

⑦

38-42

用透射积分法研究的穆斯堡尔谱学—
一个在聚合二茂铁研究中的应用余智* 周锡庚⁺ 白志平 周元 刘荣川 0481.4

(配位化学研究所, 国家重点配位化学实验室, 南京大学 南京 210093)

(+ 安徽师范大学化学系, 芜湖 241000) 0627.81

本文利用透射积分法, 在聚合二茂铁研究中发现, 这种方法不但能够得到超精细参数, 而且能够得到一般拟合方法得不到的另外两个重要参数—样品的无反冲分数和相应的德拜温度, 由此能进一步了解到样品在结合中晶格的质量及化学键的强弱, 为穆斯堡尔谱研究提供了一条新的途径。

关键词: 穆斯堡尔谱学 透射积分法 聚合二茂铁 无反冲分数

0 前言

在穆斯堡尔谱研究中, 无反冲分数是一个十分重要的因子。和超精细参数不同, 因为它不但能够反映德拜温度的大小而且也能反映出化学键的强弱。要从穆斯堡尔谱中得到无反冲分数, 常用的是两个方法。一种是利用代价昂贵的黑体吸收法^[1]; 另外一种就是采用繁重的透射积分的方法来拟合穆斯堡尔谱, 同时还要在测量过程中进行本底修正。然而, 过去由于计算机技术不发达, 用透射积分法拟合一个穆斯堡尔谱可能要十几个小时, 所以在一般情况下, 无反冲分数这个因子往往被忽略掉。即使考虑到, 也常只是定性的解释一下。现在随着高速计算机的发展, 用透射积分的方法拟合穆斯堡尔谱已经成现实了。

聚合物的分子量是单体的许多倍, 这必然会影响到聚合物在穆斯堡尔效应中的无反冲分数。前人^[2]在研究聚合二茂铁时发现, 聚合的二茂铁不但分子量是二茂铁的数倍, 而且在结构上和二茂铁也有些不同。虽然利用穆斯堡尔谱对其衍生物作了一些研究^[3,4], 然而至今还没有通过无反冲分数来讨论它们的性质。在下面的工作中, 我们将利用透射积分的方法拟合我们实验中二茂铁和聚合二茂铁的穆斯堡尔谱, 直接计算出它们的无反冲分数。同时, 结合样品红外和磁化率的测量结果, 从微观上讨论它们的物理性质。

1 透射积分法的原理

早在 1974 年 Shoeny^[5]就提到过透射积分的方法, 简述如下:

穆斯堡尔谱透射通量 rate ν 定义为:

* 收稿日期: 1995-12-13。 收修改稿日期: 1996-06-10

该研究由国家博士后基金及国家自然科学基金资助。

* 通讯联系人。

第一作者: 余智 男, 30 岁, 博士后, 主要研究穆斯堡尔谱学、磁学及其在化学中的应用。

$$\text{rate}(\nu) = \int \text{flux}(E, \nu) \cdot \text{trans}(E) dE \quad (1)$$

$\text{trans}(E)$ 是透射系数, $\text{flux}(E, \nu)$ 是放射源的通量, 具体表达式是

$$\text{trans}(E) = \exp[-t_a \cdot A(E)] \quad (2)$$

$$t_a = n\sigma_0 f_u \quad (3)$$

其中 t_a 是样品吸收的有效厚度, n 是单位面积的共振原子核数, σ_0 是原子核的共振吸收截面, 对于 Fe^{57} , $\sigma_0 = 2.56 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。 f_u 是样品的无反冲分数。 $A(E, \nu)$ 是吸收谱的形状因子

$$A(E) = \left[\frac{2}{\pi I_s} \right] \left[1 + \left[\frac{E - E_0}{\frac{I_s}{2}} \right]^2 \right]^{-1} \quad (4)$$

这里 E_0 是 14.4 keV, E 是射线的真正能量, I_s 是谱线宽度。

而源的通量 $\text{flux}(E, \nu)$ 由三部分组成,

$$\text{flux}(E, \nu) = B + S(1 - f_s) + S f_s F(E, \nu) \quad (5)$$

这里 B 是本底计数率, S 是累计信号计数率, f_s 是放射源的无反冲分数, 而 $F(E, \nu)$ 为来自放射源的信号形状因子

$$F(E, \nu) = \left[\frac{2}{\pi I_s} \right] \left[1 + \left[\frac{(E - E_0) - E(\frac{\nu}{c})}{\frac{I_s}{2}} \right]^2 \right]^{-1} \quad (6)$$

ν 是振子的速度, I_s 是放射源的谱线宽度。定义透射积分 $TI(\nu)$

$$TI(\nu) = \int F(E, \nu) \cdot \text{trans}(E) dE \quad (7)$$

所以透射通量 $\text{rate}(E, \nu)$ 可表示为

$$\begin{aligned} \text{rate}(\nu) &= \int \text{flux}(E, \nu) \cdot \text{trans}(E) dE \\ &= B + S(1 - f_s) + S f_s \int F(E, \nu) \cdot \text{trans}(E) dE \\ &= (S + B) \left[1 - f_s \frac{S}{S + B} (1 - TI(\nu)) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

这样, 通过计算透射积分 $TI(\nu)$, 就可以得到理论谱, 再通过最小二乘法就能拟合出实验的穆斯堡尔谱, 此方法已被余智^[6]加入 Mosfur^[7] 的改进程序中。当利用标准吸收体校正时, 有效厚度作为已知条件, 即可算出源的参数。故当放射源的参数确定后, 就可以在拟合中得到有效厚度, 从中算出吸收体的无反冲分数。

2 实 验

穆斯堡尔谱测量进行在美国 Austin 公司的 S-600 谱仪上, 在常温下采用等加速模式。放射源为 20 mCi 的 Co^{57}/Pd 源。谱仪校正样品为硝普钠 ($\text{Na}_2[\text{FeCN}_5\text{NO}]2\text{H}_2\text{O}$, 简称 SNP)。同质异能移 IS 均为相对硝普钠而言。样品的本底是由一块镍板挡在样品之间来测定的。从 77K 到常温的磁化率是在液氮气流装置的法拉第天平 CAHN-2000 下得到的。常温的透射红外谱由美国 Nicolt-170SX 在 $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围中测定, 样品和 KBr 混合一起压片。聚合物 C, H 的含量用日本 Yanaco MT-2 型 C, H, N 自动分析仪测定; 含铁量用 JA-1100 ICP 分光光

度计测定;分子量用熔点降低法测定,苯作溶剂。

聚合二茂铁的合成如下:在氩气的保护下,向二茂铁(0.10 mol)和无水氯化锌(0.03 mol)的混合物中加入 0.01 mol 蒸馏水,然后快速加热至摄氏 180 度,反应混合物呈熔融状态,控制此温度搅拌 1.5 小时。反应混合物冷却后用水洗涤三次(60 ml $\times$ 3)。晾干后,再用正己烷洗涤四次(100 mL $\times$ 4)。最后,将剩下的残余物用苯萃取两次(60 ml $\times$ 2),萃取液经减压浓缩后,加入 20 ml 异丙醇,得到棕褐色的高聚物沉淀。产率为 6.5%。熔点为摄氏 127-130 度。(C₁₅H₁₆Fe)元素分析:计算:C, 71.45, H, 6.40; Fe, 22.15%; 测定值:C, 71.68; H, 6.57; Fe, 22.31%。根据熔点降低法,聚合物的分子量为 2000 左右。

3 结果和讨论

图 1 为聚合二茂铁的红外光谱,具体数据如下:3088w, 2900m, 2858m, 1662m, 1601m, 1444m, 1378m, 1294m, 1106m, 1041m, 1029m, 1000m, 879w, 815s, 729m, 694m, 490s, 410m。由此表明聚合二茂铁在 3088, 1444, 1106, 1000, 815 及 490 cm⁻¹附近出现了 η^5 -Cp 基特征红外吸收峰,茂环上取代环戊基的特征吸收峰出现在 2900, 2858 cm⁻¹左右,在 1378

cm⁻¹附近出现了亚甲基特征吸收峰。又根据元素分析的分子式(C₁₅H₁₆Fe),故判断聚合二茂铁的结构式为:

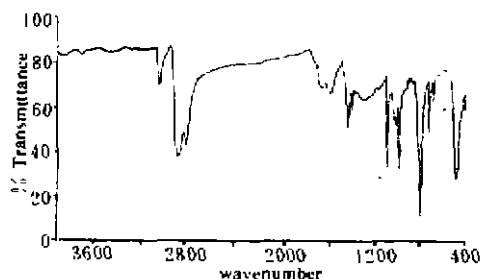
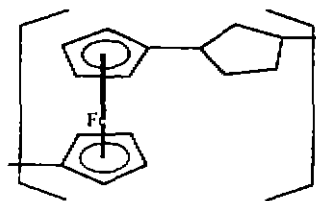


图 1 聚合二茂铁的透射红外光谱

Fig. 1 Transmission IR spectrum of polyferrocene



由文献^[6]可知硝普钠常温下的无反冲分数为 0.358,根据硝普钠样品重量,由(3)式计算出有效厚度 t_e 。在对硝普钠的穆斯堡尔谱进行透射积分法拟合时,固定硝普钠的有效厚度,由此拟合出放射源的无反冲分数和线宽,它们分别为 0.657 和 0.125 mm/s。放射源线宽偏离自然线宽 0.097 mm/s,是由于放射源的自吸收而引起的。这样再用放射源的无反冲分数和线宽作为已知参数对样品的穆斯堡尔谱进行拟合,就可以得到它们的实际有效厚度。

聚合二茂铁和作为参照的二茂铁的穆斯堡尔谱如图 2 所示。具体的拟合结果列在表 1。由有效厚度和通过方程(3)得到它们分别的无反冲分数,也列在表 1 中。聚合二茂铁的穆斯堡尔谱可分析为两套子谱的叠加,其中一套子谱(大约 91% 相对强度)具有和二茂铁相近的四极分裂和同质异能移,典型的低自旋二价铁的超精细参数。这意味着聚合的二茂铁仍具有二茂铁相近的结构,进一步证实了元素分析与红外光谱的分析结果。所以可知这套谱来自于聚合物中的二茂铁,它的同质异能移($I. S. = 0.78$ mm/s)比单纯二茂铁的同质异能移($I. S. = 0.70$ mm/s)要大一些,是因为茂环的电子在聚合后具有更大离域度。而另一组子谱(大约 9% 相对强度), $Q. S. = 0.51$ mm/s, $I. S. = 0.60$ mm/s,可判断它是三价铁的化合物。这

少量的三价铁杂质来源于在合成聚合二茂铁样品的过程中,有些二茂铁或聚合的二茂铁被氧化了。这一结论和磁化率的结果是一致的。样品的变温磁化率测量表明,样品出现十分弱的顺磁性,因为二茂铁是逆磁性的,可见这十分弱的顺磁性来自这少量的三价铁杂质,进一步由同质异能移($I. S. = 0.60 \text{ mm/s}$)可知这三价铁杂质是低自旋的。

由表 1,我们发现聚合二茂铁的无反冲分数几乎是二茂铁的二倍多。就其原因,可作下面的分析:

根据无反冲分数的高温近似方程(9)

$$f_r = \exp\left(-\frac{3E_Q^2 T}{Mc^2 k_B \theta_D^2}\right) \quad (9)$$

这里 T 是温度, M 是分子有效质量, c 是光速, k_B 玻尔兹曼常数, θ_D 是德拜温度。可知二茂铁和聚合二茂铁的有效质量和德拜温度有下面关系:

$$\frac{\ln(f_r^{\text{Fe}})}{\ln(f_r^{\text{poly-Fe}})} = \frac{(M\theta_D^2)^{\text{Poly-Fe}}}{(M\theta_D^2)^{\text{Fe}}} = 1.52$$

表 1 二茂铁和聚合二茂铁的穆斯堡尔谱超精细参数

Table 1 Hyperfine Parameters of Ferrocene and Polyferrocene at RT

	Fe(I)					Fe(II)				
	Q. S.	Q. S.	$I. S.$	f_r	P	Q. S.	Q. S.	$I. S.$	f_r	P
	mm/s					mm/s				
ferrocene	2.38(5)	0.70(7)	1.34(3)	0.07(1)	100%					
polyferrocene	2.37(4)	0.78(5)	3.57(5)	0.18(2)	91%	0.51(3)	0.60(2)	0.39(2)	0.18(2)	9%

Q. S. Quadrupole splitting; $I. S.$ Isomer shift relative to SNP;

$I. S.$ Effective thickness; f_r Debye-waller factor; P Relative intensity

由此可见,影响它们无反冲分数差异的因素有两个:(1)分子的有效质量,(2)晶格的德拜温度,可实际上这两个因素本身就很有关联,所以要区分它们是很困难的。根据二茂铁和聚合二茂铁有相似结构的事实,可以假定它们的德拜温度近似相同,可计算出它们分子的有效质量比为 $\frac{M^{\text{Poly-Fe}}}{M^{\text{Fe}}} = 1.52$ 。这个数值和它们实际的单分子质量比 1.36 是相当接近的。所以,造成两者无反冲分数差异的主要原因是它们的分子有效质量不同。再者,若以单分子质量作为有效质量代入(9),我们就能计算出聚合二茂铁的德拜温度大致是 88K。这个温度和文献^[6]中某些铁的八面体配合物的分子晶格的德拜温度相比,聚合二茂铁具有相对高的德拜温度,因为聚合二茂铁具有比八面体配合物更稳固的结构和更强的晶体场。

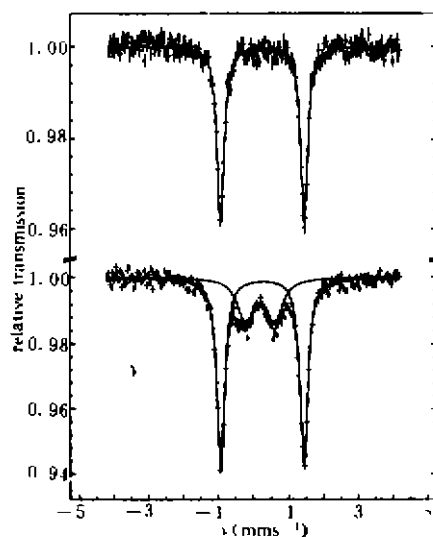


图 2 (a)二茂铁的穆斯堡尔谱 (b)聚合二茂铁的穆斯堡尔谱

Fig. 2 (a) Mössbauer spectrum of ferrocene

(b) Mössbauer spectrum of polyferrocene

4 结 论

通过以上的讨论和分析。我们发现利用透射积分这种精确的方法拟合穆斯堡尔谱,不但能够从超精细参数获得样品中化学环境的信息,而且能够直接计算出样品的无反冲分数,进一步得到样品结构信息,为穆斯堡尔谱研究提供了一条新的途径。

参 考 文 献

- [1] Dash, J. K. *Mössbauer Effect Methodology*, Plenum Press, N. Y., 1985, 1, 107.
- [2] Neuss, E. W.; Crossland, R. K.; Koda, K. *J. Org. Chem.*, 1966, 31, 2409.
- [3] Pittman, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P.; Good, M.; Parados, R. *Polymer Characterization: Interdisciplinary Approaches*, Craver, C. V., Plenum Press, N. Y., 1971, 97-124.
- [4] Pittman, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P.; Good, M.; Parados, R. *Macromolecules*, 1970, 3, 746.
- [5] Shenoy, G. K.; Friedt, J. M.; Maletta, H.; Ruby, S. L. *Mössbauer Effect Methodology*, Plenum N. Y., 1974, 9, 277.
- [6] 余 智, *Ph. D. Thesis*, Chemistry Department of Mainz University, F. R. Germany, 1994.
- [7] Müller, E. W. *Ph. D. Thesis*, Chemistry Department of Mainz University, F. R. Germany, 1980.
- [8] Guetlich, P.; Link, R.; Trautwein, A. *Mössbauer Spectroscopy and Transition metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1984.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY BY USING TRANSMISSION INTEGRAL EVALUATION TECHNIQUE; A APPLICATION FOR THE STUDIES OF POLYFERROCENE

Yu Zhi Zhou Xigeng⁺ Bai Zhiping Zhou Yuan Liu Rongchuan

(Institute of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(⁺ Chemistry Department, Normal University of Anhui, Wuhu 241000)

Transmission integral evaluation technique is used for the studies of polyferrocene. It indicates this method can obtain the hyperfine parameters of the Mossbauer spectra as well as the Debye-Waller factor and Debye temperature. Therefore the quality of the crystal lattice and the chemical bond strength for the compound may be known. The method makes a new way in the investigation of Mössbauer Spectroscopy.

Keywords: Mössbauer spectroscopy transmission integral polyferrocene
Debye-Waller factor