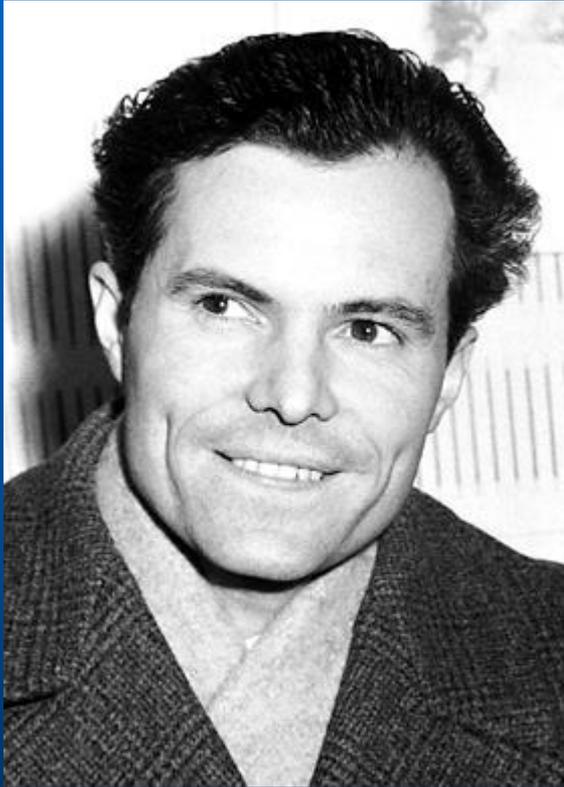


МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОЧНОСТЬ, ПРОВЕРЕННАЯ ВРЕМЕНЕМ

Чистякова Н.И.

Рудольф Людвиг Мёссбауэр



- Рудольф Людвиг Мёссбауэр (нем. Rudolf Ludwig Mößbauer; 31 января 1929 года, Мюнхен — 14 сентября 2011 года, Грюнвальд) — немецкий физик, специалист в физике атомного ядра и элементарных частиц, лауреат Нобелевской премии по физике за 1961 год «за исследование резонансного поглощения гамма-излучения и открытие в этой связи эффекта, носящего его имя».

Рудольф Людвиг Мёссбауэр



Рудольф Мёссбауэр родился в Мюнхене, получив начальное образование в местных школах, он поступил затем в гимназию, которую закончил в 1948 г. Некоторое время Мёссбауэр работал в оптической фирме и несмотря на несомненный талант пианиста, Рудольф решил заниматься физикой, для чего поступил в Технический институт Мюнхена. В 1952 г. — стал бакалавром, в 1955 г. — магистром. В течение академического 1953/54 года работал преподавателем математики в том же университете.

В 1955—1957 работал над докторской диссертацией, исследуя поглощение гамма-лучей на физическом отделении Института медицинских исследований Общества Макса Планка в Гейдельберге, где впервые наблюдал явление резонансного поглощения γ -лучей без отдачи — ядерный гамма-резонанс. В январе 1958 года Мёссбауэр стал стипендиатом-исследователем в Мюнхенском техническом университете (TUM), где под руководством профессора Хайнца Майера-Лейбница защитил докторскую диссертацию.

Рудольф Людвиг Мёссбауэр

- В 1959 году принял приглашение Ричарда Фейнмана продолжить исследования поглощения γ -лучей в Калифорнийском технологическом институте (Caltech) в Пасадене (США) в качестве научного сотрудника, а затем старшего научного сотрудника. В 1961 году Мёссбауэр получил должность профессора физики.
- В 1961 году Мёссбауэр разделил Нобелевскую премию по физике «за исследование резонансного поглощения гамма-излучения и открытие в этой связи эффекта, носящего его имя».
- В 1965 году Рудольф вернулся в Мюнхен, на должность профессора в TUM, где его заинтересовала нейтринная физика. Возвращение выдающегося учёного произвело впечатляющий эффект на развитие физики в Германии. Ряд учёных немецкого происхождения вслед за Мёссбауэром вернулись в Германию. Это возвращение впоследствии в шутку назвали «вторичным эффектом Мёссбауэра».

СУЩНОСТЬ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

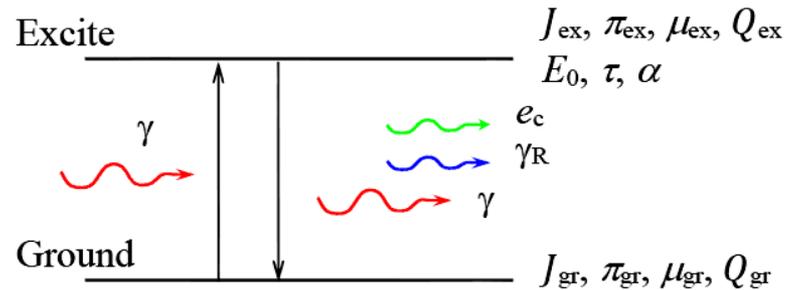
Эффект Мессбауэра — явление резонансного испускания, поглощения или рассеяния γ -квантов ядрами в твердом теле без потери энергии на отдачу.

Ядерный энергетический переход и спонтанное излучение ядра

${}^A_Z\text{B} : {}^{57}_{26}\text{Fe}, {}^{119}_{50}\text{Sn}, N, Z, A=N+Z, eZ$

$w - \text{const}(t), \tau = 1/w, \Gamma = \hbar/\tau = \hbar w$

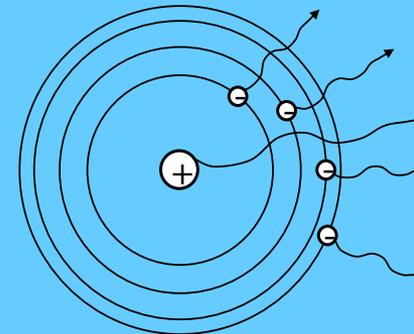
$w = w_\gamma + w_e, \alpha \equiv \frac{w_e}{w_\gamma}, \alpha({}^{57}\text{Fe}) = 9.1$



Закрепленное ядро — $w_L(E - E_0) = \frac{2}{\pi\Gamma} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2}\right)^2}$

${}^{57}\text{Fe}: E_0 \cong 14,4 \text{ кэВ}, \tau = 1,10^{-7} \text{ с}, \Gamma \cong 5 \cdot 10^{-9} \text{ эВ}$

$E_0/\Gamma \cong 3 \cdot 10^{12} - !!!$



СУЩНОСТЬ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

Свободное покоящееся ядро

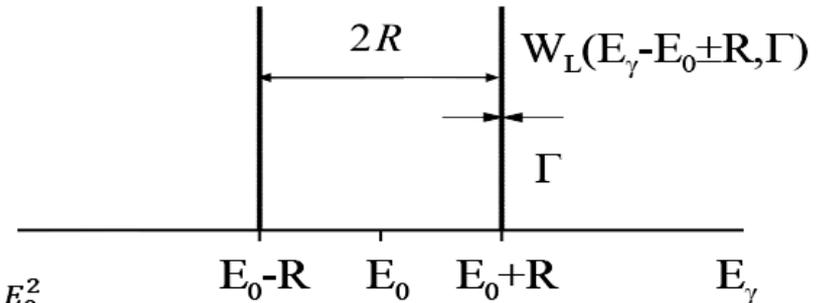


Законы сохранения импульса и энергии:

$$0 = -P + p_\gamma, \quad E_0 = \frac{P^2}{2m} + E_\gamma,$$

$$P = p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c}.$$

Линия испускания Линия поглощения



Энергия отдачи R :

$$R \equiv E_0 - E_\gamma = \frac{P^2}{2m} = \frac{p_\gamma^2}{2m} = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} = \frac{(E_0 - R)^2}{2mc^2} \cong \frac{E_0^2}{2mc^2},$$

$$E_\gamma = E_0 - R, \quad R \cong \frac{E_0^2}{2mc^2}; \quad \underline{E_0 \gg R \gg \Gamma_\tau}.$$

$$^{57}\text{Fe}: E_0 = 14.4 \text{ кэВ}, \quad R \cong 2 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}, \quad \Gamma_\tau \cong 5 \cdot 10^{-9} \text{ эВ}, \quad \underline{R/E_0 \sim 1.4 \cdot 10^{-7}}, \quad \underline{R/\Gamma_\tau \sim 4 \cdot 10^5}.$$

СУЩНОСТЬ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

Свободное покоящееся ядро

Потеря энергии на отдачу

Доплеровское уширение линии

Форма линии Гаусса:

$$W_G(E_\gamma) = \text{const} \cdot e^{-\left(\frac{E_\gamma - (E_0 - R)}{D}\right)^2},$$

$$D = 2\sqrt{k_B T R}.$$

Ширина на половине высоты:

$$\Gamma_G = 2\sqrt{\ln 2} \cdot D \cong 1.67 \cdot D.$$

$$E_0 \gg \Gamma_G \gg \Gamma_\tau.$$

^{57}Fe : $E_0 = 14.4$ кэВ, $\Gamma_\tau \cong 5 \cdot 10^{-9}$ эВ, $R \cong 2 \cdot 10^{-3}$ эВ;

при $T = 4\text{К}$: $D \cong 1.6 \cdot 10^{-3}$ эВ, $D/\Gamma_\tau \sim 3 \cdot 10^6$, $D \sim R$;

при $T = 300\text{К}$: $D \cong 1.4 \cdot 10^{-2}$ эВ, $D/\Gamma_\tau \sim 3 \cdot 10^5$; $D > R$.

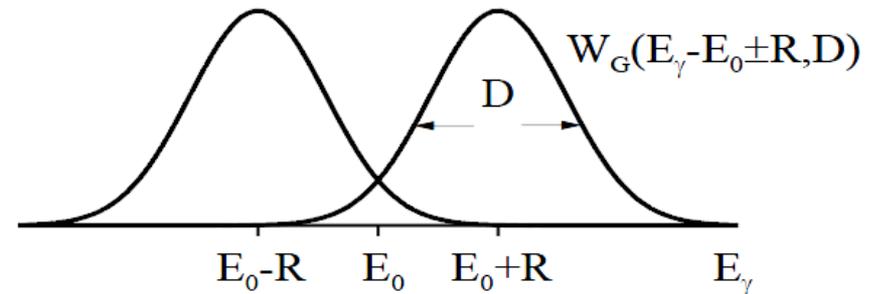
Филипп Б. Мун (Англия), 1951 г. – γ -резонанс за счет движения источника относительно поглотителя

$$\left(v = \frac{c}{E_0} \cdot R \sim 100 \text{ м/с}\right).$$

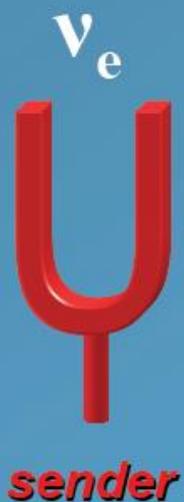
Карл Малфорс (Швеция), 1952 г. – γ -резонанс за счет перекрытия линий испускания и поглощения.

$$\text{S: } ^{198}\text{Au}; \text{ A: } ^{198}\text{Hg}, E_0 = 411 \text{ кэВ: } T \uparrow \downarrow \Rightarrow D \uparrow \downarrow \Rightarrow \sigma \uparrow \downarrow \Rightarrow I_{\text{пр}} \downarrow \uparrow.$$

Линия испускания Линия поглощения



СУЩНОСТЬ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА



$$\nu_e = \nu_a$$

Рудольф Людвиг Мёссбауэр

- «Ситуация напоминает человека, прицельно бросающего камень из лодки. Большую часть энергии согласно закону сохранения импульса получает легкий камень, но небольшая часть энергии броска переходит в кинетическую энергию получающей отдачу лодки. Летом лодка просто приобретет некоторое количество движения, соответствующее отдаче, и отплывет в направлении, противоположном направлению броска. Однако зимой, когда озеро замерзнет, лодку будет удерживать лед, и практически вся энергия броска будет передана камню, лодке (вместе с замерзшим озером и его берегами) достанется ничтожная доля энергии броска. Таким образом, отдача будет передаваться не одной только лодке, а целому озеру, и бросок будет производиться «без отдачи».

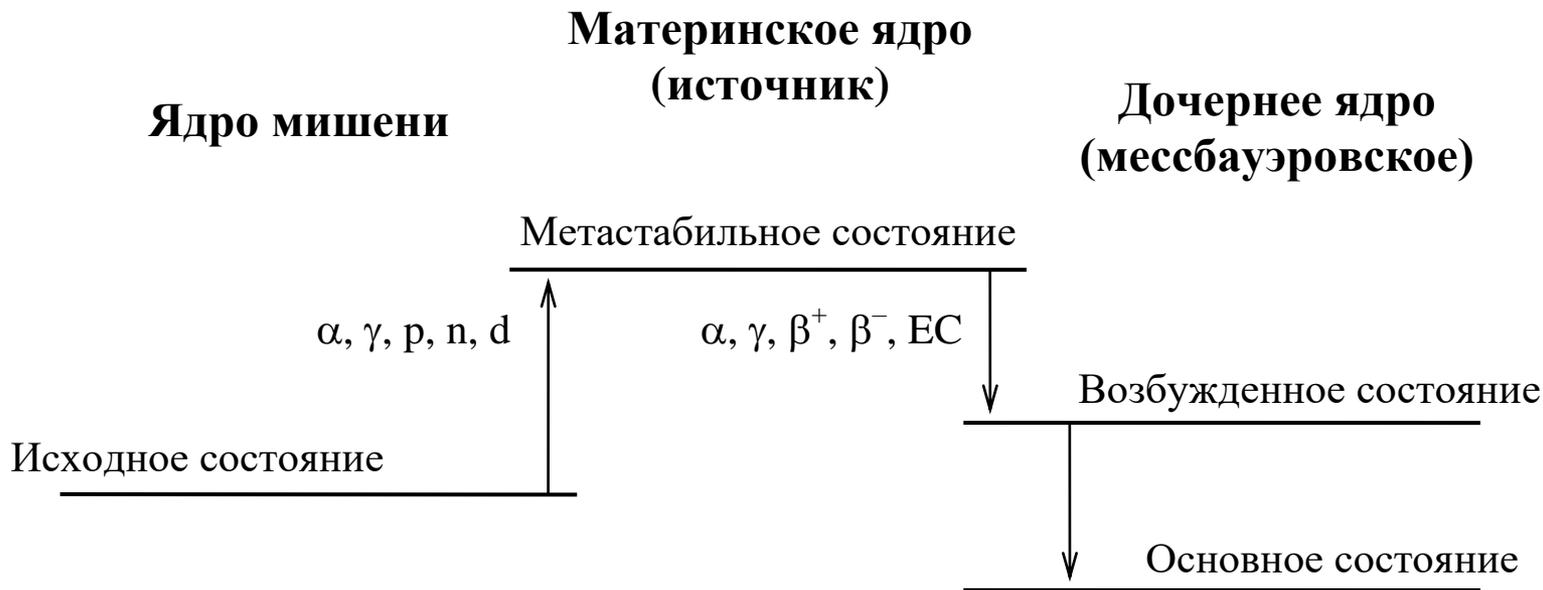
■ Рудольф Мессбауэр

СУЩНОСТЬ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА



СУЩНОСТЬ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

Общая схема ядерных превращений в эффекте Мессбауэра



α, γ – облучение или испускание α -частиц и γ -квантов;

p, n – облучение протонами и нейтронами;

d – (disintegrate) деление ядра;

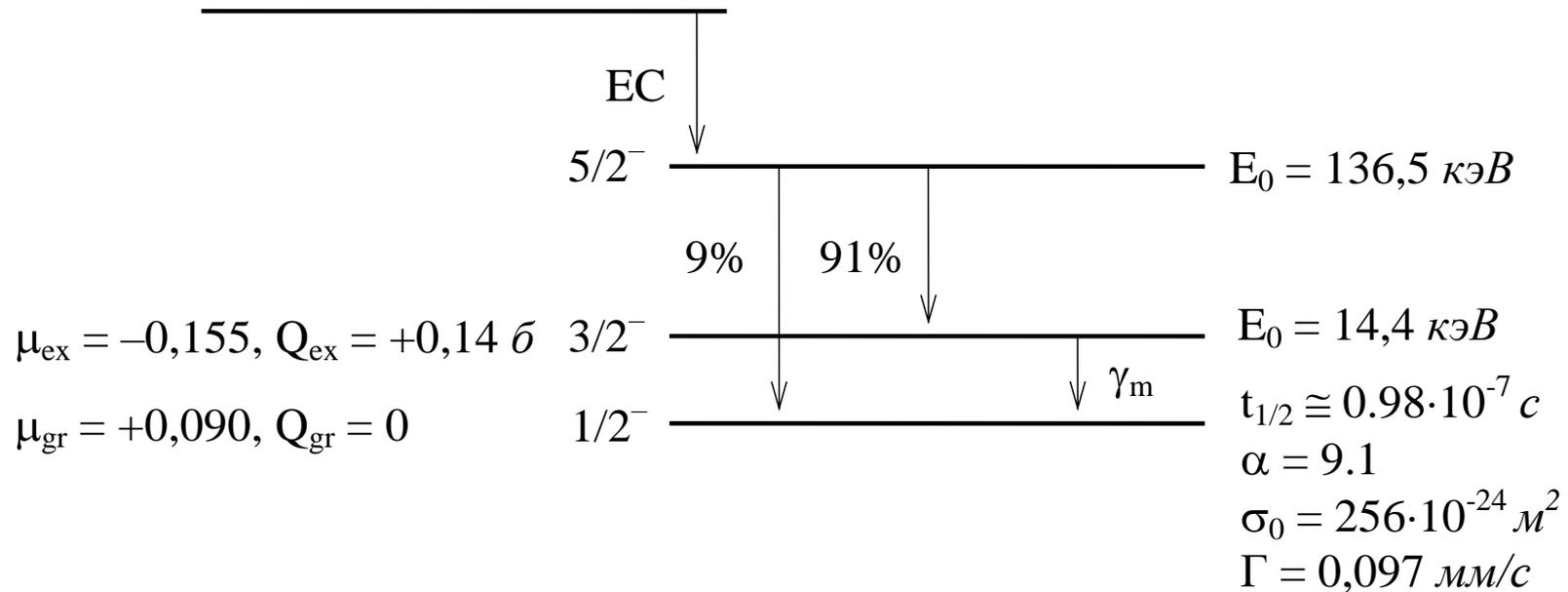
β^+, β^- – испускание позитронов и электронов;

EC – (electron capture) электронный захват.

Схема ядерных превращений для изотопа ^{57}Fe

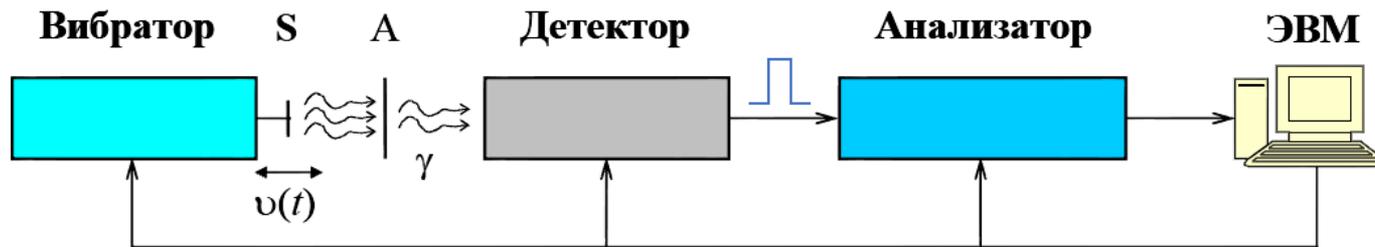
массовое число $\rightarrow 57$
 атомный номер $\rightarrow 26$ ^{57}Fe (2,14%)

$^{57}_{27}\text{Co}$ ($T_{1/2} = 270$ дн.)



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕССБАУЭРОВСКИЙ СПЕКТР

Функциональная схема спектрометра в геометрии пропускания



Основные составляющие мессбауэровского спектрометра:

- **вибратор** – задание доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя (электродинамический вибратор);
- **источник S** – получение безотдачных γ -квантов мессбауэровского перехода;
- **поглотитель A** – реализация ядерного резонансного поглощения;
- **детектор** – регистрация γ -квантов мессбауэровского перехода (актов резонансного поглощения) и формирование электрических импульсов;
- **анализатор** – дискриминация, сортировка и накопление электрических импульсов;
- **ЭВМ** – сбор информации и управление электронными блоками спектрометра (вибратор: $v(t)$; детектор: $U_{ФЭУ}$, $K_{ус}$; анализатор: окно дискриминации – верхний и нижний пороги дискриминатора, число каналов n).

ЭФФЕКТ ДОПЛЕРА



Скорости движения источника S и приемника D звуковых колебаний.

$$v = \frac{v}{v - v_S} v_S$$

$$v_D = \frac{v - v_D}{v} v = \frac{v - v_D}{v - v_S} v_S$$

ЭФФЕКТ ДОПЛЕРА



$$\nu = \nu_0 \frac{\sqrt{1 - (v/c)^2}}{1 + \frac{v}{c} \cos \alpha} \quad \text{или} \quad \nu = \nu_0 \frac{\sqrt{1 - (v/c)^2}}{1 - \frac{v}{c} \cos \theta},$$

где угол θ – угол между направлениями движения источника и вылета γ -кванта. В случае нерелятивистских скоростей движения источника $v \ll c$:

$$\nu = \nu_0 \frac{\sqrt{1 - (v/c)^2}}{1 - \frac{v}{c} \cos \theta} \cong \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c} \cos \theta \right).$$

Продольный эффект Доплера (красное смещение) – $\theta = 0$ ($\alpha = \pi$):

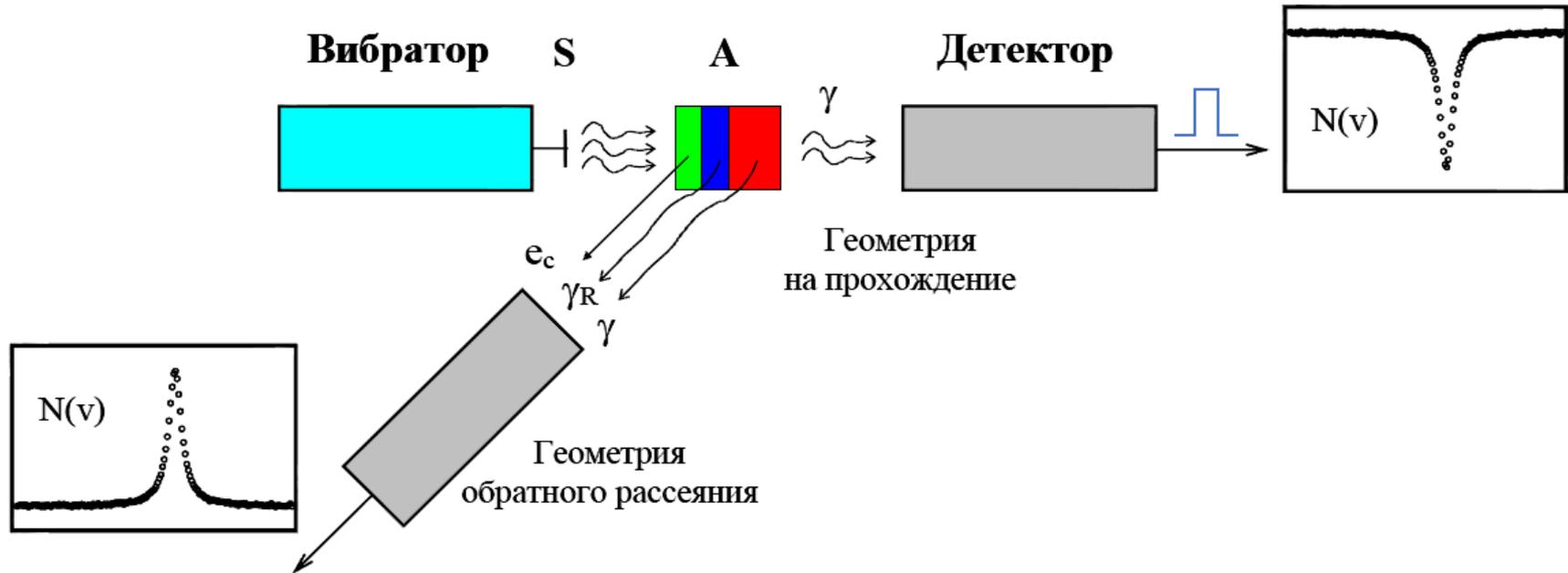
$$\nu = \nu_0 \frac{\sqrt{1 - (v/c)^2}}{1 - v/c} = \nu_0 \sqrt{\frac{1 + v/c}{1 - v/c}} \cong \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right).$$

Поперечный эффект Доплера – $\theta = \pi/2$ ($\alpha = \pi/2$):

$$\nu = \nu_0 \sqrt{1 - (v/c)^2} \cong \nu_0 \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right).$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕССБАУЭРОВСКИЙ СПЕКТР

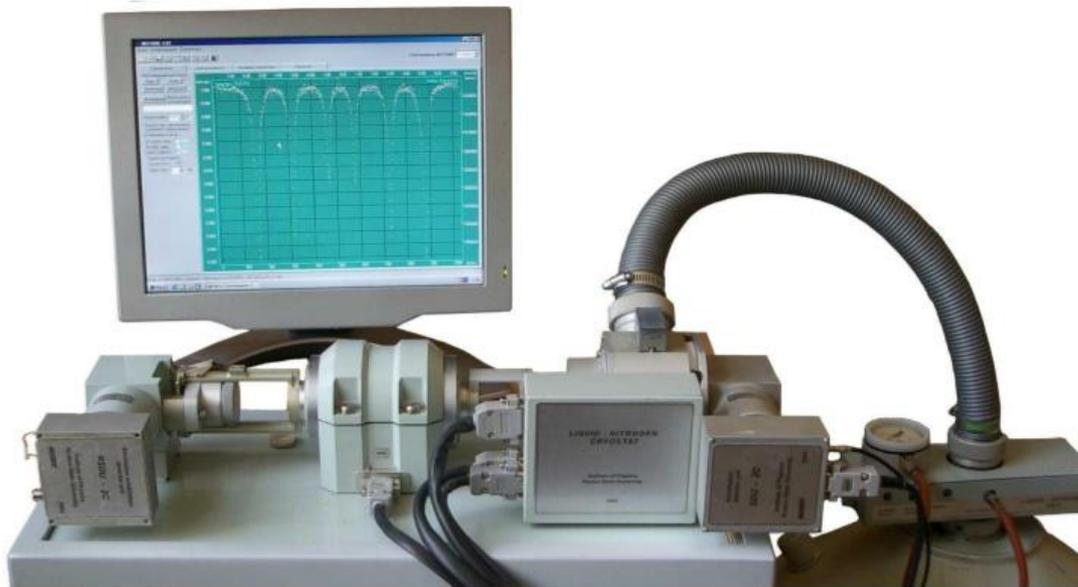
Схема регистрации спектра



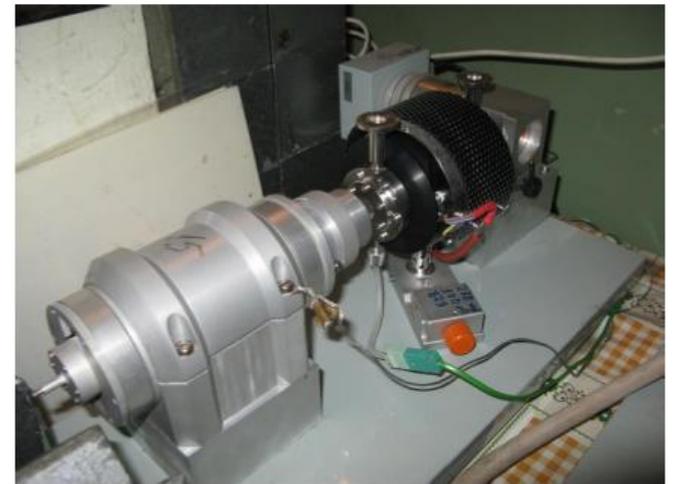
Объект регистрации (d – глубина проникновения или выхода из образца):

- e_c – электроны конверсии ($d < \sim 0.3$ мкм),
- γ_R – кванты рентгеновского вторичного излучения ($d \sim 20$ мкм),
- γ – γ -кванты ($d \sim 100$ мкм).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕССБАУЭРОВСКИЙ СПЕКТР



Мессбауэровский спектрометр
MS-1104Em
(НИИ физики Южного федерального университета)



Мессбауэровская печь
MBF-1100 (300 – 1100 K)
(Wissenschaftliche Electronic GmbH)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕССБАУЭРОВСКИЙ СПЕКТР



Азотный криостат
(78 – 300 К)

(ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений)



Гелиевый криостат замкнутого цикла SHI-
850-5 (4.2 – 500 К)
(JANIS RESEARCH)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕССБАУЭРОВСКИЙ СПЕКТР

Режимы работы спектрометра:

- **регистрация амплитудного спектра** – регистрация интенсивности счета электрических импульсов (γ -квантов) в зависимости от их амплитуды (энергии γ -квантов);

- **регистрация мессбауэровского (скоростного, энергетического) спектра** – регистрация интенсивности счета электрических импульсов (γ -квантов) в зависимости от доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя $v(t)$ (энергии γ -квантов).

Законы периодического ($T \sim 0.1$ с)
изменения $v(t)$ (рис.):

а – постоянных ускорений пилообразной формы;

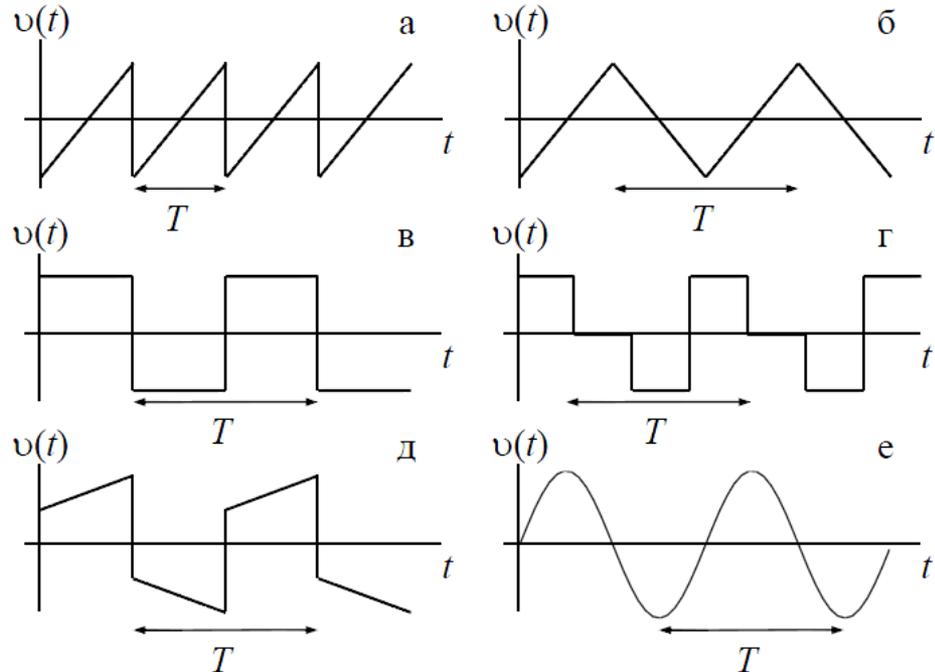
б – постоянных ускорений треугольной формы;

в – постоянных скоростей;

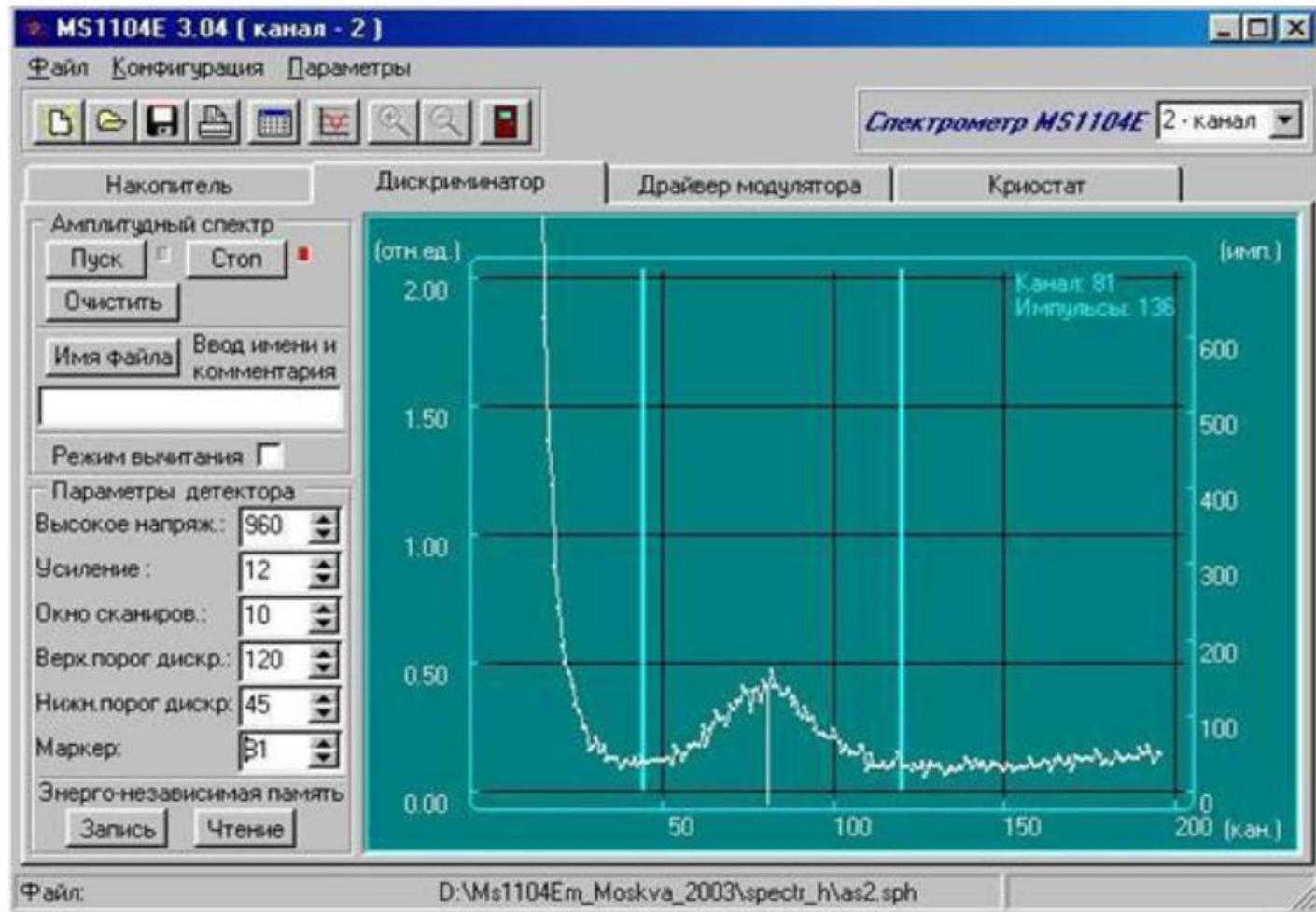
г – постоянных скоростей с фиксацией счета в "нулевом" канале;

д – трапецеидальный закон;

е – гармонический закон.

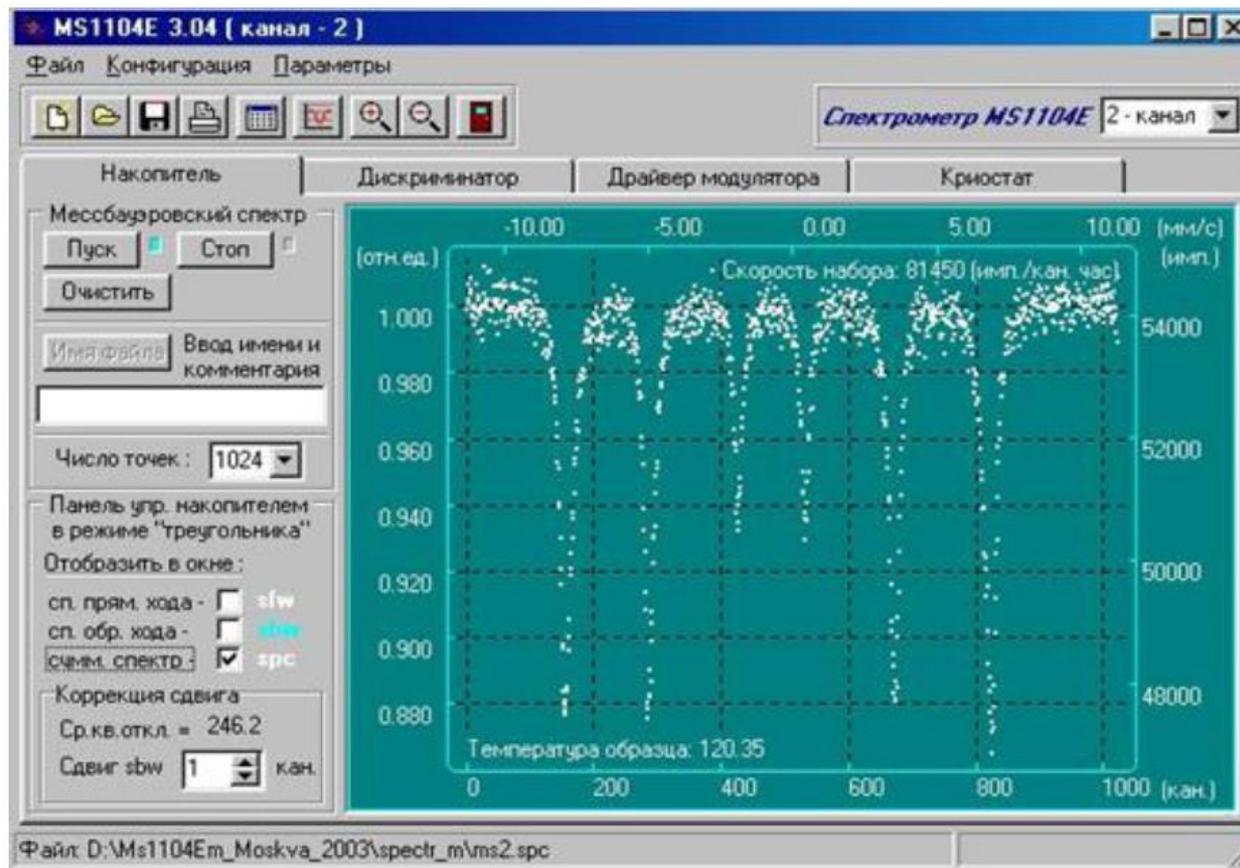


ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕССБАУЭРОВСКИЙ СПЕКТР



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕССБАУЭРОВСКИЙ СПЕКТР

Мессбауэровский (скоростной, энергетический) спектр $N(v_i) \equiv N_i$.



Мессбауэровский спектр в окне накопителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕССБАУЭРОВСКИЙ СПЕКТР

Мессбауэровский (скоростной, энергетический) спектр $N(v_i) \equiv N_i$ – зависимость интенсивности счета γ -квантов, квантов рентгеновского вторичного излучения или электронов конверсии (фактически числа электрических импульсов, сформированных детектором и зарегистрированных анализатором в течение строго задаваемого интервала времени) от доплеровской скорости v_i (i – номер канала) движения источника относительно поглотителя.

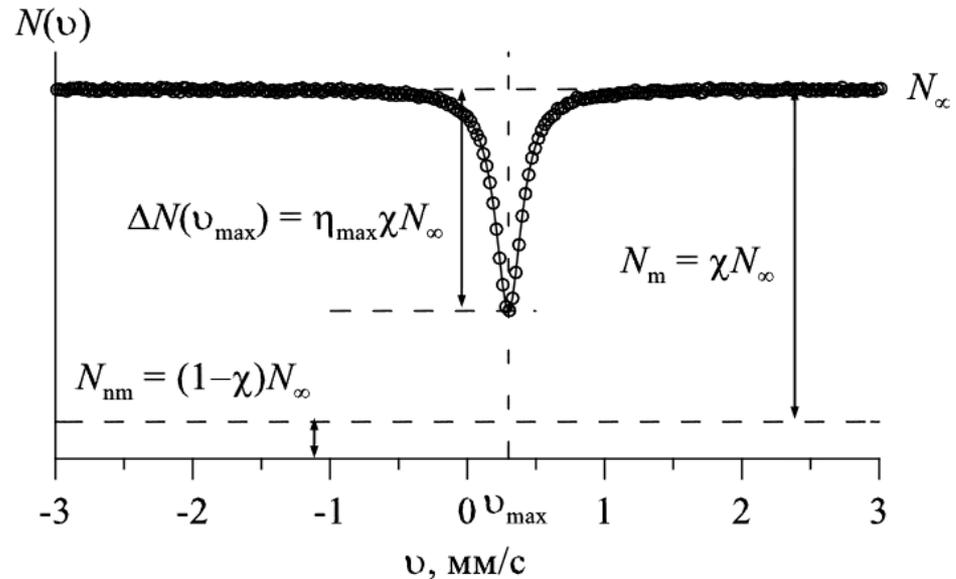
N_∞ – интенсивность счета импульсов в отсутствие резонанса;

χ – доля γ -квантов с энергией мессбауэровского перехода.

Величины эффекта:

$\Delta N(v) \equiv N_\infty - N(v)$ – "видимая",

$\eta = \frac{\Delta N}{N_m} = \frac{\Delta N}{\chi N_\infty}$ – относительная.



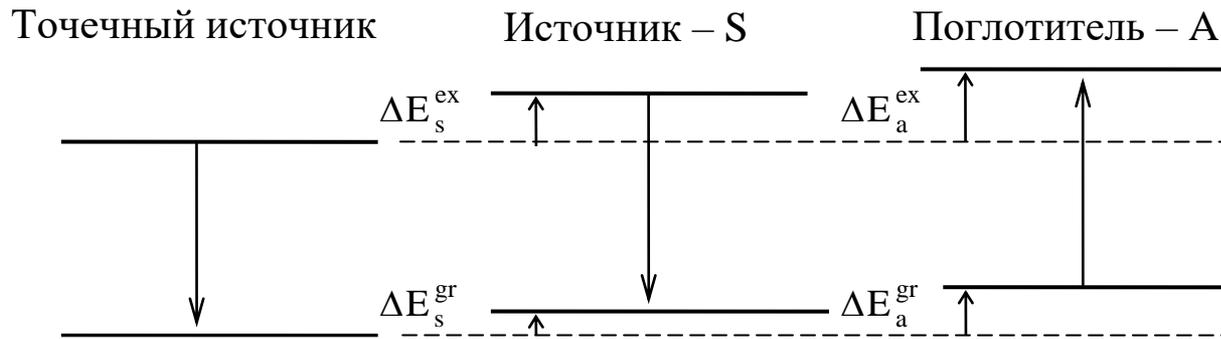
Мессбауэровский спектр в отсутствие сверхтонких расщеплений ядерных уровней.

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРА

Электрическое монопольное СТВ и сдвиг линии

Из-за конечных размеров ядра его энергетические уровни сдвигаются:

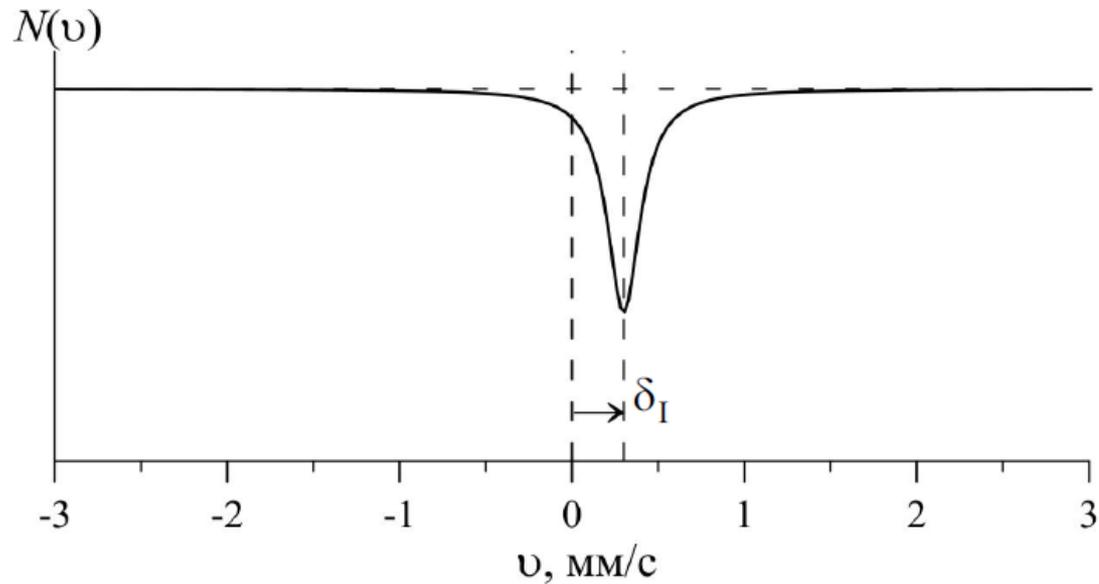
$$\Delta E = \frac{2}{3} \pi e Z \langle r^2 \rangle \rho(0).$$



Изомерный (химический) сдвиг мессбауэровской линии:

$$\delta_I = \frac{c}{E_0} \cdot \frac{2}{3} \pi Z e (\langle r_{ex}^2 \rangle - \langle r_{gr}^2 \rangle) (\rho_a(0) - \rho_s(0)).$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕССБАУЭРОВСКИЙ СПЕКТР



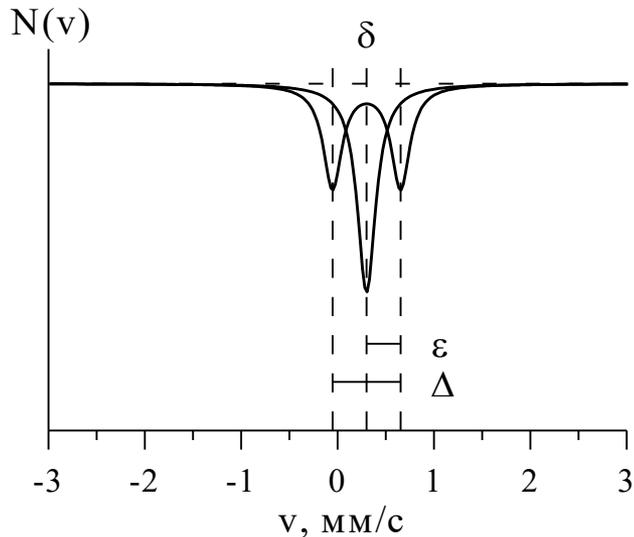
Изомерный (химический) сдвиг мессбауэровского спектра δ_I вдоль шкалы доплеровских скоростей в случае сверхтонкого электростатического монополярного взаимодействия.

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРА

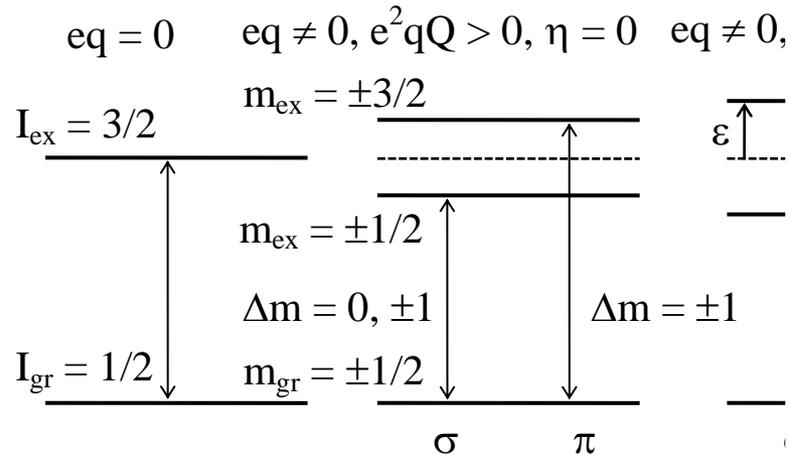
Электрическое квадрупольное СТВ и квадрупольное смещение

Закон сохранения проекции момента импульса – **правило отбора**:

$$M = \Delta m \equiv m_{\text{ex}} - m_{\text{gr}} = 0, \pm 1, \dots, \pm L.$$



Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn при наличии электрического СТВ.



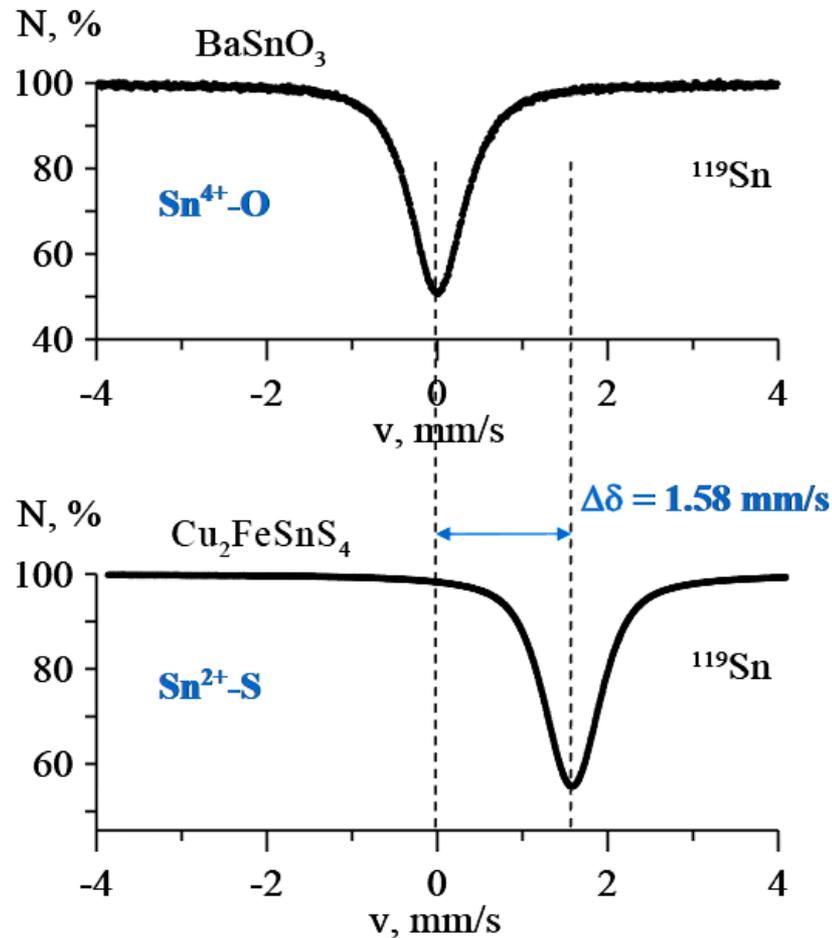
Электрическое расщепление ядерны межуровневые переходы для ядер ⁵

Квадрупольное смещение компонент:

$$\epsilon = \frac{e^2qQ}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

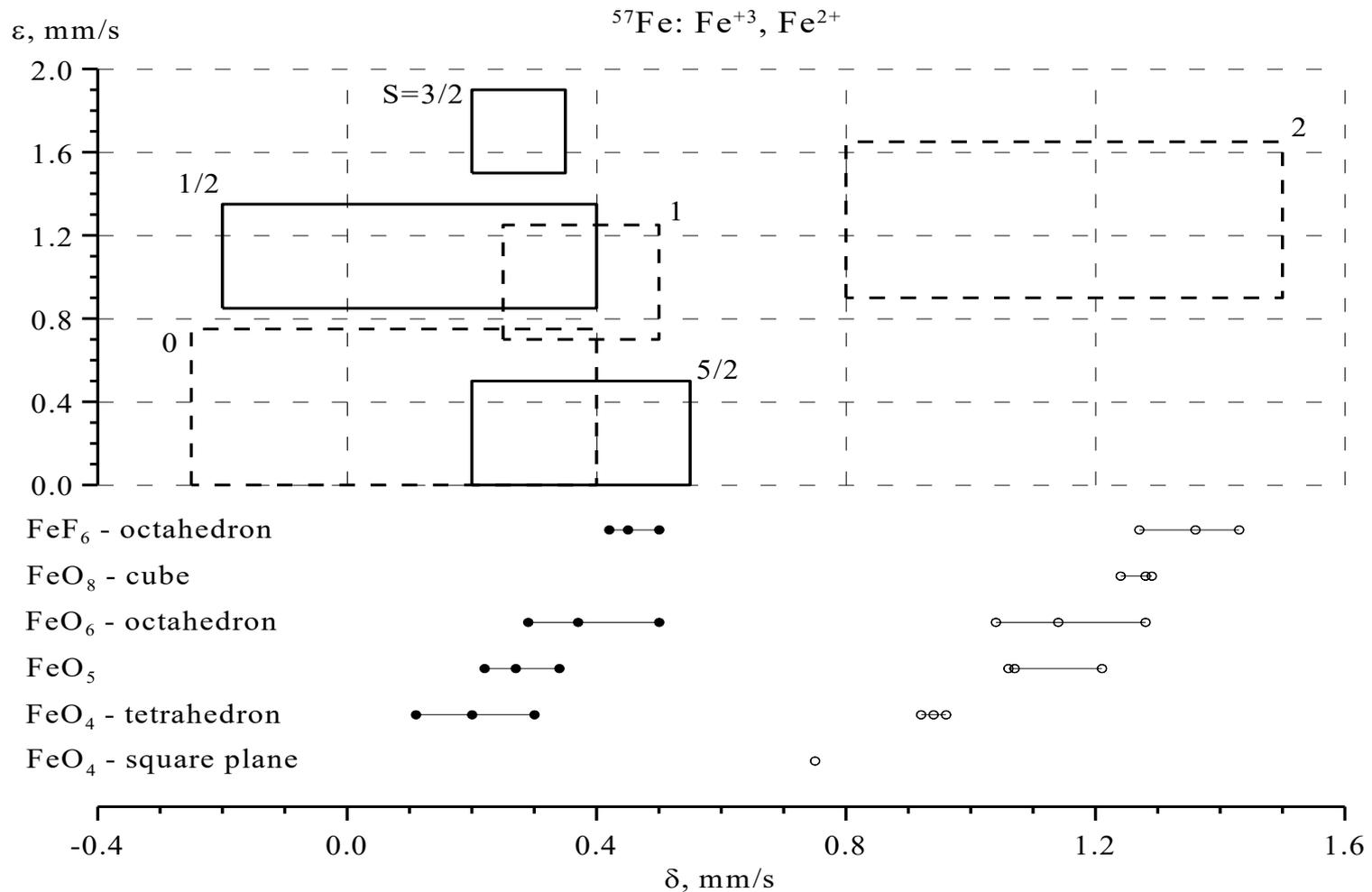
СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРА

Примеры реальных экспериментальных спектров



СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРА

Области характерных значений δ и ε для ядер ^{57}Fe



Магнитное дипольное СТВ и мессбауэровский спектр

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И

Дополнительная энергия ядра в эффективном магнитном поле:

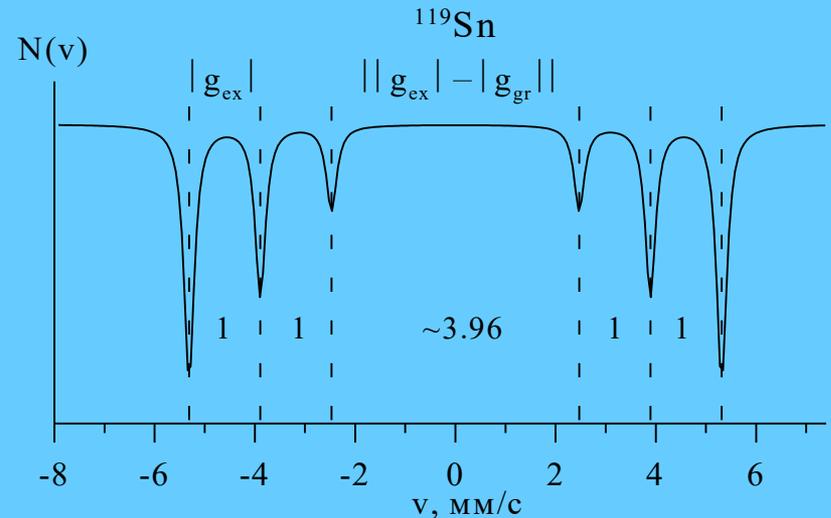
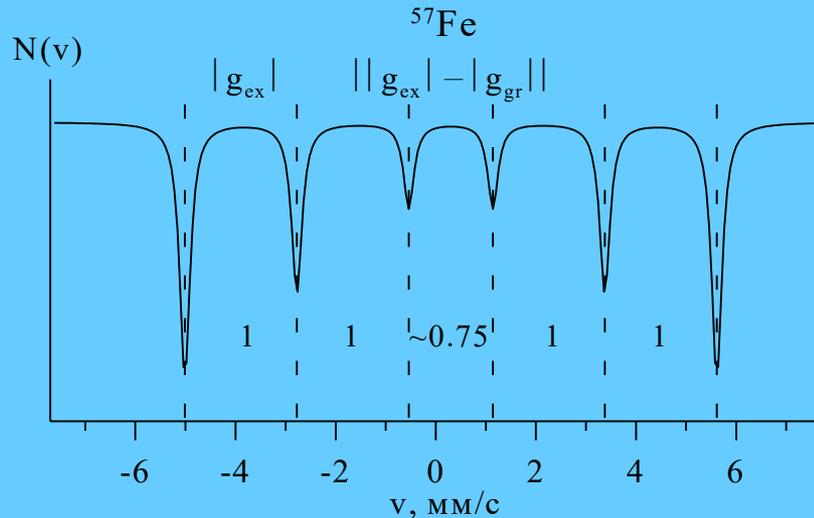
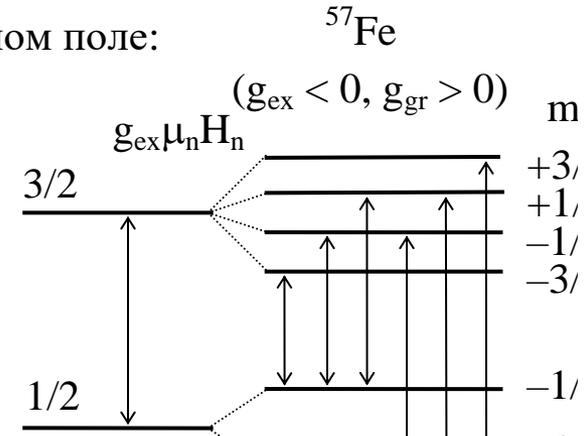
$$E_m = -g\mu_n mH_n.$$

Константа магнитного дипольного СТВ $-g\mu_n H_n$.

Правила отбора: $M = \Delta m = 0, \pm 1, \dots, \pm L$;
для $I_{gr} = 1/2$ и $I_{ex} = 3/2$ – 6 переходов.

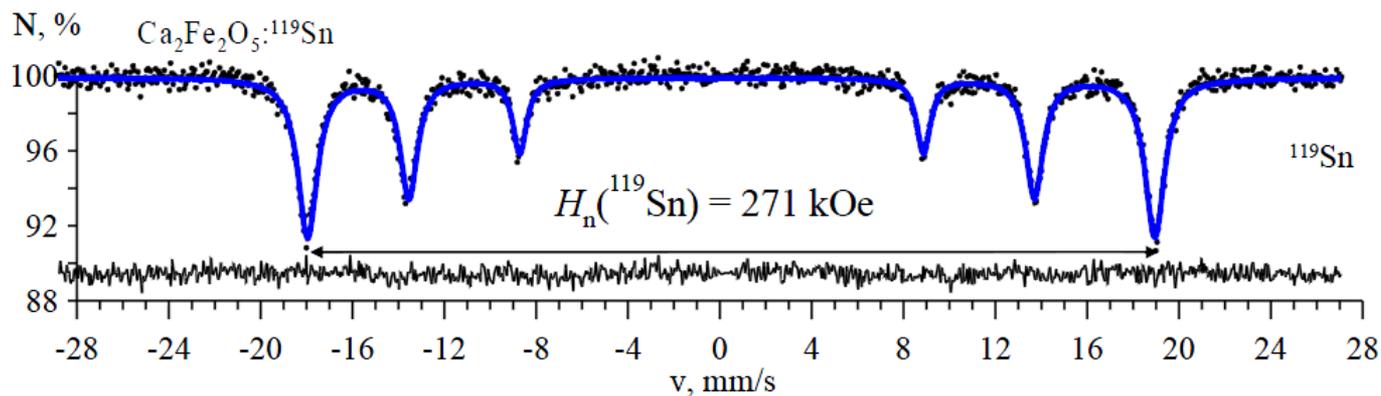
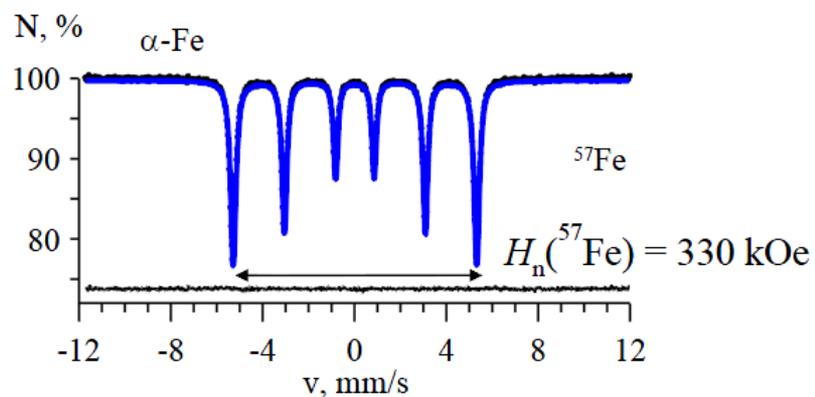
Зеемановский секстет:

$$\Delta v_{12} = \Delta v_{23} = \Delta v_{45} = \Delta v_{56}.$$



СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРА

Примеры реальных экспериментальных спектров



ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1. "Изотопная" ограниченность – 110 мессб. переходов в 90 изотопах для 45 элементов
(⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn, ¹⁵¹Eu, ¹⁶¹Dy, ¹²¹Sb, ¹²⁵Te, ...)

Mössbauer Spectroscopy Periodic Table

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		

	N > 1000
	100 < N < 1000
	10 < N < 100
	1 < N < 10
	N = 0

Mössbauer Effect Data Center

2. Ограниченность по агрегатному состоянию объекта – твердое тело.

ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1. Рекордная разрешающая способность (относительная по энергии) – Γ_{τ}/E_0 от $2 \cdot 10^{-12}$ (^{151}Eu) до $5 \cdot 10^{-16}$ (^{61}Zn); для ^{119}Sn – 10^{-12} , для ^{57}Fe – $3 \cdot 10^{-13}$.

2. Сочетание информации локального характера с данными о кооперативных явлениях – зарядовая и спиновая электронные плотности, тензор ГЭП, $\mu_{\text{at}} \Leftrightarrow$ магнитное состояние, T_C , Θ_D , фазовый состав вещества.

3. Не воздействующий на исследуемый объект метод – не влияет на физическое состояние исследуемого объекта и на процессы его взаимодействия.

4. Многообразие экспериментальных методик:

- **методы регистрации:** γ -кванты, электроны конверсии и рентгеновское излучение; сцинтилляционное и резонансное детектирования, резонансная фильтрация;
- **источники:** радиоактивные изотопы, синхротронное излучение;
- **геометрия опыта:** излучение, поглощение, рассеяние – малоугловое и брэгговское;
- **формы воздействия:** T , H , P , ионная имплантация, лазерное излучение.

5. Развитые методы обработки и анализа данных: повышение разрешения и шумоподавление, модельная расшифровка, восстановление функций распределения, использование спектров образцов-эталонов.

ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

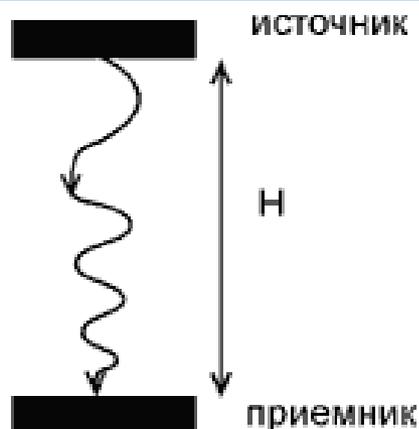
6. Разнообразие и богатство получаемой информации по вопросам:

- качественный и количественный фазовый анализ вещества ($S, \delta, \varepsilon, H_n$);
- фазовые переходы (δ, ε, H_n);
- магнитные, сегнетоэлектрические и структурные превращения ($S, \delta, \varepsilon, H_n$);
- кинетика физико-химических процессов (S);
- число неэквивалентных позиций (δ, ε, H_n) и катионное распределение (S);
- динамические свойства атомов (S при $T \sim \Theta_D$ и δ при $T < \Theta_D$);
- симметрия ближайшего окружения (ε);
- валентное, спиновое и структурное состояния, кристаллохим. идентификация (δ, ε);
- электронная конфигурация, химическая связь, степень ковалентности (δ, ε, H_n);
- механизмы сверхтонких и обменных взаимодейств., электронного обмена (δ, ε, H_n);
- особенности магнитной (H_n), электронной и кристаллической структуры (δ, ε);
- направление ОЛН и спиновая переориентация (S, ε, H_n);
- релаксационные явления ($H_n, \Gamma; \Omega_p, \tau_p, E_{an}, V$);
- дефектность структуры, неоднородность состава, стехиометрии ($\delta, \varepsilon, H_n, \Gamma$).

7. **Широта использования** – физика твердого тела и магнитных явлений, ядерная и химическая физика, биофизика, микроэлектроника, геология, почвоведение, медицина, экология и т.д.

Эксперимент Паунда и Ребки

Башня
в Гарвардском
университете
 $H=22,5$ м.



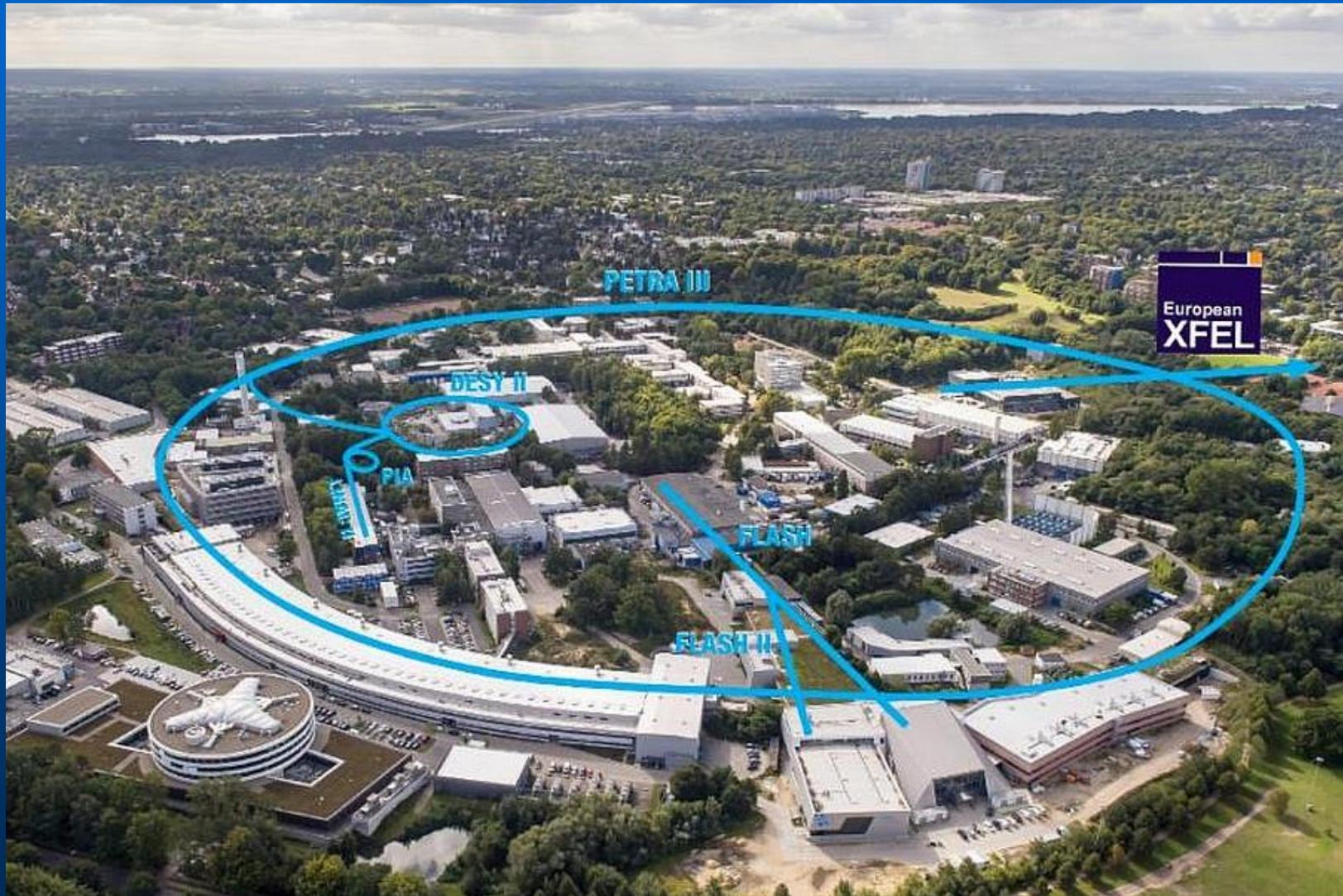
Проверка замедления хода времени в поле тяготения (экспериментальное подтверждение существования гравитационного красного смещения), предложенная в 1959 и осуществлённая в 1959—1960 годах сотрудником Гарвардского университета Робертом Паундом и его аспирантом Гленом Ребкой в лабораторном контролируемом эксперименте.

Релятивистский эффект Доплера при разности температур источника и поглотителя в 1°C даёт относительный сдвиг частот около $2,20 \cdot 10^{-15}$, почти равный ожидаемому общерелятивистскому эффекту. После учета разности температур был получен окончательный результат для гравитационного смещения частоты $-(2,57 \pm 0,26) \times 10^{-15}$ в пределах ошибок измерения совпадавший с теоретическим предсказанием ОТО.

DESY



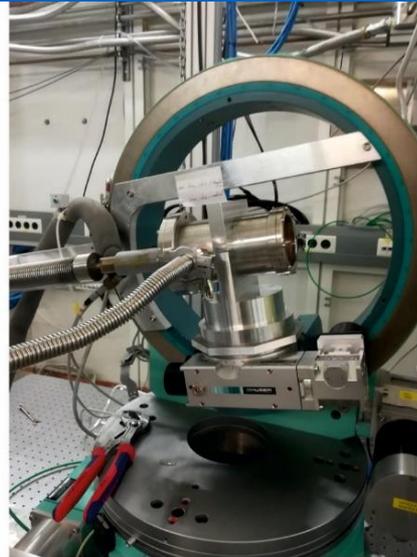
DESY



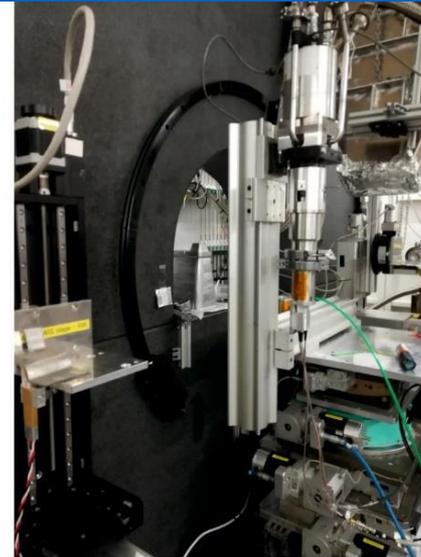
DESY



а



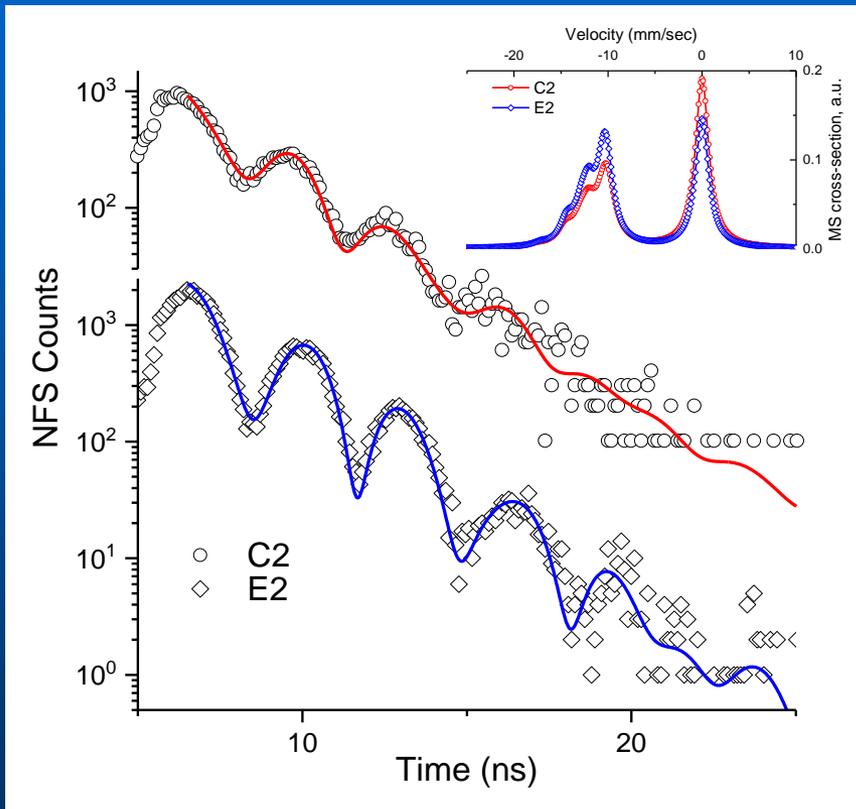
б



в

Станция P01 DESY, *а*) вид на монохроматор обратного рассеяния на монокристалле сапфира (выделен красным прямоугольником, *б*) монохроматор обратного рассеяния, *в*) гелиевый криостат.

Исследование преобразований синтезированного смешанновалентного (III/V) оксида сурьмы гипертермофильной археей *Pyrobaculum sp*



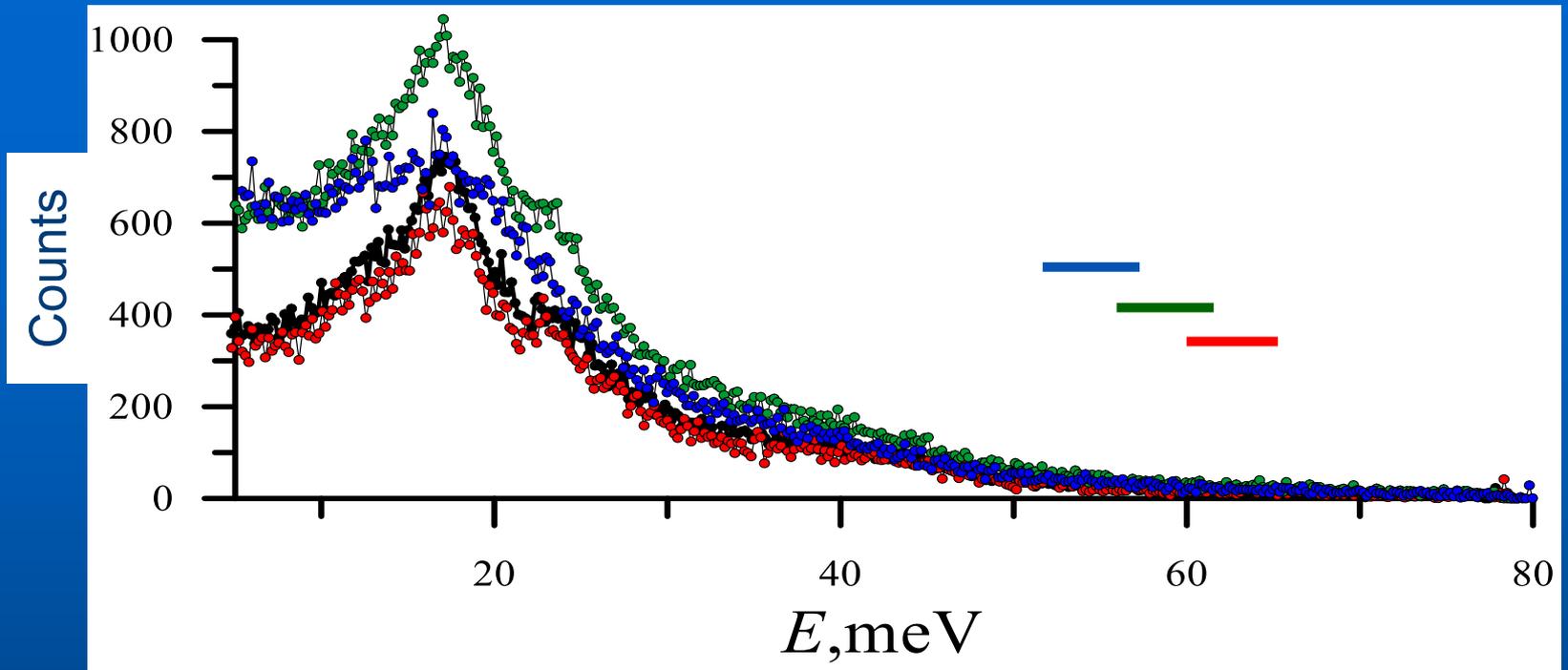
Спектры ядерного резонансного рассеяния контрольного образца (C₂) и экспериментального образца (E₂). На вставке показаны результаты моделирования мёссбауэровского сечения в соответствии с параметрами, полученными при обработке.

European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France)



European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France)

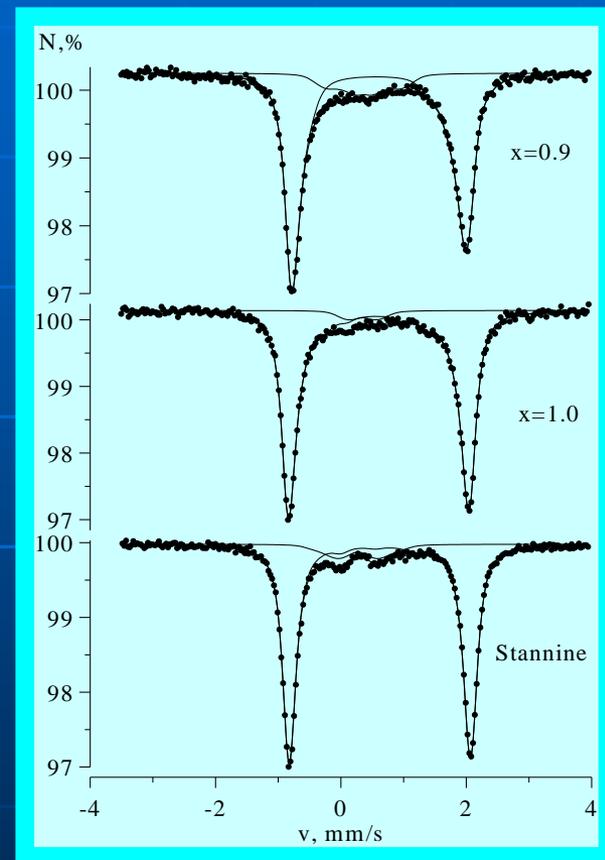
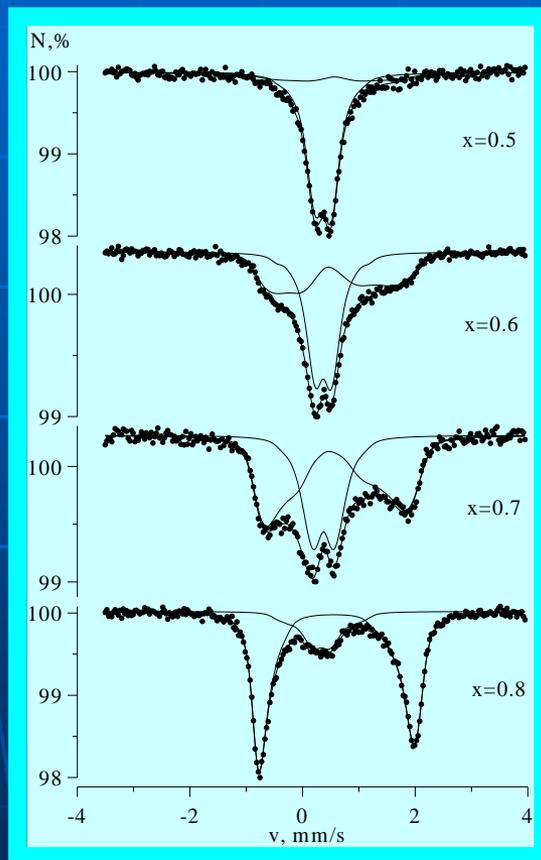
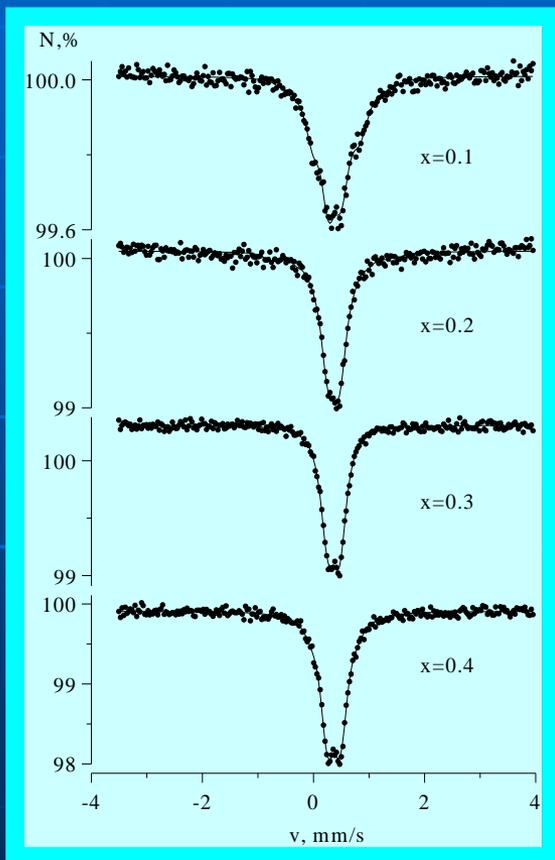




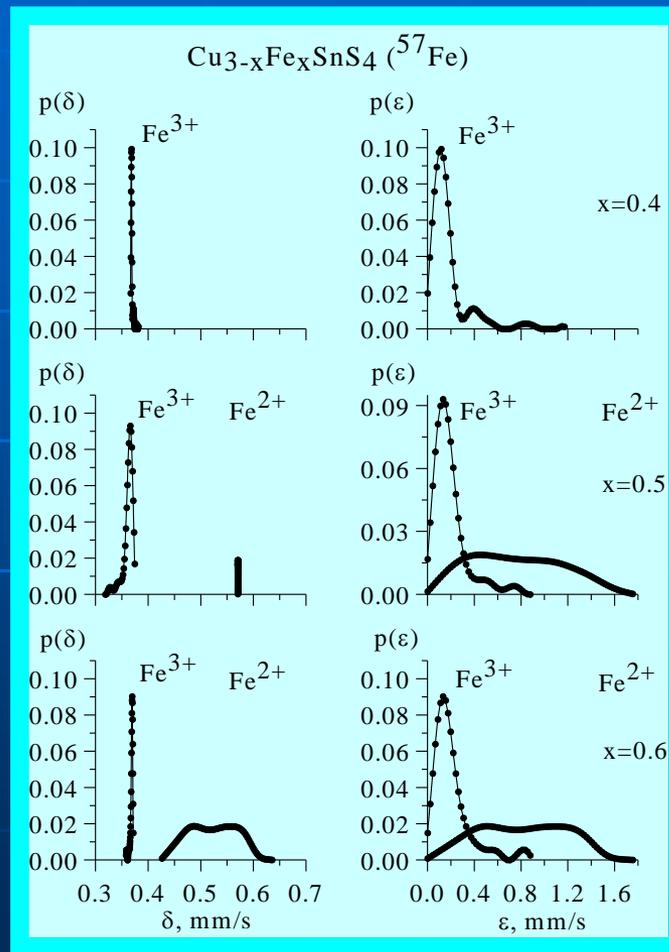
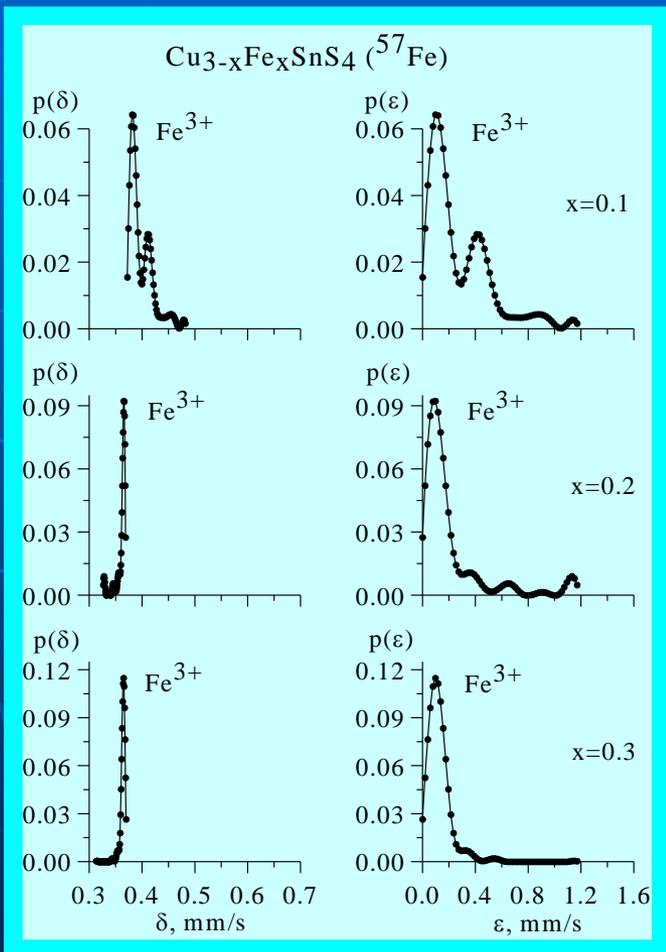
Sample	Relative content, %			Relative intensity of Fe ²⁺ atoms, %	
	Siderite	Ferrihydrite	Magnetite	NIS	Chem. method
N1	Siderite	Ferrihydrite	Magnetite	NIS	Chem. method
N2	—	80.3±2.2	19.7±2.2	~ 6.6	6.2
N3	14.6±1.5	70.3±2.4	15.±2.1	~ 19.6	25.9
N4	32.2±3.1	41.3±5	26.6±4	~ 41	28.9

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МС

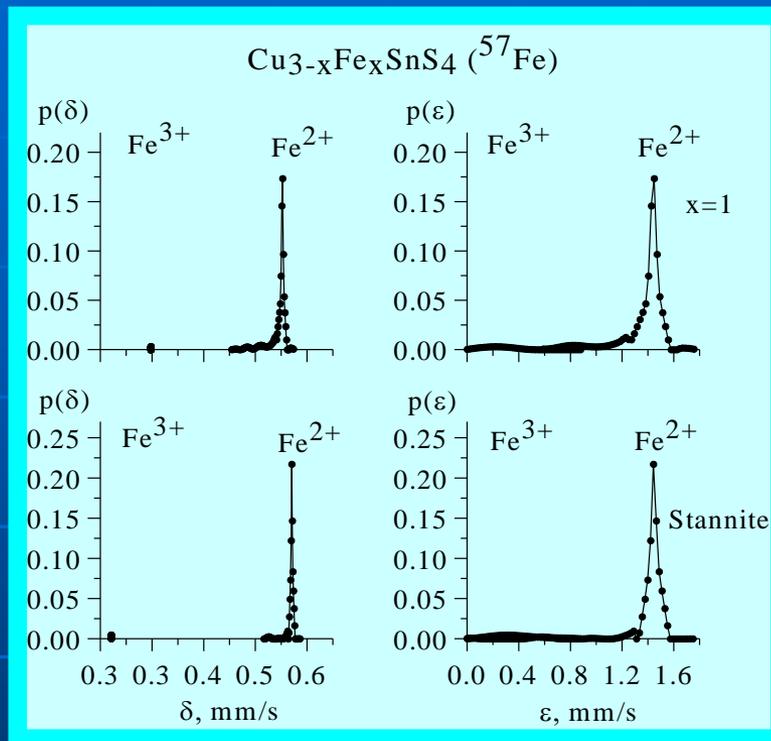
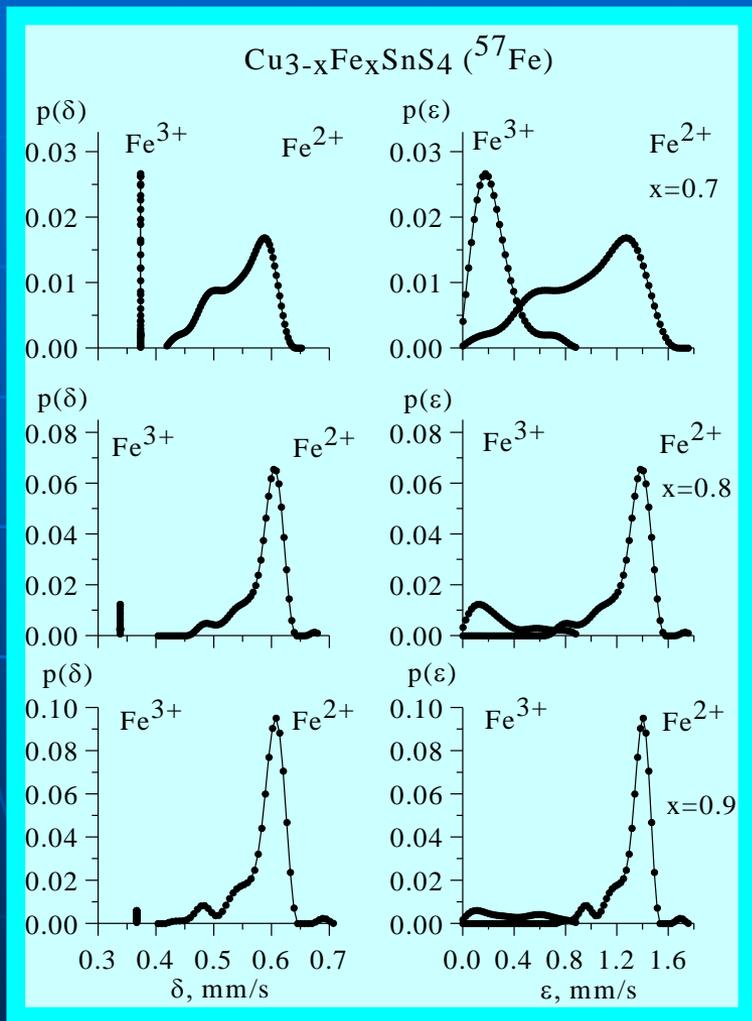
Мёссбаэровские спектры на ядрах ^{57}Fe
соединений системы $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$



ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МС



ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МС



$\delta = 0.35 \div 0.40$ mm/s
 $\epsilon = 0.10 \div 0.20$ mm/s

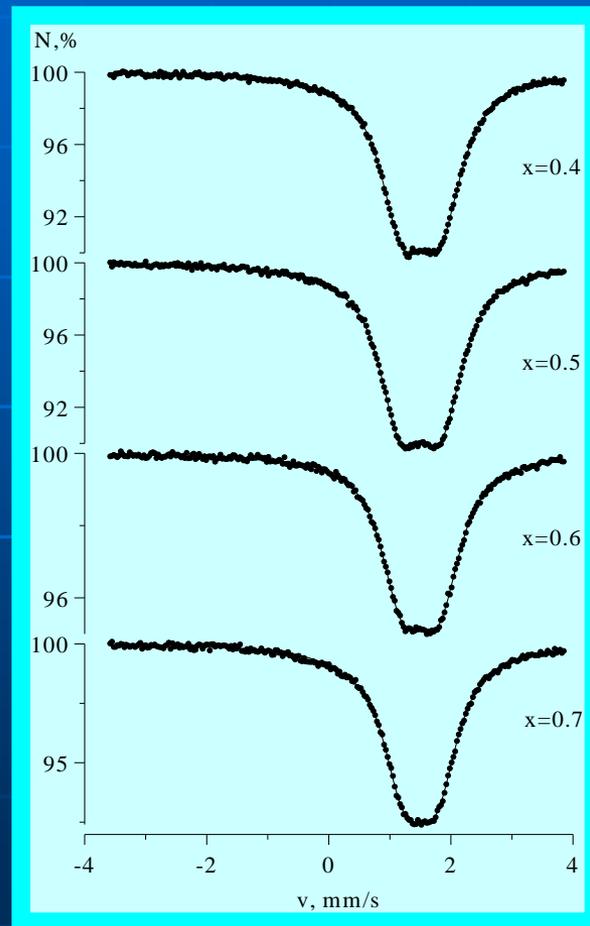
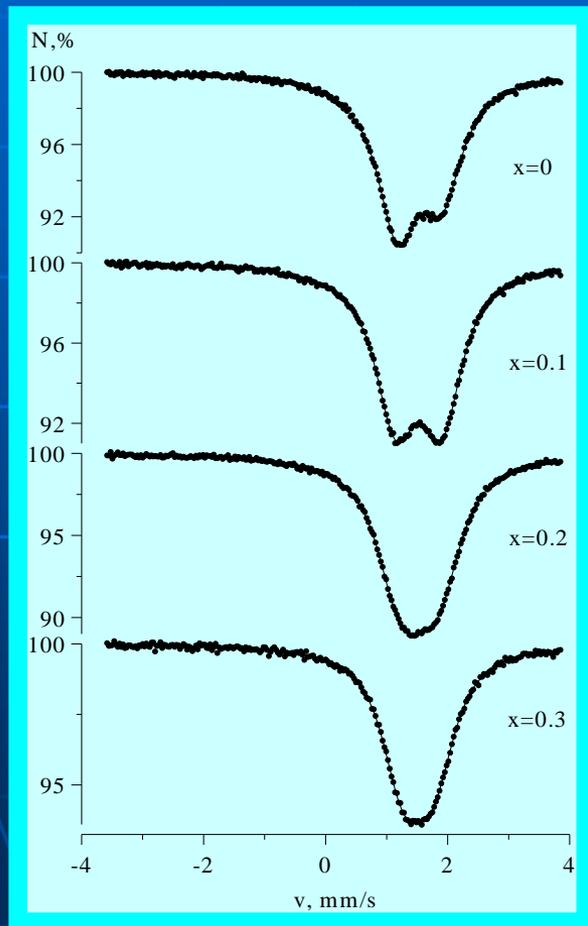
Fe^{3+}

$\delta = 0.55 \div 0.60$ mm/s
 $\epsilon = 0.8 \div 1.4$ mm/s

Fe^{2+}

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МС

Мёссбауэровские спектры на ядрах ^{119}Sn
соединений системы $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$



Классификация микроорганизмов - железоредукторов

Способы восстановления железа:

- внутриклеточное (магнетотактические бактерии, 1976)
- внеклеточное (диссимиляторные бактерии, 1980-ые)

Наличие кислорода в окружающей среде:

- аэробы
- анаэробы

Температура роста:

- психрофилы ($0^{\circ} - 25^{\circ}$)
- мезофилы ($25^{\circ} - 45^{\circ}$)
- термофилы ($> 45^{\circ}$)

Кислотность окружающей среды:

- ацидофилы ($\text{pH} < 7$)
- нейтрофилы ($\text{pH} = 7$)
- алкалифилы ($\text{pH} > 7$)

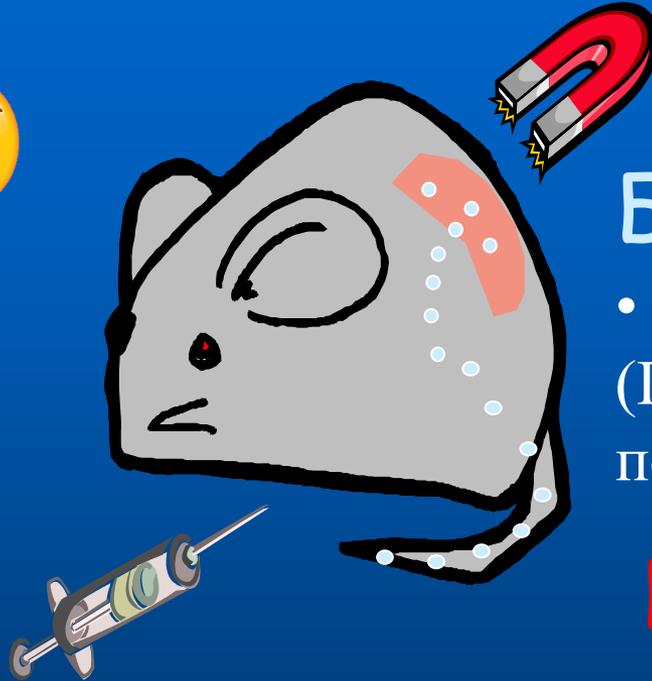
Актуальность

Биология



- Найти подтверждение гипотезе

«Алкалофилы и термофилы – первые обитатели Земли»



Биотехнологии

- Ферменты (ПЦР, стиральные порошки)

Биомедицина

- Целевая доставка лекарств
- Контрастное вещество для МРТ
- Магнитный нагрев (гипертермия)

Геология



- Как формировались минералы на Земле?

Экология

- Методы очистки окружающей среды

Механизм железоредукции

Железо-
содержащие
вещества



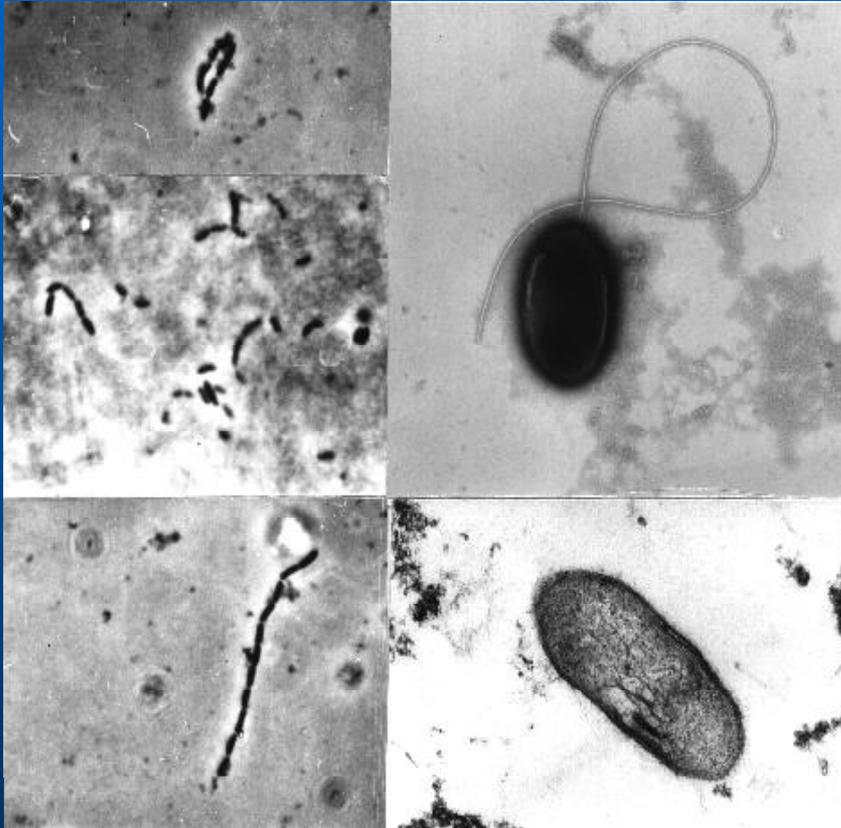
Органические и
неорганические
соединения



e

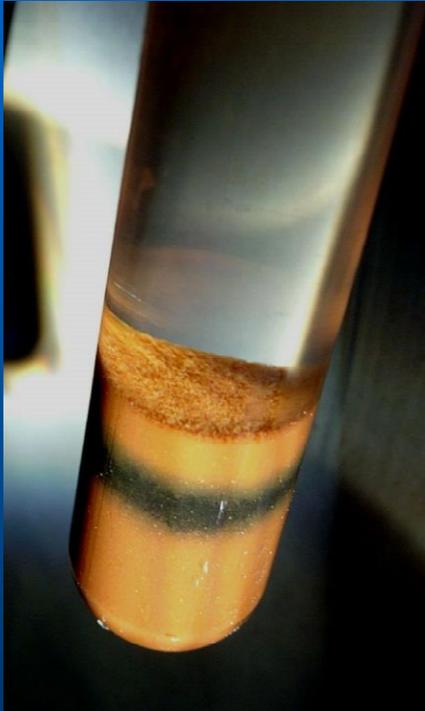
Бактерия

Thermincola ferriacetica (штамм Z-0001)



■ *Thermincola ferriacetica* (штамм Z-0001) выделен из железистых отложений горячих источников Столбовские с острова Кунашир. Этот микроорганизм использует ферригидрит в качестве акцептора электронов и ацетат CH_3COO^- в качестве донора электронов.

Образцы и контрольные пробы

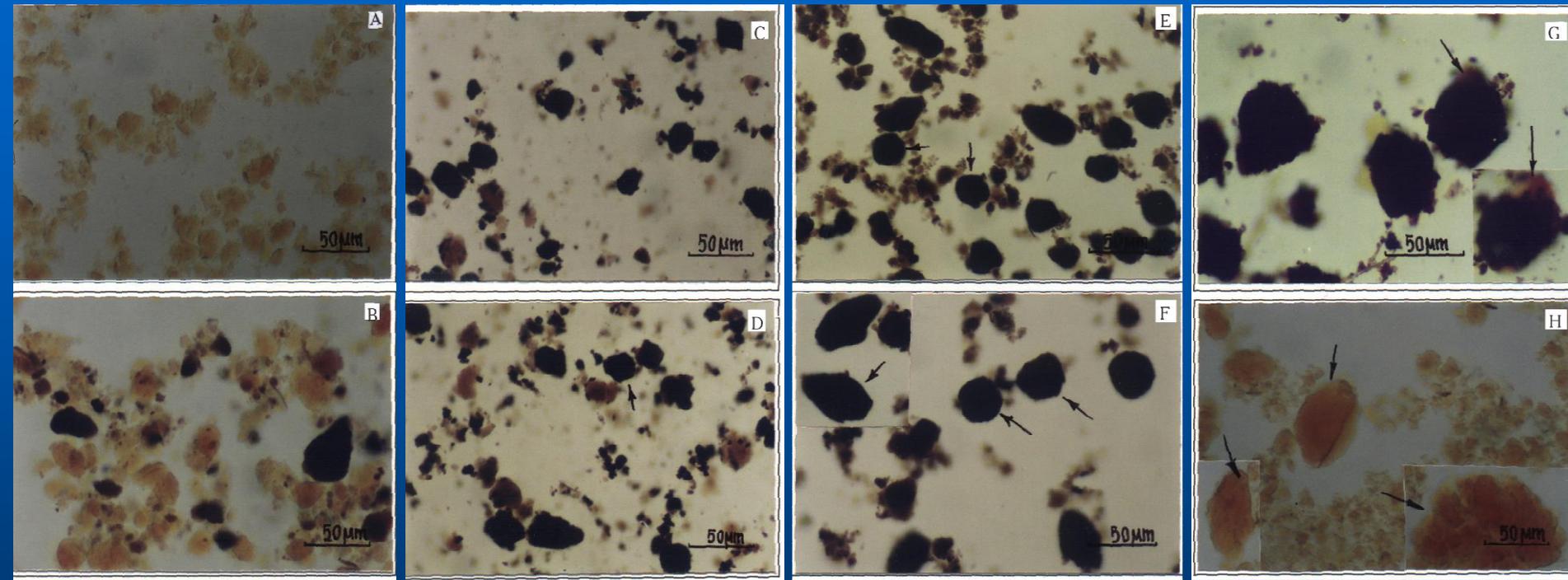


Стерильная среда (SM) и среда, засеянная штаммом Z-0001, а затем стерилизованная при 1200°C (IM), использовали в качестве контролей.



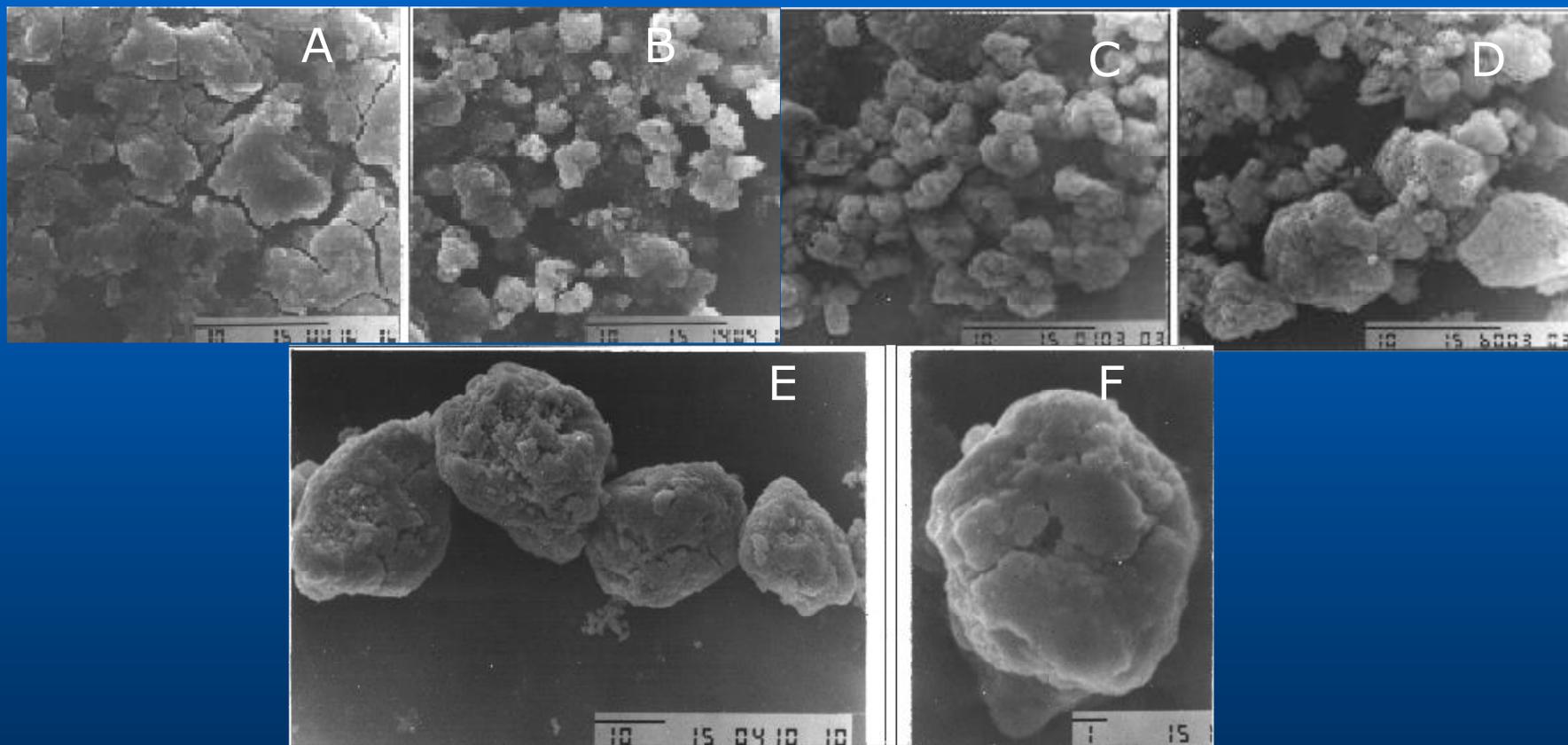
Полученный образец и контрольная проба с магнитом между ними.

Восстановление гидроксида Fe(III) штаммом Z-0001



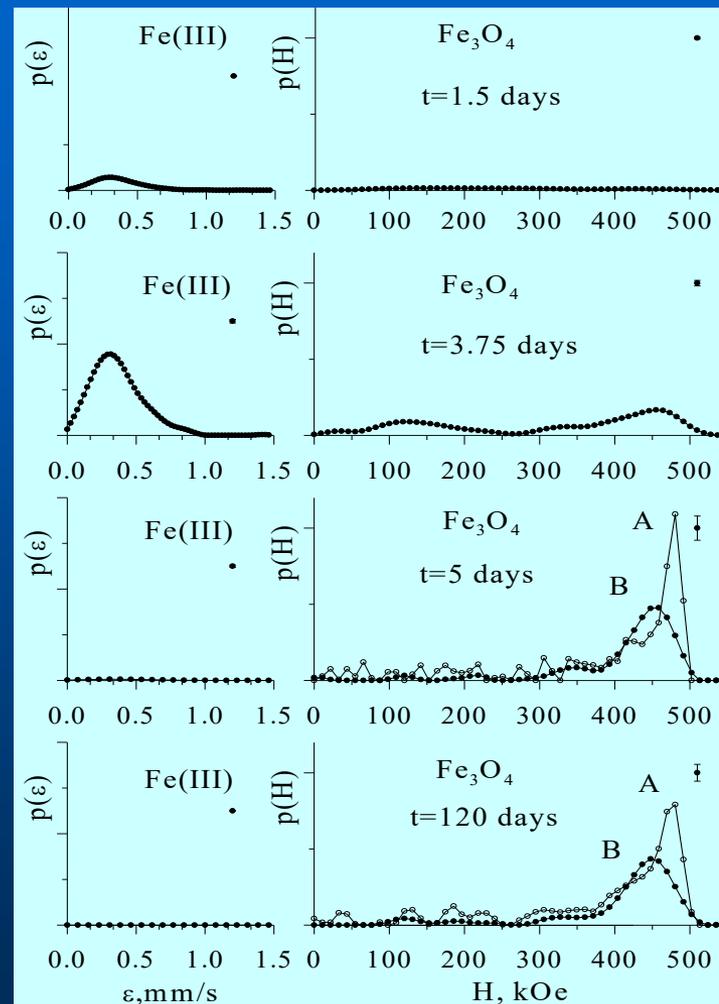
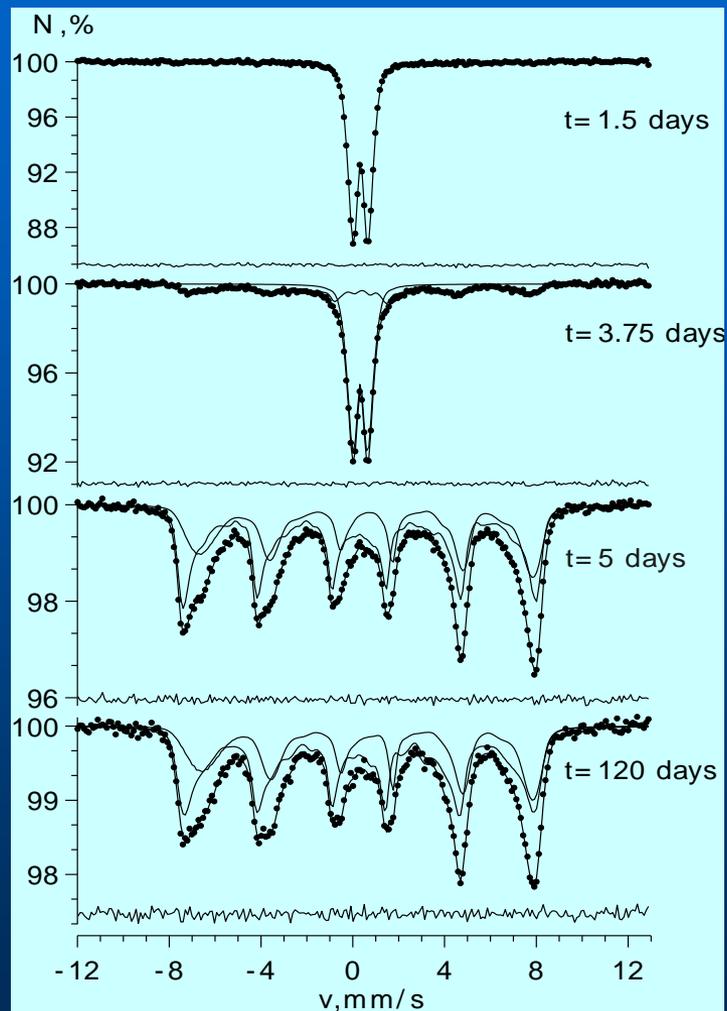
А - исходный образец; В - через 3,33 дня роста бактерии; С - через 4,25 дней роста; D - 5 дней; Е - 14 дней, F - 21 день; G - 120 дней; H - контрольная проба.

Восстановление гидроксида Fe(III) штаммом Z-0001

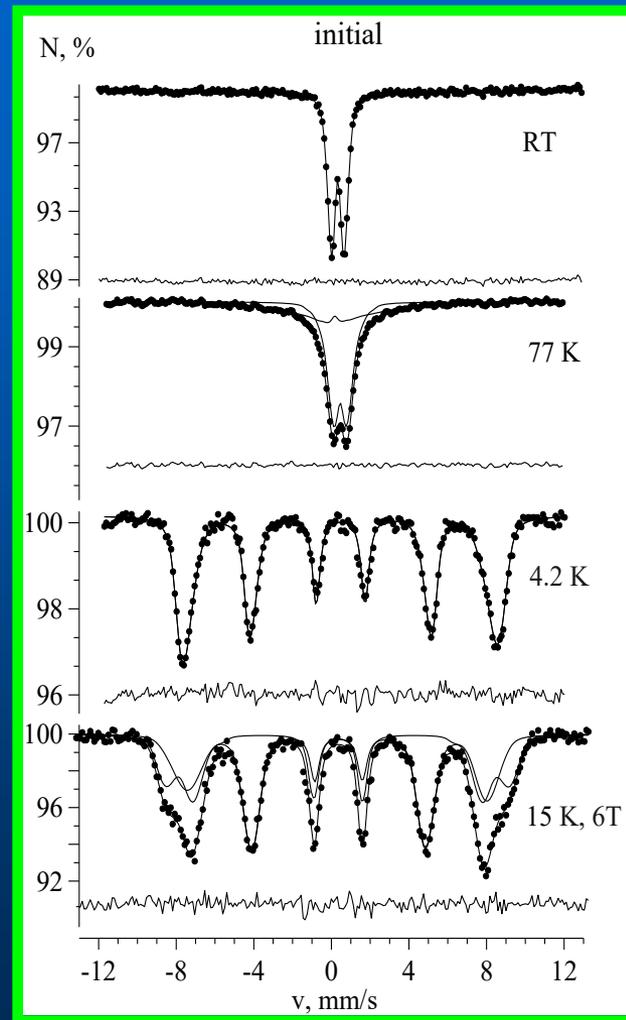
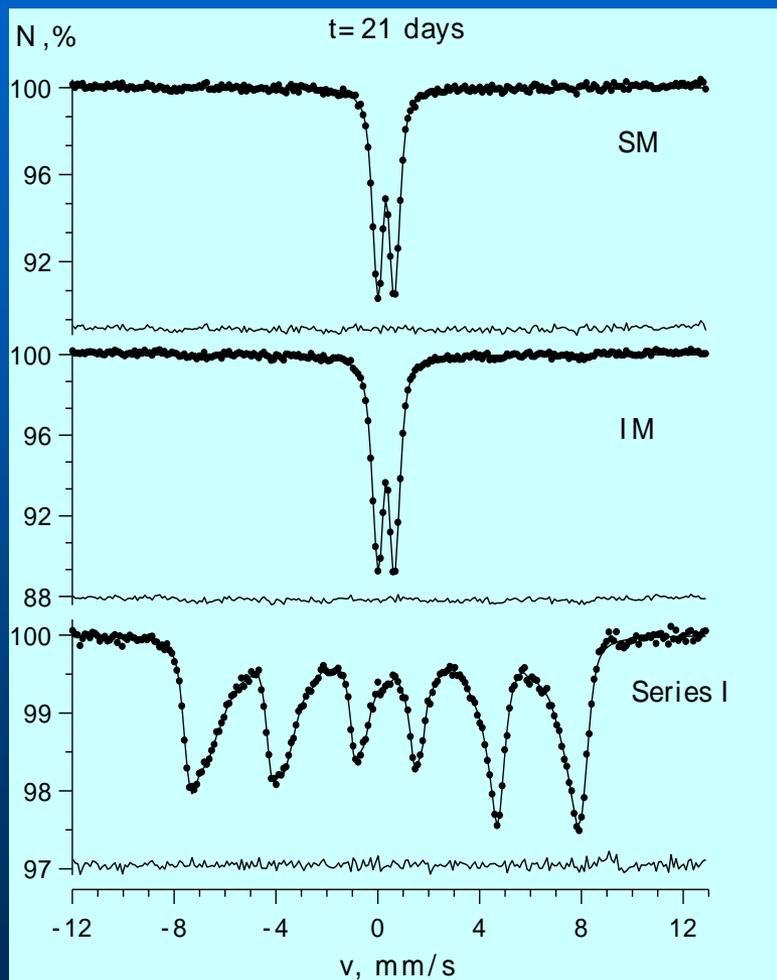


А - исходный образец; В - через 3,33 дня роста бактерии; С - через 14 дней роста; D - 60 дней; E, F - кристаллы магнетита, образованные на 4,25 день роста бактерии.

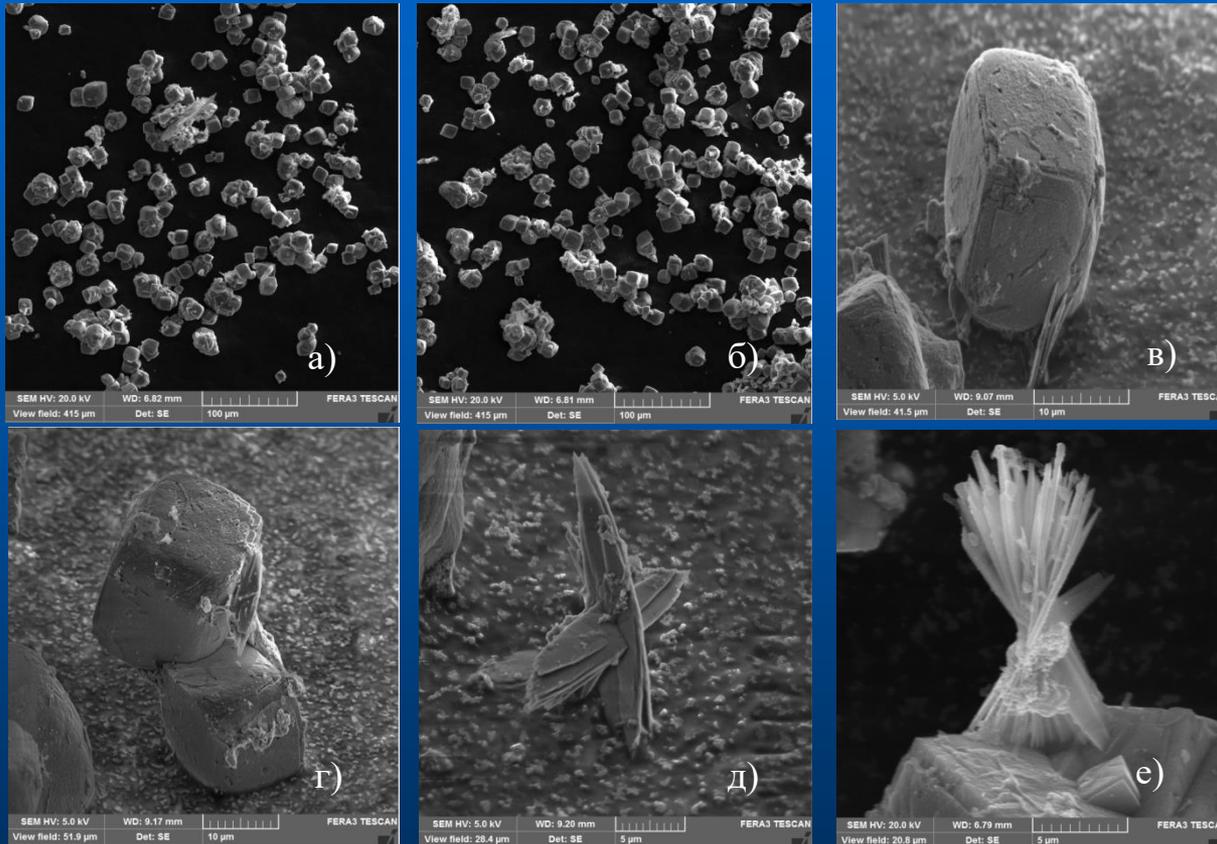
Восстановление гидроксида Fe(III) штаммом Z-0001



Восстановление гидроксида Fe(III) штаммом Z-0001

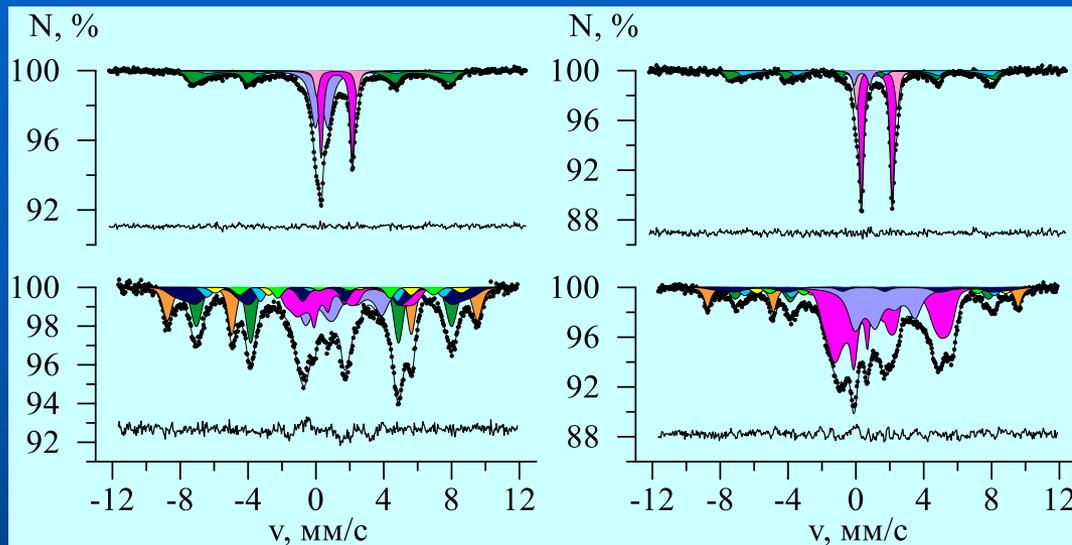


Thermincola ferriacetica



Изображения СЭМ (а,б) сидерита, (в–е) мелких частиц магнетита, маггемита и зеленой ржавчины на поверхности сидерита, сформированные в результате трансформаций синтезированного ферригидрата бактерией *T. Ferriacetica* в присутствии N_2

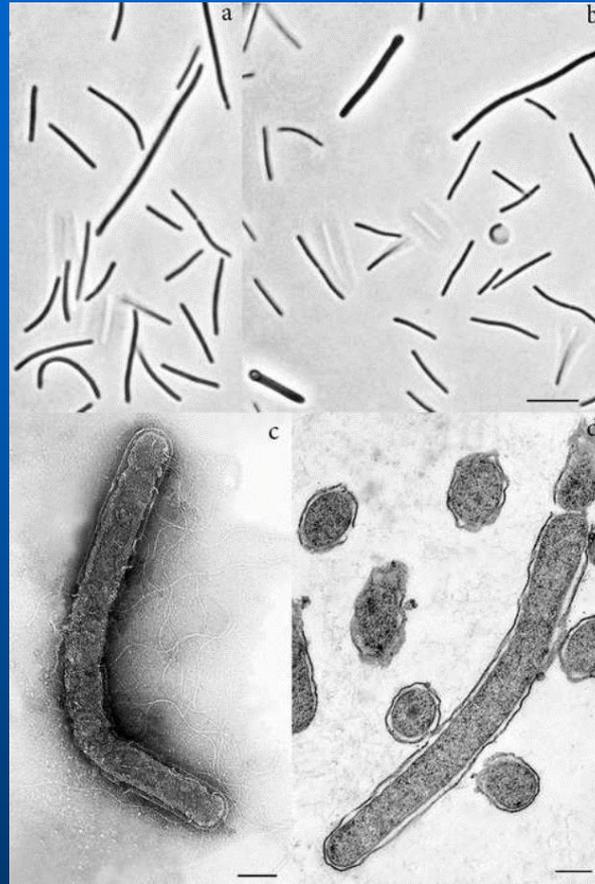
Thermincola ferriacetica



Мессбауэровские спектры опытных образцов N2 и N3, полученные при RT (а,в) и при $T = 4.2\text{K}$ во внешнем магнитном поле $B = 6\text{ Тл}$ (б,г)

Для изучения влияния состава газовой среды на процесс биотрансформации СФ бактерией *T. Ferriacetica* были проведены мессбауэровские исследования образцов, полученных в присутствии 13% и 80% CO в газовой фазе (образцы N2 и N3 соответственно)

Fuchsiella ferrireducens



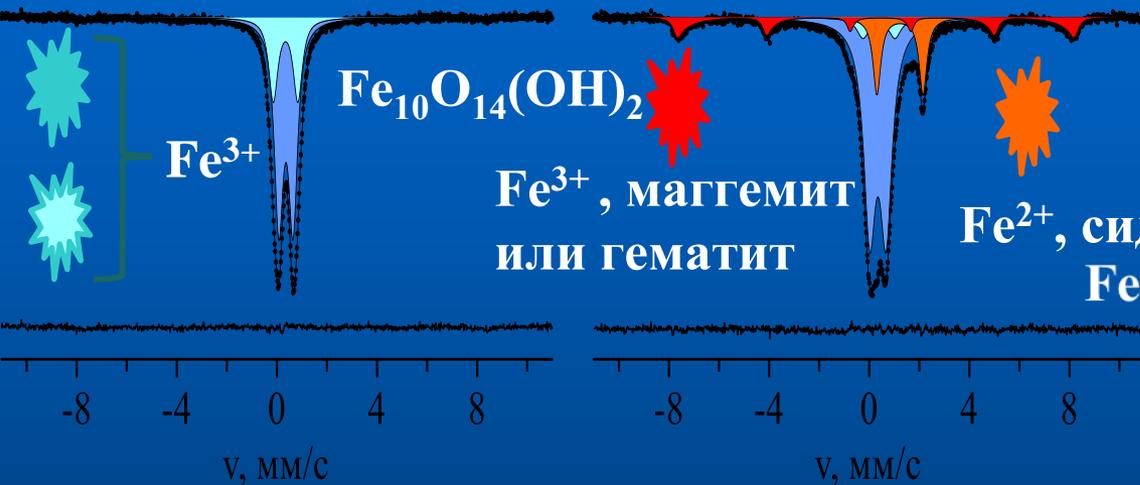
Morphology of strain Z-7101, (a),(b) cells under phase-contrast microscope Bar = 10 μm ; (c) Bar = 0.5 μm ; (d) Bar = 1 μm

Преобразование ферригидрита *F. ferrireducens* с этанолом

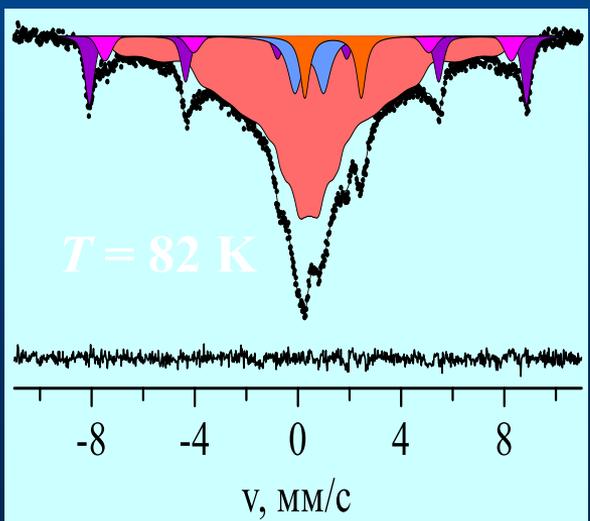
КОНТРОЛЬ

ОПЫТ

Восстановление атомов Fe^{3+}
в структуре ферригидрита



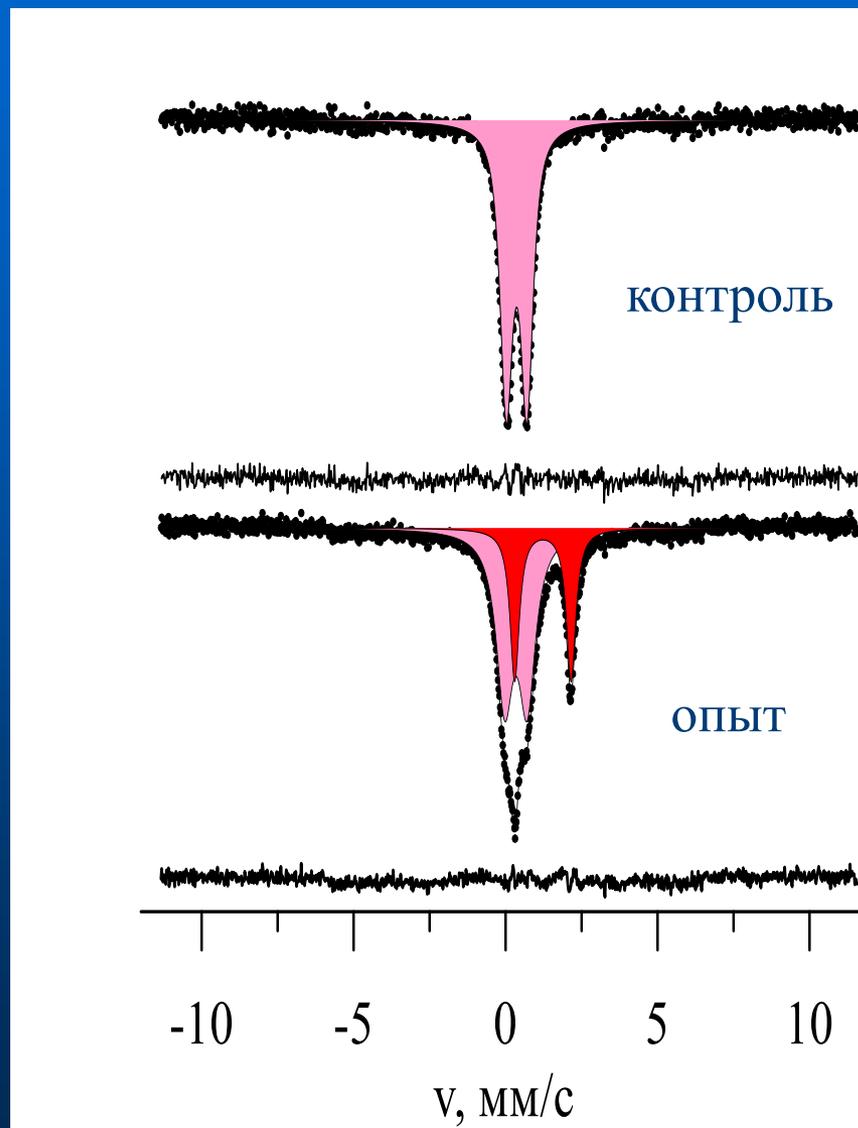
- ↓
- Сидерит
 - **Магнетит**



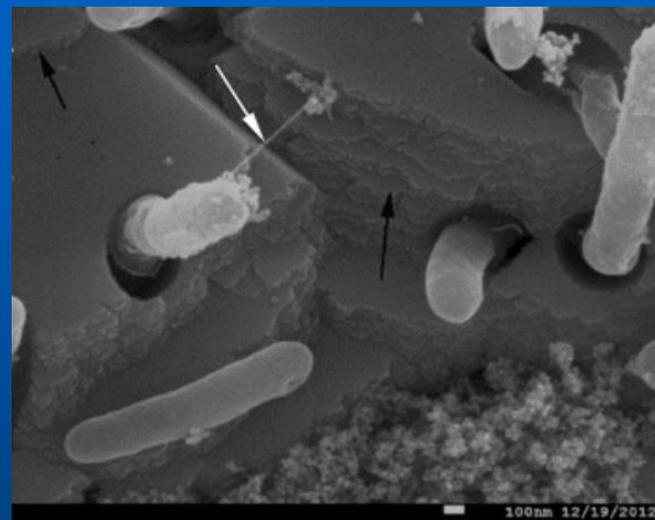
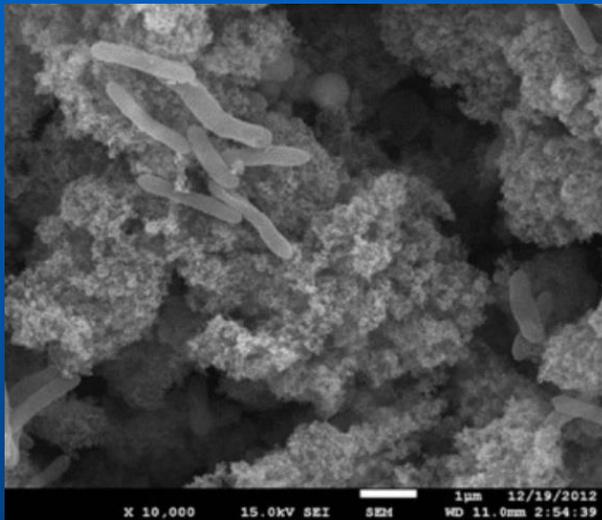
- Fe^{3+} , гематит
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Fe^{3+} , маггемит
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Мелкие частицы
маггемита и гематита

- ↓
- Маггемит
 - Гематит

*Синтрофная культура: G. ferrihydriticus + C. alkalaceticum
на ферригидрите с этанолом в качестве донора*

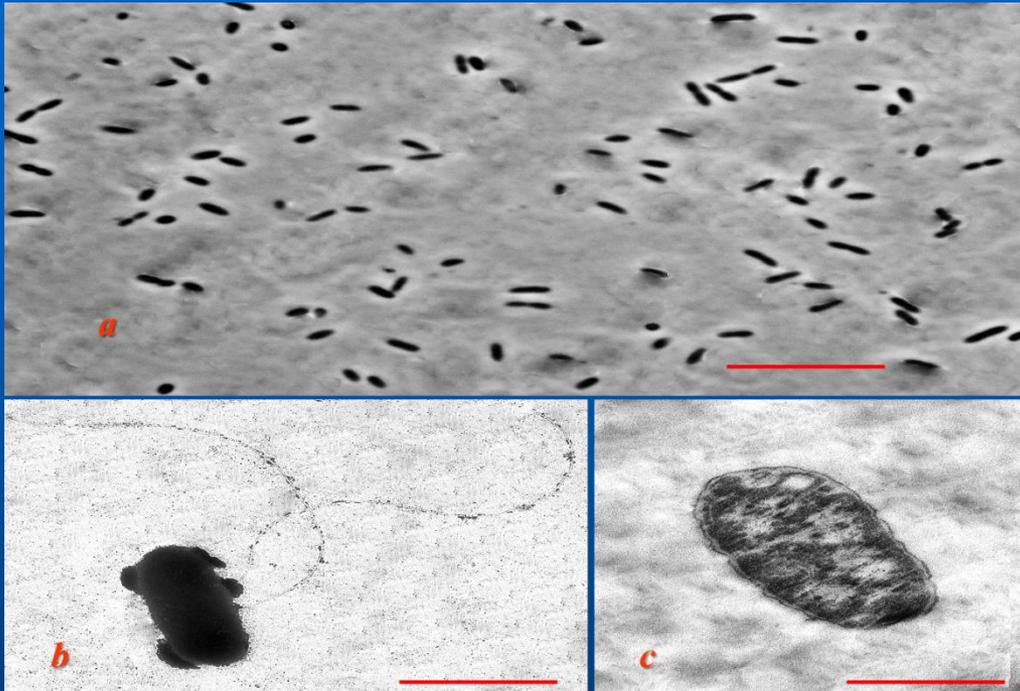


F. ferrireducens



Изображения СЭМ а) маленьких кластеров наноразмерных частиц магнетита б) клеток *F. ferrireducens* на поверхности микро-частиц магнетита (черные стрелки – постепенный рост микро-кристаллов, белые стрелки – соединение клеток с поверхностью минерала с помощью пиль)

Geoalkalibacter ferrihydriticus

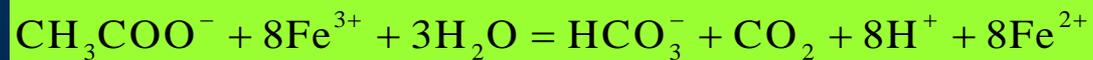


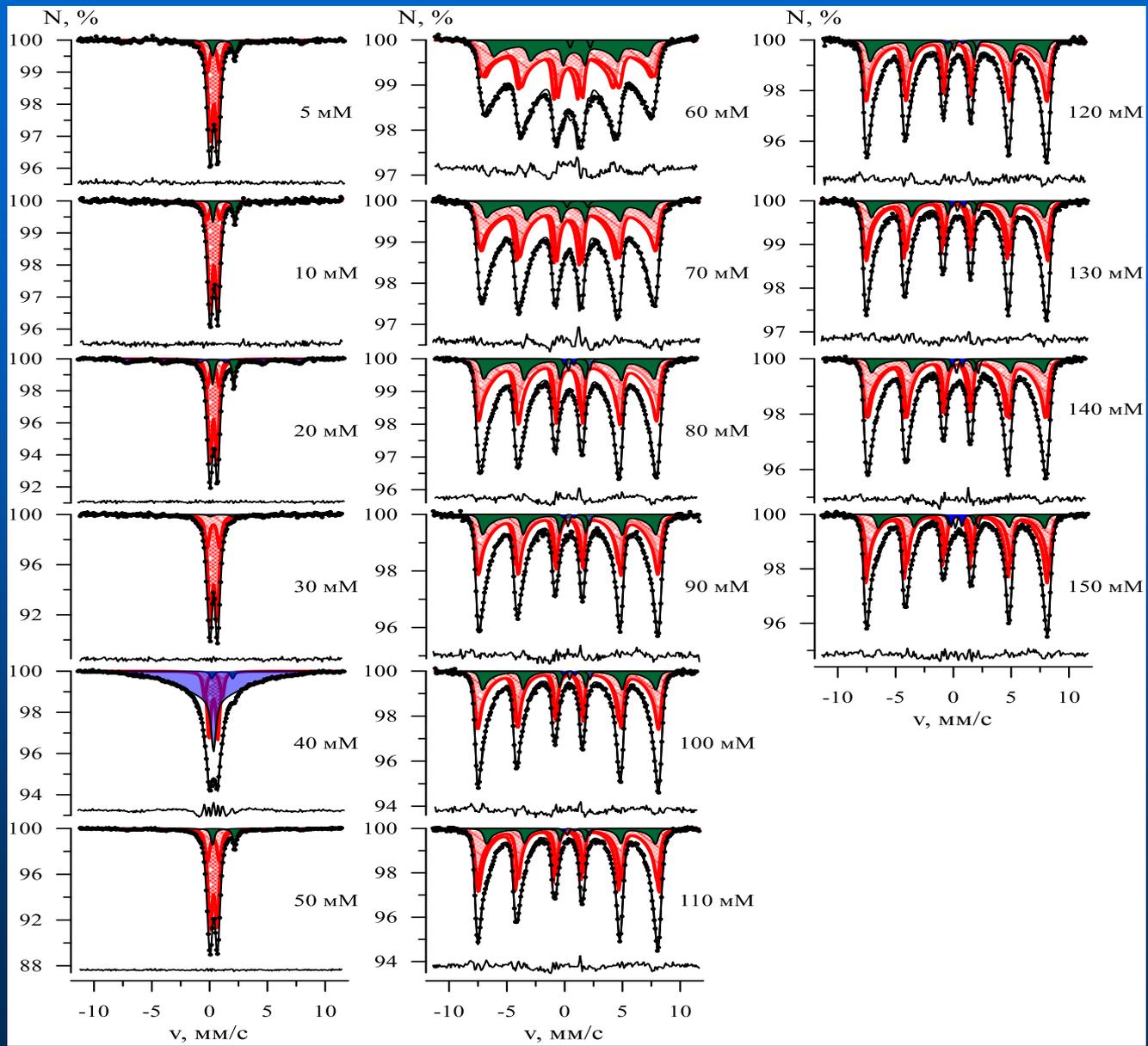
G. Ferrihydriticus
(штамм Z-0531)
выделен из донных
отложений слабо
минерализованного
содового озера Хадын
(Тува, Россия).

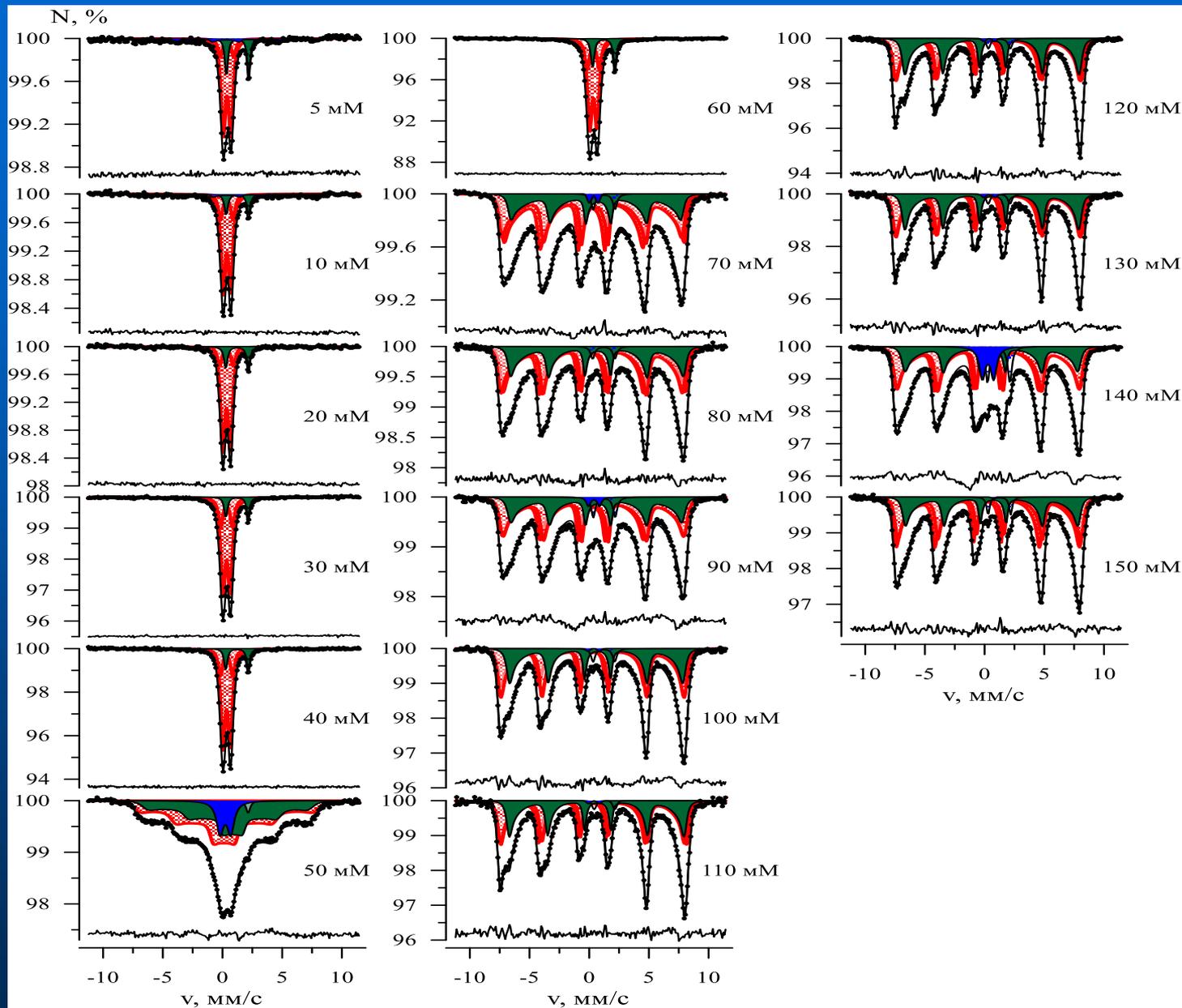
a – optical microscopy; bar, 10mm

b – electron microscopy of cells with lateral fragella ; bar, 1.0mm

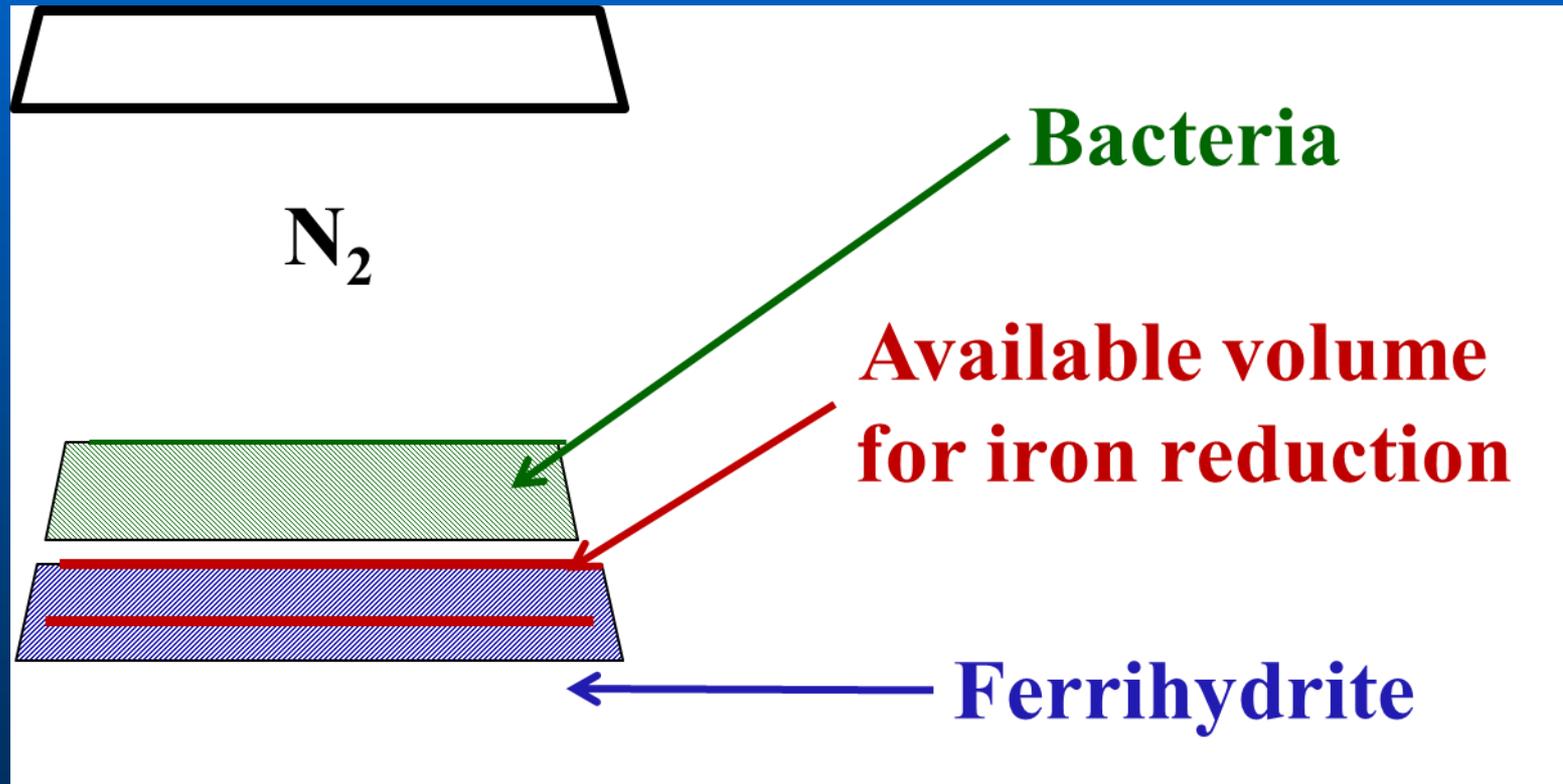
c – electron microscopy of longitudinal thin section of a cell ; bar, 0.5mm



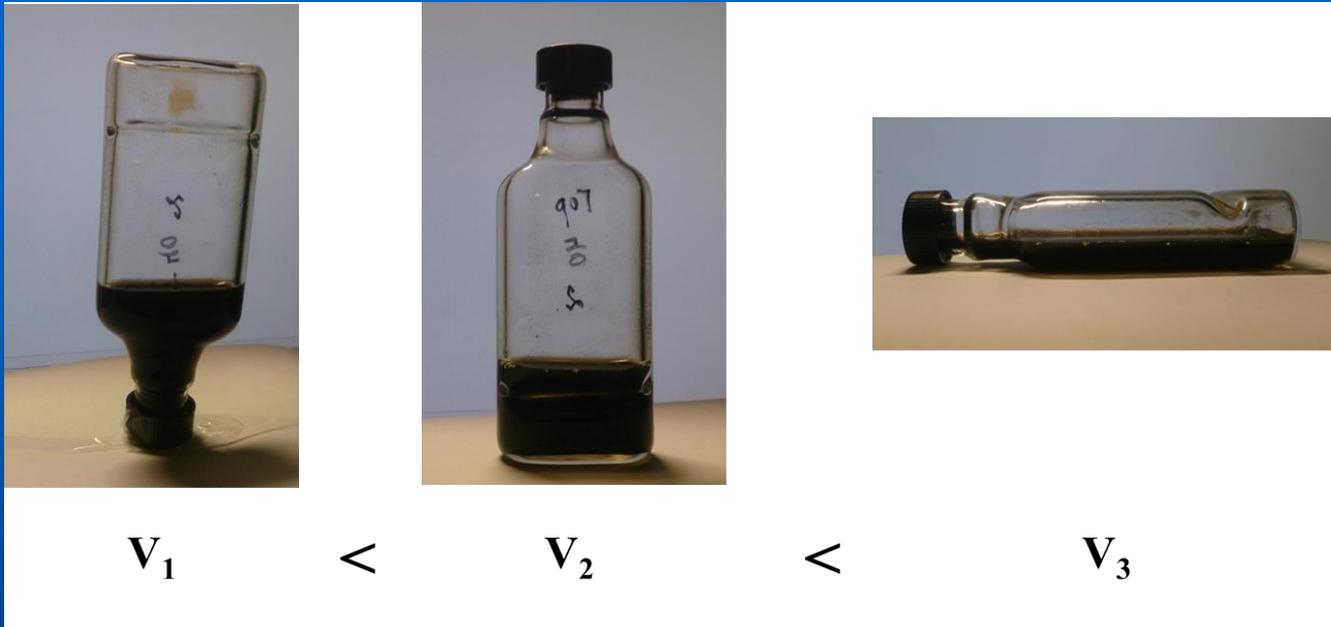




G. ferrihydriticus



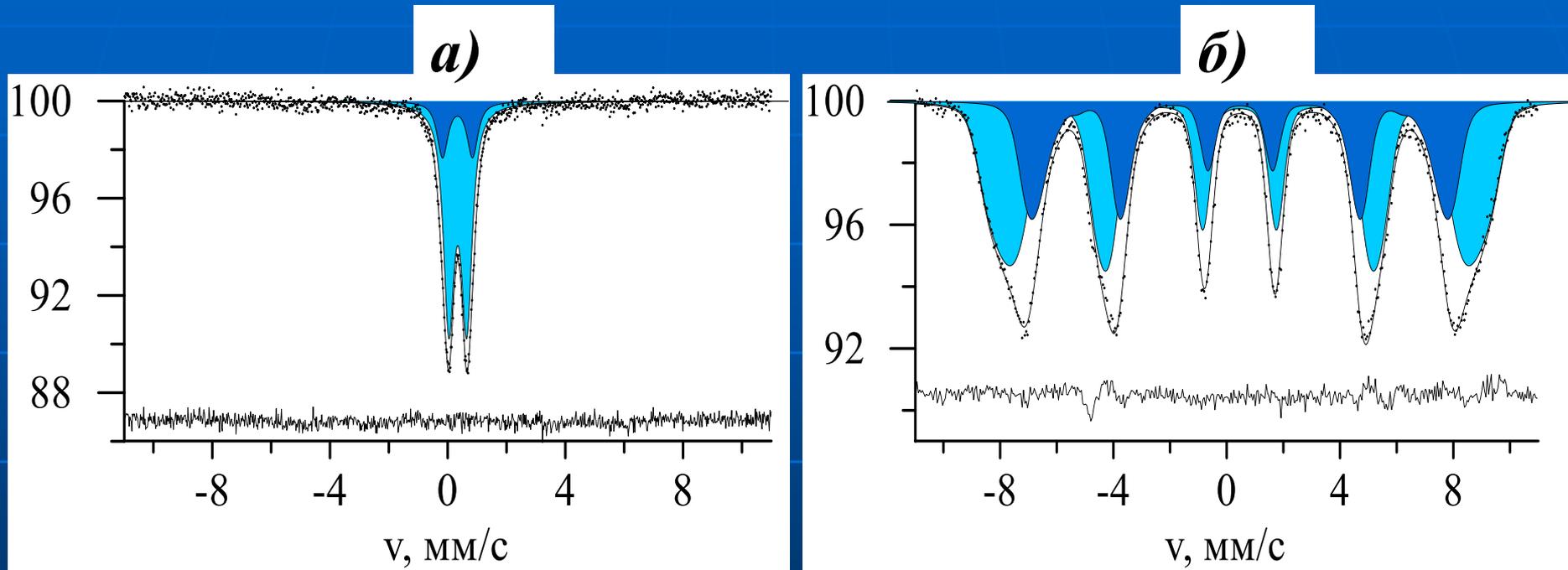
G. ferrihydriticus



Исследовались две серии образцов: первая серия была получена спустя 24 дня роста бактерии *G. Ferrihydriticus* в минеральной среде, содержащей 50 мМ синтезированного ферригидрита (СФ), а вторая – спустя 124 дня.

В каждой серии были исследованы по три образца с разной площадью поверхности минерала, доступной для восстановления

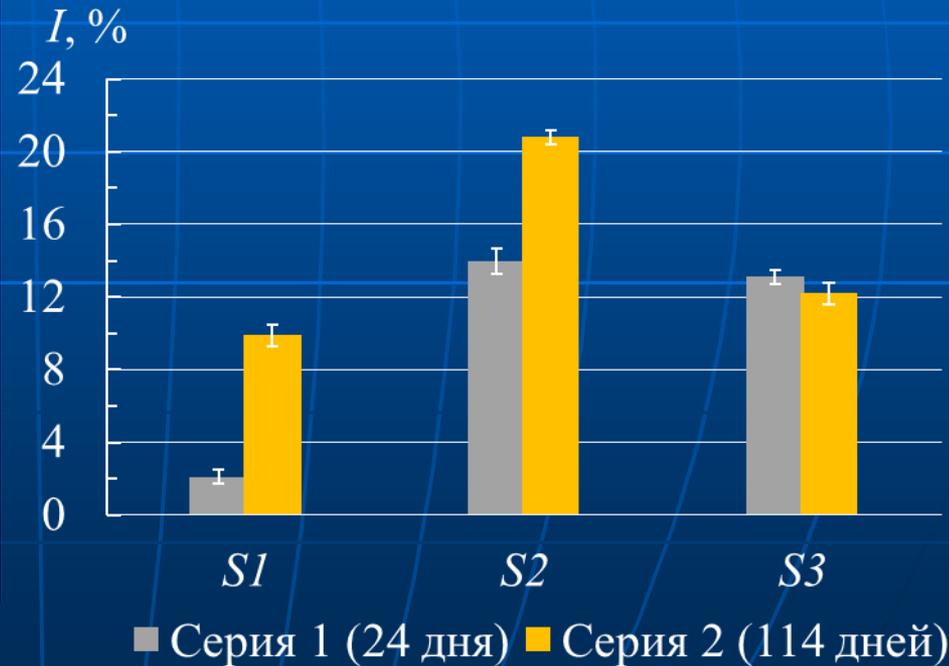
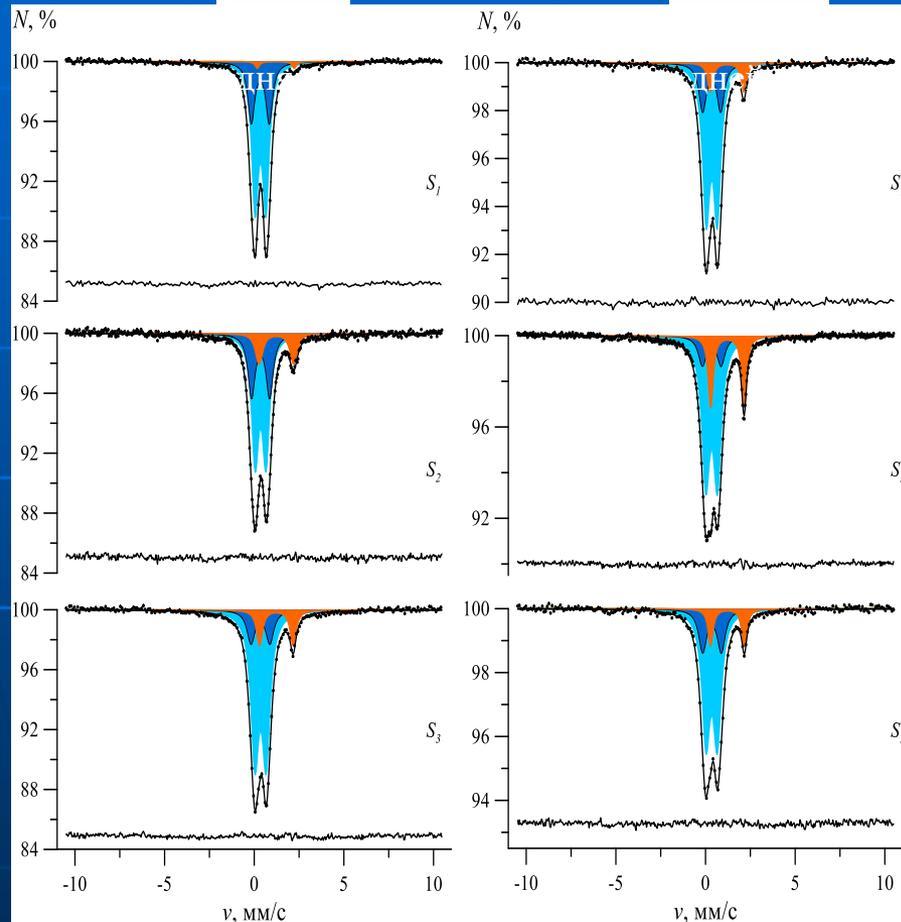
Мёссбауэровские измерения контрольного образца СФ



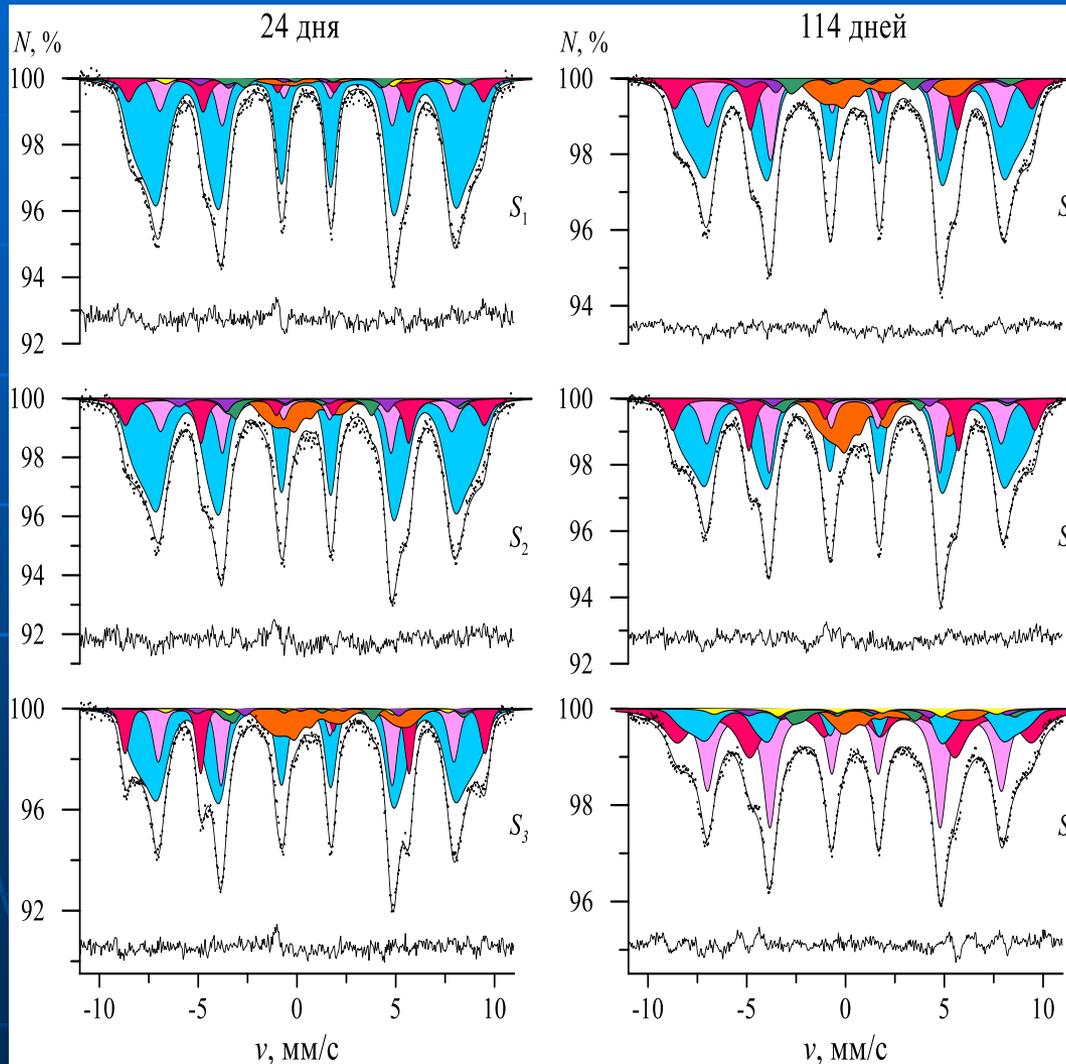
Мёссбауэровский спектр контрольного образца СФ а) при комнатной температуре и б) при $T = 4.2$ К во внешнем магнитном поле $B = 6$ Тл.

Мессбаэровские измерения ($T = 300$ К) и анализ спектров

Зависимость относительной интенсивности I парциальных спектров, соответствующих сидериту, от доступной для восстановления площади поверхности ферригидрита для двух серий ($T = 300$ К).

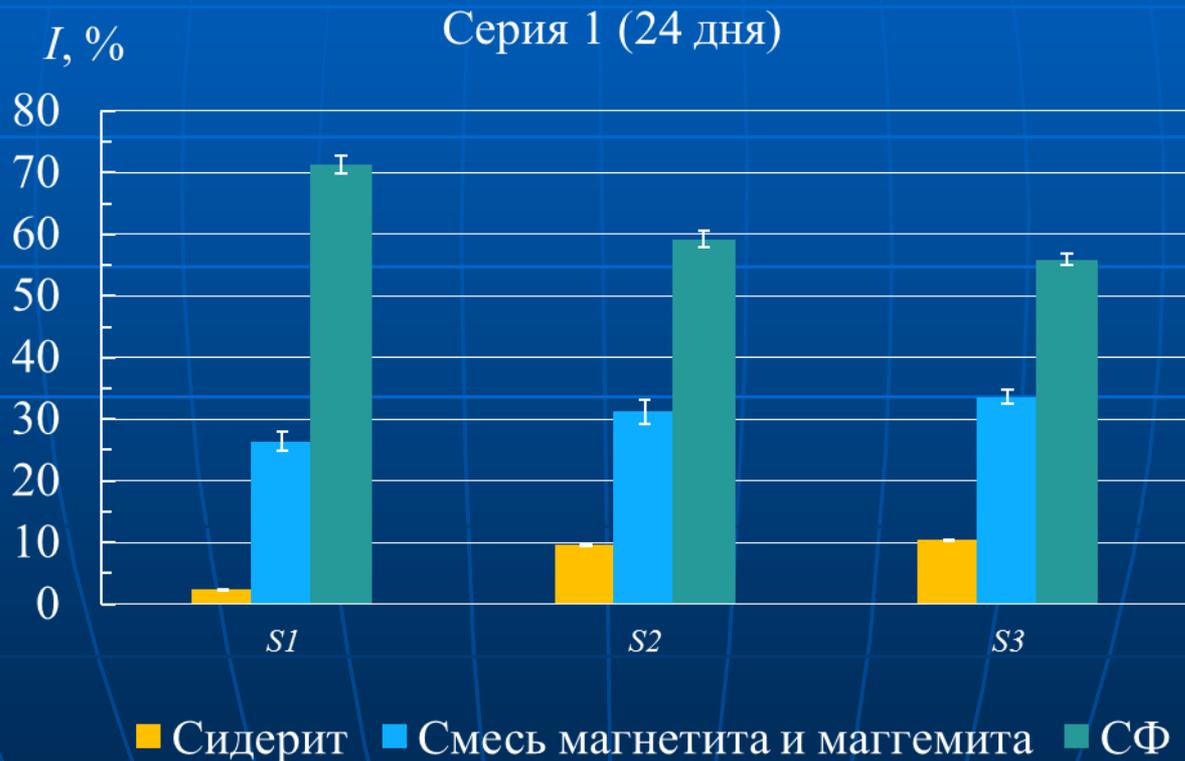


Мёссбауэровские измерения ($T = 4.2$ К, $B = 6$ Тл)



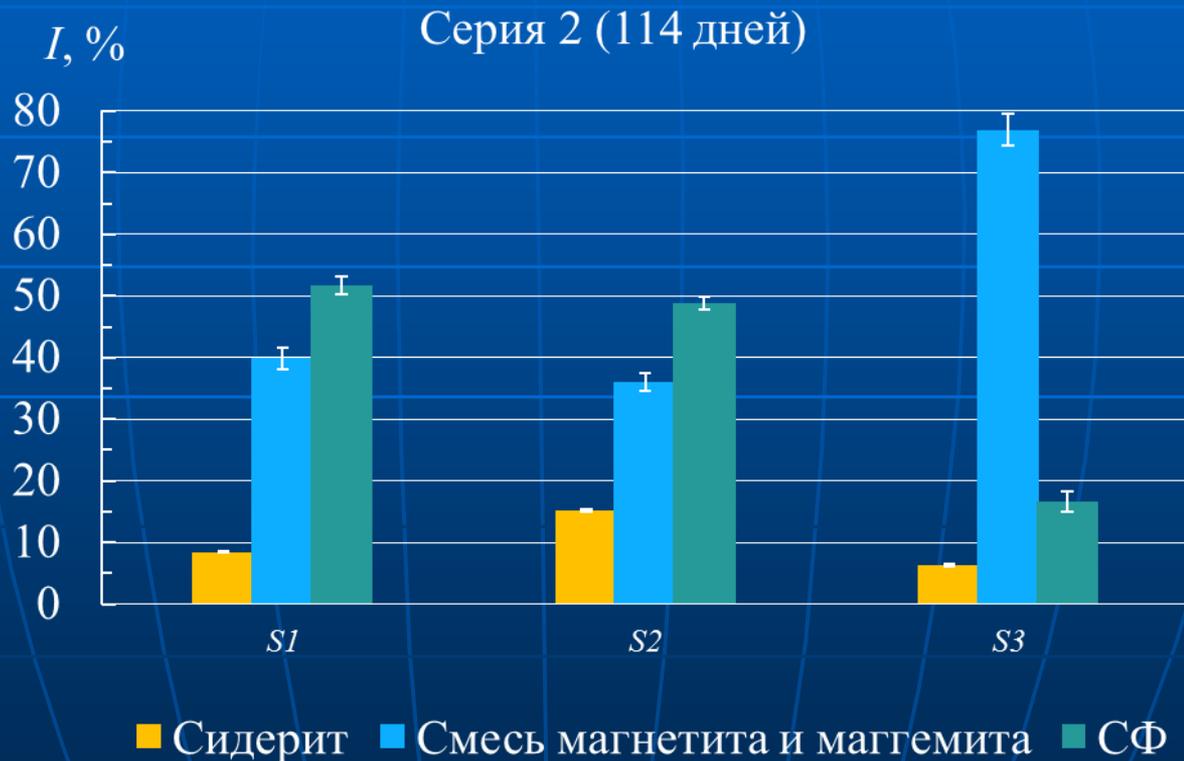
Анализ спектров

Зависимость относительной интенсивности I парциальных спектров от доступной для восстановления площади поверхности ферригидрита для обеих серий ($T = 4.2$ К, $B = 6$ Тл)



Анализ спектр

Зависимость относительной интенсивности I парциальных спектров от доступной для восстановления площади поверхности ферригидрита для обеих серий ($T = 4.2$ К, $B = 6$ Тл)



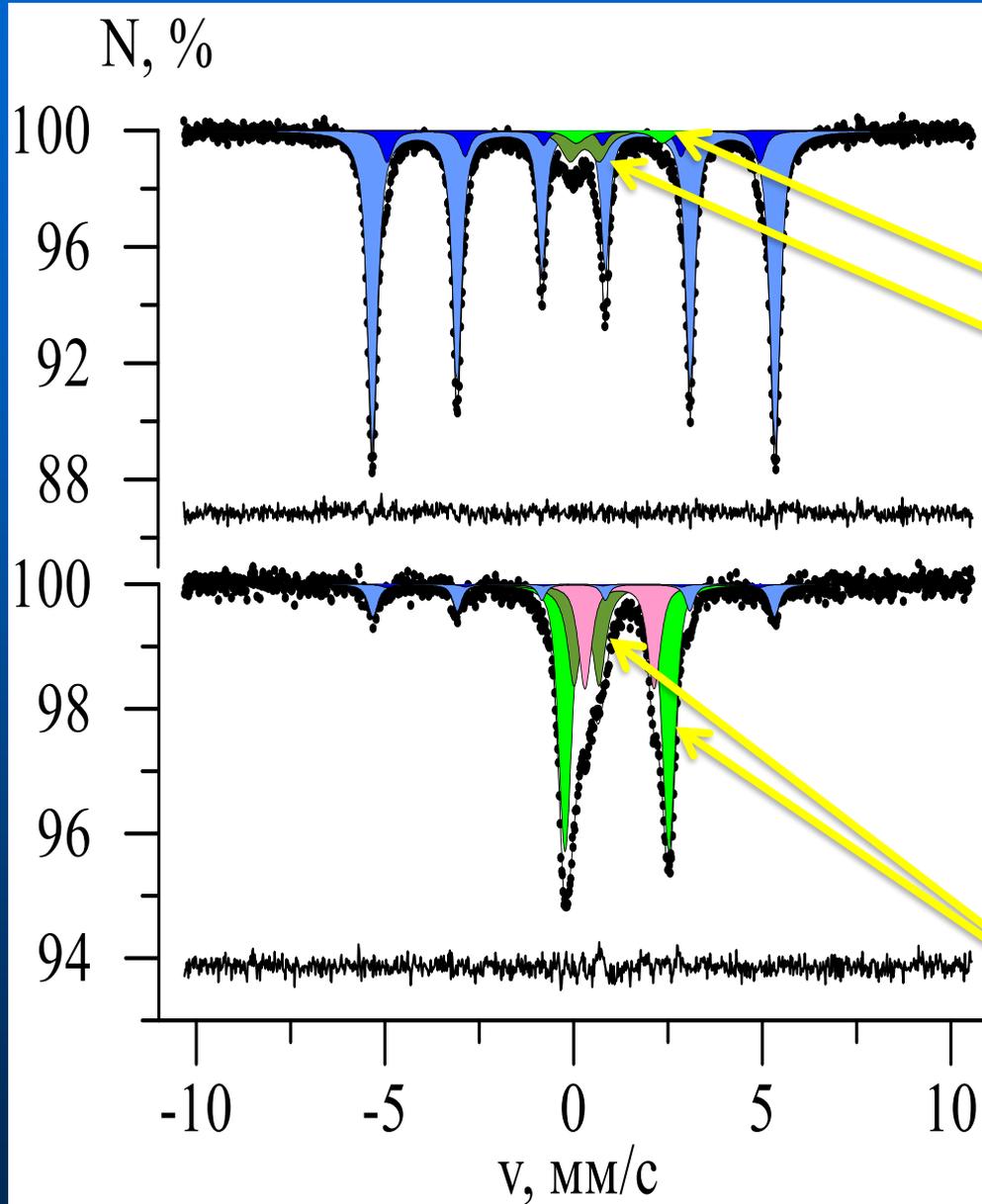
Биокоррозия

В последнее время появляется все больше данных об активном участии микроорганизмов в процессе окисления железа в бескислородных средах, в том числе в морских и пресных водах.



Коррозия металлического железа, обусловленная жизнедеятельностью бактерий, называется **биокоррозией**, и протекает в анаэробных условиях.

Биокоррозия



Спектр образца, полученный в результате роста *Geoalkalibacter ferrihydriticus*

Параметры дублета соответствуют атомам Fe²⁺

Параметры дублета соответствуют атомам Fe³⁺

Спектр опытного образца – осадок

Темно-зеленый дублет с параметрами, соответствующими атомам Fe³⁺.

Два дублета соответствуют атомам Fe²⁺.
Параметры розового дублета, соответствуют атомам железа в структуре сидерита.

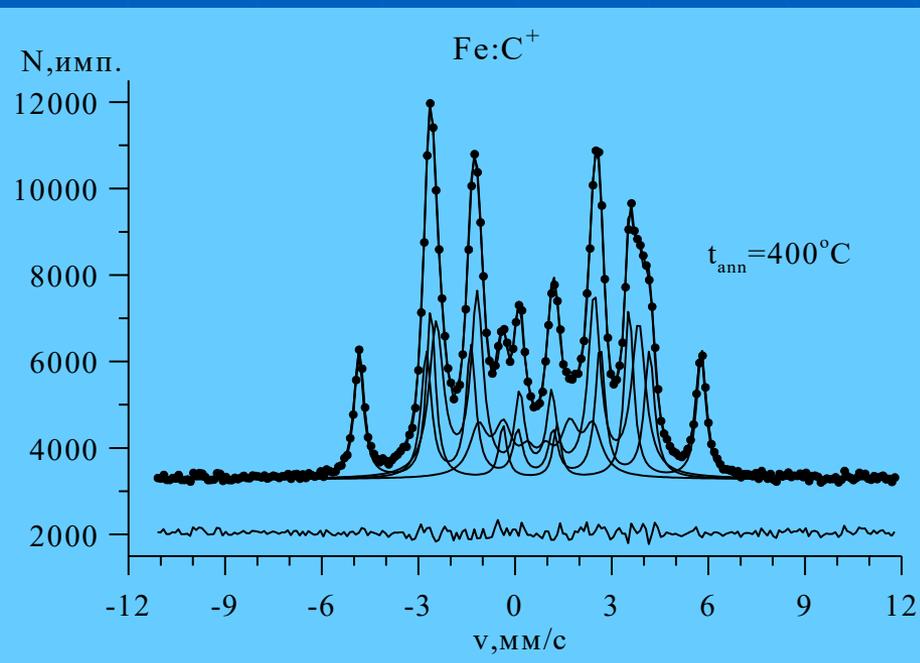
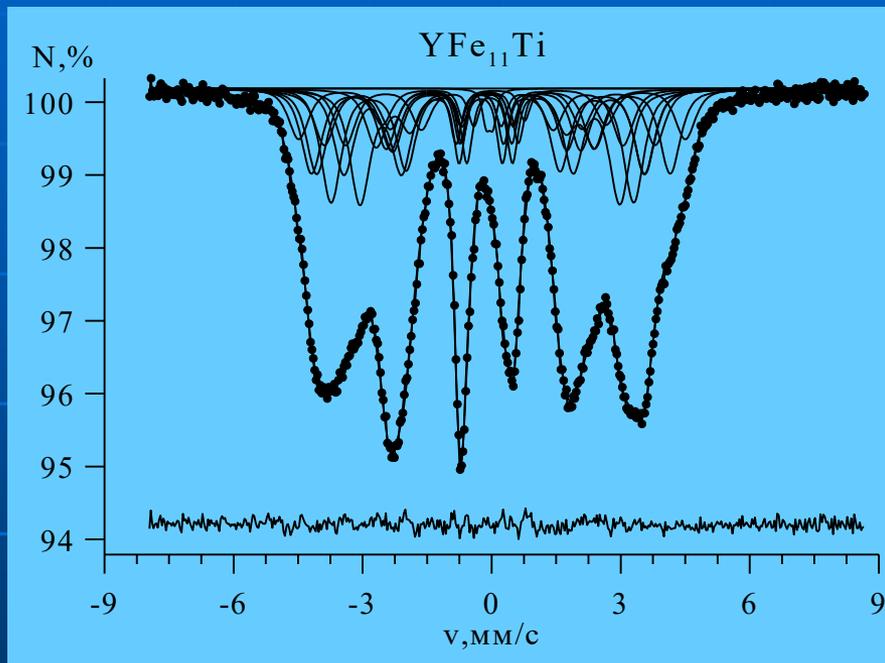
Зеленая ржавчина (green rust)



ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МС

Многоподрешеточный магнетик

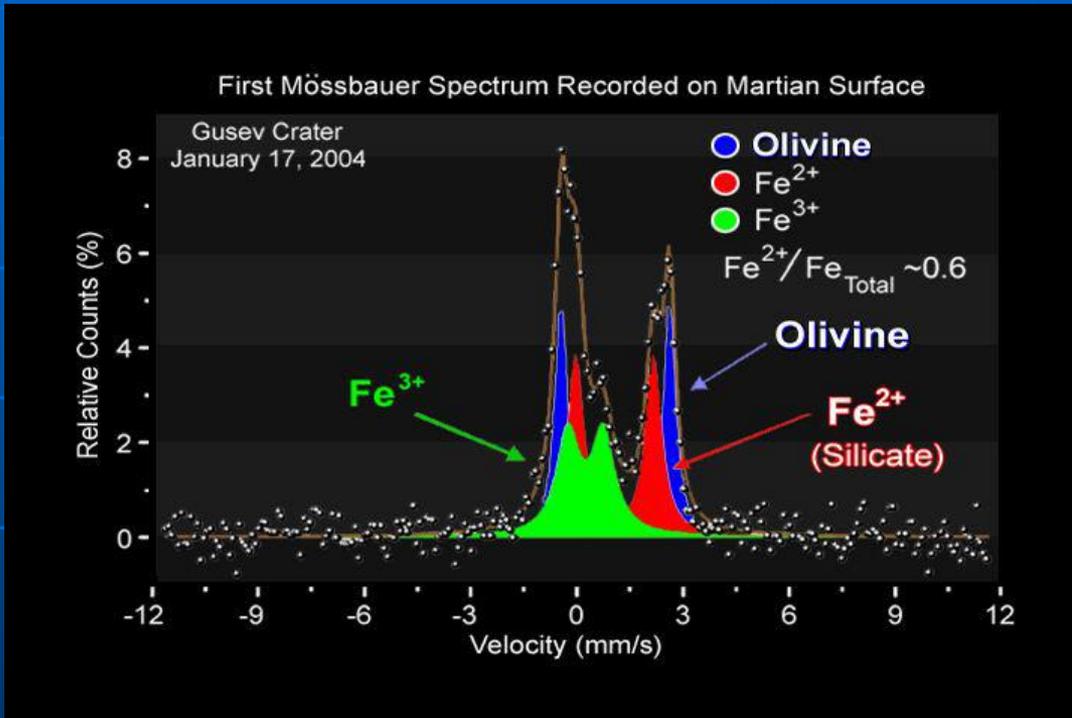
Имплантанционная система



Модельная расшифровка МС и КЭМС спектров ядер ^{57}Fe

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ МС

Спектр Марсианского грунта



Спасибо за Ваше внимание!

