μονάχου, όπου αργότερα δίδαξε.
- Έκανε διδακτορική διατριβή το 1958 υπό την επίβλεψη του Maier-Leibniz.
- Τιμήθηκε το 1961 ,σε ηλικία 32 ετών (!!), με το Βραβείο Nobel Φυσικής για την ανακάλυψη του «Φαινομένου Mössbauer».
- Πέθανε στις 14 Σεπτεμβρίου 2011.





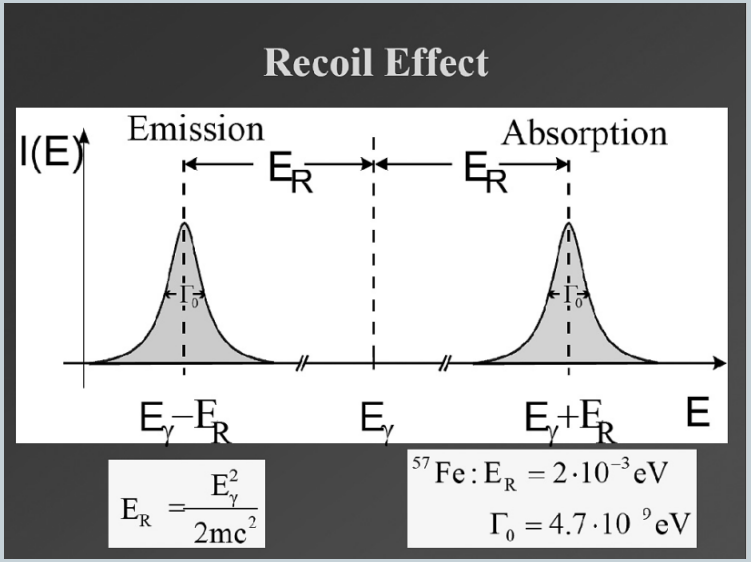
nobelprize.org, P. Gütlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2012**, 638, 15–43

Το φάσμα του φωτός



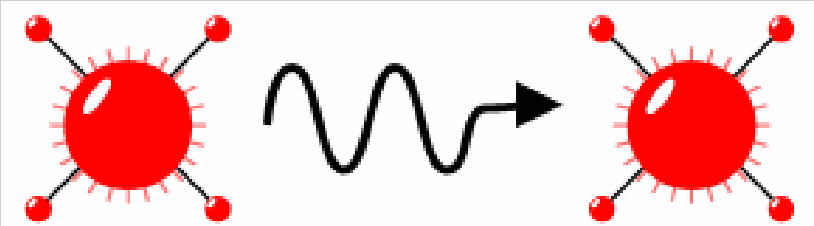
Φαινόμενο Mössbauer

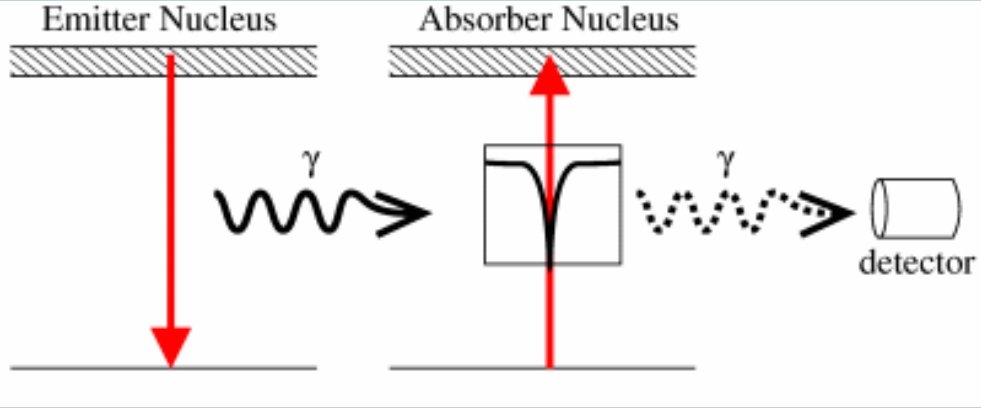
- Στις μεταπτώσεις των πυρήνων αντιστοιχεί ***γ*** ακτινοβολία.
- Μέρος της ενέργειας του φωτονίου χάνεται στην ανάκρουση (recoil) του πυρήνα.
- Άρα δεν υπάρχει Συντονισμός!



Φαινόμενο Mössbauer

- Αν ο πυρήνας του υπό μελέτη συστήματος ανήκει σε κρυσταλλικό πλέγμα, τότε ο πυρήνας θα παραμείνει ακίνητος.
- $\mathbf{E_R = E_\gamma^2 / 2mc^2}$
- Άρα **m= μάζα κρυστάλλου** $\Rightarrow$ $\mathbf{E_R \rightarrow 0}$. Επομένως υπάρχει Συντονισμός!!

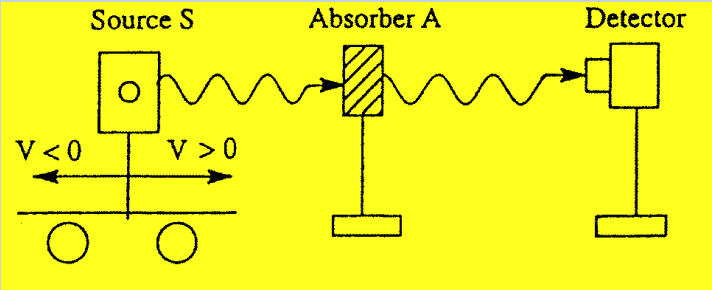


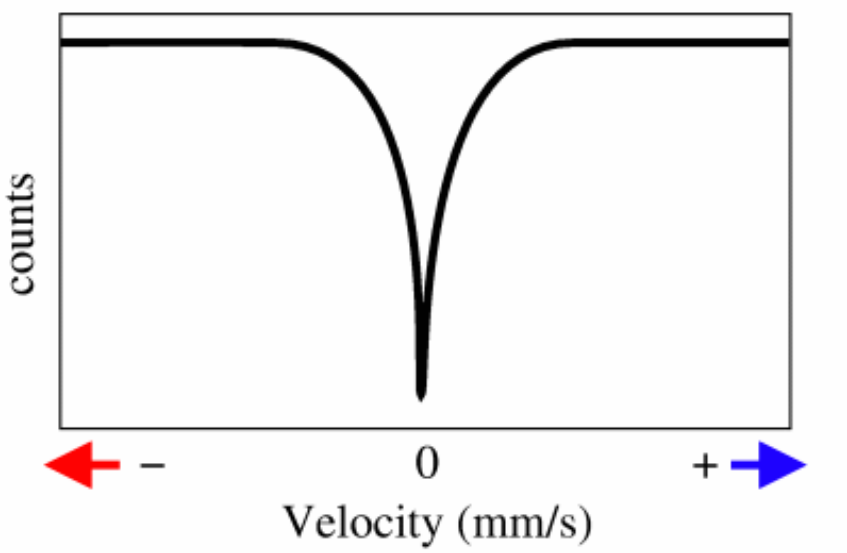


rsc.org ~ Introduction to Mossbauer Spectroscopy,
Διαλέξεις Πανεπιστημίου Lubeck, P. Gütlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2012**, 638, 15–43

Υπέρλεπτες Αλληλεπιδράσεις

- Οι ενεργειακές στάθμες του πυρήνα επηρεάζονται από το ηλεκτρονιακό περιβάλλον του.
- Λόγω διαφορετικού περιβάλλοντος πομπού-δέκτη, δεν επιτυγχάνεται ο Συντονισμός.
- Με κινούμενη πηγή ακτινοβολίας, λόγω Doppler, έχουμε εύρος συχνοτήτων.
- Το φάσμα είναι συνάρτηση της διαπερατότητας του δείγματος συναρτήσει της ταχύτητας της πηγής.

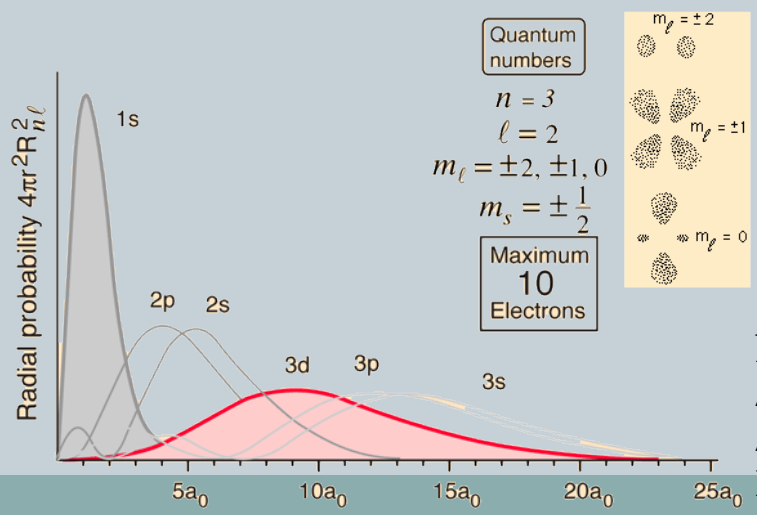


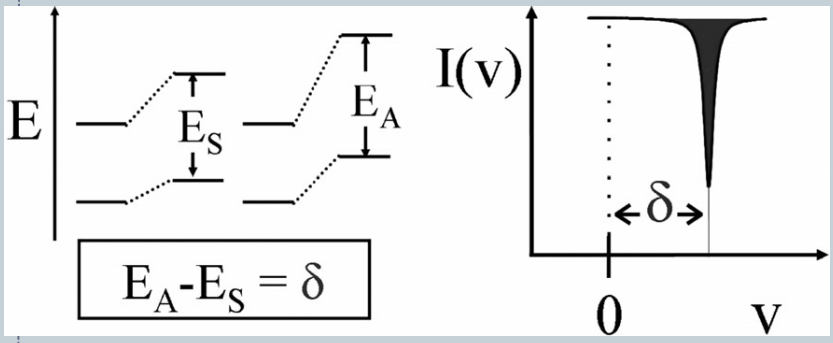


Διαλέξεις Πανεπιστημίου Lubeck,
P. Gütlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2012**, 638, 15–43

Ισομερής Μετατόπιση (δ)

- <u>Ηλεκτρονιακή συνεισφορά</u>: Η πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους στον πυρήνα, $|\Psi_S|^2(0)$.
- <u>Πυρηνική συνεισφορά</u> : Ο μη μηδενικός όγκος του πυρήνα, που διαφέρει σε κάθε ενεργειακή στάθμη, $\langle R_{ex}^2 \rangle$ & $\langle R_{gd}^2 \rangle$.
- Η ηλεκτρική αλληλεπίδραση χαμηλώνει τις στάθμες του δείγματος, άρα η απαιτούμενη ενέργεια για διέγερση είναι μεγαλύτερη κατά **δ.**
- $\delta=(2\pi/3)Ze^2\{[|\Psi_S|^2(0)]_{src}-[|\Psi_S|^2(0)]_{abs}\}(\langle R_{ex}^2\rangle - \langle R_{gd}^2\rangle)$
- Εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του ατόμου και το συνολικό spin (*S*) του συστήματος.

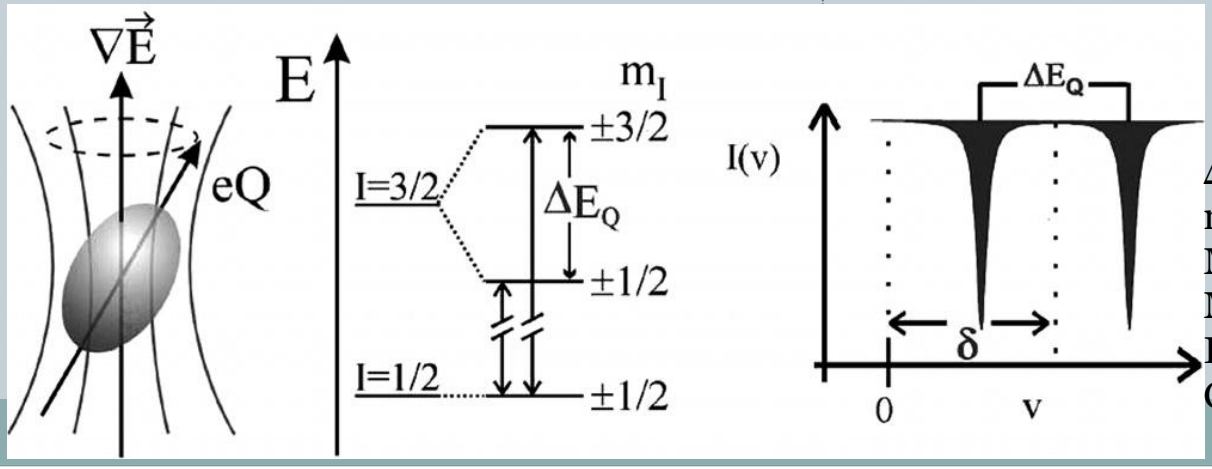




hyperphysics.phy-astr.gsu.edu,
Διαλέξεις Ανοιχτού Πανεπιστημίου,
Διαλέξεις Πανεπιστημίου Lubeck,
Mossbauer Spectroscopy: Introduction, G. J. LONG & F. GRANDJEAN

Τετραπολική Αλληλεπίδραση

- <u>Ηλεκτρονιακή συνεισφορά</u>: Μη κυβικά συμμετρική κατανομή φορτίου στα τροχιακά σθένους, **EFG=V_{ZZ}+V_{YY}+V_{XX}**
- <u>Πυρηνική συνεισφορά</u>: ύπαρξη τετραπολικής ροπής στη διεγερμένη κατάσταση, **eQ**
- Η ασύμμετρη κατανομή φορτίου (**eQ≠0**) αίρει των εκφυλισμό των διεγερμένων καταστάσεων με **ΔE_Q.**
- **$\Delta E_Q=(1/2)eQV_{zz}(1+\eta^2/3)^{1/2}$,$0\leq\eta=(V_{XX}-V_{YY})/V_{ZZ}\leq 1$**
- Η τετραπολική αλληλεπίδραση εξαρτάται από τη γεωμετρία και το spin του συστήματος.

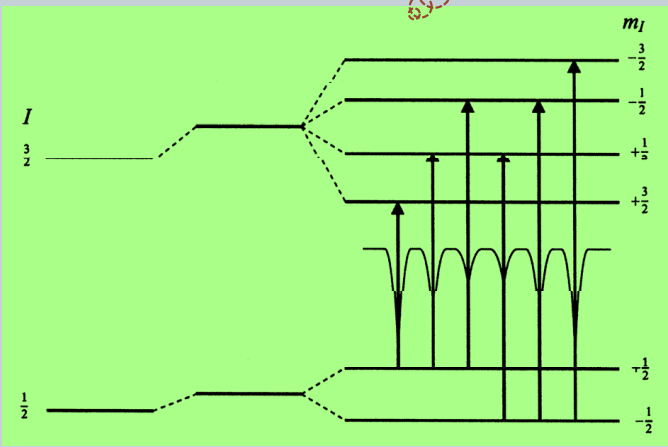


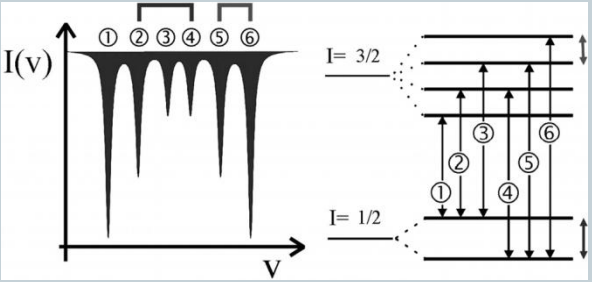
Διαλέξεις Πανεπιστημίου Lubeck, rsc.org ~ Introduction to Mossbauer Spectroscopy , Mossbauer Spectroscopy: Introduction, G. J. Long & F. Grandjean

Διάσχιση εντός μαγνητικού πεδίου

- Υπό την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, αίρεται ο εκφυλισμός των ενεργειακών σταθμών κατά $\mathbf{\Delta_{EM}}$ (φαινόμενο Zeeman).
- Κάθε στάθμη **I** μας δίνει **2I+1** νέες στάθμες.
- Επιλέγονται οι μεταπτώσεις με $\mathbf{\Delta I=1}$ και $\mathbf{\Delta m_I=0,\pm1}$
- Επιβεβαιώνεται το spin, ο Α.Ο. και ο Α.Σ.

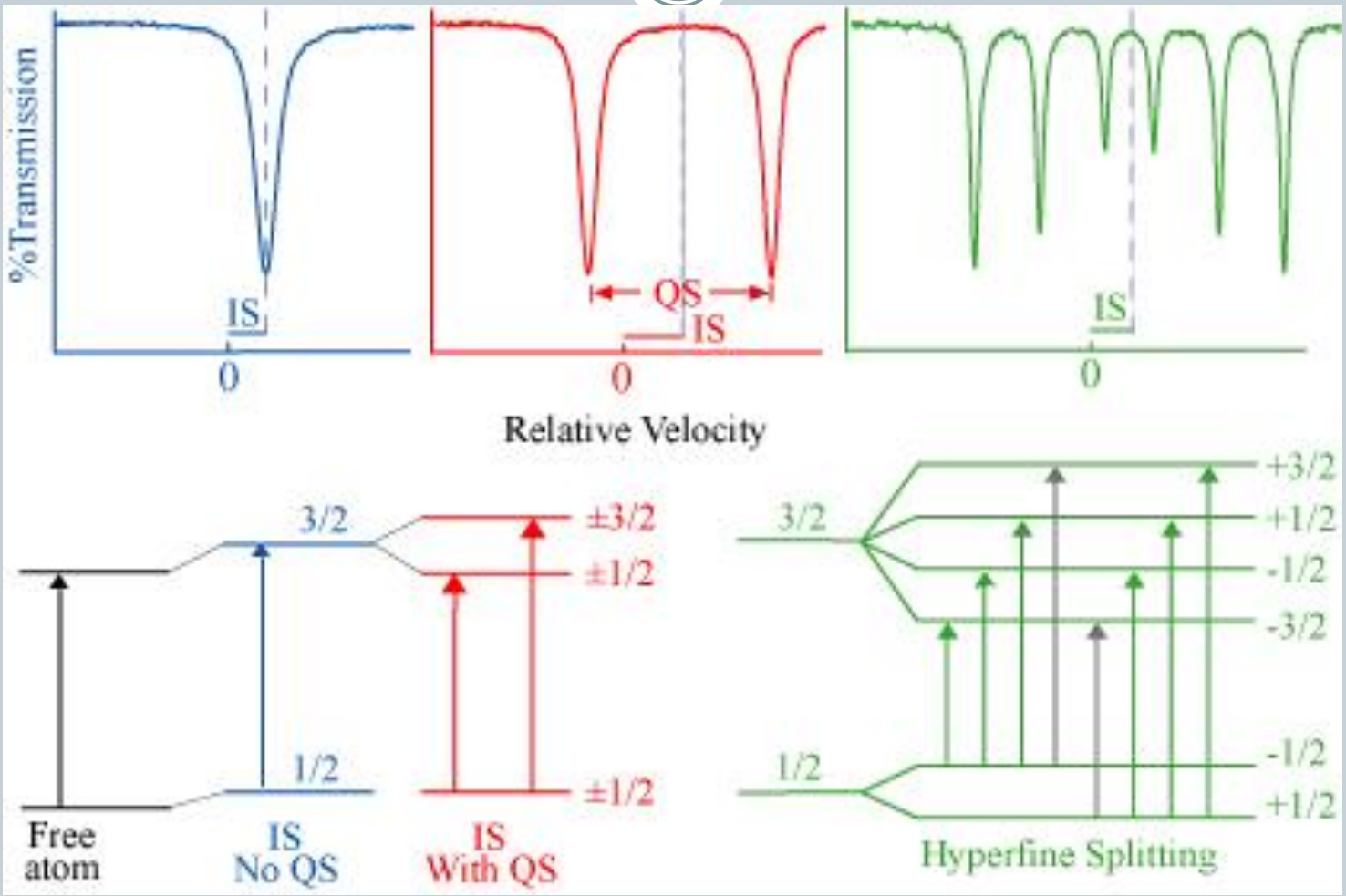
2I + 1 νέες στάθμες





Διαλέξεις Ανοιχτού Πανεπιστημίου, Διαλέξεις Πανεπιστημίου Lubeck , rsc.org ~ Introduction to Mossbauer Spectroscopy , Mossbauer Spectroscopy: Introduction, G. J. LONG & F. GRANDJEAN

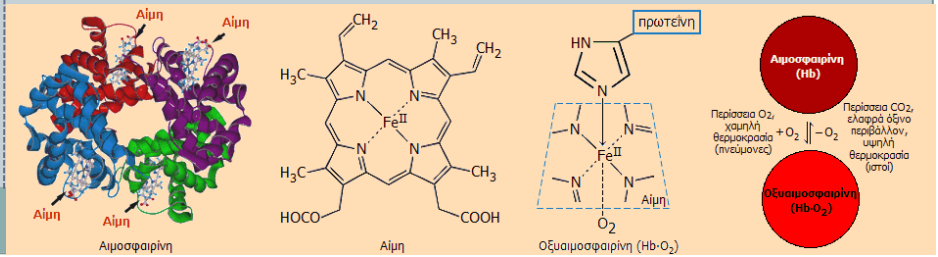
Σύνοψη των Υπέρλεπτων Αλληλεπιδράσεων



Εφαρμογές

- Η ανάλυση στερών και παγωμένων διαλυμάτων που περιέχουν αυτά τα στοιχεία
- Δηλαδή πετρωμάτων, μεταλλικών συμπλόκων, πρωτεϊνών, κυττάρων, έργων τέχνης, αρχαιολογικών ευρημάτων …
- Παρατηρήσεις στις αλλαγές του spin και της οξειδωτικής καταστάσεως καταλυτών κατά τη διάρκεια χημικών αντιδράσεων.
- Εύρεση μηχανισμών.

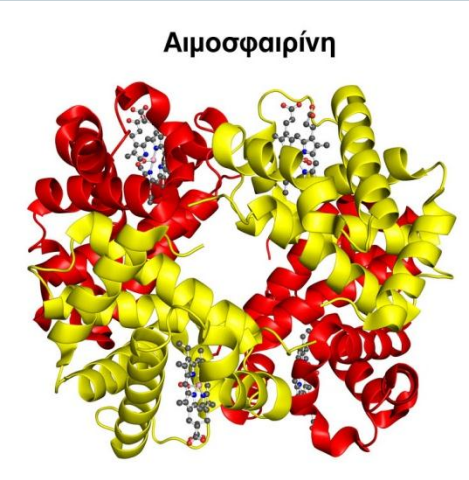
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm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



E. Solomon, *Inorg. Chem*, **2005**, 44, 723-726

Εφαρμογές στη Βιοανόργανη Χημεία

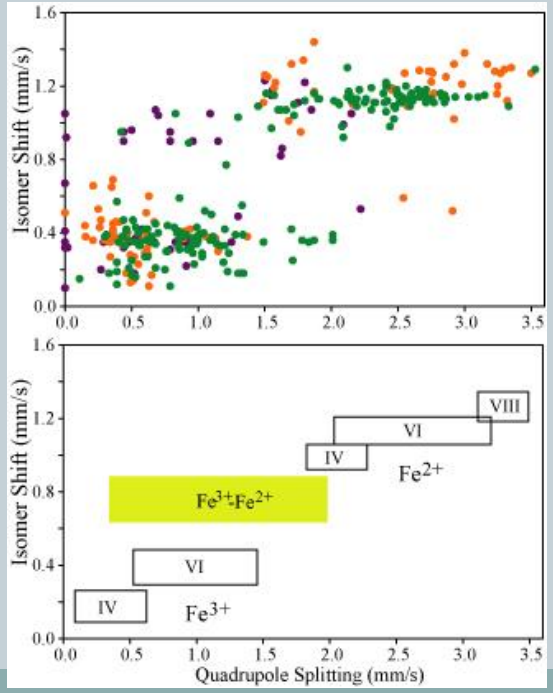
- Θεμελιώδης τεχνική για την ανάλυση πρωτεϊνών και ενζύμων, με μεταλλικό κέντρο τον σίδηρο, **^{57}Fe**.
- Η πηγή ακολουθεί την πορεία: **^{57}Co → ^{57}Fe* → ^{57}Fe +γ**
- Συχνά απαιτείται εμπλουτισμός του δείγματος με το ισότοπο **^{57}Fe,** λόγω της μικρής περιεκτικότητάς του (<2%).

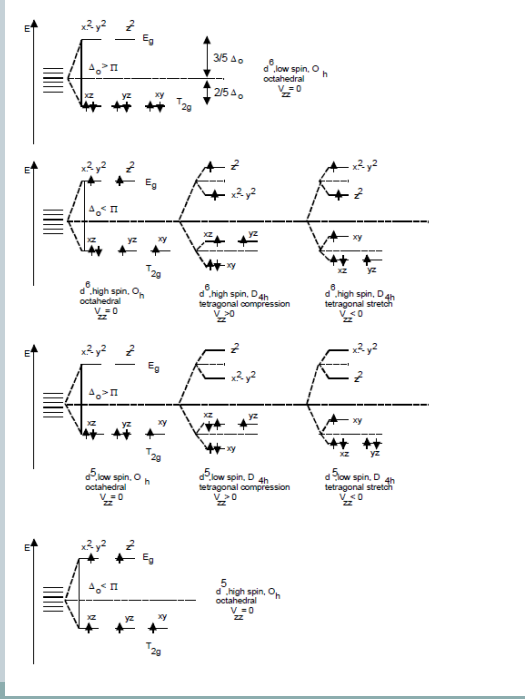


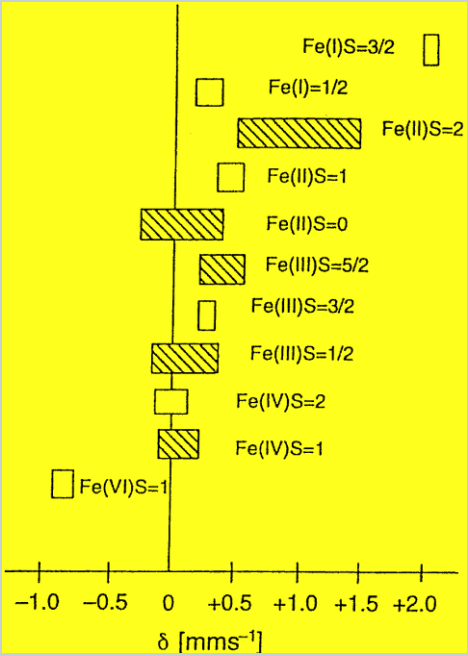
Διαλέξεις Πανεπιστημίου Lubeck,
E. Solomon, *Inorg. Chem,* **2005**, 44, 723-726

Παράδειγμα Ανάλυσης Φάσματος Συμπλόκου

1. Βρίσκουμε την ισομερή μετατόπιση **δ** και έχουμε χαρακτηρισμό για Α.Σ., Α.Ο. και spin (*S*).
2. Βρίσκουμε την τετραπολική αλληλεπίδραση $\mathbf{\Delta E_Q}$ και έχουμε χαρακτηρισμό για spin και γεωμετρία.



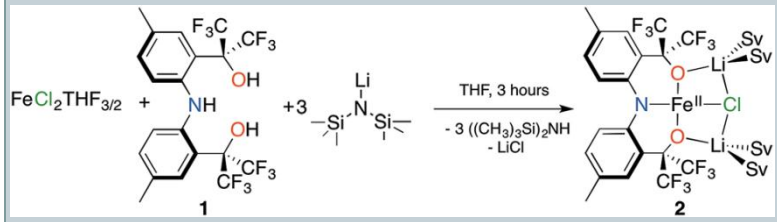


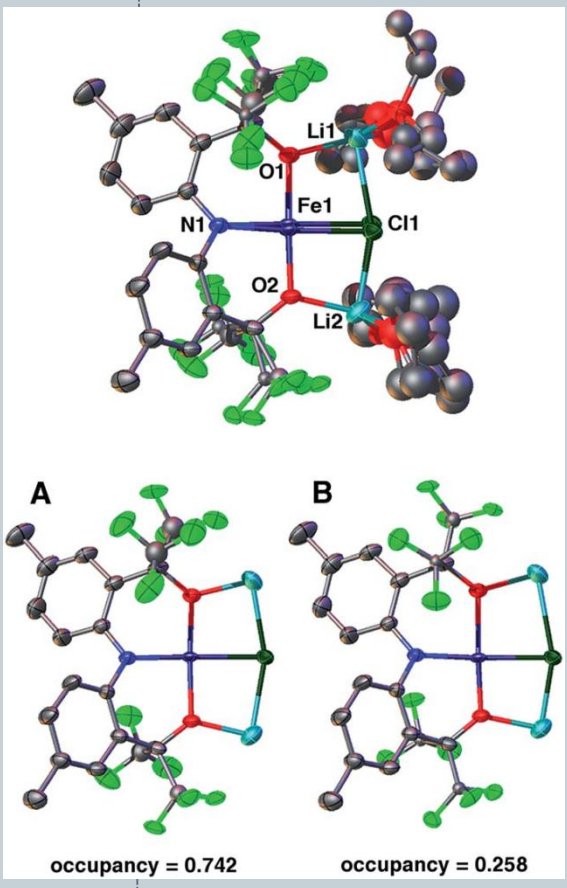


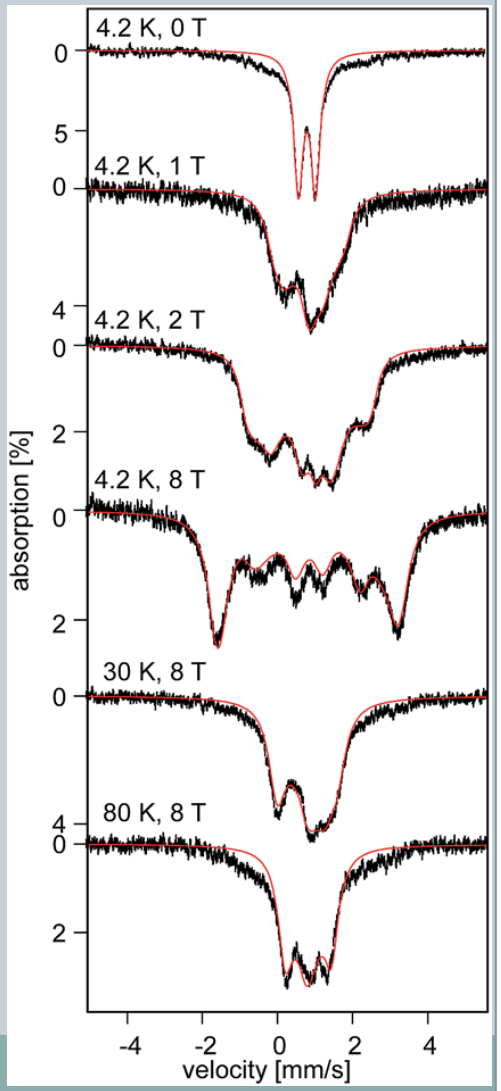
serc.carleton.edu, ncbi.nlm.nih.gov

Παράδειγμα Ανάλυσης Φάσματος Συμπλόκου

- δ=0.82 mm s^{-1} ⇒ A.O.=+2 και S=2
- ΔE_Q=-0.45 mm s^{-1} ⇒ Επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία







M.E. Pascualini, N.V. Di Russo, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 608-612

Διερεύνηση γεωμετρίας συμπλόκου Fe(II)

Journal of Materials Chemistry A

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

PAPER

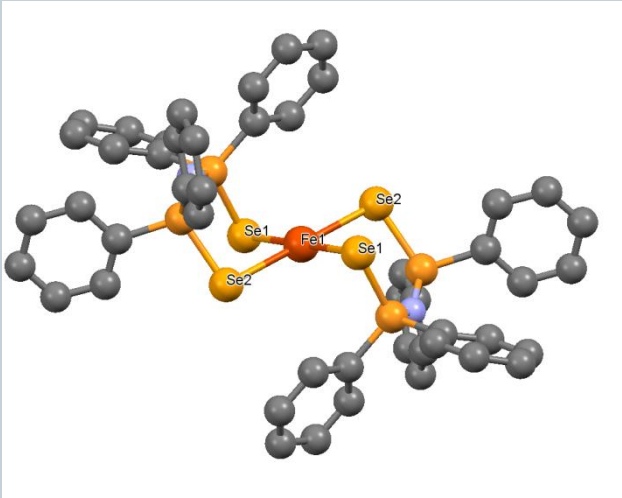
View Article Online
View Journal | View Issue

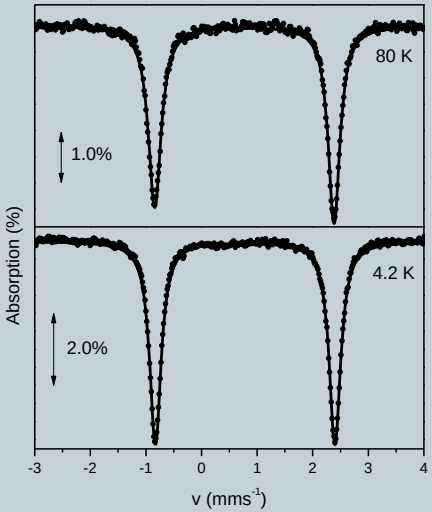
CrossMark click for updates

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 20612

Synthesis of iron selenide nanocrystals and thin films from bis(tetraisopropyldiselenoimidodiphosphinato)-iron(II) and bis(tetraphenyldiselenoimidodi-phosphinato)iron(II) complexes†

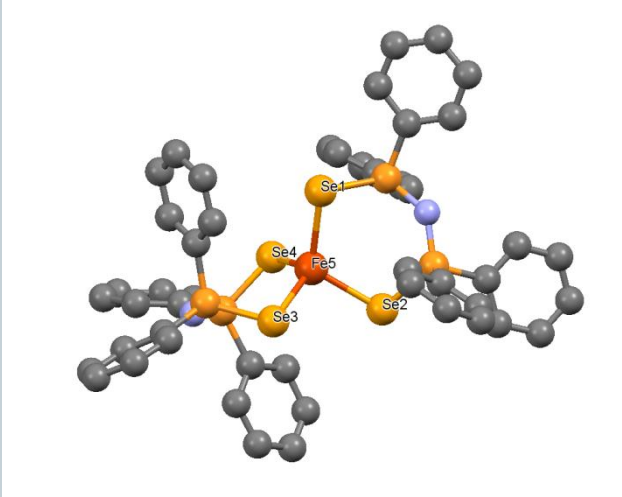
Masood Akhtar,[ac] Mohammad Azad Malik,*[bc] James Raftery[a] and Paul O'Brien[ab]



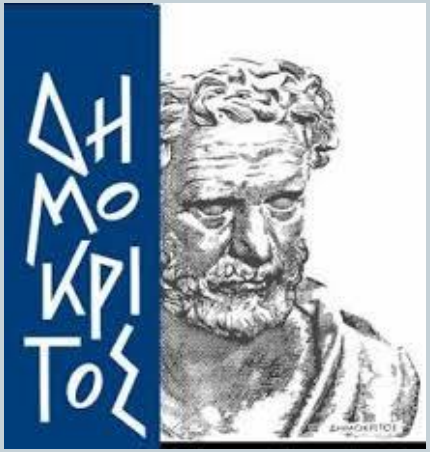


$\Delta E_Q = 3.23$ mm s^{-1}
⇒Τετραεδρική Γεωμετρία

(για επίπεδο τεραγωνικό
$\Delta E_Q < 1.0$ mm s^{-1})



Ε. Φερεντίνος, Ι. Σανάκης, Π. Κυρίτσης, αδημοσίευτα αποτελέσματα

Ευχαριστίες

- ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘ. Π ΚΥΡΙΤΣΗΣ
- ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ DR Ι ΣΑΝΑΚΗΣ