2. Mößbauer-Spektroskopie

1. Einleitung

Seit der Entdeckung der *rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von γ-Strahlen* 1958 durch *Rudolf Mößbauer* (Nobelpreis 1963) hat sich die Mößbauer-Spektroskopie zu einer wichtigen Untersuchungsmethode in der Festkörperphysik und -chemie entwickelt. Es handelt sich um eine Spektroskopie an Kernzuständen, die empfindlich auf Veränderungen ihrer elektronischen und magnetischen Umgebung reagieren.

Obwohl eine ganze Reihe von Elementen Isotope besitzen, die den Mößbauereffekt zeigen (Abb.1), kommen für praktische Anwendungen nur wenige in Betracht. Die für die Festkörperchemie wichtigsten Isotope sind: ^{57}Fe, ^{119}Sn, ^{121}Sb und ^{151}Eu.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	____VIIIB____			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VII	Edelgas
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
$_1$K^1	$_1$Ca^1	Sc	Ti	V	Cr	Mn	$_1$Fe^2	Co	$_1$Ni^1	Cu	$_1$Zn^1	Ga	$_1$Ge^2	As	Se	Br	$_1$Kr^1
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	$_1$Tc^1	$_2$Ru^2	Rh	Pd	Ag	Cd	In	$_2$Sn^2	$_1$Sb^1	$_1$Te^1	$_2$I^2	$_2$Xe^2
$_1$Cs^1	$_1$Ba^1	$_1$La^1	$_4$Hf^4	$_1$Ta^2	$_4$W^7	$_1$Re^1	$_4$Os^6	$_2$Ir^4	$_1$Pt^2	$_1$Au^1	$_2$Hg^2	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	$_1$Pr^1	$_1$Nd^2	$_2$Pm^2	$_6$Sm^6	$_2$Eu^4	$_6$Gd^9	$_1$Tb^1	$_4$Dy^6	$_1$Ho^1	$_5$Er^5	$_1$Tm^1	$_5$Yb^6	$_1$Lu^1
$_1$Th^1	$_1$Pa^1	$_3$U^3	$_1$Np^1	$_1$Pu^1	$_1$Am^1	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

$_i$Fe^ü

i: Zahl der Isotope mit Mößbauereffekt, ü: Zahl der beobachteten Übergänge.

Abb1.: Periodensystem der Mößbauerkerne

In diesem Versuch sollen am Beispiel von ^{57}Fe die wesentlichen Grundlagen der Mößbauer-Spektroskopie und ihrer Anwendung in der Chemie dargestellt werden.

2. Spektroskopie mit γ-Quanten

Der Zerfall der Mehrzahl radioaktiver Nuklide erzeugt in der Regel hochangeregte Tochterkerne. Diese können unter Emission von γ-Quanten in den Grundzustand gelangen.

Der angeregte Zustand von ${}^{57}_{26}\mathrm{Fe}$ kann durch K-Einfang aus dem radioaktiven ${}^{57}_{27}\mathrm{Co}$ entstehen: ${}^{57}_{27}\mathrm{Co}^{*} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \rightarrow {}^{57}_{26}\mathrm{Fe}^{*}$.Wie in Abb.2 gezeigt, schließen sich nachfolgende Prozesse unter γ-Quanten-Emission an.

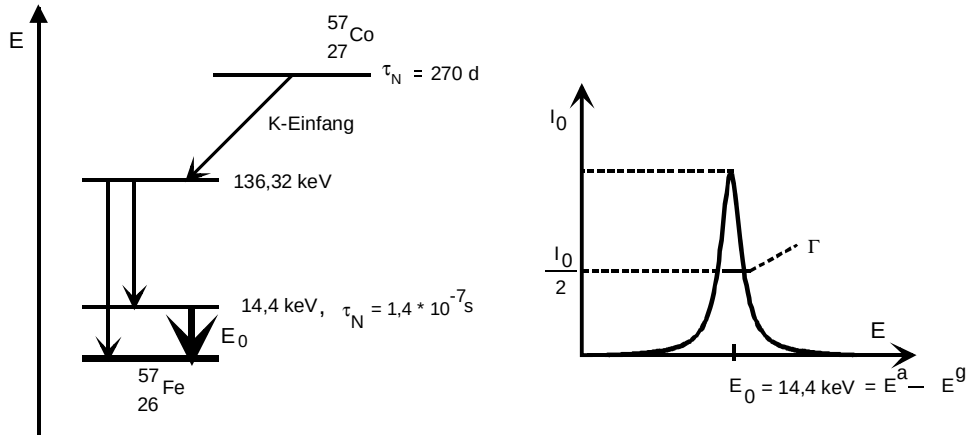

Abb2.: Energieniveauschema und Emissionsspektrum von ^{57}Fe. Die natürliche Halbwertsbreite Γ_{nat} beträgt $4{,}66 \cdot 10^{-9}$ eV.

Der Übergang bei E_0 = 14,4 keV erweist sich als besonders günstig für spektroskopische Anwendungen. Der angeregte Zustand besitzt eine endliche Lebensdauer $\tau_N = 1{,}41 \cdot 10^{-7}$ s und deshalb keine scharfe Energie. Die Intensitätsverteilung der von dieser „Quelle“ emittierten γ-Quanten ist Lorentz-förmig und besitzt eine *natürliche* Halbwertsbreite Γ_{nat} , die durch die Heisenbergsche Unschärferelation bestimmt wird. Die emittierte Strahlung ist in diesem Sinne „monochromatisch“.

$$I(E) \approx \frac{\Gamma^2}{4(E - E_0)^2 + \Gamma^2} \qquad \text{mit } \Gamma\,\tau_N = \hbar \tag{1}$$

$$\tau_N = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \approx 1{,}41 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{s}, \quad \Gamma_{nat} = 4{,}66 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{eV} \text{ und } E_0 = 14{,}4\ \mathrm{keV}$$

Um die Intensität von Absorption oder Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Energie zu messen und so mit dieser γ-Strahlung Spektroskopie betreiben zu können, ist es erforderlich, die γ-

Emissionsenergie kontinuierlich über einen gewissen Bereich zu variieren. Diese *Modulation der γ-Energie* erfolgt durch Relativbewegung von Quelle und Absorber zueinander unter Ausnutzung des Doppler-Effekts:

$$E_\gamma = E_0\left(1 \pm \frac{|v|}{c}\right), \qquad (2)$$

wobei nach Konvention das Pluszeichen eine Bewegung der Quelle in Richtung des Absorbers bedeutet.

In dem verwendeten Spektrometer (Abb.3) wird eine periodische Dreiecksspannung durch einen Funktionsgenerator digital in 512 Stufen erzeugt, die den Quellenantrieb nach dem Lautsprecherprinzip hin und her bewegt. Der Absorber bleibt in Ruhe.

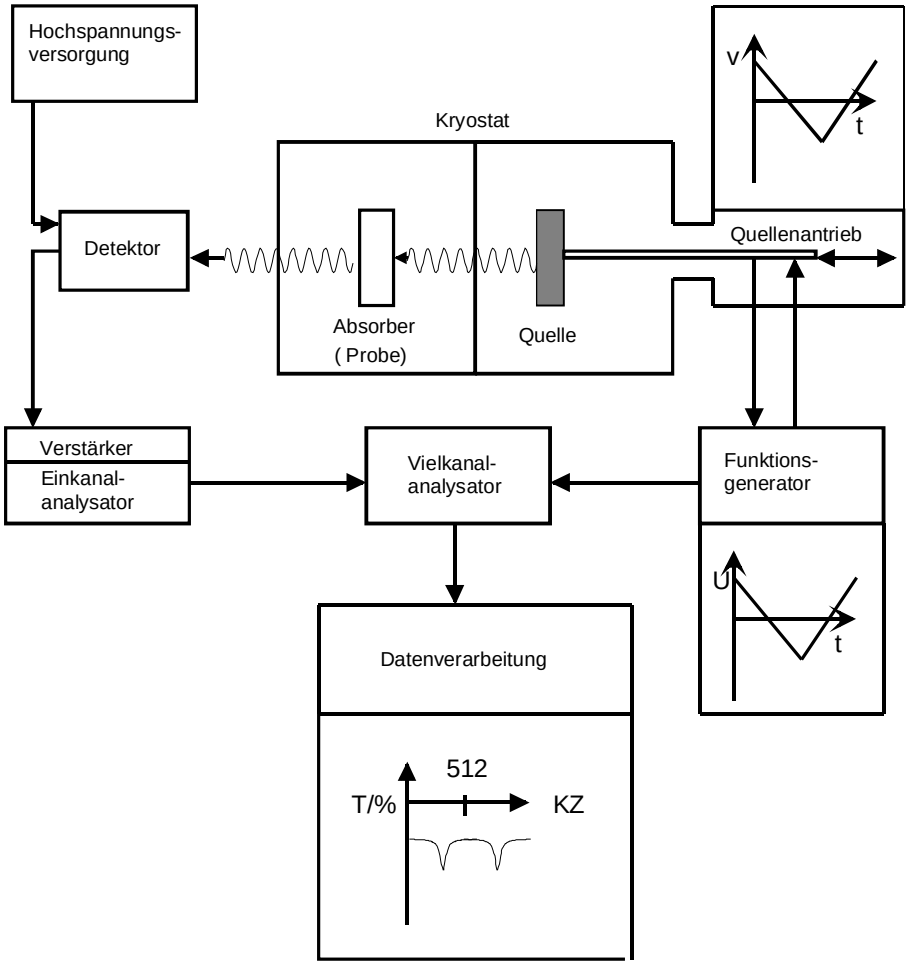

Abb.3.: Blockschaltbild des Mößbauer-Spektrometers für Transmissionsexperimente

Die von der Quelle emittierte und von der Probe nicht absorbierten γ-Quanten werden durch einen *NaI(Tl)-Szintillationskristall* nachgewiesen. Die auf den Detektor treffenden γ-Quanten regen die Tl-Atome zur Lumineszenz an. Die emittierten Lichtblitze werden vom Photomultiplier in Spannungsimpulse umgewandelt, deren Höhe proportional zur Energie der γ-Quanten ist.

Bei der *Pulshöhenanalyse* zur Aufnahme des Energiespektrums der Quelle werden die verstärkten Impulse ihrer Höhe nach in die 1024 Kanäle des Vielkanalanalysators eingezählt. Am Einkanalanalysator kann ein Energiefenster gesetzt werden, um z. B. störende Röntgenstrahlen herauszufiltern und nur Energien um 14,4 keV durchzulassen. Die Pulshöhenanalyse dient nur zur Einstellung dieses Fensters.

Zur Aufnahme eines *Mößbauer-Spektrums* wird der Vielkanalanalysator anders betrieben. Die Kanäle werden dann vom Funktionsgenerator laufend nacheinander geöffnet. Die Kanalfortschaltung wird durch Triggerimpulse des Funktionsgenerators so synchronisiert, daß die Kanalzahl der Relativgeschwindigkeit proportional ist. Ein Kanal ist dabei solange geöffnet, wie das Geschwindigkeitsintervall $v = v_{max} / 512$ durchlaufen wird. Die in den Bereich des Energiefensters fallenden Impulse werden als normierte Zählimpulse an den Vielkanalanalysator weitergegeben und zum bestehenden Kanalinhalt addiert. So erhält man ein Mößbauer-Spektrum als Auftragung der über viele Durchläufe summierten Zählimpulse gegen die Kanalzahl und damit gegen die Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber.

Der Szintillationszähler besitzt nur eine Auflösung von 5 keV. In der Pulshöhenanalyse wird daher das Emissionsspektrum eine 5 keV breite Linie sein. Dagegen wird bei der Aufnahme eines Mößbauer-Spektrums die Absorptionslinie mit einer Emissionslinie der natürlichen Linienbreite abgetastet, so daß die theoretische Auflösung in einem Mößbauer-Spektrum der Summe der natürlichen Linienbreiten von Quelle und Absorber entspricht; das sind $2\Gamma_{nat} = 9{,}32 \cdot 10^{-9}$ eV.

3. Gamma-Kernresonanzabsorption

Ein γ-Quant, das beim Übergang eines angeregten Kerns in den Grundzustand emittiert wird, kann von einem anderen Kern des gleichen Nuklids *resonant* absorbiert werden, wenn sich

Emissions- und Absorptionslinien überlappen (Abb.4). Nach einer mittleren Lebensdauer τ_N geht der neu angeregte Kern unter Emission von γ-Strahlung oder Konversionselektronen wieder in den Grundzustand über, man spricht dann von Kernresonanzfluoreszenz. Konversionselektronen entstehen, wenn die Energie des angeregten Kerns nicht direkt in Form von γ-Quanten abgegeben, sondern indirekt im Kern auf s-Elektronen übertragen wird, die dadurch genügend Energie besitzen, um dieses Atom zu verlassen. Emittiert der Kern eines *freien Atoms* (z. B. in Gasen oder Flüssigkeiten) ein γ-Quant, so muß er wegen der Impulserhaltung einen Rückstoßimpuls, p_{kern} , aufnehmen, der dem Impuls des γ-Quants, p_γ , entgegengesetzt gleich groß ist. Gleichzeitig wird aus Gründen der Energieerhaltung die Energie des γ-Quants um die Rückstoßenergie E_R vermindert, während sie auf den Kern des Absorbers übertragen wird. Es gilt:

$$E_\gamma^Q = E_0 - E_R \qquad (3)$$
$$E_\gamma^A = E_0 + E_R$$

Der übertragene Impuls und die Rückstoßenergie werden wie folgt berechnet:

Impuls des γ-Quants nach de Broglie:

$$p_\gamma = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{\lambda\nu} = \frac{E_\gamma}{c} \qquad (3a)$$

$$p_{Kern} = -p_\gamma \qquad (4)$$

Somit gilt, falls der betrachtete Kern vor der Emission in Ruhe war:

$$E_R = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p_{Kern}^2}{2m} = \frac{p_\gamma^2}{2m} \qquad (5)$$

Mit Gl.3a ergibt sich:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \qquad (6)$$

Hierbei sind λ die Wellenlänge, ν die Frequenz, E_γ die Energie des γ-Photons, c die Lichtgeschwindigkeit, m die Kernmasse und v die Geschwindigkeit des Kerns nach derEmission.

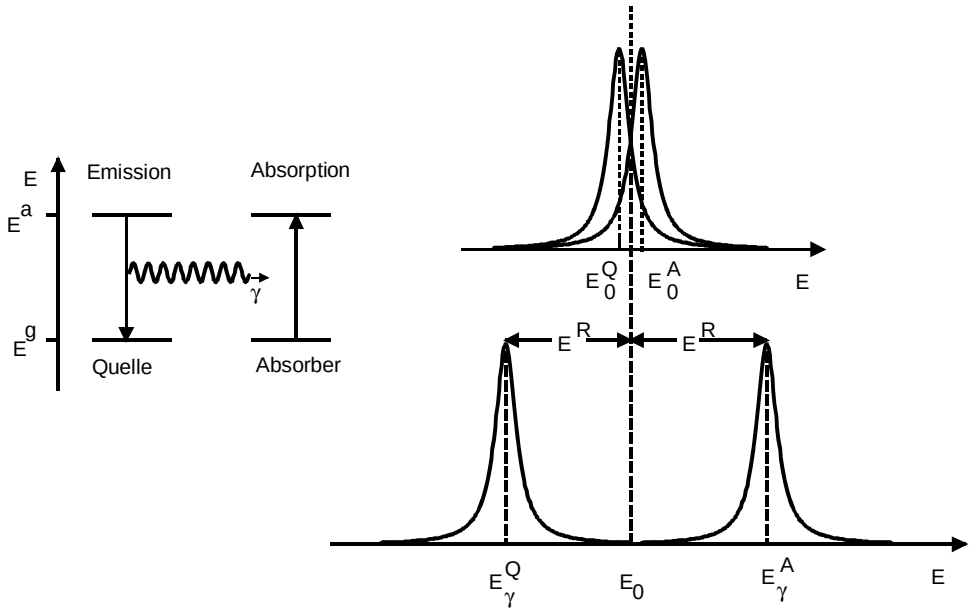

Abb.4.: Kernresonanzabsorption und Rückstoßeffekt

Resonanzabsorption kann nur erfolgen wenn $2E_R \leq \Gamma$ (siehe auch Abb.4). Für freie Fe-Kerne berechnet man nach Gl.6 $E_R = 1{,}96 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{eV}$, so daß die Resonanzabsorption äußerst gering ist.

In Festkörpern wird die Rückstoßenergie jedoch nicht von einem einzelnen Atom, sondern vom gesamten Kristallgitter aufgenommen:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad , \tag{7}$$

wobei M die Masse des Kristalls bedeutet. Im Kristall ist diese Rückstoßenergie also verschwindend gering ($\approx 10^{-24}\,\frac{E_\gamma^2}{2mc^2}$ für ein Mol). Allerdings treten im Festkörper Rückstoßeffekte immer dann auf, wenn der γ-Übergang von Phononenübergängen begleitet ist. Es existiert jedoch eine endliche Wahrscheinlichkeit für sogenannte Null-Phononen-Prozesse, im Verlauf derer während der Absorption des γ-Quants kein Schwingungsübergang stattfindet.

Dieser Anteil wird durch den *Lamb-Mößbauer-Faktor f* angegeben. Für einen harmonischen Oszillator kann f nach der Formel:

$$f = \exp\left(-\frac{E_\gamma^2}{(\hbar c)^2}\left\langle x^2\right\rangle\right) \quad , \tag{8}$$

beschrieben werden, mit $\left\langle x^2\right\rangle$ als mittlere quadratische Schwingungsamplitude des Kerns in Richtung des γ-Strahls. Große f-Werte findet man generell in Festkörpern mit stark gebundenen Atomen, die nur kleine mittlere Auslenkungsquadrate besitzen.

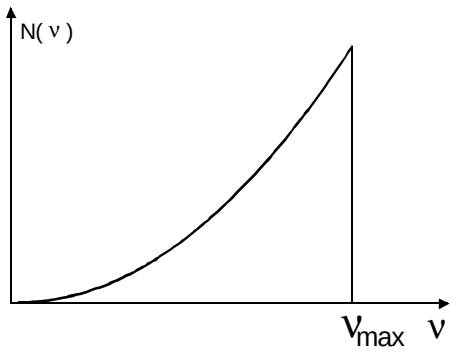

Abb. 5 Zustandsdichte von Schwingungen in Festkörpern nach dem Debye-Modell

Die genaue Form von $\left\langle x^2\right\rangle$ hängt von der Schwingungszustandsdichte des speziellen Festkörpergitters ab. In realen Festkörpern sind diese gewöhnlich sehr komplex und passende Modelle nicht verfügbar. Man behilft sich in erster Näherung mit dem Debye-Modell, das ein Kontinuum von harmonischen Oszillatorfrequenzen annimmt mit der Frequenzverteilung $N(\nu) = \text{constant}*\nu^2$ und einer maximalen Grenzfrequenz ν_{max} (Abb.5)

Dieses Modell liefert für den Lamb-Mößbauer-Faktor:

$$f = \exp\left[-\frac{6E_R}{k\theta_D}\left\{\frac{1}{4}+\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T}\frac{x\,dx}{e^x-1}\right\}\right] \tag{9}$$

Die Debye-Temperatur $\theta_D = \frac{h\nu_{max}}{k}$ ist ein Maß für die Festigkeit des Kristalls. Generell zeigt Gl.9, daß f bei tiefen Temperaturen und hohem θ_D groß wird. Man kann zwei Grenzfälle unterscheiden:

a) Tiefe Temperaturen: $\theta_D \gg T$

$$f = \exp\left[-\frac{E_R}{k\theta_D}\left(\frac{3}{2}+\frac{\pi^2T^2}{\theta_D^2}\right)\right] \tag{10a}$$

Selbst bei T= 0 bleibt $f < 1$ und hängt von E_R und θ_D ab.

b) Hohe Temperaturen: $\theta_D << T$

$$f = \exp\left(-\frac{6E_R T}{k\theta_D^2}\right) \tag{10b}$$

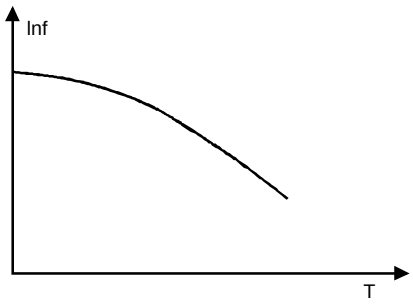

Abb. 6 Temperaturabhängigkeit von lnf

Rückstoßfreie Emission und Absorption wird also begünstigt bei tiefen Temperaturen mit Kernen, die stark in ein Kristallgitter eingebunden sind. Für quantitative Anwendungen muß man den Lamb-Mößbauer-Faktor kennen. Er ist aber keine kristallspezifische Konstante, sondern eine lokale Eigenschaft. Wie Gl.8 weiterhin verdeutlicht, ist f auch stark von der Energie der emittierten Strahlung abhängig. Deshalb können sehr hochenergetische Prozesse (≈ 100 keV) nur bei sehr tiefen Temperaturen rückstoßfrei beobachtet werden.

4. Hyperfeinstrukturen (HFS) in ^{57}Fe-Mößbauer-Spektren

Die praktische Anwendung der Mößbauer-Spektroskopie liegt weniger in der Beobachtung des eigentlichen Effekts als in den Auswirkungen der substanzeigenen inneren elektrischen und magnetischen Felder, die die Energien der Kernniveaus beinflussen. Sie liefern die Information über die chemische Umgebung des betrachteten Atomkerns. Obwohl diese Wechselwirkungsenergien ($E_{HF} \cong 10^{-8}$ - 10^{-6} eV) im Vergleich zum Haupteffekt (E_γ = 14400 eV) sehr klein sind, lassen sie sich im Mössbauer Spektrum auflösen , da die Resonanzabsorpti-onslinie vergleichsweise scharf ist. Unter allen Spektroskopien besitzt die Mößbauer-Spektroskopie das höchste Auflösungsvermögen: $2\Gamma_{nat}/ E_\gamma = 6{,}5 \cdot 10^{-13}$.

4.1 Elektrische Hyperfeinwechselwirkungen

Die gesamte elektrostatische Wechselwirkungsenergie E_{el} einer Kernladungsverteilung ρ_n mit einem elektrischen Potential V, das durch die elektronische Umgebung des Kerns hervorgerufen wird, kann allgemein ausgedrückt werden als (siehe Skript zu Versuch 4):

$$E_{el} = V_{(0)} \int \rho_n d\tau + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \int x_{\alpha} \rho_n d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho_n d\tau + ... \tag{11}$$

Der erste Term beschreibt die elektrostatische Wechselwirkungsenergie des Kerns als Punktladung mit den umgebenden Ladungen im gesamten Festkörper, beeinflußt aber nicht die Energieaufspaltung unterschiedlicher Kernniveaus und interessiert deshalb an dieser Stelle nicht. Der zweite Beitrag enthält den elektrischen Dipolterm, der aus Symmetriegründen bei Kernen nicht existiert. Somit ist allein der dritte, der Quadrupolterm, der eigentlich bedeutsame für die Mößbauerspektroskopie. Die Energiebeiträge weiterer Terme höherer Ordnung sind zu gering und können vernachlässigt werden.

Die Komponenten $V_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}}$ des elektrischen Feldgradienten bilden einen Tensor, der sich im symmetrieangepaßten Hauptachsensystem auf seine Diagonalelemente $V_{\alpha,\alpha}$ reduziert. Unter diesen Voraussetzungen können wir den dritten Term von Gl.11 wie folgt formulieren:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(V_{\alpha\alpha}\right)_0 \int \rho_n(r)\, x_{\alpha}^2\, d\tau = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(V_{\alpha\alpha}\right)_0 \int \rho_n(r) \left(x_{\alpha}^2 - \frac{r^2}{3}\right) d\tau + \frac{1}{6} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(V_{\alpha\alpha}\right)_0 \int \rho_n(r)\, r^2 d\tau \tag{12}$$

$$\text{mit } r^2 = \sum_{\alpha=1}^{3} x_{\alpha}^2 = x^2 + y^2 + z^2 \tag{12a}$$

Durch Addieren und Subtrahieren des letzten Summanden in Gl.12 läßt sich die Definition des Kernquadrupolmomenttensors in Form seiner Diagonalelemente $Q_{\alpha\alpha}$ nutzen:

$$Q_{\alpha\alpha} = \int \rho_n(r)\left(3x_\alpha^2 - r^2\right) d\tau \tag{13}$$

Weiterhin gilt die aus der klassischen Physik bekannte Poisson'sche Gleichung:

$$\sum_{\alpha=1}^{3} \left(V_{\alpha\alpha}\right) + \frac{\rho_e}{\varepsilon_0} = 0 \tag{14}$$

$\rho_e = -e\left|\psi(0)\right|^2$ ist die Ladungsdichte, die die umgebenden Elektronen am Kernort erzeugen, so daß folgt:

$$\sum_{\alpha=1}^{3} \left(V_{\alpha\alpha}\right)_0 = \frac{e}{\varepsilon_0}\left|\psi(0)\right|^2 \tag{15}$$

Für die gesamte Energie E_{el} am Ort des Kerns ergibt sich somit:

$$E_{el} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{3}\left(V_{\alpha\alpha}\right)_0 \int \rho_n(r)\left(x_\alpha^2 - \frac{r^2}{3}\right) d\tau + \frac{1}{6\varepsilon_0} e\left|\psi(0)\right|^2 \int \rho_n(r)\, r^2\, d\tau \tag{16}$$

Der erste Term stellt die elektrische Quadrupolwechselwirkung mit einem elektrischen Feldgradienten dar, wie wir sie bereits in dem Skript *Kernquadrupolwechselwirkung in der NMR-Spektroskopie* vorgestellt haben. Hingegen beschreibt der zweite Summand die elektrische Monopolwechselwirkung am Ort des Kerns, die sich auf Grund seiner räumlichen Ausdehnung ergibt.

4.1.1 Elektrische Monopolwechselwirkung: Isomerieverschiebung

Nicht zu verwechseln mit dem konstanten ersten Term in Gl.11 beschreibt der zweite Term in Gl.16 die Monopolwechselwirkung der elektronischen Ladungsdichte über die *räumliche Ausdehnung der Kernladung*, d. h. des Kerns. Sein Durchmesser wird durch einen effektiven Ra-

dius beschrieben. Bei der Kernanregung ändert sich die Ladungsverteilung und auch der effektive Radius, so daß die Energieniveaus von Grund- und angeregtem Zustand unterschiedlich verschoben werden. Je stärker der Größenunterschied des Kerns in beiden Zuständen ist, desto größer ist der Unterschied der Verschiebung:

$$E^a = \frac{1}{6\varepsilon_0} e\left|\psi(0)\right|^2 \int \rho_n^a(r)\, r^2\, d\tau \qquad \text{angeregter Kernzustand}$$

$$E^g = \frac{1}{6\varepsilon_0} e\left|\psi(0)\right|^2 \int \rho_n^g(r)\, r^2\, d\tau \qquad \text{Kerngrundzustand} \tag{17}$$

Ähnliche Verhältnisse gelten für die Probe (den Absorber), in der aber zusätzlich eine andere s-Elektronendichte ($\left|\psi(0)\right|^2$) am Kernort vorliegt als in der Quelle. Es resultiert beim Absorber also ein anderer Energieunterschied als bei der Quelle:

$$\Delta E_Q = E_Q^a - E_Q^g = \frac{1}{6\varepsilon_0} e\left|\psi(0)\right|_Q^2 \left\{\int \rho_Q^a(r)\, r^2 d\tau - \int \rho_Q^g(r)\, r^2 d\tau\right\}$$

$$\Delta E_A = E_A^a - E_A^g = \frac{1}{6\varepsilon_0} e\left|\psi(0)\right|_A^2 \left\{\int \rho_A^a(r)\, r^2 d\tau - \int \rho_A^g(r)\, r^2 d\tau\right\} \tag{18}$$

In guter Näherung gilt $\rho_Q^a(r) = \rho_A^a(r)$ und $\rho_Q^g(r) = \rho_A^g(r)$ (Vernachlässigung von Polarisationseffekten).

Die Isomerieverschiebung δ ist nun der Unterschied zwischen beiden Energieaufspaltungen:

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_Q = \frac{1}{6\varepsilon_0} e\left\{\left|\psi(0)\right|_A^2 - \left|\psi(0)\right|_Q^2\right\}\left\{\int \rho^a(r)\, r^2 d\tau - \int \rho^g(r)\, r^2 d\tau\right\} \tag{19}$$

Der Erwartungswert des Quadrates des Kernradius, $\left\langle r^2 \right\rangle$, ist dem zweiten Moment der Kernladungsverteilung proportional:

$$\left\langle r^2 \right\rangle = \frac{\int \rho_n(r) r^2 d\tau}{\int \rho_n(r)\, d\tau} \tag{20}$$

mit $\int \rho_n(r)\, d\tau = Ze$ folgt:

$$\int \rho_n(r)\, r^2 d\tau = Ze \left\langle r^2 \right\rangle \tag{21}$$

Dieses zweite Moment kann nach obiger Formel im Prinzip für jede beliebige Kernladungsverteilung bestimmt werden. Nimmt man eine sphärische Verteilung an, gilt

$$\left\langle r^2 \right\rangle = \frac{3}{5} R^2 \tag{22}$$

und somit für die Isomerieverschiebung:

$$\delta = \frac{1}{10\varepsilon_0} Ze^2 \left\{ \left|\psi(0)\right|_A^2 - \left|\psi(0)\right|_Q^2 \right\} \left(R_a^2 - R_g^2 \right) \tag{23}$$

In Abb. 7 sind die Verhältnisse dargestellt. Kerne, bei denen sich die Ausdehnung im angeregten Zustand sehr stark ändert, haben somit eine sehr große Isomerieverschiebung und reagieren empfindlicher auf kleine Unterschiede in den chemischen Umgebungen.

Auf Unterschiede in den Valenzzuständen reagiert die Isomerieverschiebung sehr empfindlich. Die Elektronendichte am Kernort kann direkt durch die Änderung der Zahl der Valenzelektronen in Orbitalen mit s-Charakter beeinflußt werden, indirekt durch Abschirmung der s-Elektronen vom Kern durch p-, d- oder f-Elektronen, die selbst am Kern keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen.

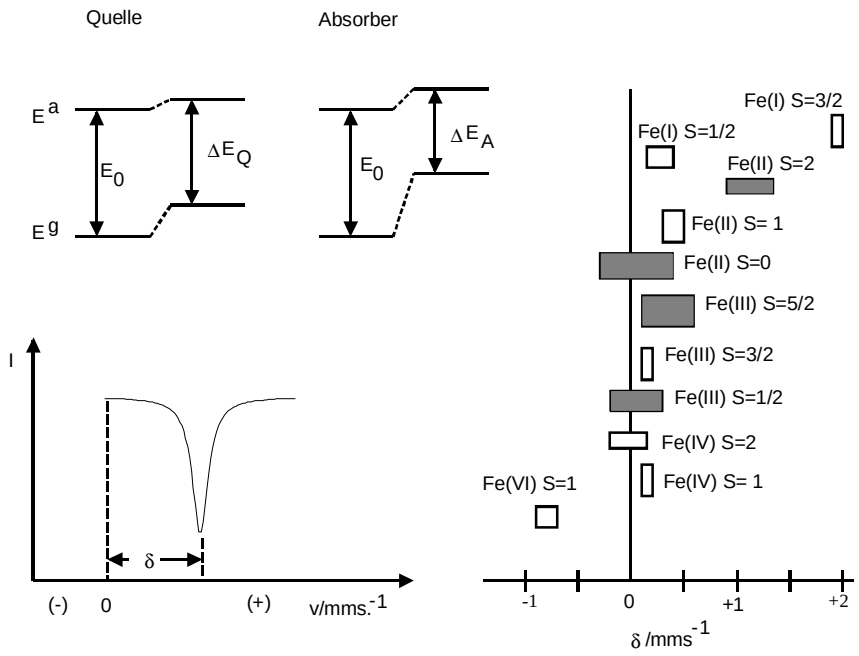

Abb.7: Theorie der Isomerieverschiebung: E_0 stellt den Energieunterschied zwischen Grund- (E^g) und angeregtem Kernzustand (E^a) ohne umgebende Elektronen dar. ΔE_Q und ΔE_A gelten dagegen für Kerne mit unterschiedlicher s-Elektronendichte. Die Isomerieverschiebung δ beträgt ΔE_A-ΔE_Q. Rechts im Bild ist eine Übersicht über die Isomerieverschiebungsbereiche verschiedener Fe-Verbindungen und -Valenzzustände relativ zu α-Fe dargestellt.

Da $\left(R_a^2 - R_g^2\right)$ in Gl.23 für ^{57}Fe negativ ist, wird δ positiver, wenn man von Fe^0 (Konfiguration $3d^64s^2$) zu Fe^{2+} ($3d^6$) übergeht, da die Zahl der s-Elektronen abnimmt. Andererseits besitzt Fe^{2+} eine positivere Isomerieverschiebung als Fe^{3+} ($3d^5$), da die Zahl der d-Elektronen im Fe^{2+} größer ist und somit der Kern stärker von s-Elektronen abgeschirmt wird. Die Isomerieverschiebung ist bei Fe-Komplexen allerdings auch abhängig vom Spinzustand, z. B. sind die δ-Werte für Fe^{2+} und Fe^{3+} high-spin-Komplexe auf der Isomerieverschiebungsskala (Abb.7) voneinander getrennt, während die entsprechenden low-spin-Komplexe allein aufgrund der Isomerieverschiebung nicht zu unterscheiden sind.

Oktaedrische 3d-Metallkomplexe mit Liganden wie z.B. CN^-, CO oder NO^+ besitzen π-Orbitale. Der Anteil der Liganden- bzw. der Metallorbitale an den Molekülorbitalen ist umgekehrt proportional zur Differenz der Energieabstände der Orbitale. Deshalb besitzen die π^b-Orbitale vorwiegend Ligandencharakter, d.h. die Elektronen in diesen MO's halten sich vor-

wiegend bei den Liganden auf. Andererseits kann durch σ_{L-M}-Donation die s-Elektronendichte am Zentralatom direkt erhöht und damit die Isomerieverschiebung erniedrigt werden (Abb.8).

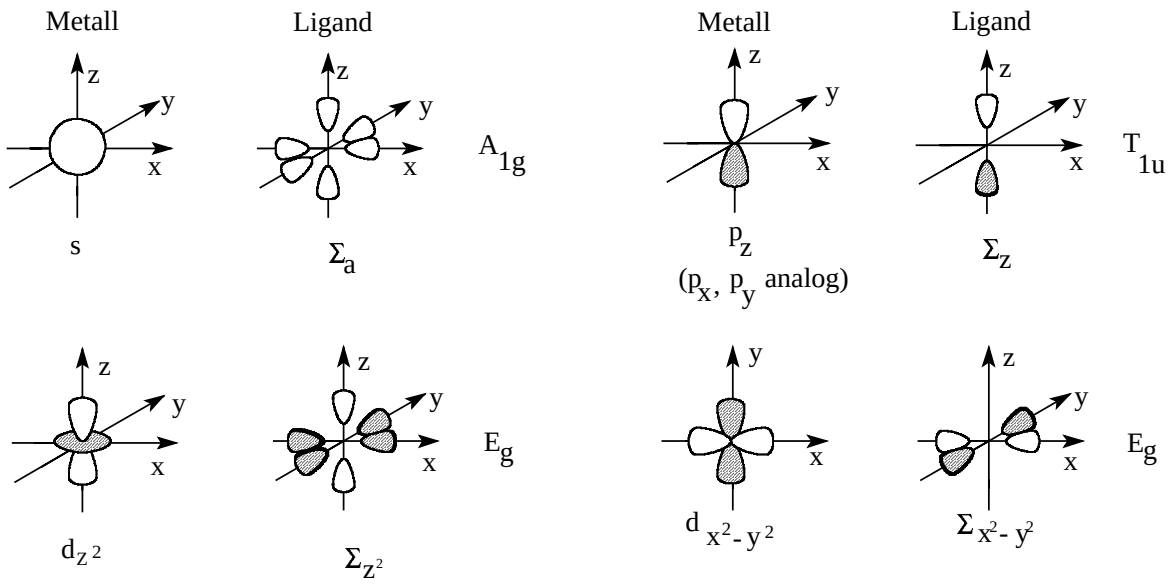

Abb.8a: Darstellung der 6 Metallionen σ-Orbitale mit ihren symmetrieangepaßten Ligandenorbitalen. Legt man die Koordinatenursprünge benachbarter Orbitale übereinander, so erkennt man die Überlappungen, die zu einer σ-Bindung führen.

So wird z.B. für Fe (II) Komplexe des Typs $[\ Fe^{2+}(\ CN\ )_5X^{n-}\ ]^{(3+n)-}$ δ stärker negativ in Richtung $H_2O < NH_3 < NO_2^- < SO_4^{2-} < CO << NO^+$ (vergl. spektrochemische Reihe).

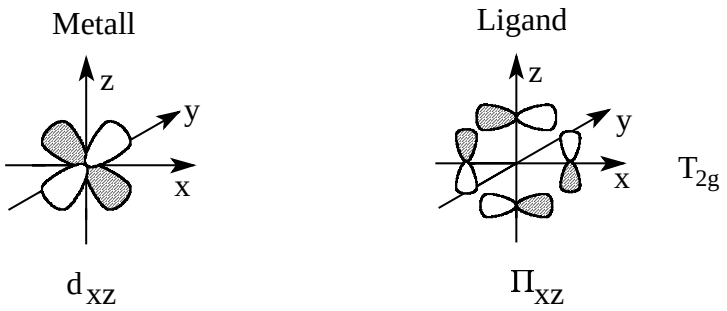

Abb.8b: d-Orbital des Metallions mit symmetrieangepaßten Ligandenorbital konstruiert aus p-Orbitalen für eine π-Bindung. Die Art der Überlappung erkennt man auch hier durch Überlagerung der Koordinatenursprünge.

Die π_{M-L}-Rückbindung erhöht indirekt die s-Elektronendichte am Kernort durch Abnahme der Abschirmung der s-Elektronen durch die T_{2g}-Elektronen. $Fe^{2+/3+}$-low-spin-Verbindungen liegen vor bei Liganden mit starker σ_{M-L}-Bindung und π_{M-L}-Rückbindung. In $K_4[\ Fe\ (CN)_6\ ] * 3H_2O$ hält sich das eine zusätzliche Elektron im Vergleich zu $K_3[\ Fe\ (CN)_6\ ]$ bei den Liganden auf. Deshalb ist die Isomerieverschiebung in beiden Komplexen nahezu gleich.

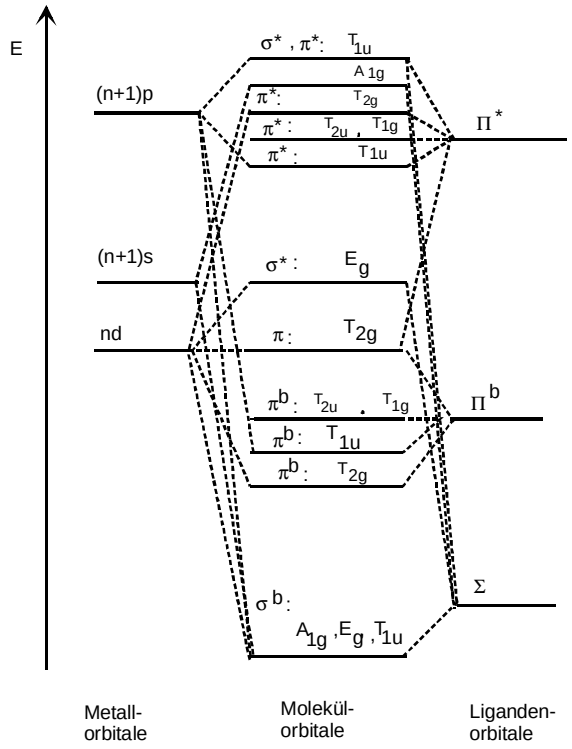

Abb.8c: Ein qualitatives Molekülorbitaldiagramm für eine $Me(CN)_6^{n-}$-Verbindung.

4.1.2 Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Der erste Term in Gl.16 beschreibt die elektrische Quadrupolwechselwirkung. Sie existiert für alle Kernniveaus mit Drehimpulsquantenzahlen I > 1/2. Für solche Zustände ist die Kernladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch, d.h. es existiert ein Kernquadrupolmoment. Dieses Kernquadrupolmoment wechselwirkt mit elektrischen Feldgradienten, die durch von der Kugelsymmetrie abweichende *elektronische* Umgebungen des Kerns hervorgerufen werden. Eine

ausführliche Beschreibung dieser Wechselwirkung befindet sich im Skript *Kernquadrupol-wechselwirkung in der NMR-Spektroskopie*

Für die Quadrupolwechselwirkungsenergie E_{QWW} gilt die Beziehung:

$$E_{QWW} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left[3m^2 - I(I+1)\right]\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \tag{24}$$

$$\text{mit } \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \tag{24a}$$

Hierbei ist eQ das skalare Quadrupolmoment. Die Quadrupolwechselwirkungsenergie hängt also nur vom Quadrat der Orientierungsquantenzahl ab. Da beim Fe nur der angeregte Zustand (I = 3/2) ein Quadrupolmoment besitzt, ergeben sich mit der Auswahlregel $\Delta m_I = 0$ oder ± 1 nur 2 Übergänge (Abb.9).

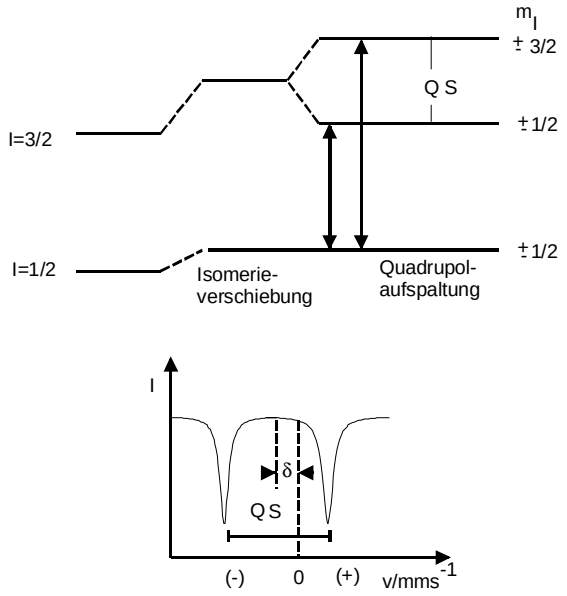

Abb.9: Quadrupolaufspaltung (QS) und Isomerieverschiebung am Beispiel des ^{57}Fe.

Für ^{57}Fe berechnet sich die Quadrupolaufspaltung nach Gl.24 zu:

$$QS = \frac{1}{2} eQV_{zz}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \tag{25}$$

Diese wird durch den Hauptachsenwert V_{zz} des elektrischen Feldgradienten dominiert, welcher Informationen über die Symmetrie der elektronischen Ladungsumgebung liefert. Bei kubischer Symmetrie, wie z.B. ideal tetraederisch oder oktaedrischer Umgebung, ist $V_{zz} = 0$ und damit QS = 0. Im allgemeinen sind zwei Beiträge zu berücksichtigen:

$$V_{zz} = V_{zz}\,(\text{Gitter}) + V_{zz}\,(\text{Valenz}) \qquad (26)$$

Gitter- oder Ligandenbeitrag:

Jede nichtkubische Anordnung der Liganden um das Mößbauerzentralatom oder chemisch verschiedene Liganden erzeugen ein inhomogenes elektrisches Feld am Kern. Dasselbe gilt für nichtkubisch angeordnete Punktladungen oder Defekte im Gitter.

Valenzbeitrag:

Dieser Beitrag wird durch eine nichtkubische Verteilung der Elektronen in den Valenzorbitalen des Mößbaueratoms selbst erzeugt.

In einem oktaedrischen Ligandenfeld werden die 5-fach entarteten d-Orbitale in eine 2-fach entartete E_g (d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$) und eine 3-fach entartete T_{2g} (d_{xy}, d_{yz} und d_{xz}) Orbitalgruppe aufgespalten. Die zugehörige Elektronendichte hat kubische Symmetrie und liefert daher keinen Valenzbeitrag. Der Valenzbeitrag wird in Fe^{2+} und Fe^{3+} -low- oder -high-spin-Komplexen nur dann nicht verschwinden, wenn die oktaedrische Symmetrie gestört wird (Abb.10):

Der Effekt einer tetragonalen Störung (Streckung oder Kompression) hebt die elektronische Entartung der T_{2g} -Orbitale teilweise, die der E_g-Orbitale vollständig auf, entsprechend dem

Jahn-Teller-Theorem:

Jedes nichtlineare System, das sich in einem elektronisch entarteten Zustand befindet, ist instabil und wird versuchen, seine Symmetrie durch Verzerrung der Struktur zu erniedrigen. Dabei spaltet der entartete Zustand auf und die Gesamtenergie kann auf Grund von Besetzungsunterschieden gesenkt werden (Boltzmann-Verteilung).

Bei Fe^{2+} -low-spin- und Fe^{3+} -high-spin-Komplexen ist der elektronische Grundzustand nicht entartet und daher kann eine tetragonale Verzerrung keine Stabilisierung bringen (V_{zz}=0).
Hingegen führt eine tetragonale Dehnung des Oktaeders von Fe^{3+}-low-spin-Komplexen zu einer Energieabsenkung der d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale, während die Energie des d_{xy}-Orbitals angehoben wird. Es resultiert eine Stabilisierung bei unsymmetrischer Ladungsverteilung (in der xy-Ebene größer als in z-Richtung mit eq ≠ 0).

Die Quadrupolaufspaltung (QS) hängt auch von den Bindungseigenschaften ab, wie man z. B. in den Komplexen des Typs $[\ Fe^{2+}(CN)_5X^{n-}\ ]^{(3+n)-}$ sieht. In erster Näherung kann man annehmen, daß der Valenzbeitrag zur QS durch eine unausgeglichene 3d-Orbitalbesetzung hervorgerufen wird. Jede Änderung des EFG wird auf die Variation von X^{n-} und nicht auf eine Veränderung der $[\ Fe\ (CN)_5\ ]^{3-}$ - Einheit zurückgeführt. In $[\ Fe\ (CN)_6\ ]^{4-}$ zum Vergleich sind Valenzelektronenstruktur und Molekülsymmetrie um das Eisenatom kubisch, weshalb keine QS auftritt.

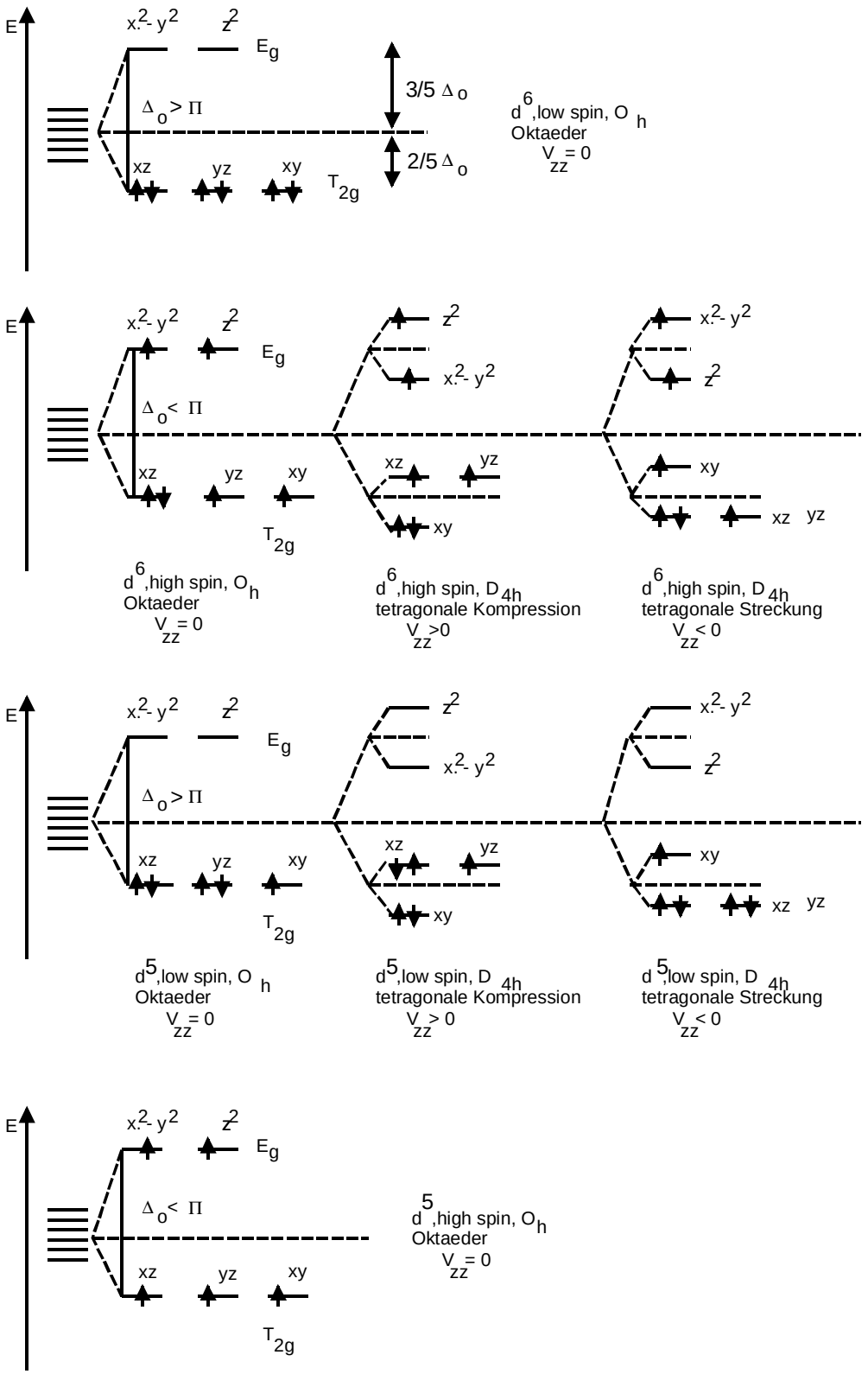

Abb.10: Schematisches Energieniveaudiagramm für Elektronenkonfigurationen von $Fe^{2+/3+}$ im oktaedrischen Ligandenfeld und bei tetragonaler Verzerrung. Ist die Ligandenfeldaufspaltungsenergie Δ_0 kleiner als die Spinpaarungsenergie Π entstehen high-spin-Komplexe, im umgekehrten Fall ($\Delta_0 > \Pi$) low-spin-Komplexe.

Unterscheidet sich X^{n-} von CN^- ändert sich die QS durch zwei Einflüsse: Ist X^{n-} ein stärkerer σ-Donor als CN^- , wird die Elektronendichte im d_{z^2} -Orbital größer als im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (Fe-X^{n-}-Achse als z-Achse). Fungiert dagegen X^{n-} als stärkerer π-Akzeptor als CN^-, wird Ladung vom Zentralatom zum X^{n-}-Liganden delokalisiert, so daß ein Beitrag zu V_{zz} (Val.) entsteht, der in die entgegengesetzte Richtung wirkt. Der resultierende Effekt hängt also sowohl vom σ-Donor- als auch vom π-Akzeptorverhalten ab.

Komplex	**δ/mms^{-1}**	**QS/mms^{-1}**
$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$	-0,38	1,70
$[Fe(CN)_5CO]^{3-}$	-0,22	0,43
$[Fe(CN)_5SO_3]^{5-}$	-0,15	0,80
$[Fe(CN)_5NO_2]^{4-}$	-0,11	0,98
$[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}$	-0,11	0,67
$[Fe(CN)_5H_2O]^{3-}$	-0,06	0,80

Tabelle1: Isomerieverschiebung δ und Quadrupolaufspaltung QS für unterschiedliche Fe(II)-Verbindungen bei 298K relativ zu Fe in Rh gemessen.

4.2 Magnetische Aufspaltung

Die Zeeman-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Kerns und einem Magnetfeld am Kernort führt zu einer weiteren Aufspaltung der Kernniveaus entsprechend der möglichen Orientierungsquantenzahlen m_I (Gl. 27, 2. Zeile). Die größte Komponente des kernmagnetischen Moments μ in Feldrichtung beträgt (Gl. 27, 1. Zeile):

$$\mu = \gamma \hbar I$$

$$E_{m_I} = -m_I \gamma \hbar B = -\mu \frac{m_I}{I} B \qquad (27)$$

Dieselbe Wechselwirkungsenergie bildet die Grundlage der NMR-Spektroskopie. Für ^{57}Fe führen die Auswahlregeln ($\Delta m_I = 0, \pm 1$) zu einer Hyperfeinaufspaltung in 6 Linien (Abb.11).
Das Magnetfeld am Ort des Kerns kann ein von außen angelegtes Feld sein oder intern durch lokale magnetische Momente ungepaarter Elektronen hervorgerufen werden. Allerdings sind diese Momente bei Raumtemperatur in der Regel zeitlichen Fluktuationen unterworfen, die im Vergleich zur mittleren Lebensdauer des angeregten Kernzustands sehr schnell sind, so daß im zeitlichen Mittel B verschwindet.

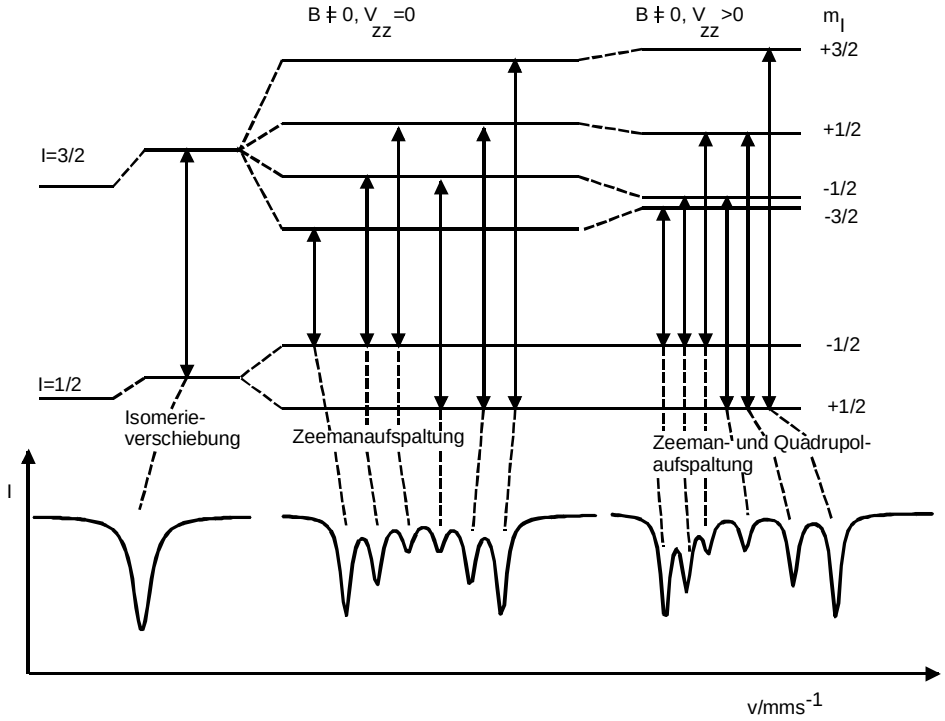

Abb.11: Magnetische Aufspaltung ($B \neq 0$) in ^{57}Fe ohne ($B \neq 0, V_{zz} = 0$) und mit elektrischer Quadrupolwechselwirkung ($B \neq 0$, $V_{zz} > 0$) und resultierende Mößbauer-Spektren (schematisch). Die Isomerieverschiebung ergibt sich aus der Lage des Signalschwerpunkts.

Diese zeitliche Ausmittelung kann unterbunden werden, indem man die für diese Fluktuationen verantwortlichen Spin-Spin-Wechselwirkungen durch räumliche Verdünnung stark verringert, und / oder indem man durch Abkühlen auf sehr tiefe Temperaturen die Spin-Gitter-Wechselwirkungen reduziert.

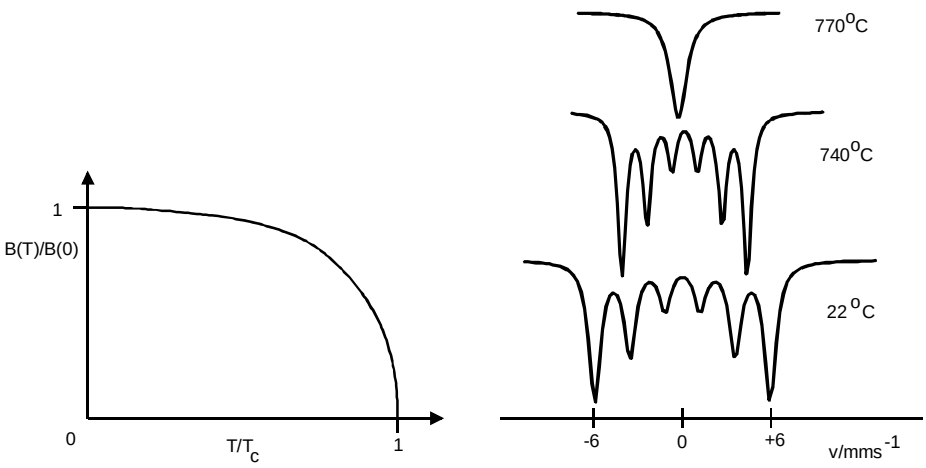

Abb.12: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Aufspaltung in Fe-Metall: Sättigungsmagnetisierung und Spektren bei verschiedenen Temperaturen

Des weiteren werden magnetische Hyperfeinaufspaltungen beobachtbar sein, wenn die magnetischen Momente in der Probe (zumindest lokal) eine stationäre Vorzugsrichtung besitzen, wie dies in ferro- oder antiferromagnetischen Systemen unterhalb der Ordnungstemperatur der Fall ist.

5. Zusammenfassung

Im Vorangehenden wurden nur die wichtigsten Meßparameter der Mößbauer-Spektroskopie vorgestellt. Doch können je nach Art der Fragestellung auch Form und Breite der Linie, Resonanzintensität, Effekt eines externen Magnetfeldes, Winkelabhängigkeit der Spektren bei Einkristallen und Temperatur- und Druckabhängigkeit all dieser Parameter wichtige Informationen liefern. Zur Aufklärung von Oxidationszahlen, lokaler Bindungssymmetrie und magnetischer Struktur in vielen kristallinen und amorphen Festkörpern hat die Mößbauer-Spektroskopie wichtige Beiträge geleistet.

Ein wesentlicher Nachteil der Methode liegt hingegen in der Beschränkung auf wenige geeignete Kernisotope und einer zur Zeit stagnierenden Entwicklung in der spektroskopischen Methodik.

6. Aufgaben

6.1 Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung

Messung der Spektren von:

- $Na_2[Fe(CN)_5NO]*2H_2O$ mit QS = 1,7015 ± 0,0002 mm/s zur Eichung aller Spektren
- zwei Fe-Hexacyanoferraten (Probe I, II) und Bestimmung der jeweiligen Oxidationsstufe (Röntgenbeugungsexperimente ergaben für beide Proben oktaedrische Koordination)
- $FeSO_4*7H_2O$
- Interpretation der Isomerieverschiebung (IS) für die gemessenen Spektren und Diskussion des Verlaufs der IS- und QS-Daten in Tabelle 1 (Konfiguration, Spinzustand, Koordination) anhand der im Text erläuterten Theorien.
- Vergleich der Linienbreite mit Γ_{nat} .

6.2 Magnetische Aufspaltung

- Messung der Spektren von α-Fe und Stahl
- Bestimmung von IS, B, des magnetischen Moments μ_a des Kerns im angeregten Zustand bei Kenntnis von μ_g (magnetisches Moment im Grundzustand des Kerns) und Interpretation der unterschiedlichen magnetischen Aufspaltungen unter Zuhilfenahme von Abb.11. ^{57}Fe hat im Kerngrundzustand den Spin 1/2 im angeregten Kernzustand dagegen den Spin 3/2. Die maximale Komponente des magnetische Moments im Grundzustand beträgt:

  $\mu_g = 4{,}561\ 10^{-28}$ J/T

- Vergleich der Linienbreiten von α-Fe und Stahl mit Γ_{nat} :
  Energieumrechnungshilfe: $E = E_0\ v/c$

7. Anhang

Tabelle 2: Typische Energien von Wechselwirkungen der Kerne und Elektronen

Wechselwirkungsenergien	**kJ/mol**
Mößbauer-γ-Strahlungsenergie	10^6 - 10^7
Chemische Bindungs- und Gitterenergien	10^2 - 10^3
Elektronische Übergänge	50 - 500
Molekülschwingungen	5 - 50
Gitterschwingungen	0,5 - 5
Rückstoß- und Dopplerenergien	10^{-2} - 1
Kernquadrupolaufspaltungsenergie	$< 10^{-3}$
Kern-Zeeman-Wechselwirkungsenergie	$< 10^{-3}$
Heisenberg-Linienbreite	10^{-7} - 10^{-4}

Tabelle 3: Energieumrechnungsfaktoren

^{57}Fe (14,4 keV)	**J**	**kJ/mol**	**eV**	**Hz**
1mm/s	$7{,}701*10^{-27}$	$4{,}638*10^{-6}$	$4{,}806*10^{-8}$	$11{,}62*10^{6}$

8. Literatur

Zur Einführung:

- P. Gütlich, CHIUZ 4(1970), 133-144 und CHIUZ 5(1971), 131-141
- P. Gütlich, Mößbauer Spectroscopy in Chemistry, in U. Gonser, Mößbauer Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin 1975, 52-96

Zur Vertiefung:

- T. C. Gibb, Principles of Mößbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London 1976
- D. Barb, Grundlagen und Anwendungen der Mößbauer-Spektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin-Ost 1980

Zur Chemie, Kristallfeld- und MO-Theorie:

- Cotton, Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag-Chemie, Weinheim