

扰动角关联在化学中的应用(续)

范我 张叔鸣

二、扰动角关联技术应用于化学

扰动角关联在化学中的应用主要可分为固体化学、溶液化学、热原子化学及辐射损伤。

除了同质异能跃迁以外,核探针与其衰变母体的化学性质不同。放射性衰变导致了子体的电子核心变化。衰变后效应包括Z的变化,随着 β^- 衰变产生的电离作用、运动反冲、抖脱激发和次级电离过程,其中同质异能跃迁和 β 衰变只产生温和的后效应,而电子俘获的Auger过程则会产生分子和原子的强烈扰动。

在PAC实验中应注意以下几个问题,

(1) 把PAC应用于化学的一个先决条件是,在发射第一个光子时,一切后效应消失。这样,在进行 γ 测量时子体原子在母体基质或溶液中具有稳定的化学结构,从而可假设中间态能级的化学状态对于级联的初始能级是特征的。

(2) 在(1)的前提下,母体原子的化学状态,基体化合物的性质和子体的化学状态之间存在着单一的关系。当母体原子的性质和环境发生变化时,如样品合成、添加、注入和核反冲标记等等,都将在PAC参数中反映出来。通过比较测量,从子体原子的PAC曲线可以得到反冲原子或掺杂剂等化学状态的信息。

(3) 假如(1)的条件不能满足,PAC可以作为原位探针来测定以 γ 级联中第一能级寿命为时间标准的衰变后效应,或测定仍然在较高位态(并且相对长寿命)的衰变后

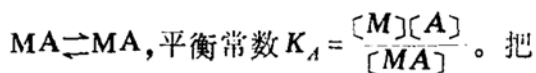
效应。

1. 固体化学

当固体化合物MA中含有的放射性核其 A_i 可以忽略时,测量各向异性度 u 可导出

$$\text{IPAC参数 } G_2(\infty): A_2 G_2(\infty) = \frac{2u}{3+u}$$

物质M和它的络合物配位体A可表示为



$G_2(\infty)$ 简化成 G_2^f (F代表自由的M粒子), 总的扰动因子为: $G_2 = G_2^f f_F + G_2^b f_A$,

其中 f_F 和 f_A 分别为自由的和结合的M粒子的分数。如果自由粒子的角关联不受扰动, $G_2^f = 1$ 。由于 $\frac{f_A}{f_F} = \frac{[MA]}{[M]} = \frac{[A]}{K_A}$ 和 $f_A +$

$f_F = 1$, 得到 $G_2 = \frac{[A]G_2^b + K_A G_2^f}{[A] + K_A}$, 这是一

条PAC的“滴定曲线”。在两种竞争反应的情况下, $M + A \rightleftharpoons MA$ 和 $M + B \rightleftharpoons MB$, 此时,

$$G_2 = \frac{[A]G_2^b + [B] \frac{K_A}{K_B} G_2^f}{[A] + [B] \frac{K_A}{K_B}}, \text{ 由此可导出}$$

相应的平衡常数 K_A 和 K_B 的比例。此外, PAC测量还可得到MA和MB分子的关联时间。这种方法用于 ^{111}In 的三磷酸腺苷结合到3-磷酸甘油酯激酶上^[11],进行了探索性的研究。

金属氢化物的PAC实验是近几年才发展起来的。用 ^{99}Rh 对钨氢化物和用 ^{181}Hf 对铌氢、铌氢化物的研究均有报导。GIL等人测定了不同温度下铌氢化物的PAC谱^[12]。从图10可以明显地看出当铌氢化物从 α 相向 β 、 ξ 、 ϵ 相逐级转化时PAC图形的差别。不含氢的样品 $R(t) \approx -0.20$, 这时探针原子在取代的点

阵座上，立方对称不受破坏，测不出电场梯度， $R(t)$ 为一条水平直线（图中未画出）。当 $T = 367\text{K}$ 时， $R(t)$ 稍有下降，说明 α 相中由于氢原子的扩散使探针原子在立方点阵中有偏离。温度再低，探针原子处于不对称的环境中，使 PAC 谱明显地发生波动。测定各相的分

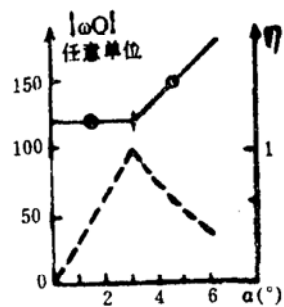


图10. ^{181}Hf 在铌氢化物 ($[\text{H}]/[\text{Nb}] = 0.20$) 中不同温度下的 PAC 谱。8K 的谱 (ϵ 相) 与两个频率分布相拟合。在 200 和 300K 时 (ξ 相和 β 相) 同一个频率分布相拟合。367K 时 (α 相) 探针原子只受到轻微的干扰。

数 f ，得到 NbH 和 Nb_2H 的组成，它们分别为 β 相和 ξ 相。在这两个结构中，如果忽略 Nb 基质立方点阵的破坏，则探针的置换位置是相等的，应该得到单一的电场梯度。从相图中得到均相的 β 和 ξ 结构的最小 $[\text{H}]/[\text{Nb}]$ 的比约为 0.75，剩下 0.25 的空穴使两相中的电场梯度抵消，说明 β 相到 ξ 相转化时，电场梯度变化不大。

Weidinger 在 PAC 实验中测定了铌氢化物中弛豫系数 λ 随温度的变化^[13]。 λ 的突然升高指示出相转化的温度。用 PAC 方法还可研究金属氢化物中氢的扩散及氢原子和金属中杂质的结合。实验测定高温下 $\omega_Q = 588\text{MHz}$ $\eta = 0.35$ 和 55K 时 $\omega_Q = 470\text{MHz}$ 、 $\eta = 0.95$ 反映出 55K 时 O—H 对破裂，转化成 O。

探针原子 ^{111}Cd 用于 Tl_2T_6 中测定 EFG，也得到了相转化温度和 ω_Q 随 $T^{2/3}$ 变化的结果^[14]。

2. 溶液化学

快速波动的电场在液体介质中产生与时间有关的相互作用。在含有放射性探针的基团中，通过旋转扩散可能发生附加的核四极弛豫的重排。关联时间则随基团的大小而变化。PAC 方法用于溶液（及固体）中的大分子和生物分子甚至体内实验方面发展得很

快。它对于其中一些重要参数，如旋转关联时间、大分子的状态变化、络合常数、金属—蛋白质的相互作用，特别是蛋白质上金属键的位置和化学结构等的测定是很有用的。通过这些实验参数常常可估计溶液中离子之间的反应、络合物及水合离子的存在及配位体的结合方式等信息。

用 IPAC 参数可以证明各种络合物的存在。例如，Bruin 等人在 HfOCl_2 的 HClO_4 溶液中加入少量 F^- 离子时， G_2A_2 很快升高到最大，接近于不扰动的理论 A_2 值。随着 F^- 浓度的增加， G_2A_2 又很快降低到接近“硬核”值。实验认为 F^- 浓度为 3mg/ml 时，溶液中的 $\text{HF}(\text{OH})$ 络合物转变成 HfF 络合物， $[\text{F}^-]/[\text{Hf}] \approx 6$ 。 Hf^{4+} 被 6 个 F^- 包围，形成了一个紧密的八面体，得到球形对称的电荷分布，EFG 下降，方向角关联几乎不受扰动， G_2A_2 值达到最大。当 F^- 浓度超过 3mg/ml 时，发生聚合反应，部分胶体沉淀，使 G_2A_2 很快下降。在高 F^- 浓度下， G_2A_2 和 G_4A_4 值与理论的硬核值符合得很好，从而支持了 Hf 与有关元素在水溶液和固体中形成聚合物的论点。

Boussaha 等人用 PAC 方法测定溶液的酸度对关联时间的影响。如果在 $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的 HCl 溶液中存在着 $[\text{Hf}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ ， 8Cl^- 化合物时，它的半径应为 6.8 埃，通过 Debye 公式计算出关联时间为 0.32ns，这与 HfOCl_2 的 0.25M 和 1M HCl 溶液的 t_c 值 0.49 和 0.27ns 相近，由此可以认为，这两个溶液中存在着四聚合物。在 0.01 和 0.1M HCl 中，关联时间增加，反映了分子体积变大，这是由于酸度降低而发生极化反应引起聚合程度增加，与化学方法测定的结果一致。

对 ^{111}In 水溶液从 pH = 2 - 15 范围内测定的 PAC 数据表明，当 pH 很小时， $\overline{G_2(\infty)} \approx 1$ ，与对称络合物 $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{In}(\text{OH})_6]^{3+}$ 的存在相一致。pH 增加， $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 水解产生中间络合物 $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ， $\overline{G_2(\infty)}$ 达到低的硬核值。TDPAC 的实验数据表明了溶液中存在着两种不同的络合物，

关联时间短的 (10至15ps) 是小分子, 而关联时间长的 ($t_c \geq 50\text{ns}$) 应为大分子聚合络合物, 它的旋转很慢。

镧系络合物在水中形成六水合的对称球形分子, 当存在阴离子 A^- 时, 生成 $[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot nA_n]^{(3-n)+}$ 混合络合物。此时应有一个电场梯度作用在金属原子上, 但是稀土元素未填满的 $4f$ 电子壳层产生强烈的角关联磁扰动。对 ^{166}Er 和 ^{160}Dy 的 HCl 、 HClO_4 和 H_2SO_4 溶液的 λ_4/λ_2 的测定表明, 在 1NHClO_4 溶液中, 不形成络合物, 得到 $\lambda_4/\lambda_2 = 3.24$, 接近于 $I = 2$ 的纯磁扰动的 $\lambda_4/\lambda_2 = 3.33$ 的值。在 HCl 中 $\lambda_4/\lambda_2 = 2.84$, 这是由于络合物的形成, 使纯的磁扰动被电扰动相抵消, 降低了 λ_4/λ_2 的值。对于 Gd^{3+} , 由于其半充满的 $4f^7$ 结构, 在 PAC 测量中用得最少, 实际上, 由于核的极化, 电磁扰动并没有消失, 因此, 化学环境对角关联的影响比其他元素更明显。测定 H_2SO_4 介质中 $\lambda_4/\lambda_2 = 0.73$, 与 $I = 2$ 时纯的电扰动 $\lambda_4/\lambda_2 = 0.59$ 比较, 说明了 $4f$ 壳层中磁场的存在。

Hf 的 EDTA (乙二胺四乙酸) 和 CDTA (1,2-四乙酸环六二胺) 以及它们的铵盐的螯合物的 TDPAC 实验测得这些标记化合物的频率分布 δ 很小, 反映了探针核在一定的位置上固定得很好。测得两个相接近的不对称参数 η (0.8 和 0.7) 表明了两种分子结构的相似性, 而四极频率差别很大 (85 和 149 MHz) 则意味着分子中电子结构有相当大的变化, η 很大, 说明分子结构不可能轴对称。与红外光谱相结合的实验结果强烈地显示出 Hf-EDTA 的离子型化合物特征, 即在金属核位置上电子密度小得多。TDPAC 数据得到这两种化合物照射后 75% 的反冲原子保留, 而放射化学测定只有 40% 的保留。Abbe 认为, 放射化学测定忽略了 $^{181}\text{Hf}\beta^-$ 能量释放会使一部分分解的分子重碎片重新化合, 从而导致结果偏低。

Fabris 对 $\text{Hf}(\text{IV})$ 的 dl-扁桃酸络合物的 PAC 研究指出, 这种络合物的结构重排特征与其他 Hf 的络合物不同。

Pandian 等人通过 PAC 研究解释了 ^{111}In 标记人体血小板的机制^[15]。他们测定了标记过程中各步骤的标记血小板的 $\overline{G_2(\infty)}$ 。低的 $\overline{G_2(\infty)}$ 值说明了慢的旋转关联时间。标记以后留在上层清液中的 ^{111}In 的旋转关联时间与 ^{111}In 的 8-羟基喹啉相似, 而与血小板结合的 ^{111}In 的关联时间则低得多。由此认为, 被吸收到血小板中的 ^{111}In 环境发生了明显的改变, 而上层清液中的 ^{111}In 可能仍结合在相对小的分子上。实验发现, 血小板在血浆中分解时 $\overline{G_2(\infty)}$ 值不变, 可能是 In 随铁传递蛋白而变化。但当血小板经声波处理或渗透分解时, 旋转关联时间增加。这种变化来自标记位置的影响还是低浓度蛋白质的弱络合物的分解, 尚不清楚。

PAC 实验在生物化学方面的应用例子还可举出一些。例如 Yoshihara 等人用“加和峰”方法研究了 ^{111}In 和牛的血清白蛋白之间的化学作用, 检验了 $^{111}\text{In}_5^+$ 和牛血清白蛋白化学键的形成和破坏^[16]。

PAC 方法可用来研究一般无机化学方法达不到的很稀的溶液, 并且不破坏样品, 从而在溶液化学中显示出它的优越性。

3. 热原子化学和辐射损伤

热原子化学中用于 PAC 研究的核素, 最常见的是 ^{181}Ta 和 ^{111}Cd 。 $^{181}\text{Hf}\beta^-$ 衰变生成子体 ^{181}Ta , 0.4 MeV 的 β 射线把 1.6 eV 的最大反冲能量传递给子体原子。衰变事件对新形成的 Ta 原子和初始的 Hf 原子的结合几乎不产生机械影响。子体原子接受过剩电荷: $^{181}\text{Hf}^{n+} \rightarrow ^{181}\text{Ta}^{(n+1)+} + \beta^-$ 。在具有高密度自由电子的金属中, Ta 离子中和很快, 但可能干扰 Ta 位置上的局部电子分布。基态的 Hf 和 Ta 的外层电子结构分别为 $5d^26s^2$ 和 $5d^36s^2$ 。在与配位体结合时, 电荷平衡为 $\text{HfL}_4 \rightarrow [\text{TaL}_4]^+ + \beta^-$ 。到目前为止, 一直认为 $\text{Hf}(\text{IV})$ 的 $5d^0$ 结构应存在于子体中。因此在 Ta 原子本身与 Hf 的基质结构相适应时, 应具有五价态。Ta 的这种 $5d^0$ 的特殊结构在实验上也得到了证明。

Bruin 通过 IPAC 参数作为衰变后时间的

函数测量对 γ 发射的瞬间后效应消失作了实验上的证明。各向异性与 β 衰变后的时间无关,这对PAC用于热原子化学是很有意义的。

综上所述,可以假设 ^{181}Tay 发射时在Hf化合物中化学上是稳定的,并且保留在Hf母体的位置上。因此,PAC测量绝缘材料的局部电场梯度时,它是一个灵敏的探针,并且测量结果与基体的化学结构和键性质有关。

用PAC方法进行热原子化学研究时用 ^{181}Hf 的例子很多,除上述固体和溶液化学中的应用外,还可进行 ^{181}Hf 标记的络合物的主体化学研究。关于金属—配位体的 π 键在八面体中的性质和 $d-\pi$ 相互作用对于单锯齿形络合物 MX_3 和双锯齿形螯合物 ML_4 分子结构稳定性的贡献,目前知道得不多。在金属和配位体位置上EFG的测量可得到配位聚合物中电荷分布的唯一信息。而 γ 辐射的PAC方法对于研究固体金属络合物是很有用的工具。对于Hf(IV)络合物,包括配位基团 HfO_8 的四极耦合测量,它甚至是唯一可利用的方法。Vulliet等人对一系列 $\text{M}_4\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) 测量中观察到 ^{181}Ta 的四极耦合参数分布很广。四

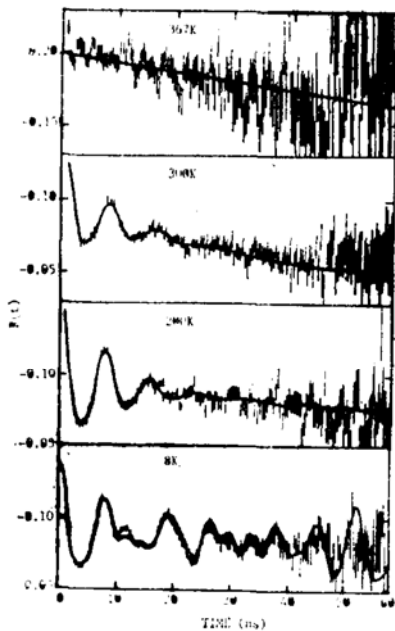


图11. HfO_8 十二面体的 $\bar{4}$ 轴上梯形基团扭曲幅度 α 对金属位置上 $|\omega_Q|$ (实线)和 η (虚线)的影响。

极频率 ω_Q 的分布也不能用某些阳离子固有的物理化学性质如电负性来解释。图11表示在配位基团中发生梯形平面的旋转扭曲时的四极耦合参数。可以看到 $|\omega_Q|$ 和 η 随Hf(IV)螯合物十二面体的形变而猛烈变化。而 η 的变化更灵敏得多。由于EFG对这些 d^0 络合物中 HfO_8 十二面体畸变的极端灵敏性,四极耦合和电子结构之间的关系可用分子几何学来讨论。在规则的 $\bar{4}2m$ 对称的十二面体中有两种类型的不等价配位体A和B。Hf—O键的不对称性引起氧的位置A和B上有效电荷 q_A 和 q_B 的不同,Hf—O方向的EFG组分可用点电荷模型来表达。实验曲线 $q_B/q_A > 1$ 可以证明在 π —施主氧原子和金属之间有大的 $\pi-d_{x^2-y^2}$ 的相互作用。两个有效电荷 $q_A \approx 1.5$ 和 $q_B \approx 2e$ 代表了 I_d-mmmm 十二面体络合物中 $\text{C}_2\text{O}_4^{4-}$ 配位体引起的局部电场梯度。PAC实验结果支持了配位体 \rightarrow 金属 π 键有利于具有对称配位体的Hf(IV)十二面体络合物稳定性的假设。

对Hf的七氟衍生物 HfF_7^{3-} 和用 ^{181}Ta 探针研究Zr的六氟衍生物 ZrF_6^{2-} 的研究,PAC方法已经用得很多。^[17, 18]Lowe等人对 K_3HfF_7 的 A_2G_2

(t)测定发现在 -196°C 时Hf原子处于两个不同的位置,几率密度比为2:1,相互作用频率和不对称参数相差很大;在室温下Hf处于一个确定的位置。从两个位置到一个位置的变化模型可从Fourier转换谱中明显地看出。室温下 $\eta = 0.17$,与五面对角锥的 D_{5h} 对称性有关。而 -196°C 时 $\eta = 0.36$ 和 0.62 反映了 D_{5h} 的对称结构发生了变化。对 Na_3HfF_7 的研究表明,在低温相中只有静态相互作用;而在高温相中,具有静态和动态相结合的相互作用。在 $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ 中 HfF_7^{3-} 离子重排的EFG的动态性质受到由于 NH_4^+ 重排引起的氢键效应的强烈影响。

Kurup等人用 ^{181}Ta 探针研究了稀土金属间化合物 PrNi_5 、 NdNi_5 、 GdNi_5 、 DyNi_5 和 ErNi_5 ^[19],发现探针核在Ni(3g)位置受到高度不对称的EFG的作用,退火研究表明在

GdNi₅中相互作用受到强烈的抑制,而在其他金属中,这种影响可以忽略。

通过¹⁸¹Hf-¹⁸¹Ta探针还研究了各种铪的含氧和不含氧化合物如HfOCl₂, AHfO₃(A = Pb²⁺、Sn²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺), HfB₂, 以及氯化环戊二烯铪、乙酰丙酮铪等的化学结构和相转换。某些有机化合物如草酸酮、铜铁灵、N-苯甲酰-N-苯基羟胺的热原子化学的例子也说明了PAC方法应用于化学的具大潜力。

¹¹¹Cd存在于¹⁰⁹Cd的内转换、Ag的β⁻衰变和In电子俘获过程中。它对PAC研究热原子化学也很有用。有人认为In的作用可与Mössbauer效应中的⁵⁷Co相比。In电子俘获伴随的Auger过程使原子和分子受到强烈的破坏,以致于AkGk(t)曲线的波动几乎消失。子体原子的电荷态不稳定地变化,加上由Auger电子引起的局部缺损使强的EFG和η分布很广。在In中还没有测到过很确切的EFG,因此它不适于进行结构化学的PAC研究,与¹⁰⁹Cd不同,也不适于用作TDPAC研究成键位置的旋转示踪剂,但作为研究金属辐射损伤的显微镜,In十分有用。由于方法的灵敏性,不需要高辐照剂量和长辐照时间。探针原子的注入可以在低温下进行,缝隙和空穴被冻结,然后很容易进行热退火。金属中有足够的电子用来使探针原子俘获电子后很快恢复到原来的电子结构。在没有缺陷的晶格中,电场梯度消失,不引起扰动。这时如果测得角关联扰动就只能来自点阵的缺损。

Bolse等人用In注入F.C.C金属Al、Cu、Ag和Pt中,并在真空条件下775K时退火,每一步都用PAC测量跟踪,研究这四种金属的氧化动力学。他们发现,对于贵金属Ag和Pt,真空退火后In在规则的点阵座上,随着氧化温度的升高,PAC曲线形状改变,直到把全部探针原子氧化。从PAC曲线可测得Ag和Pt开始氧化的温度分别为570K和870K。对于Al和Cu,由于与空气接触已经复盖了一层氧化物,真空退火后测得20—

40%的In被氧化。对于Cu,氧化温度上升,四极频率下降,与Cu₂O→CuO的过程一致。In—O络合物的结构,从测得四种金属中η_{ox}值相还可以推测生成同一种In—O络合物,但不是In₂O₃型。因为结晶的In₂O₃中每个In原子由六个氧原子配位,得到两种不同的配位类型,PAC信号有明显的差别。另外,从四极频率的测定可以认为In—O络合物的大小与相应的金属氧化物中氧—金属间的距离有关。

Recknagel等人用In注入的PAC方法和Mössbauer分析研究了F.C.C、B.C.C、H.C.P和铁磁性立方金属在不同辐照条件下的辐射损伤^[24],用这种方法从微观上鉴别损伤类型很灵敏。在列出的周期表中19种用核方法研究过缺损的材料中,17种可用PAC方法进行,说明在这方面PAC方法较Mössbauer方法用得更为普遍。

此外,还有很多核素应用于PAC方法,研究辐射损伤和晶格缺陷^[21, 22, 23],在此不作为化学应用的例子重点介绍。

虽然由于篇幅的限制,本文不可能全面地介绍PAC方法在化学上应用的成就,但从这些有限的例子中我们也可看到它极其丰富的内容和应用于化学的广阔前景。感谢物理学家向我们提供了深入探索化学世界奥秘的新式武器,然而由于PAC方法本身仍在不断发展,要很好地掌握这种新式武器还有待于物理和化学家们的共同努力。

参考文献

- (11) K. S. R. Sastry, et al., *Hyperfine Interact.*, 4, 891 (1978).
- (12) M. J. Gil, et al., *J. Less-Common Met.*, 103, 227 (1984).
- (13) A. Weidinger, *J. Less Common Met.*, 103, 285 (1984).
- (14) A. Maciel, et al., *Phys. Status Solidi A*, 80, 245 (1983).
- (15) S. Pandian, et al., *J. Labelled Comp. and Radiophar.*, 18, 67 (1981)

下转42页

上接38页

- (16) K. Yoshihara, et al., Radiochem. Radioanal. Lett., 58, 17 (1983)
- (17) J. A. Martinez, et al., Hyperfine Interact., 13, 307 (1983) .
- (18) A. M. Rodriguez, Hyperfine Interact., 14, 227 (1983) .
- (19) M. B. Kurup, et al., Hyperfine Interact., 23, 89 (1985) .
- (20) W. Bolse, et al., Mater. Sci. and Eng., 69, 375 (1985).
- (21) T. Butz, Hyperfine Interact., 16, 915 (1983) .
- (22) T. Shinohara, et al., Hyperfine Interact., 12 297 (1982) .
- (23) F. Schneider, Phys. Status Solidi A, 85, 455 (1984) .
- (24) E. Recknagel, et al., Nucl. Inst. and Met., 182/183, 439 (1981) .