

Versuchsprotokoll Mößbauer-Spektroskopie

1. Theorie (Aufg.1) [1-5]

Der Mößbauer-Spektroskopie liegt der sogenannte Mößbauer-Effekt zugrunde, der 1958 von Rudolf Mößbauer entdeckt wurde. Er erhielt für seine Entdeckung der „rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung“ 1961 den Nobelpreis für Physik.

Ein angeregter Kern, welcher im Raum frei beweglich ist und bei der Rückkehr in den energetischen Grundzustand ein γ -Quant aussendet, erfährt gemäß des Impulserhaltungssatzes eine Beschleunigung entgegengesetzt zur Abstrahlrichtung des γ -Quants. Die Energie dieses Photons ist entsprechend um die Rückstoßenergie geringer.

$$(1) \quad E_R = \frac{p_\gamma^2}{2m} = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}$$

(E_R = Rückstoßenergie; p_γ , E_γ = Impuls und Energie des γ -Quants;
 m = Masse des strahlenden Atoms; c = Vakuumlichtgeschwindigkeit)

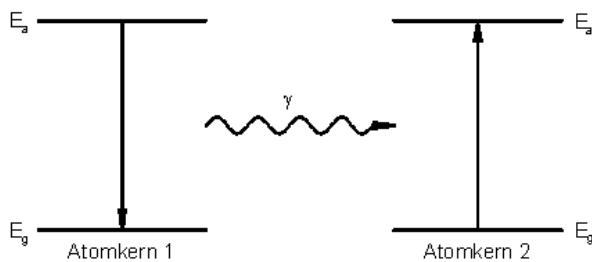


Abb.1: Resonanzfall: Absorption des γ -Quants

Der Rückstoßenergieverlust ist groß gegenüber der natürlichen Linienbreite (Γ):

$$(2) \quad \Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$$

(τ = mittlere Emitter-Lebensdauer)

Trifft dieses Photon auf einen mit dem Strahler identischen Kern, würde es nicht absorbiert werden, da seine Energie nicht ausreicht, um den Kern auf den ersten angeregten energetischen Zustand anzuregen. Der Grund hierfür liegt in der quantenmechanisch definierten Diskretion der Energieniveaus.

Ist jedoch der strahlende Kern in eine Kristallmatrix fest eingebettet, wird die Kristallmasse (im Vergleich zum einzelnen Kern praktisch unendlich groß) die zu beschleunigende Masse beim Rückstoß. Dieser setzt sich jedoch praktisch nicht in Bewegung, was dazu führt, daß das emittierte Photon praktisch die gesamte freiwerdende Energie „mitbekommt“ und durchaus in der Lage ist, einen identischen Kern anzuregen, d.h. absorbiert zu werden. Im Versuchsaufbau würde das bedeuten daß die Zählrate zurückgeht, wenn zwischen Strahler und Zählrohr zum Strahler chemisch identische Kerne gebracht werden, was sich auch bestätigt. Bei der Absorption tritt normalerweise

der umgekehrte Effekt des Rückstoßphänomens auf: Aus Impulserhaltungsgründen würde ein Teil der Energie in kinetische Energie des absorbierenden Kerns umgewandelt, indem dieser beschleunigt wird, es sei denn, daß auch der Absorberkern in eine feste Kristallmatrix eingebettet ist.

Nicht jedes Quant wird mit der „richtigen“ Energie ausgesandt, auch nicht jedes Quant mit der „richtigen“ Energie führt zur Absorption, da es z. B. aufgrund von thermischen Schwingungen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch innerhalb eines Kristalls zu Rückstoßphänomenen kommt. Der Anteil der spektroskopisch nutzbaren Quanten wird durch den Lamb-Mößbauer-Faktor angegeben:

$$(3) \quad f = e^{\left(-\frac{E_\gamma^2}{(\hbar c)^2} \langle x^2 \rangle \right)}$$

$\langle x^2 \rangle$ = mittl. quadr. Schwingungsampl. des Kerns in Richtung des γ -Quants

Der Lamb-Mößbauer-Faktor ist temperaturabhängig, je geringer die Temperatur ist, um so größer wird f . Selbst bei 0 K ist f jedoch noch kleiner als 1, da es eine Reihe von sogenannten 0-Phononen-Prozessen gibt, d. h. die absorbierte Energie wird über innere Quantenübergänge ohne Schwingungsphänomene abgeleitet.

Wenn Emitter- und Absorberkern sich in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden, verändern sich die Kernenergieniveaus minimal, zum Beispiel durch die Entschirmung des Kerns durch Elektronen bei höheren Oxidationsstufen.

Diese Änderungen der Kernenergieniveaus sind so gering, daß bereits eine Bewegung des Strahlers mit Geschwindigkeiten von einigen mm pro Sekunde auf die Probe zu oder von dieser weg und die damit verbundenen Energieänderung des γ -Quants ausreicht, um Absorption in der Probe hervorzurufen oder zu verhindern. Die Mößbauerspektroskopie befaßt sich mit der Quantifizierung dieser Energieänderungen und den damit verbundenen Auswirkungen.

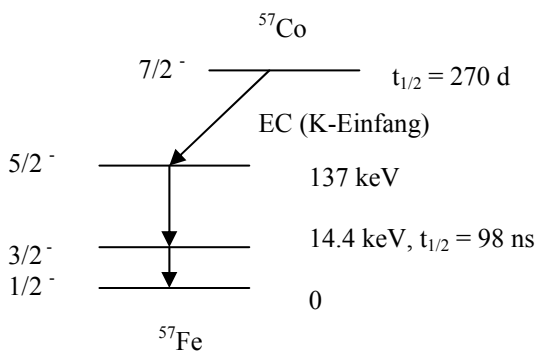


Abb.2: Co-57-Zerfall

Es lassen sich nur Elemente untersuchen, von denen es auch radioaktive Isotope gibt, die geeignete γ -Strahlen aussenden, als repräsentatives Beispiel sei Eisen angeführt: In Kernreaktoren läßt sich Cobalt-57 darstellen, welches sich in einer K-Einfangreaktion in Eisen-57 im angeregten Zustand umwandelt. Dieser angeregte ^{57}Fe -Kern sendet ein nutzbares γ -Quant mit einer Energie

von 14.4 keV aus, welcher von anderen (in der Probe befindlichen, nicht angeregten) ^{57}Fe -Kernen absorbiert werden kann.

Da Eisen in vielen Verbindungen vorkommt und sowohl chemisch als auch biologisch sehr wichtig ist und außerdem mit Cobalt-57 eine vergleichsweise günstige γ -Strahlenquelle zur Verfügung steht, ist es das zur Zeit mößbauerspektroskopisch am besten untersuchte Element.

Mößbauerspektroskopie ist auch mit diversen anderen Elementen möglich, sofern eine geeignete Strahlenquelle zur Verfügung steht. Das wissenschaftliche Interesse ist dabei

allerdings begrenzt, da die meisten Elemente nur in wenigen Verbindungen vorliegen bzw. gebraucht werden, ein anderer begrenzender Faktor ist der Preis der entsprechenden Strahlungsquelle. Es besteht außerdem eine weitere Möglichkeit, Mößbauerspektroskopie ohne ein radioaktives Element zu betreiben, und zwar unter Verwendung von Synchrotronstrahlung, darauf soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden.

Wenn Strahler und Absorber in gleicher chemischer Umgebung vorliegen, z. B. als Metallatome in eine Rhodiummatrix eingebettet (wie es bei den kommerziellen ^{57}Co -Quellen der Fall ist), beobachtet man erwartungsgemäß maximale Absorption, wenn die Quelle relativ zum Absorber in Ruhe ist. Ist die Probe eine α -Eisen-Folie, beobachtet man, daß bei unbewegter Probe praktisch kaum Absorption zu beobachten ist. Es läßt sich jedoch bei Auftragung der Absorption der γ -Strahlung gegen die Bewegungsgeschwindigkeit der Quelle relativ zur Probe ein Spektrum darstellen. Bewegung der Quelle auf die Probe zu bedeutet, dem γ -Quant Energie zuzuführen und umgekehrt, es wird also tatsächlich Absorption gegen Energie(änderung) aufgetragen, wie bei allen spektroskopischen Methoden. Durch die Schwingung der Quelle werden zwischen den beiden Auslenkungsmaxima theoretisch unendlich viele Geschwindigkeiten doppelt durchlaufen, jeweils einmal auf Hin- und Rückweg, die Auflösung des Spektrometers ist jedoch durch die Zahl der Kanäle des Vielkanalanalysators begrenzt, jeder Kanal deckt praktisch einen kleinen Geschwindigkeitsbereich ab und wird pro Schwingungsperiode zweimal geöffnet. In diesem Versuch wurde mit 1024 Kanälen gearbeitet. Ein weiteres Qualitätsmerkmal eines Spektrums ist die Statistik, d. h. wie viele Impulse insgesamt gezählt wurden. Da die Strahlungsintensität einer Quelle gemäß der Zerfallskurve abnimmt, besitzt sie nach 270 Tagen nur noch die Hälfte ihrer Intensität, um ein gutes Spektrum zu erhalten, verlängert sich also die Meßzeit entsprechend. Genügen bei einer neuen, starken Quelle noch wenige Tage oder Stunden zur Aufnahme eines Spektrums, werden am Ende der Nutzbarkeit der Quelle daraus unter Umständen Wochen oder Monate, besonders bei komplizierten Spektren.

Es gibt im Wesentlichen drei Parameter, die die Meßergebnisse bestimmen. Wie oben erwähnt, sieht ein Spektrum bei identischen Strahler- und Absorberkernen wie folgt aus:

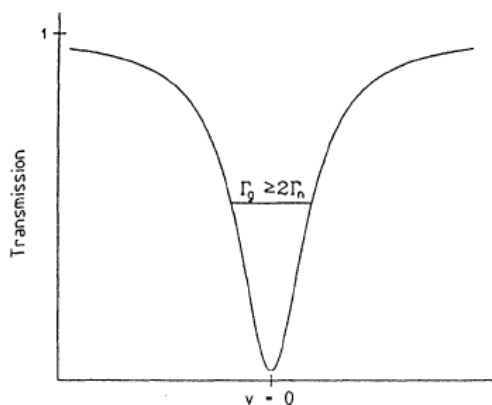


Abb.2: Mößbauer-Peak

Es ist zu erkennen, daß kein diskreter Peak aufgenommen wird, was seine Ursache in Gl. (2) hat. Für die Auswertung läßt sich ein solcher Peak rechnerisch mit einer Lorentz-Kurve korrelieren, was für die Auswertung der meisten Spektren eine hinreichende Genauigkeit liefert.

Isomerieverschiebung

Die Verschiebung des oben genannten Peaks im Spektrum nach links oder rechts, also zu Geschwindigkeiten $\neq 0$ wird als Isomerieverschiebung bezeichnet. Sie hat ihre Ursache in der elektrischen Monopolwechselwirkung. Wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen am Kernort des Absorbers ungleich der beim strahlenden Kern ist, tritt diese Verschiebung auf und läßt sich quantifizieren durch

$$(4) \quad \delta = \frac{2}{5} \cdot \pi \cdot e^2 \cdot Z \cdot \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_Q^2 \right] \cdot (R_a^2 - R_g^2)$$

(Z = Kernladungszahl; e = Elementarladung; ψ = Wellenfunktion des Elektrons; R = Kernradius, Indices: A = Absorber, Q = Quelle, a = angeregter Zustand, g = Grundzustand)

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons am Kernort wird durch das Quadrat der Wellenfunktion im Abstand 0 vom Kern ausgedrückt. Die Größe der Isomerieverschiebung ist abhängig von der Änderung des Kernradius beim Übergang zwischen zwei Energiezuständen. Mit der Änderung des Kernradius ändert sich auch die Elektronendichte, somit wird die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron beeinflusst.

Elektrische Quadrupolaufspaltung

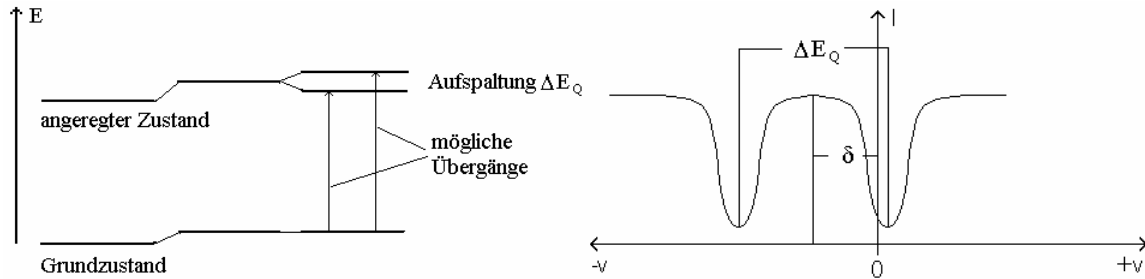
Die elektrische Quadrupolwechselwirkung entsteht nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von einem Kernquadrupolmoment und einem am Kernort wirkenden elektrischen Feldgradienten (EFG). Bei gleichmäßiger und kugelförmiger Verteilung der Kernladung wird aufgrund des fehlenden Quadrupolmoments keine Quadrupolaufspaltung beobachtet. Ebenso kann diese bei in kubischer Symmetrie angeordneten Nachbaratomen aufgrund des dadurch fehlenden elektrischen Feldgradienten nicht auftreten. Darüber hinaus muß der Einfluß, der den betrachteten Atomkern direkt umgebenden Elektronen aus seiner Elektronenhülle, berücksichtigt werden. Unter Umständen können nicht voll- oder halbbesetzte Schalen einen Beitrag zum EFG leisten. Sind Kernquadrupolmoment und EFG vorhanden, so ergibt sich die Quadrupolwechselwirkungsenergie aus:

$$(5) \quad E_Q = \frac{[3m_l^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)} \cdot e \cdot Q \cdot V_{zz}$$

(e = Elementarladung; V_{zz} = elektrischer Feldgradient mit z-Achse als Hauptachse des Feldtensors; Q = Quadrupolmoment des Kerns; I = Kernspin; m_l = magnetische Spinquantenzahl)

Da die elektrische Quadrupolwechselwirkung nur von m^2 abhängt, bleibt eine Entartung bezüglich des Vorzeichens von m erhalten.

Die Aufspaltung der Energieniveaus in Subniveaus findet nur im Fall von $I > 1$ statt. Im Falle des 14.4 keV-Mössbauerübergangs im ^{57}Fe ist der Spin des angeregten Zustandes $I_a = 3/2$; der des Grundzustandes $I_g = 1/2$. Eine elektrische Quadrupolwechselwirkung führt nur beim angeregten ^{57}Fe mit $m = \pm 1/2$ und $m = \pm 3/2$ zu folgendem Aufspaltungsbild:



Die Größe der Quadrupolaufspaltung des angeregten ^{57}Fe läßt sich berechnen nach

$$(6) \quad \Delta E_Q = E_Q(3/2; \pm 3/2) - E_Q(3/2; \pm 1/2) = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{2}.$$

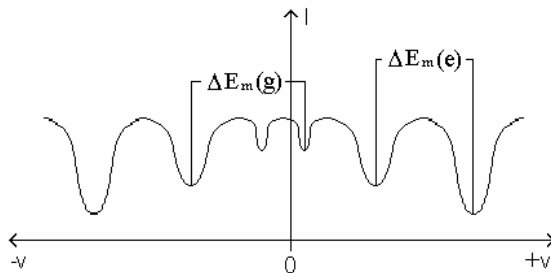
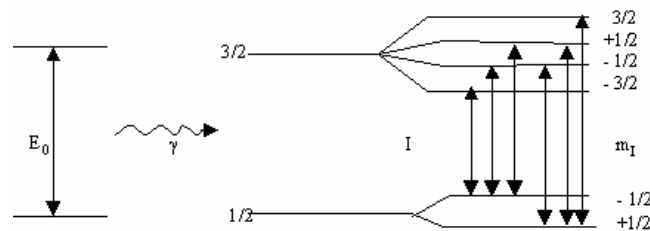
Da die Abstände der Subniveaus gering sind, ist deren Besetzung und damit das Intensitätsverhältnis der einzelnen Linien eines Dubletts im Mößbauer-Spektrum nahezu identisch. Vielmehr ist das Intensitätsverhältnis vom Winkel Θ , den die Fortpflanzungsrichtung der γ -Strahlung mit dem EFG bildet, abhängig, wonach bei polykristallinen Proben normalerweise keine Unterschiede zu erkennen sind

Magnetische Hyperfeinfeldaufspaltung

Besitzt ein Atomkern ein magnetisches Dipolmoment und befindet er sich in einem magnetischen Feld, beobachtet man eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus in $(2I+1)$ Subniveaus. Die Energie dieser Niveaus hängt von der magnetischen Spinquantenzahl m_I des Kerns ab:

$$(7) \quad E_M = -\mu \cdot B \cdot \frac{m_I}{I}$$

Die magnetische Hyperfeinfeldaufspaltung ΔE^M enthält Informationen über das Magnetfeld der Stärke B am Kernort, welches unter anderem von den Elektronen des Atoms erzeugt werden kann, ebenso kann aber auch von außen ein Magnetfeld angelegt werden.



Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln ($\Delta I = \pm 1$; $\Delta m_I = 0$ oder ± 1) erhält man sechs erlaubte Übergänge zwischen den magnetisch aufgespaltenen Kernzuständen des ^{57}Fe . Deshalb besteht auch das Mößbauer-Spektrum von α -Eisen aus sechs Linien, einem Sextett. ΔE_M gibt den Abstand zwischen den beiden äußeren Linien an und ist proportional zur Stärke des magnetischen Hyperfeinfeldes, das in magnetischen Materialien am Ort der betreffenden Kerne von den Elektronen erzeugt wird. Die Größe der Hyperfeinfelder läßt sich aus den Spektren bestimmen.

2. Praktischer Teil [3,4]

In diesem Versuch wurden Prinzip und Funktionsweise eines Mößbauer-Spektrometers anhand der Aufnahme eines Spektrums von α -Eisen demonstriert und die Auswertung gegebener Spektren mit Hilfe des Programms „Trillian“ durchgeführt.

Ein modernes Mößbauer-Spektrometer besteht im Wesentlichen aus einer γ -Strahlenquelle mit Antriebseinheit, einem Absorber, welcher die zu untersuchende Probe darstellt, und einem Geiger-Müller-Zählrohr. Die Quelle kann über einen Funktionsgenerator und die Antriebseinheit in schwingende Bewegung versetzt werden, d.h. sie wird mit definierter Geschwindigkeit (einige mm pro Sekunde) beschleunigt auf die Probe zu bzw. von dieser weg bewegt und somit die Energie des ausgesandten Quants gemäß des Doppler-Effekts um kleine Beträge erhöht bzw. erniedrigt. Die vom Zählrohr

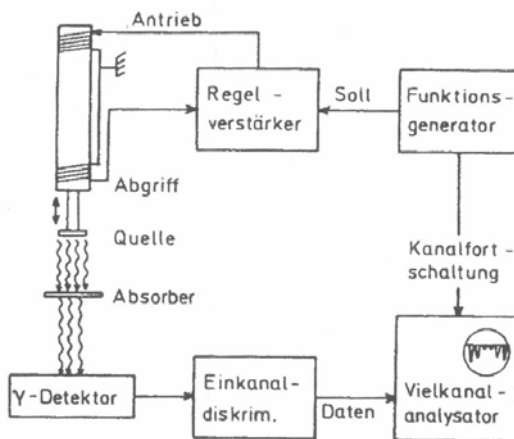


Abb.1 Schema eines Mößbauer-Spektrometers

gelieferten Impulse durchlaufen einen Diskriminator zur Unterdrückung von Fehlimpulsen (z. B. durch natürliche Radioaktivität, kosmische Strahlung, höherenergetische Gammastrahlung beim ^{57}Co -Zerfall oder die Rh-Röntgenlinie) und werden in einem Vielkanal-Analysator mit der Bewegungsgeschwindigkeit der Quelle korreliert, d.h. in einem bestimmten, kleinen Geschwindigkeitsintervall auf die Probe zu oder von ihr weg ist jeweils nur ein Kanal zur Zählung der Impulse geöffnet.

Wie oben beschrieben, werden alle Geschwindigkeiten bei einer Quellschwingung zweimal durchfahren, jeweils stehen 1024 Kanäle zur Verfügung. Um ein Spektrum zu erhalten, wird das Rohspektrum rechnerisch in der Mitte gefaltet, so daß letztendlich 512 Kanäle zur Auswertung zur Verfügung stehen. Die vom Gerät verwendeten Kanalnummern lassen sich in Geschwindigkeiten der Quelle umrechnen, auf diese Weise läßt sich das Spektrometer eichen.

3. Auswertung von Spektren (Aufg. 2;3)

3.1 α -Eisen

Es wurden mit Hilfe des Programms Trillian folgende Daten aus dem Spektrum ermittelt:

Lorentz-Sextett			
Fläche	45.571	E_Q	0.0579 Kanäle
rel. Anteil	100.00%	HF	237.827 Kanäle
Isomerielage	254.011 Kanäle	rel. Intens. Mitte	1.829
Linienbreite	6.526 Kanäle	rel. Intens. außen	2.175
Absorption	0.966%		

Das α -Eisen, welches in kubisch-raumzentriertem Gitter kristallisiert, ist ferromagnetisch, was das Sextett im Spektrum erwarten ließ. Es ist eine Standardreinstanz für die Mößbauerspektroskopie, die Isomerieverschiebung ist definitionsgemäß 0. [^{2,3,4}]

3.2 Hämatit

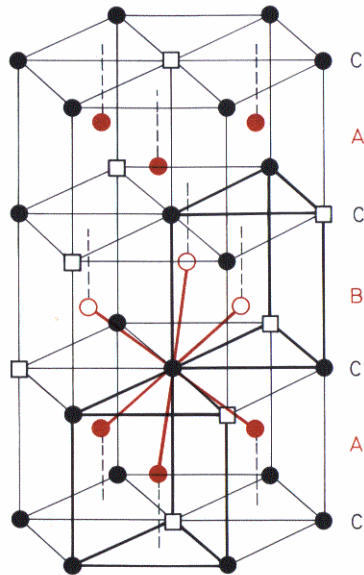
Das Spektrum von Hämatit zeigt wiederum sechs Peaks.

Die Auswertung des Spektrums ergibt folgende Daten:

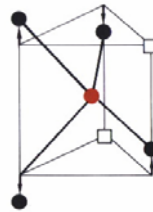
Lorentz-Sextett			
Fläche	1.791 mm/s	E_Q	-0.213 mm/s
rel. Anteil	100.00%	HF	16.650 mm/s (51.71 T)
Isomerielage	0.372 mm/s	rel. Intens. Mitte	1.747
Linienbreite	0.270 mm/s	rel. Intens. außen	2.322
Absorption	0.966%		

Da der erste angeregte Kernzustand des Eisens mit $I = 3/2$ zwei Energieniveaus ergibt, liegt sowohl ein elektrischer Feldgradient (Quadrupolaufspaltung -0.213 mm/s, Lit. -0,20 mm/s) [²] als auch ein inneres Magnetfeld (magn. Hyperfeinfeldaufspaltung 16.650 mm/s, entsprechend 51.71 Tesla, Lit. 51,8 T) [²] vor.

Hämatit kristallisiert in Korundstruktur: Die Sauerstoffatome bilden eine dichtgepackte hexagonale Kugelpackung, deren Oktaederlücken mit Fe^{3+} Ionen besetzt sind. In der idealen Struktur hätten die O^{2-} -Ionen eine prismatische Umgebung mit zwei unbesetzten Punktlagen. Durch die unten dargestellte Verschiebung der Fe^{3+} -Ionen wird die Koordination annähernd tetraedrisch. Die Al-Sechsringe sind dadurch gewellt. Damit weicht die Umgebung der Eisenionen von der kubischen Symmetrie ab, woraus das am Kernort inhomogene elektrische Feld folgt.



Kristallstruktur von Hämatit



Entstehung der verzerrten (OFe_4)-Tetraeder

- Fe^{3+} Ionen
- Unbesetzte Fe-Gitterplätze
- O^{2-} Ionen der Schicht A
- O^{2-} Ionen der Schicht B

Die Isomerieverschiebung läßt sich aus dem Spektrum als Mittelpunkt der Abstände der Peaks 1 und 6, 2 und 5, sowie 3 und 4 ermitteln und ist ein Maß für die Elektronendichte am Kernort. Sie beträgt $+0,37 \text{ mm/s}$ (Lit. $+0,37 \text{ mm/s}$) [2]. Die Eisenionen im Hämatit haben die Elektronenkonfiguration $[Ar]3d^5s^0$, also liegen Fe^{3+} -Ionen vor. Da zwei s-Elektronen fehlen und diese eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern hätten, ist die Elektronendichte am Kernort geringer als bei Fe^0 . In dieser Konfiguration befindet sich Eisen im high-spin-Zustand, d.h. alle 3d-Elektronen haben parallele Spins. Die Isomerieverschiebung wird dadurch hervorgerufen, daß die 3d-Elektronen, welche selbst eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort von 0 haben, die inneren s-Elektronen abschirmen. Hieraus folgt, daß die Elektronendichte am Kernort mit abnehmender Anzahl der 3d-Elektronen zunimmt und die Isomerieverschiebung in negative Richtung verschoben wird, da im Eisen der Kern im angeregten Zustand einen geringeren Durchmesser als im Grundzustand hat. Ein Vergleich der Werte für die Isomerieverschiebung mit Literaturwerten bestätigt das Vorliegen von Fe^{3+} , es wird ein Bereich von $+0,1 - +0,5 \text{ mm/s}$ bei high-spin-Konfiguration angegeben, im Gegensatz zu $+0,6 \text{ bis } +1,7 \text{ mm/s}$ für Fe^{2+} -Systeme. [2,3]

Die Elektronendichte ist bei Hämatit (Fe^{3+}) kleiner als bei den neutralen Eisenatomen der Quelle, da der Sauerstoff eine größere Elektronegativität besitzt und Elektronendichte vom Kernort abzieht.

Die Hyperfeinaufspaltung ist beim Hämatit relativ groß, sie beträgt 16.650 mm/s , was sich in eine Feldstärke von 51.71 Tesla (Lit. $51,8 \text{ T}$) [2] umrechnen läßt. Dies ist die Stärke des magnetischen Feldes, das im Hämatit am Ort der Eisen-Kerne vorliegt. Die Ursache hierfür ist der high-spin-Zustand des Fe^{3+} , es liegen fünf ungepaarte Elektronen und eine dementsprechend hohe Spindichte vor. Zum Vergleich: Um mit herkömmlichen

Elektromagneten eine Feldstärke von nur zwei Tesla zu erzeugen, ist bereits erheblicher Kühlaufwand zu betreiben, da hierfür große Stromstärken nötig sind.

In Bezug auf seine magnetischen Eigenschaften finden sich widersprüchliche Angaben. Während in der allgemeinen Literatur von Paramagnetismus die Rede ist, findet man in der spezielleren Literatur zwei magnetische Phasenübergänge: Beim Überschreiten der Morin-Temperatur von 260K findet der Übergang vom Antiferromagnetismus zu einem schwachen Ferromagnetismus statt. Der Übergang zum Paramagnetismus erfolgt beim Überschreiten der Curie-Temperatur von 956 K, eine gute kristalline Struktur immer vorausgesetzt.^[7,8]

Die nichtkubische Kristallstruktur von α -Fe₂O₃ resultiert außerdem in einem EFG am ⁵⁷Fe-Kernort durch die ihn umgebenden Ionen, was zu dem (hinsichtlich der Linienabstände) asymmetrischen Hämatit-Mößbauerspektrum führt. Im Spektrum sind also sowohl magnetische Dipol- als auch elektrische Quadrupol-Wechselwirkungen zu erkennen.

3.3 Natrium-Nitroprussid Na₂[Fe(CN)₅NO]

Die Auswertung des Spektrums ergibt folgende Daten:

Lorentz-Dublett			
Fläche	0.664 mm/s	E _Q	1.730 mm/s
rel. Anteil	100.00%		
Isomerielage	-0.267 mm/s		
Linienbreite	0.233 mm/s		
Absorption	0.907%	Asymmetriefakt.	1.002

In dieser Verbindung sind die Eisen(II)-Ionen oktaedrisch von den Liganden NO⁺ und 5·CN⁻ umgeben. Der Ladungsausgleich zu diesem Komplexanion wird durch zwei Na⁺-Ionen hergestellt. Im Spektrum zeigt sich ein Dublett, da Fe²⁺ im low-spin-Zustand (Elektronenkonfiguration [Ar]3d⁶ mit drei zweifach besetzten und zwei leeren d-Orbitalen) kein magnetisches Hyperfeinfeld und demnach auch keine Aufspaltung zu erwarten ist.

Die Kovalenz der Verbindung bewirkt hier eine negative Isomerieverschiebung von -0,27 mm/s (Lit. -0,3 mm/s) ^[3]. Stark kovalent gebundenes Eisen tritt meist im low-spin Zustand auf; in diesem werden die 3d-Elektronen vom Eisen weg zu den Liganden hingezogen, gleichzeitig tritt eine Erhöhung der 4s-Elektronendichte am Fe ein und beides hat eine Abnahme der Isomerieverschiebung mit zunehmender Kovalenz zur Folge. Dieser Effekt ist beim zweiwertigen Eisen wesentlich stärker als beim dreiwertigen, so dass die Bereiche auf der Isomerieverschiebungsskala, in denen Fe(II) und Fe(III)Eisen im low-spin anzutreffen sind, stark überlappen.

Es liegt eine große Quadrupolaufspaltung (1,73 mm/s, Lit. 1,7 mm/s) ^[3] vor, da der Komplex wegen des Nitrosylliganden sehr unsymmetrisch aufgebaut und das Feld daher nicht mehr homogen ist.

3.4 „Concentrado“

Es handelt sich hierbei um ein Gemisch aus Pyrit (FeS_2) und Chalkopyrit (CuFeS_2), ein Flotationskonzentrat, welches Ausgangsprodukt bei der Kupferverhüttung ist.

Im Spektrum der Probe finden sich ein Lorentz-Dublett und ein Lorentz-Sextett.

Lorentz-Dublett

Fläche	0.721 mm/s
rel. Anteil	45.93%
Isomerielage	0.312 mm/s
Linienbreite	0.258 mm/s
Absorption	0.888%

E_Q	0.629 mm/s
HF	--

Asymmetriefakt. 1.008

Lorentz-Sextett

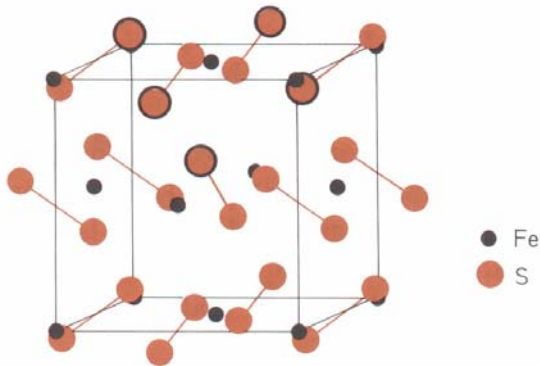
Fläche	0.849mm/s
rel. Anteil	54.07%
Isomerielage	0.242 mm/s
Linienbreite	0.225 mm/s
Absorption	0.580%

E_Q	-0.003 mm/s
HF	11.390 mm/s (35.38 T)
rel. Intens. Mitte	2.004
rel. Intens. außen	2.808

Das Dublett ist hierbei dem Pyrit zuzuordnen, die magnetischen und elektronischen Eigenschaften zeigen, daß sich die 3d-Elektronen im Fe^{2+} im low-spin-Zustand befinden. In diesem Zustand werden die 3d-Elektronen, was für Sulfide typisch ist, vom Kern weg zu den Liganden hin verlagert, wodurch die Elektronendichte am Kern zunimmt. Bei zunehmender Kovalenz nimmt daher die Isomerieverschiebung ab, was auch das Spektrum (Isomerielage +0.312 mm/s, Lit. +0.31 mm/s)^[6] bestätigt.

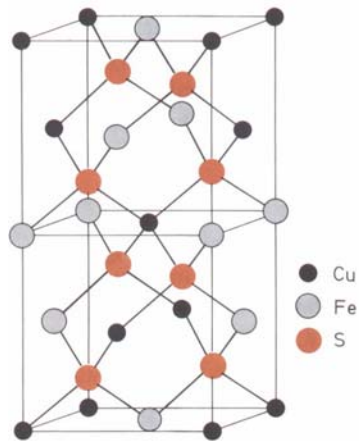
Pyrit ist diamagnetisch, aus diesem Grund ist keine Hyperfeinfeldaufspaltung zu beobachten.

Das Pyrit kristallisiert in einer Art NaCl-Struktur mit S_2 -Hanteln auf den Cl-Plätzen. Daraus folgt für das Eisen eine kubische Umgebung mit leichter Verzerrung, welche in einer Quadrupolaufspaltung von 0.629 mm/s (Lit. 0.61 mm/s)^[6] resultiert.



Kristallstruktur von Pyrit

In der Struktur von Chalkopyrit CuFeS_2 sind die Metallatome tetraedrisch von Schwefel koordiniert. Jedes Schwefelatom ist tetraedrisch von zwei Fe-Atomen und zwei Cu-Atomen umgeben:



Kristallstruktur von Chalkopyrit

Dem Chalkopyrit ist das Sextett zuzuordnen, da das Eisen an einer Position in der Struktur magnetisch geordnet ist.

Die Isomerieverschiebung beträgt 0.242 mm/s (Lit. $+0,23 \text{ mm/s}$)^[6], dies deutet auf Fe^{3+} -Ionen hin.

Eine Quadrupolaufspaltung ist aufgrund der kubischen Struktur nicht vorhanden.

Chalkopyrit ist antiferromagnetisch, die Hyperfeinfeldaufspaltung ist mit 11.390 mm/s , entsprechend 35.38 Tesla (Lit. 35.6 T)^[6], geringer als bei Oxiden.

Die berechneten Flächenanteile im Spektrum (ca 46% bei Pyrit und 54% bei Chalkopyrit) sind ein Maß für die Mengenanteile des Eisens im Probengemisch, umgerechnet sind in dem Gemisch ca. 57% Pyrit und 43% Chalkopyrit.

4. Diskussion der Lorentzfunktion (Aufg. 4)

Die Lorentzfunktion, welche zur rechnerischen Auswertung von Mößbauer-Spektren herangezogen wird, soll diskutiert werden.

Die Lorentz-Funktion hat allgemein die Form

$$I(\nu) = I_{\infty} - A \frac{\frac{W^2}{4}}{(\nu - \nu_0)^2 + \frac{W^2}{4}}$$

Zur Bestimmung der Nullstellen wird die Gleichung gleich 0 gesetzt ($I(\nu) = 0$):

$$I(\nu) = I_{\infty} - A \frac{\frac{W^2}{4}}{(\nu - \nu_0)^2 + \frac{W^2}{4}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad I_{\infty} = A \frac{\frac{W^2}{4}}{(\nu - \nu_0)^2 + \frac{W^2}{4}}$$

$$\Leftrightarrow I_{\infty} \left[(v-v_0)^2 + \frac{W^2}{4} \right] = A \frac{W^2}{4} \quad \Leftrightarrow I_{\infty} (v-v_0)^2 + I_{\infty} \frac{W^2}{4} = A \frac{W^2}{4}$$

$$\Leftrightarrow I_{\infty} (v-v_0)^2 = \frac{W^2}{4} (A - I_{\infty}) \quad \Rightarrow (v-v_0) = \pm \sqrt{\frac{\frac{W^2}{4} (A - I_{\infty})}{I_{\infty}}}$$

$$\Rightarrow v = v_0 \pm \sqrt{\frac{\frac{W^2}{4} (A - I_{\infty})}{I_{\infty}}} ; \text{ da } (A - I_{\infty}) \text{ negativ ist, besitzt die Funktion keine Nullstellen.}$$

Zur Bestimmung der Extrema wird die erste Ableitung der Funktion gebildet und ebenfalls gleich 0 gesetzt ($dI(v)/dv = 0$):

$$\frac{dI(v)}{dv} = \frac{2(v-v_0)A \frac{W^2}{4}}{\left[(v-v_0)^2 + \frac{W^2}{4} \right]} \quad \frac{2(v-v_0)A \frac{W^2}{4}}{\left[(v-v_0)^2 + \frac{W^2}{4} \right]} = 0 \text{ f\u00fcr } v = v_0$$

Ein lokales Minimum liegt vor, wenn an dieser Stelle die zweite Ableitung, also $\frac{d^2I(v)}{d^2v} > 0$ ist, ein lokales Maximum liegt vor, wenn dort $\frac{d^2I(v)}{d^2v} < 0$ ist:

$$\frac{d^2I(v)}{d^2v} = \frac{A \frac{W^2}{4} \cdot 2 \left[(v-v_0)^2 + \frac{W^2}{4} \right]^2 - 8 \cdot (v-v_0)^2 \left[(v-v_0)^2 + \frac{W^2}{4} \right] A \frac{W^2}{4}}{\left[(v-v_0)^2 + \frac{W^2}{4} \right]^4}$$

einsetzen von $v = v_0$ f\u00fchrt zu

$$\frac{d^2I(v)}{d^2v} = \frac{A \frac{W^2}{4} \cdot 2 \left[(v_0 - v_0)^2 + \frac{W^2}{4} \right]^2 - 8 \cdot (v_0 - v_0)^2 \left[(v_0 - v_0)^2 + \frac{W^2}{4} \right] A \frac{W^2}{4}}{\left[(v_0 - v_0)^2 + \frac{W^2}{4} \right]^4}$$

$$= \frac{A \frac{W^2}{4} \cdot 2 \left(\frac{W^2}{4} \right)^2}{\left(\frac{W^2}{4} \right)^4} \quad \Rightarrow 0 < \frac{8A}{W^2}$$

Da die zweite Ableitung gr\u00f6\u00dfer 0 ist, liegt an dieser Stelle ein lokales Minimum vor.

Ferner ist zu zeigen, daß W die Linienbreite in halber Höhe des Intensitätsmaximums ist. Wenn das Minimum der Lorentzkurve am Punkt $Q = (\nu_0/(I_\infty - A))$ liegt, folgt daraus, daß die halbe Höhe des Extremums bei $(x_{a,b}/(I_\infty - 1/2A))$ liegt. Ist W die Linienbreite in halber Höhe des Intensitätsmaximums, gilt

$$I\left(\nu_0 + \left(\frac{W}{2}\right)\right) = \frac{1}{2} I(\nu_0)$$

Wird nun $\nu_0 + \frac{W}{2} = \nu$ in die Lorentzfunktion (vereinfachend: $I(\nu) = \frac{const.}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{W}{2}\right)^2}$)

eingesetzt, erhält man $I\left(\nu_0 + \frac{W}{2}\right) = \frac{const.}{\nu_0 + \frac{W}{2} - \left(\frac{W}{2}\right)^2} = \frac{const.}{2\left(\frac{W}{2}\right)^2} = \frac{1}{2} I(\nu_0)$ q.e.d.

5. Fehlerbetrachtung

Die Auflösung der Spektren ist begrenzt durch die Anzahl der Kanäle des Vielkanalanalysators und durch die Strahlungsintensität der Quelle. Je länger ein Spektrum gemessen werden kann und je mehr Kanäle zur Verfügung stehen, desto besser sind anschließend die Möglichkeiten, das Spektrum auszuwerten. Mit der Annahme der Lorentz-Kurve als mathematische Grundlage der Peaks ist natürlich auch schon eine gewisse Näherung getroffen, die aber für die hier vorliegenden Zwecke ausreicht. Ferner müssen bei der Anpassung der Spektren an die berechnete Kurve Faktoren wie Grundlinienhöhe und Lage der Maxima „nach Augenmaß“ durch Eingabe mit einer Maus bestimmt werden. Die Anpassung der Kurven mit „Trillian“ führt am Bildschirm zu einwandfreien Ergebnissen, das kann aber nicht Fehler durch das Eingabeprinzip aufheben, mit anderen Worten, die Anpassung der berechneten an die gemessene Kurve ist nur so gut wie die Erfassung durch den Bediener.

6. Literatur

- ¹ E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter-Verlag, Berlin, 4. Auflage, **1999**, S. 652 - 656.
- ² F.E. Wagner „Mößbauerspektroskopie“ in H. Naumer und W. Heller (Hrsg.), *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1997**, S. 334-345.
- ³ P. Gülich „Mößbauerspektroskopie“ in B.Schröder, J.Rudolph (Hrsg.), *Physikalische Methoden in der Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim **1985**, S.164-204.
- ⁴ R. Ruffler, Praktikumsript.
- ⁵ W.S.Sheldrick, Skriptum zur Vorlesung Analytische Chemie III/IV, Ruhr-Universität Bochum, http://www.ruhr-uni-bochum.de/anachem/Chef/Ana_III/5.6/20isomerieverschiebung/20IS.pdf.
- ⁶ D.J. Vaughn, J.R. Craig, *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*, Cambridge University Press, **1978**, S. 131ff.
- ⁷ J. Huber, Dissertation, Universität Gießen, **2004**, S. 9f.
- ⁸ R.M. Cornell, U. Schwertmann; *The Iron Oxides*, VCH-Verlag, Weinheim, **1996**.