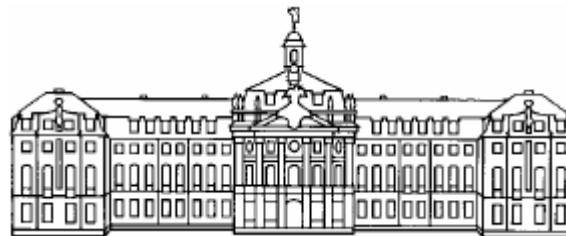


Mößbauer-Spektroskopie



Westfälische
Wilhelms-Universität
Münster

Ansgar Stüken & Thomas Dröge

12.05.2005

Überblick

- Elektrische Monopolwechselwirkung
(Isomerieverschiebung)
- Elektrische Quadrupolwechselwirkung
(Quadrupolaufspaltung)
- Magnetische Wechselwirkung
(Zeeman-Aufspaltung)

Literatur: P. Gütlich, CHIUZ 4 (1970), 133-144

P. Gütlich, CHIUZ 5 (1971), 131-141

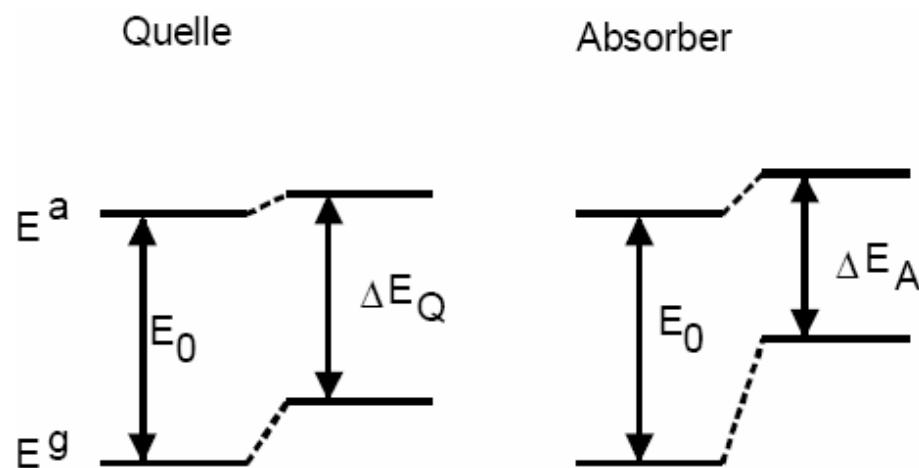
R. Demuth, F. Kober, Grundlagen der Komplexchemie

A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie

Was war nochmal die Isomerieverschiebung?

- Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen am Kernort (s-Elektronen)

→ Veränderung der Kernenergieniveaus



Isomerieverschiebung

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_Q$$

$$\Delta E_A = \text{const.} \cdot \left(\left| \psi(0) \right|_A^2 \right) \cdot \left(R_a^2 - R_g^2 \right) \quad \Delta E_Q = \text{const.} \cdot \left(\left| \psi(0) \right|_Q^2 \right) \cdot \left(R_a^2 - R_g^2 \right)$$

$$\delta = \text{const.} \cdot \left(\left| \psi(0) \right|_A^2 - \left| \psi(0) \right|_Q^2 \right) \cdot \left(R_a^2 - R_g^2 \right)$$

Wodurch wird die Elektronendichte verändert?

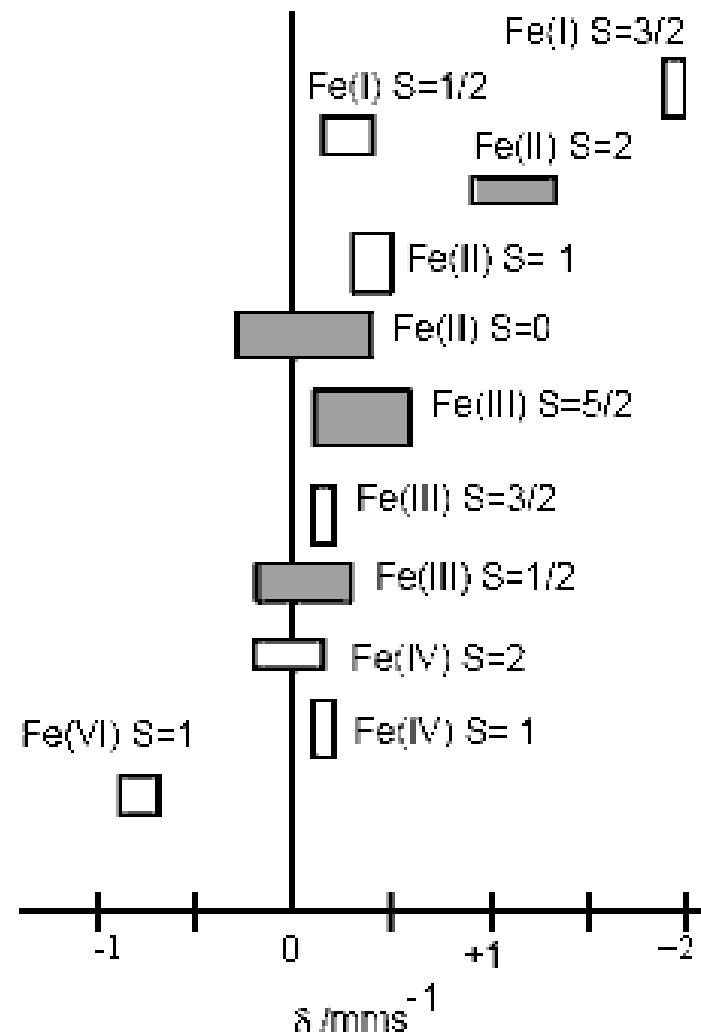
Isomerieverziehung

$$\delta = \text{const.} \cdot \left(\left| \psi(0) \right|_A^2 - \left| \psi(0) \right|_Q^2 \right) \cdot \left(R_a^2 - R_g^2 \right)$$

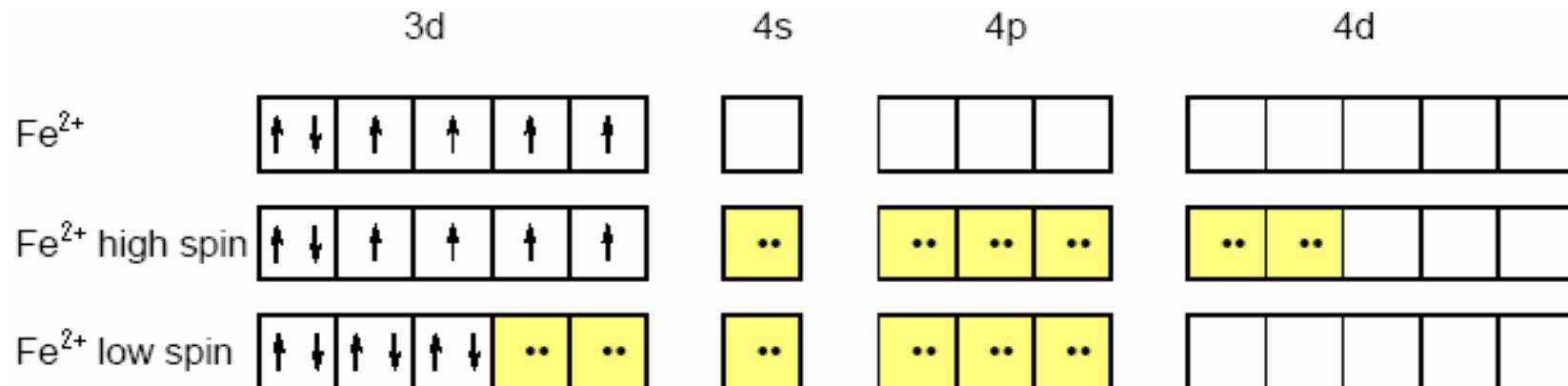
- Direkte Änderung der Elektronendichte am Kernort durch Variation der s-Elektronenanzahl
- Indirekte Änderung der Elektronendichte am Kernort durch Variation der p-, d- und f-Elektronenanzahl (Abschirmung der s-Elektronen vor der elektrostatischen Anziehung durch die Kernladung)

Welche Informationen erhalte ich?

- Oxidationszustand
- Bindungseigenschaften in Komplexverbindungen
 - „Low Spin“- / „High Spin“-Verbindungen
 - Elektronegativität
 - $d\pi p\pi$ -Rückbindung



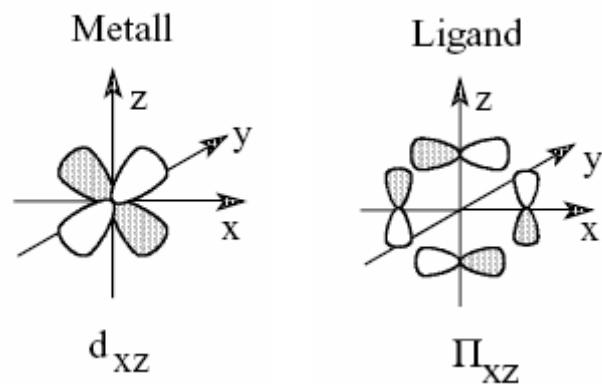
Spinzustand und Elektronegativität



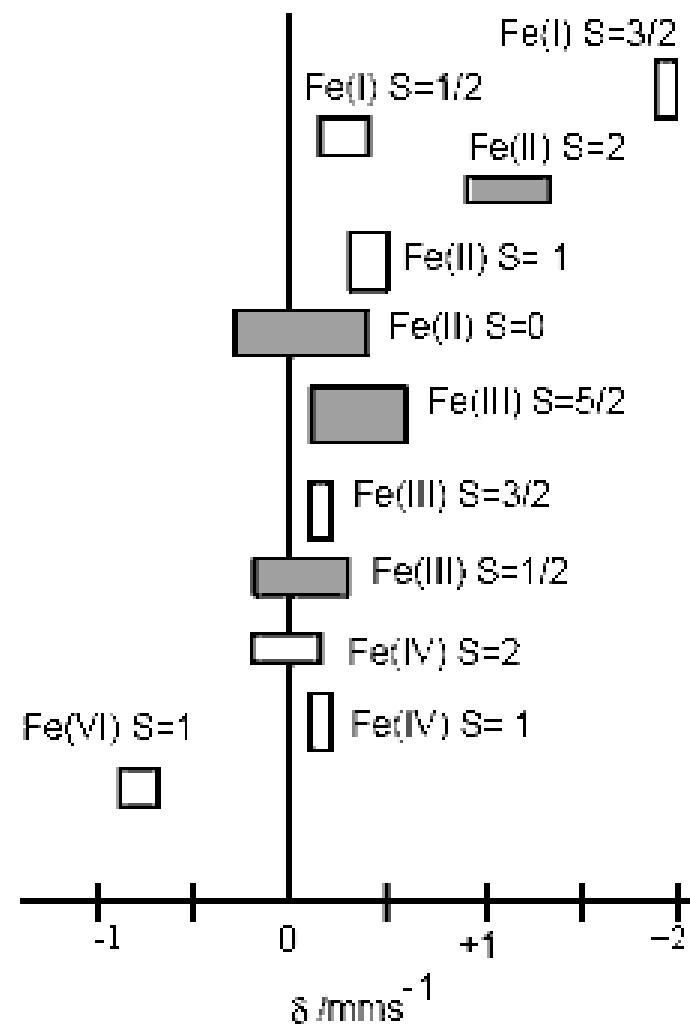
Verbindung	δ [mm/s]
SnF ₄	2,5
SnO ₂	2,1
SnCl ₄	1,3
SnBr ₄	1,0
SnI ₄	0,6

- Unterschiedliche Elektronendichte durch unterschiedliche Orbitalbesetzung
- Unterschiedliche Elektronendichte durch unterschiedlichen „Elektronenentzug“

d π r π -Rückbindung



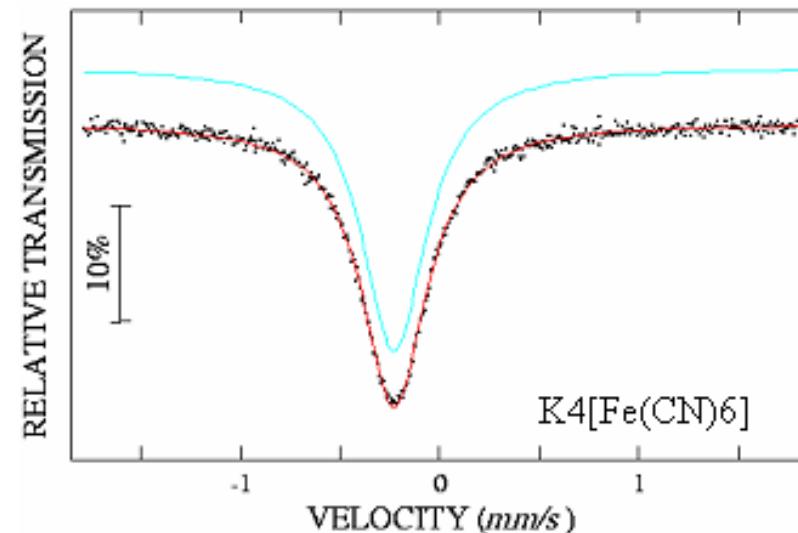
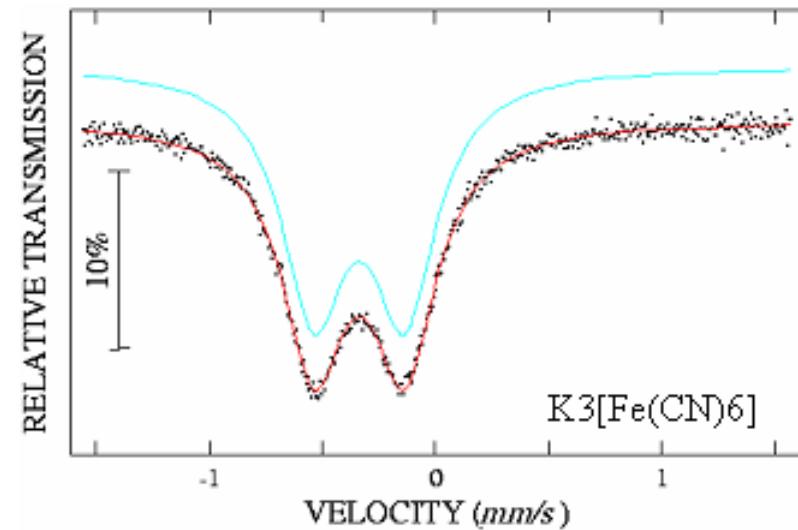
Komplex	δ/mms^{-1}
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	-0,38
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$	-0,22
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{5-}$	-0,15
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$	-0,11
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$	-0,11
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$	-0,06



Vergleich der Hexacyanoferrate ($K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$)

Die Isomerieverschiebung reagiert sehr empfindlich auf Änderungen des Valenzzustandes. Doch obwohl Fe(II) ein d-Elektron mehr als Fe(III) besitzt, haben beide Komplexe **fast identische** Isomerieverschiebungen!

Begründung:
Delokalisierung des Elektrons auf die Liganden durch $d\pi p\pi$ -Rückbindung

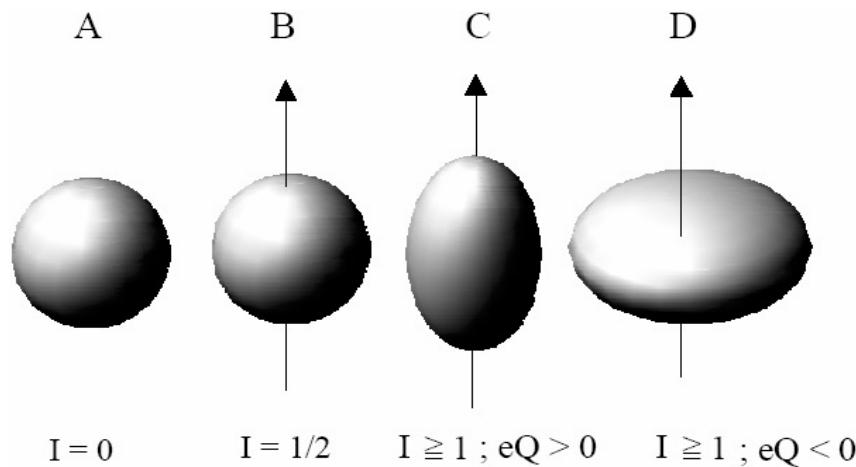


Wann erhalte ich eine Quadrupolaufspaltung?

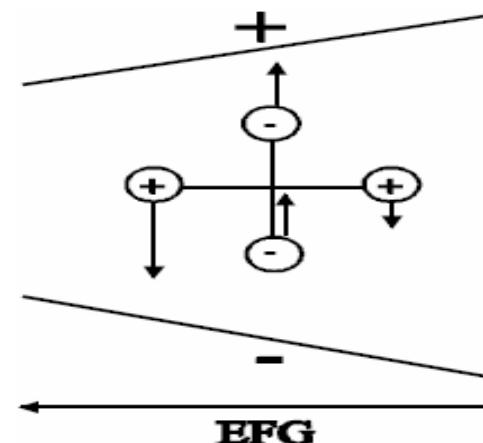
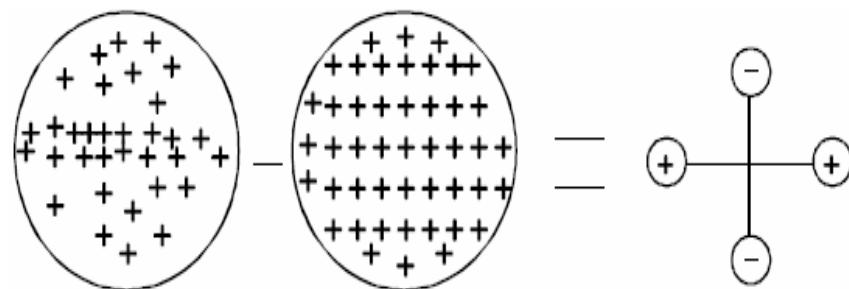
- Kernquadrupolmoment muss vorhanden sein ($I = 3/2$)
- inhomogenes elektrisches Feld am Kernort muss vorhanden sein (Elektrischer Feldgradient)
- Beide wechselwirken miteinander

→ Aufspaltung der Kerniveaus

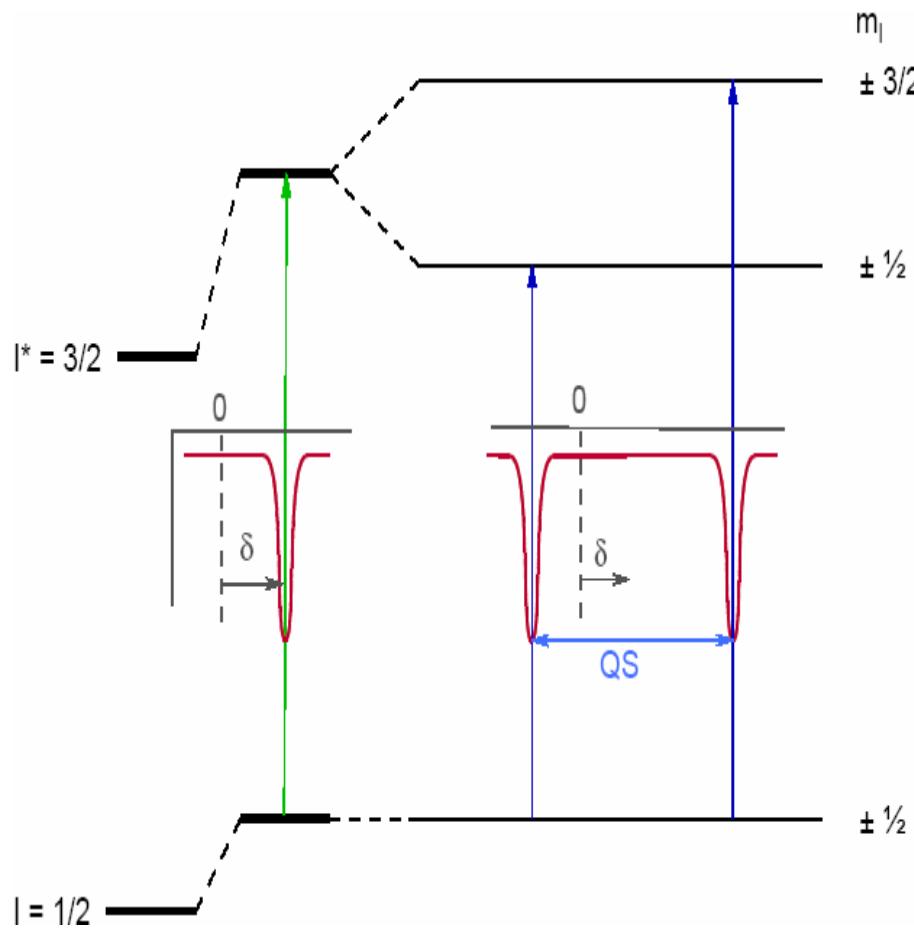
Kernquadrupolmoment



Nichtkugelsymmetrische Ladungsverteilung im Kern führt zu einem Quadrupolmoment.



Quadrupolaufspaltung



$$E_Q = \frac{eQV_{EFG}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)]$$

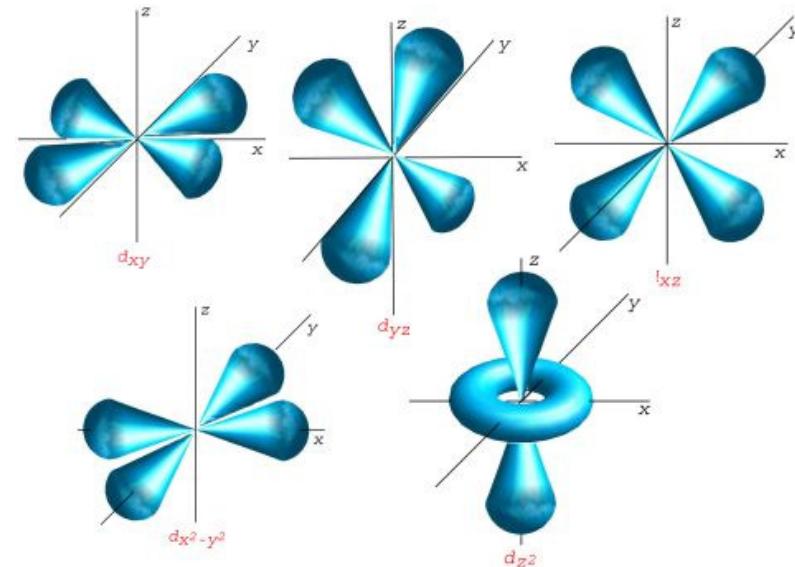
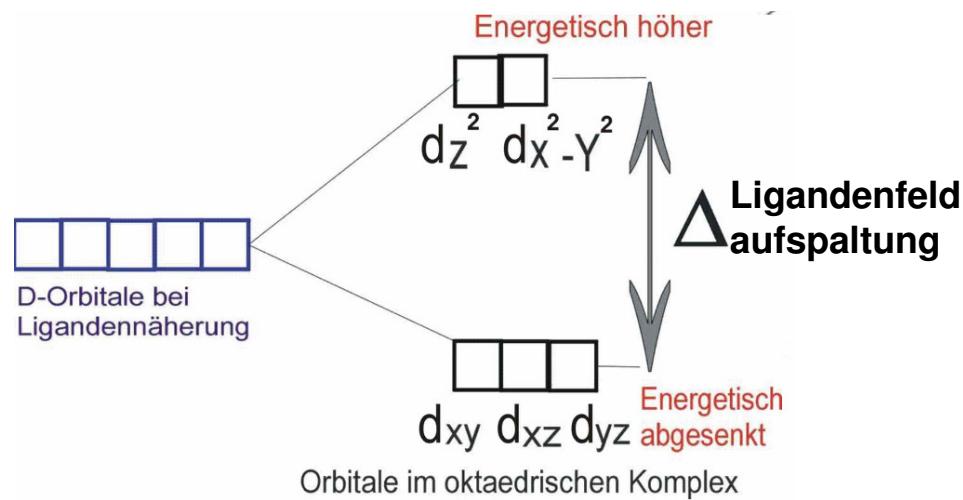
Aufspaltung der
Kernniveaus ΔE_Q
proportional zum
Quadrupolmoment und
zum EFG

Woher erhalte ich meinen EFG?

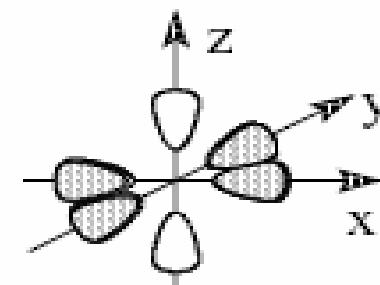
- Nichtkugelsymmetrische Verteilung der Valenzelektronen
„Valenzbeitrag“
- Nichtkubisches Ligandenfeld mit geladenen oder dipolaren Liganden
„Liganden-/Gitterbeitrag“

Exkurs in die Ligandenfeldtheorie

Durch oktaedrische Anordnung der Liganden spalten sich die fünf entarteten d-Orbitale des Übergangsmetalls energetisch auf.



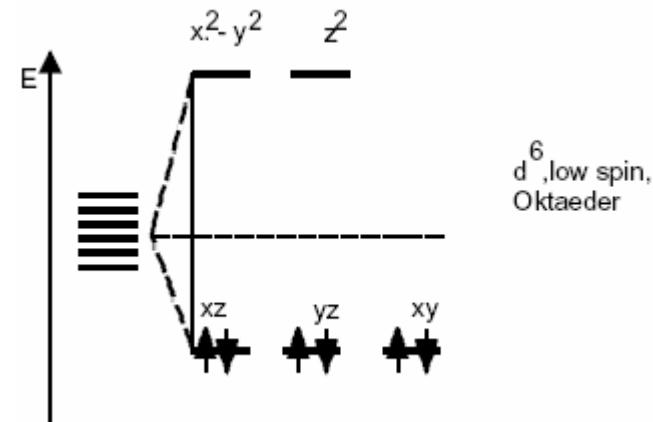
d-Orbitale des Übergangsmetalls



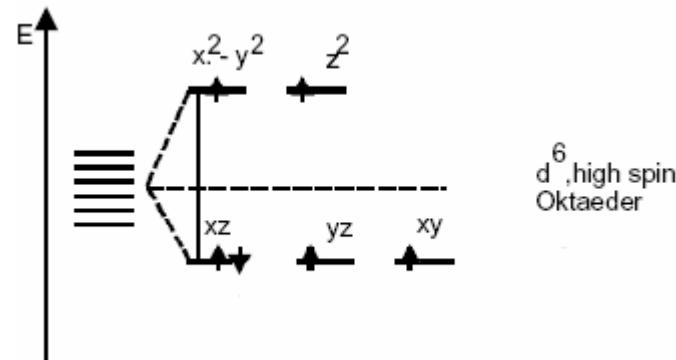
Ligand

High Spin oder Low Spin ?

- Ligandenfeldaufspaltung Δ höher als Spinpaarungsenergie
→ „Low-Spin Komplex“



- Spinpaarungsenergie höher als Ligandenfeldaufspaltung Δ
→ „High-Spin Komplex“

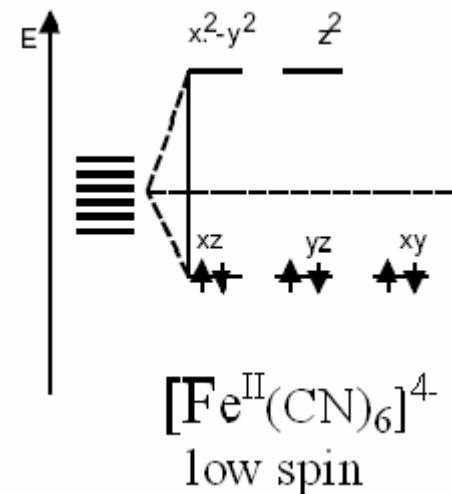


Die Größe der Ligandenfeldaufspaltung bestimmt also, ob ein high-spin oder low-spin Komplex ausgebildet wird, sie ist abhängig von;

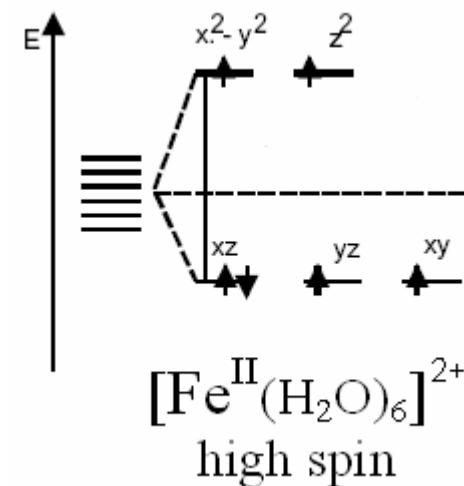
- Ordnungszahl und Ladung des Metallions
- Natur der Liganden



Starke Aufspaltung

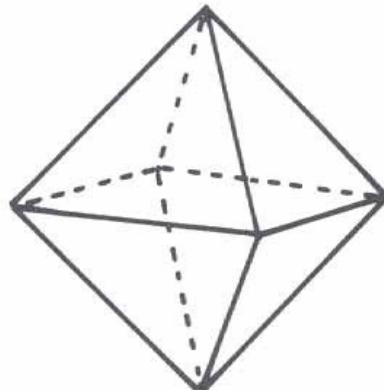


Schwache Aufspaltung

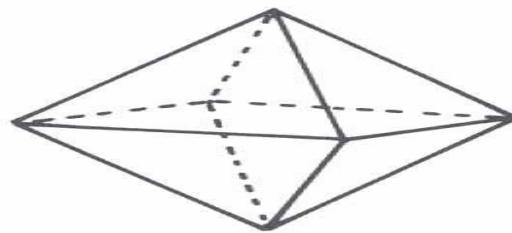


Das Jahn-Teller-Theorem

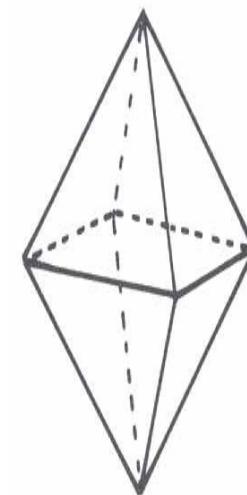
„Sind Orbitale desselben Energieniveaus ungleich mit Elektronen besetzt, kann dies zu einer Verzerrung der Ligandensphäre und zu einer Aufspaltung des entarteten Zustands führen.“



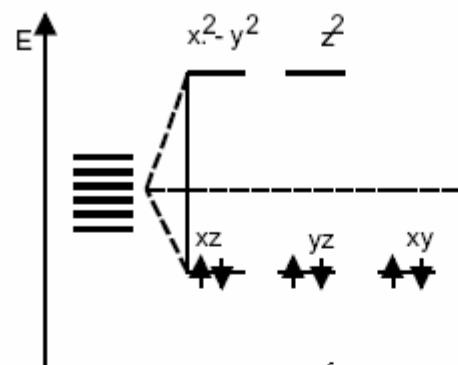
normal



gestaucht

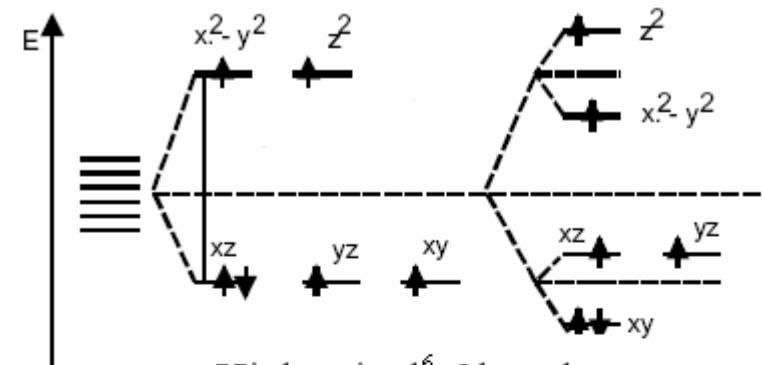


gestreckt



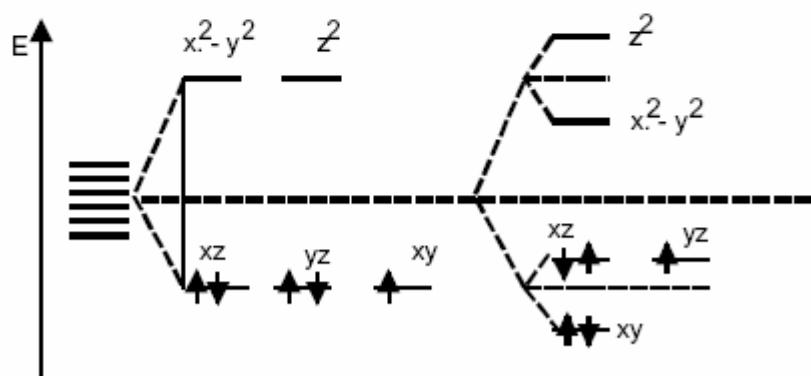
Low-spin d^6 -Oktaeder

Kein Jahn-Teller-Effekt



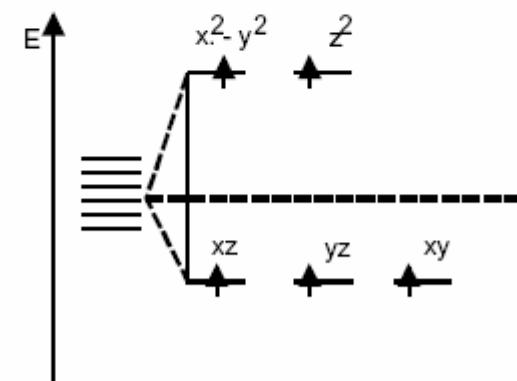
High-spin d^6 -Oktaeder

Jahn-Teller-Effekt



Low-spin d^5 -Oktaeder

Jahn-Teller-Effekt

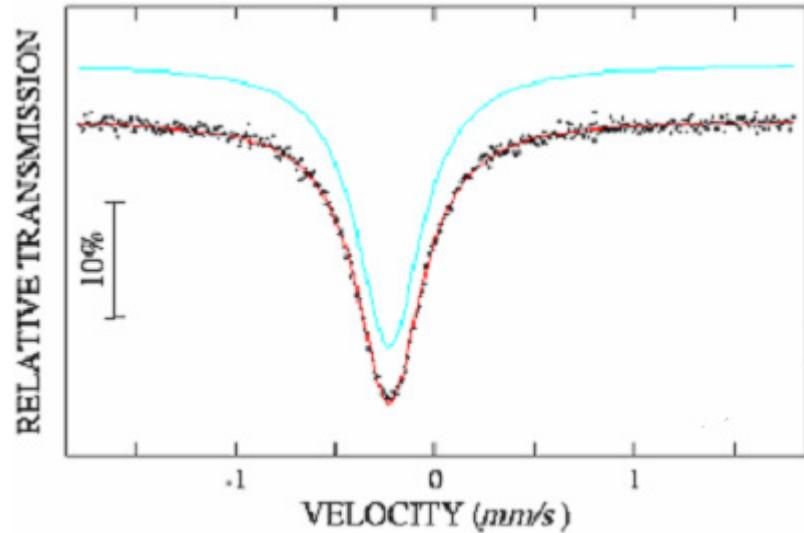


High-spin d^5 -Oktaeder

Kein Jahn-Teller-Effekt

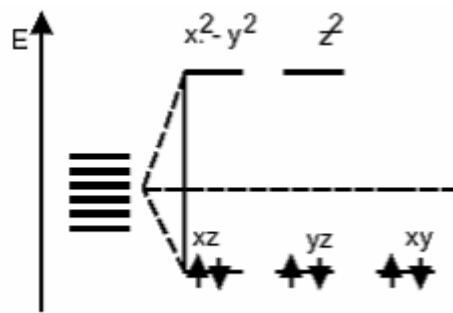
→ Kein Jahn-Teller-Effekt → Kein EFG → Keine Quadrupolaufspaltung

Unterscheidung von Fe(II) und Fe(III) in Cyanid-Komplexen

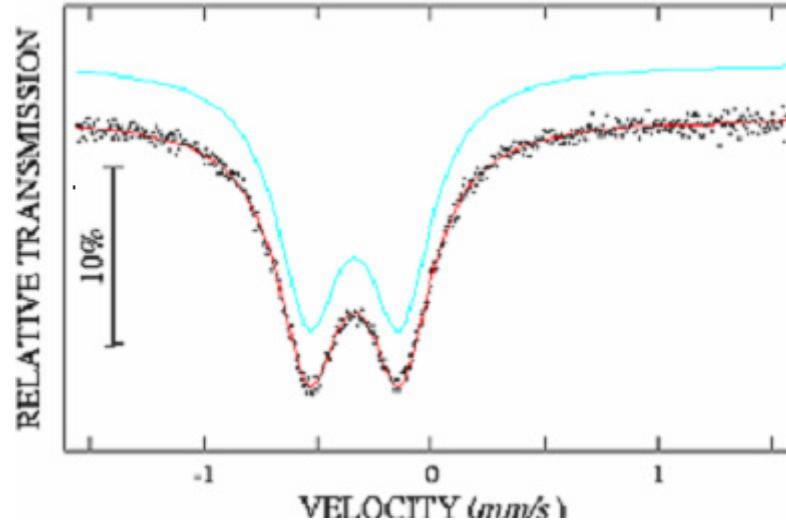


Low-Spin Komplex ohne QS

→ Keine Jahn-Teller-Verzerrung

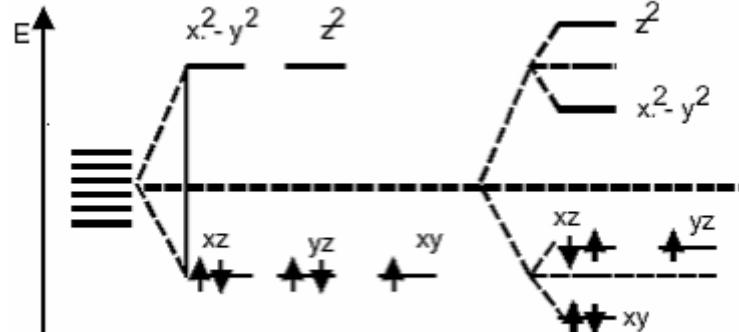


→ Fe(II)



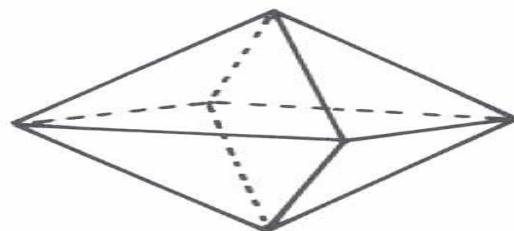
Low-Spin Komplex mit QS

→ Jahn-Teller-Verzerrung

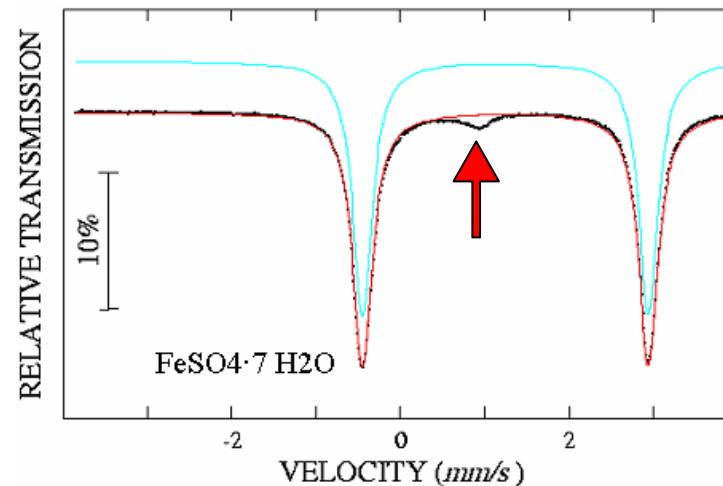


→ Fe(III)

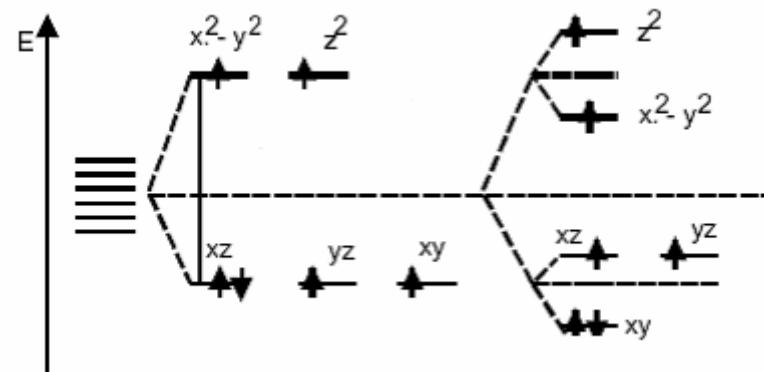
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mit großer Quadrupolaufspaltung



gestaucht



Starke Verzerrung dieses High-Spin-Komplexes



Quadrupolaufspaltung durch Liganden/Gitterbeitrag

Komplex	QS/mms ⁻¹
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	1,70
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$	0,43
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{5-}$	0,80
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$	0,98
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$	0,67
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$	0,80

- Durch unterschiedlich Liganden im Komplex wird eine nichtkubische Ladungsverteilung erzielt, als Konsequenz entsteht neben unterschiedlicher Isomerieverschiebungen auch eine Quadrupolaufspaltung.

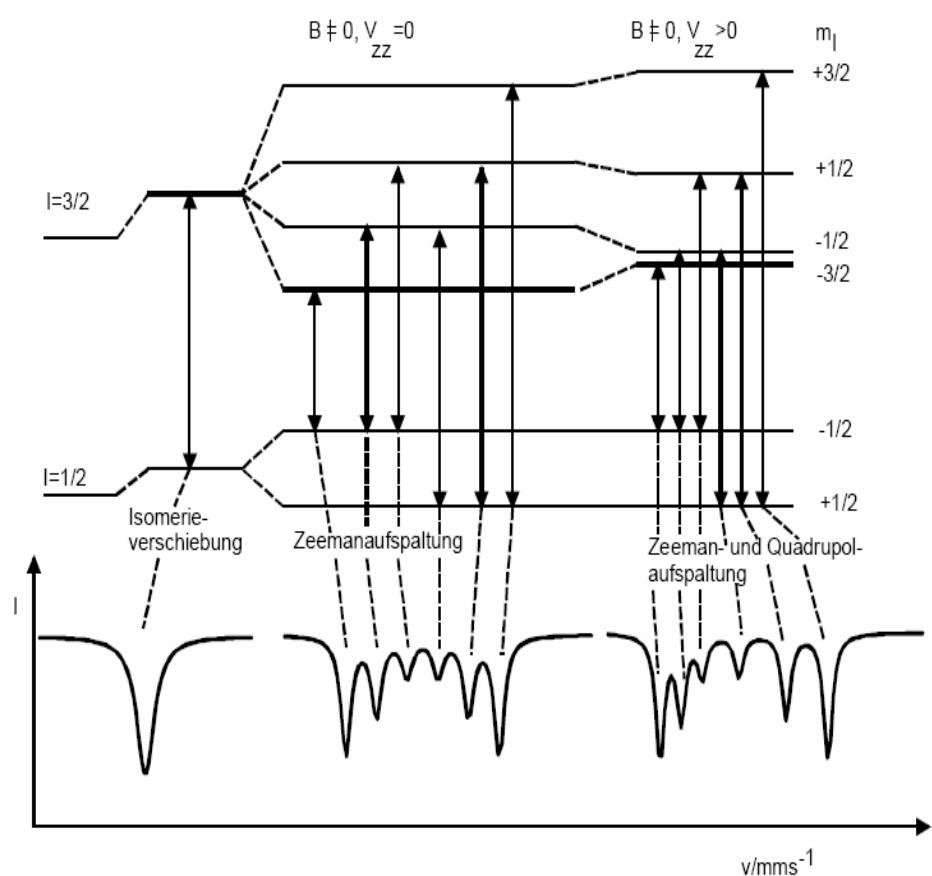
Was ist die magnetische Aufspaltung?

- Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Kerns und einem Magnetischen Feld führt zur Aufspaltung der Kernenergieniveaus (Zeemanaufspaltung)

$$E_{m_I} = -m_I \gamma \hbar B = -\mu \frac{m_I}{I} B$$

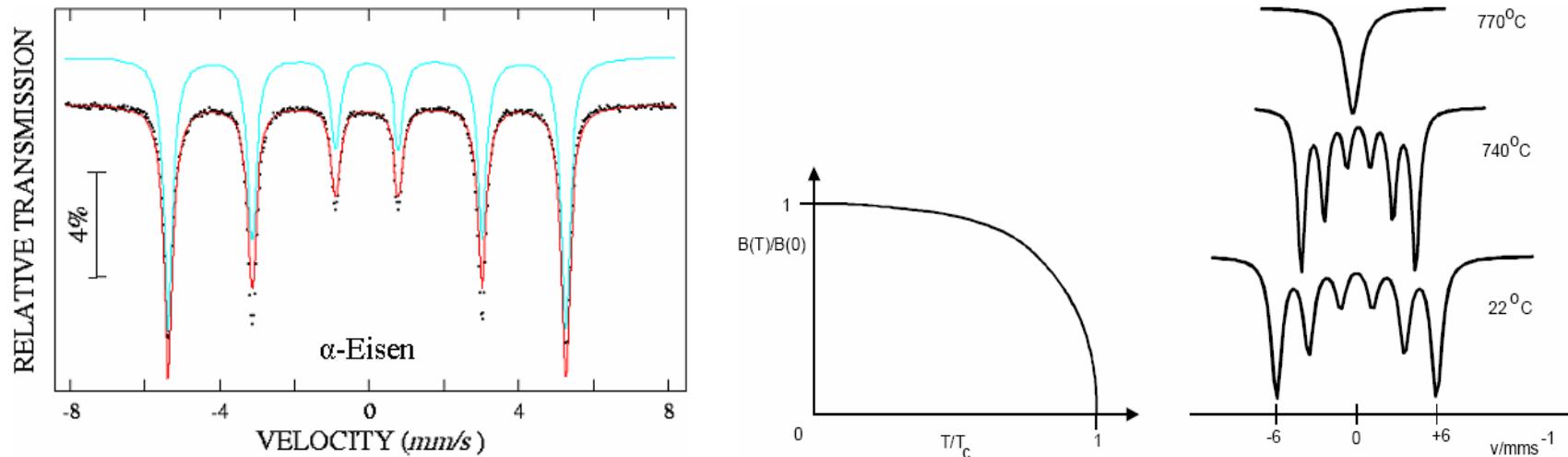
Das B-Feld kann ein äu<ß>eres oder ein lokales Feld sein

Magnetische Aufspaltung



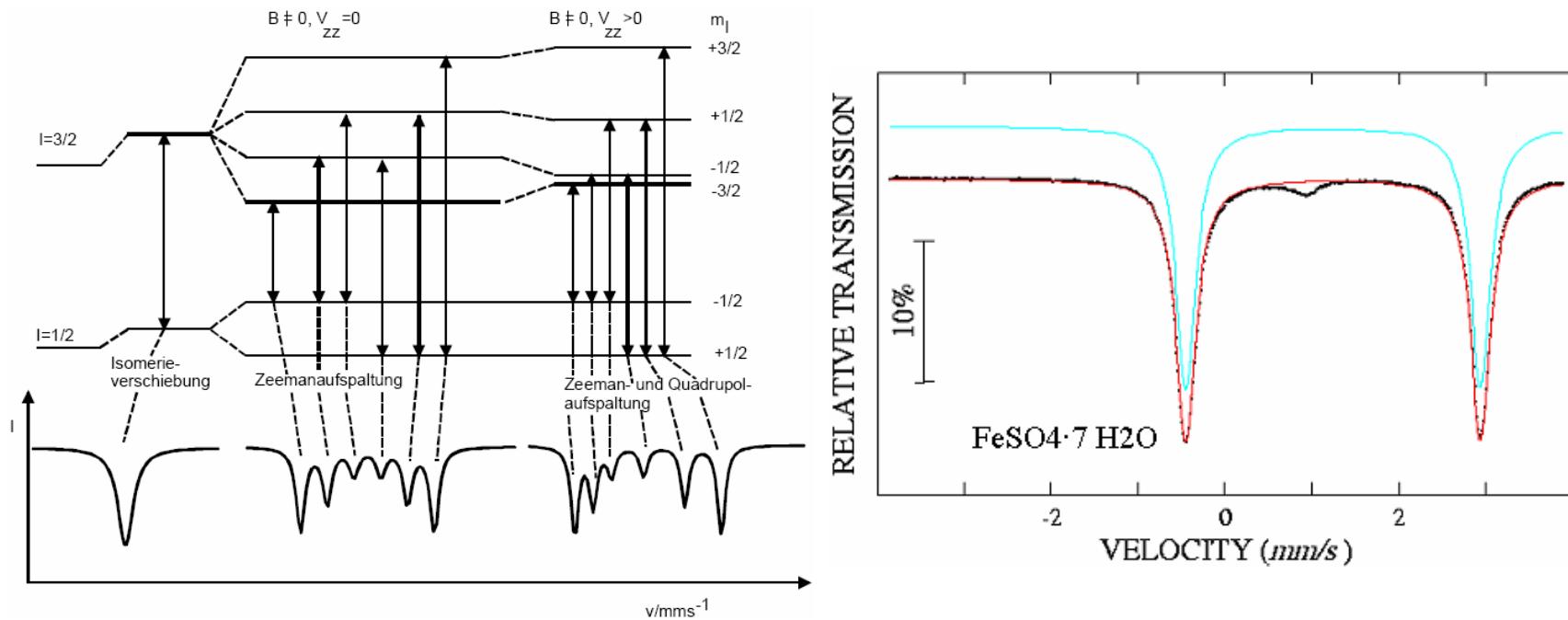
- Grundzustand spaltet in 2 Niveaus auf
 - Angeregterzustand spaltet in 4 Niveaus auf
 - Quantenmechanische Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$ führt zu 6 Linien

Informationen für die Chemie



- Übergang vom Ferromagnetismus zum Paramagnetismus bei $T = T_c$
- Verlust der Aufspaltung durch Fluktuationen

Lokales Magnetfeld



- Ausmittelung des lokalen B-Feldes durch zeitliche Fluktuationen
- Temperaturerniedrigung führt zur „Einfrierung“ der Bewegung

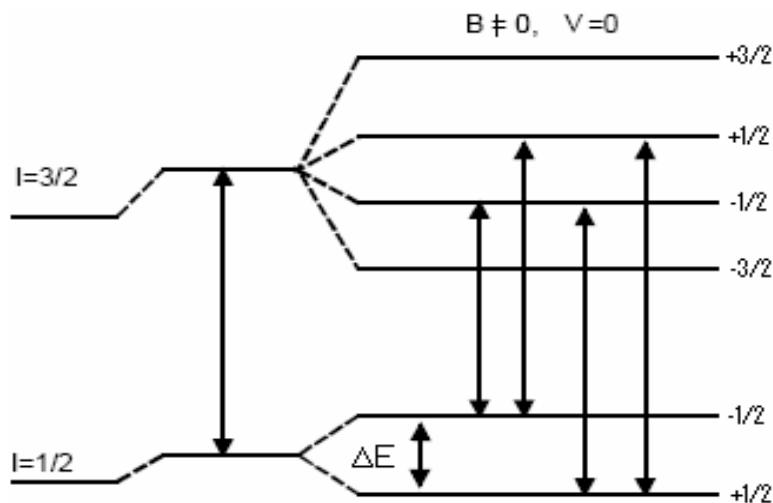
Magnetische Feldstärke

$$E_{m_I} = -\mu \frac{m_I}{I} B$$

$$B = \frac{\Delta E_{\pm 1/2}}{2\mu} \text{ , für } I = 1/2$$

Berechnung des lokalen B-Feldes im α -Eisen:

- Aangenommen ich kenne mein μ für $I = 1/2$
- Die Energiedifferenz kann ich (graphisch) ermitteln



B-Feldstärke von 32 T!!!

Art der Wechselwirkung	Mößbauer-Parameter	Information für die Chemie	
Elektrische Monopol-WW zwischen Kern und Elektronen am Kernort	Isomerieverziehung δ [mm/s]	a) Oxidationszustand (Wertigkeit) b) Bindungseigenschaften (Kovalenzeffekt zwischen Zentralatom und Ligand, Delokalisierung von d-Elektronen durch π -Rückbindung, Abschirmung von s-Elektronen durch p- und d-Elektronen) c) Elektronegativität der Liganden	Magnetisches Verhalten (Ferro-, Antiferro-, Para-, Diamagnetismus)
Elektrische Quadrupol-WW zwischen dem elektr. Quadrupolmoment des Kerns und einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort	Quadrupolaufspaltung QS ΔE_Q [mm/s]	a) Molekülsymmetrie b) Oxidationszustand c) Bindungseigenschaften	
Magnetische Dipol-WW zwischen dem magn. Dipolmoment des Kerns und einem magnetischen Feld am Kern	Magnetische Aufspaltung ΔE_M [mm/s]		

Noch Fragen?

Vielen Dank!