

Damit ist die Möglichkeit, Probleme der Festkörperchemie durch Messungen des Mößbauer-Effekts studieren zu können, offenkundig geworden. Beispielsweise können Fragen der Bindungsverhältnisse und der Molekülsymmetrie, magnetische Erscheinungen und dynamische Vorgänge in Festkörpern untersucht werden. Die Entwicklung der Mößbauer-Spektroskopie im Verlauf der sechziger Jahre steht ganz im Zeichen der Anwendungen in der Festkörperphysik und ganz besonders in der anorganischen Festkörperchemie auf der einen Seite und der Suche nach weiteren Elementen, die sich zur Beobachtung des Mößbauer-Effekts eignen, auf der anderen Seite. Heute sind 36 Elemente bekannt, an denen der Mößbauer-Effekt beobachtet worden ist (Abbildung 1); für weitere 13 Elemente sollte die Beobachtung der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen aufgrund von geeigneten kernphysikalischen Eigenschaften ebenfalls möglich sein.

In den 12 Jahren seit Mößbauers Entdeckung sind nahezu 5000 Arbeiten über Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen veröffentlicht worden. Die Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten hat die Mößbauer-Spektroskopie zu einem vielfach unentbehrlichen analytischen Hilfsmittel gemacht. Neben den älteren spektroskopischen Verfahren wie optische Spektroskopie, Elektronenspinresonanz (ESR), kernmagnetische Resonanz (NMR bzw. KMR) und Kernquadrupolresonanz (NQR bzw. KQR) hat die Mößbauer-Spektroskopie als wertvolle Ergänzung in der Reihe der Untersuchungsmethoden für die Festkörperforschung längst einen festen Platz eingenommen.

1. Prinzip der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen

Die Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen ist im Prinzip vergleichbar mit den bekannten Resonanzerscheinungen in der Akustik, Optik und Radiotechnik. In der Akustik beispielsweise können Schallwellen, die von einer schwingenden Stimmgabel ausgesendet werden, eine etwas entfernt stehende zweite Stimmgabel, die mit der gleichen Eigenfrequenz wie die Sender-Stimmgabel zu schwingen vermag, zum Schwingen anregen. In der Radiotechnik wird das Empfangsgerät optimal auf die Frequenz der von einem bestimm-

ten Sender ausgestrahlten elektromagnetischen Strahlung eingestellt, um möglichst guten Empfang, d. h. maximalen Resonanzeffekt, zu erreichen.

Aus der Optik ist bekannt, daß beispielsweise Natriumatome (in Form von Natrium-Dampf) vom Grundzustand zum nächst höheren Quantenzustand angeregt werden können, wenn diese Natriumatome von Lichtquanten (Licht der Wellenlänge $\lambda = 5890 \text{ \AA}$) getroffen werden, die von angeregten Natriumatomen beim Übergang vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand emittiert werden. Die durch diese Resonanzabsorption angeregten Natriumatome emittieren ihrerseits nach kurzer Zeit (etwa 10^{-9} sec) Licht der gleichen Wellenlänge wie bei der Primäremission in alle Richtungen des Raumes. Diese sogenannte optische Resonanzfluoreszenz ist in Abbildung 2 skizziert.

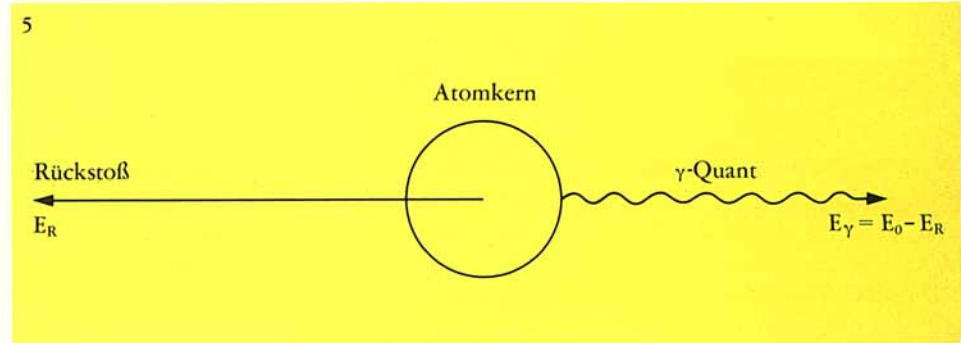
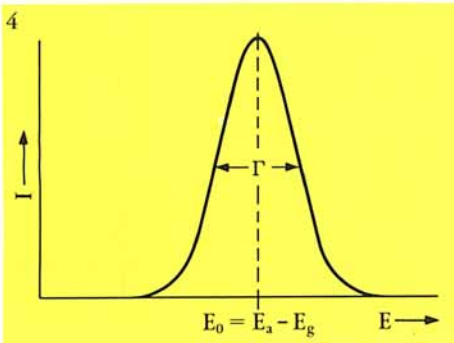
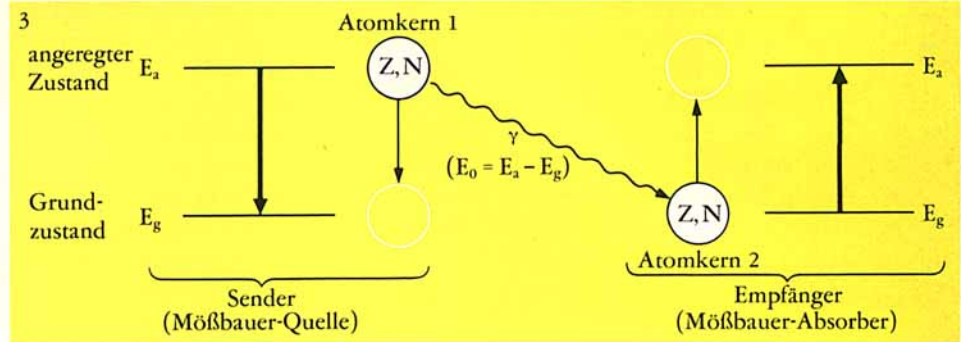
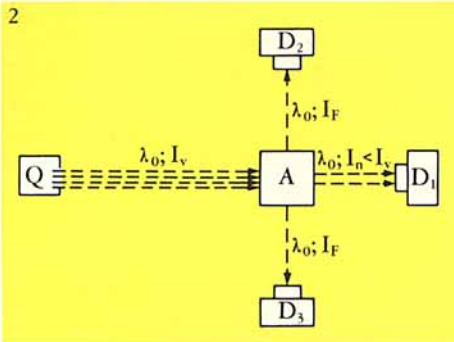
Ganz ähnlich verläuft die Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen. Dieses Phänomen ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Ein Atomkern 1 (mit der Protonenzahl Z und der Neutronenzahl N) befindet sich in einem angeregten Zustand, charakterisiert durch den Energieinhalt E_a . Nach einer sehr kurzen, aber meßbaren mittleren Lebensdauer geht dieser Atomkern in den Grundzustand (mit dem Energieinhalt E_g) über und sendet dabei die Energiedifferenz $E_a - E_g$ als γ -Quant aus. Trifft dieses γ -Quant auf einen identischen Atomkern 2 (Protonenzahl Z und Neutronenzahl N wie bei Atomkern 1), der sich im Grundzustand befindet, dann wird die Energie des γ -Quants vom Atomkern 2 gänzlich absorbiert, und der Atomkern 2 geht vom Grundzustand (E_g) in den angeregten Zustand (E_a) über. Entscheidend für das Gelingen dieses Resonanzvorganges ist, daß die Energie des transmittierten γ -Quants exakt der Energiedifferenz $E_a - E_g$ zwischen dem angeregten und dem Grundzustand entspricht und sowohl beim Emissions- als auch Absorptionsprozeß praktisch nicht verändert wird. Diese Bedingung ist nur unter bestimmten Voraussetzungen erfüllt, die wir in Abschnitt 2 kennenlernen werden. In der Mößbauer-Spektroskopie ist es üblich, die Gesamtheit der Sender-Atomkerne (γ -Quanten emittierende Atomkerne) als Mößbauer-Quelle und die Gesamtheit der Empfänger-Atomkerne

Abb. 2. Schematische Darstellung der optischen Resonanzfluoreszenz. Eine Lichtquelle Q (z. B. Natriumatome im angeregten Zustand) strahlt Licht der Wellenlänge λ_0 (im Fall des Natriums ist $\lambda_0 = 5890 \text{ \AA}$) und der Intensität I_v aus. Im Absorber A (z. B. Natriumatome im Grundzustand) wird ein Teil des Lichts absorbiert, so daß im Detektor D_1 hinter dem Absorber nur noch die Strahlungsintensität I_n , die geringer ist als I_v , gemessen wird. Das in A absorbierte Licht ist gerade dazu geeignet, die Natriumatome aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand überzuführen. Die durch diese Resonanzabsorption angeregten Natriumatome emittieren ihrerseits nach etwa 10^{-9} sec Licht der Wellenlänge $\lambda_n = 5890 \text{ \AA}$ und der Intensität I_f in alle Richtungen des Raumes, das z. B. in den Detektoren D_2 und D_3 gemessen werden kann.

Abb. 3. Prinzip der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen. Ein Atomkern 1 (mit der Protonenzahl Z und der Neutronenzahl N) befindet sich in einem angeregten Zustand, charakterisiert durch den Energieinhalt E_a . Nach sehr kurzer Zeit geht dieser Atomkern in den Grundzustand (mit dem Energieinhalt E_g) über und sendet dabei die Energiedifferenz $E_a - E_g$ als γ -Quant aus. Dieses γ -Quant kann einen identischen Atomkern 2, der sich im Grundzustand befindet, in den angeregten Zustand überführen.

Abb. 4. Intensität I (bzw. Übergangswahrscheinlichkeit) als Funktion der Übergangsenergie E bei Kernübergängen und optischen Übergängen. Man erkennt, daß es besonders viele Übergänge bei der Übergangsenergie $E_0 = E_a - E_g$ (E_a = Energie des angeregten Zustands, E_g = Energie des Grundzustandes) gibt. Γ ist die sogenannte Halbwertsbreite, d. h. die Linienbreite in halber Höhe des Intensitätsmaximums.

Abb. 5. Ein angeregter Atomkern, der sich in einem frei beweglichen Atom oder Molekül befindet, erfährt bei der Emission eines γ -Quants aus Gründen der Impulserhaltung einen Rückstoß: Der Atomkern fliegt mit einer gewissen Geschwindigkeit, die der Rückstoßenergie E_R entspricht, in die zum emittierten γ -Quant (mit der Energie E_γ) entgegengesetzte Richtung.



(γ -Quanten absorbierende Atomkerne) als Mössbauer-Absorber zu bezeichnen, wobei die „Mössbauer-aktiven“ Atomkerne in Quelle und Absorber in verschiedenen Umgebungen eingebettet sein können (Metall, Legierung, chemische Verbindung).

Einige Bemerkungen über Energieübergänge und die dabei auftretenden Spektrallinien mögen dem Leser bei der weiteren Lektüre nützlich sein. Übergänge zwischen verschiedenen Energiezuständen eines Systems (Kernübergänge und optische Übergänge) unterliegen den Gesetzen der Statistik. Für die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. die Intensität I als Funktion der Übergangsenergie E ergibt sich eine Verteilungskurve (Spektrallinie), wie sie in Abbildung 4 schematisiert ist.

Die Verteilungskurve zeigt, daß es besonders viele Übergänge bei einer ausgezeichneten Übergangsenergie E_0 und im Vergleich dazu weniger Übergänge bei größeren und kleineren Werten der Übergangsenergie gibt. Die Übergangsenergie E_0 mit dem Intensitätsmaximum ist definitionsgemäß gleich der Energiedifferenz $E_a - E_g$ zwischen einem erlaubten angeregten und dem Grundzustand eines Atomkerns (Abbildung 3). Der Verlauf der Spektrallinien wird (nach Lorentz) mathematisch durch die Beziehung

$$I = \frac{\text{const}}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (1)$$

beschrieben. Eine charakteristische Größe einer Spektrallinie ist die sogenannte Halbwertsbreite Γ (= Linienbreite in halber Höhe des Intensitätsmaximums). Die von der Natur festgelegte untere Grenze für die Linienbreite wird natürliche Linienbreite Γ_0 genannt. Sie ist durch die Heisenbergsche Unschärfe-Relation

$$\Gamma_0 \cdot \tau = \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

mit der mittleren Lebensdauer τ eines angeregten Zustands verknüpft, die somit die Mindestbreite der Spektrallinie bestimmt. Meistens werden im Experiment breitere Spektrallinien beobachtet, als Γ_0 angibt.

Für die bei Kernübergängen emittierten und absorbierten γ -Quanten (Abbildung 3) ergeben sich derartige Spektrallinien von Lorentzform. Im Mössbauer-Experiment, d. h. bei der Beobachtung der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen, müssen sich Emissions- und Absorptionslinie möglichst weitgehend überlappen, wenn man möglichst großen Resonanzeffekt erreichen will. Die wichtigste Voraussetzung dafür, daß γ -Quanten von Atomkernen

resonant absorbiert werden können, ist die völlige Ausschaltung des Rückstoßeffekts bei der Emission und Absorption der γ -Quanten.

2. Der Rückstoßeffekt und die Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen

Ein angeregter Atomkern, der sich in einem frei beweglichen Atom oder Molekül befindet (z. B. radioaktives Nuklid in der Gasphase oder in Lösung), erfährt bei der Emission eines γ -Quants aus Gründen der Impulserhaltung einen Rückstoß. Infolgedessen fliegt der Atomkern mit einer gewissen Geschwindigkeit, die der Rückstoßenergie E_R entspricht, in die zum emittierten γ -Quant entgegengesetzte Richtung (Abbildung 5).

Die vom emittierten γ -Quant mitgenommene Energie E_γ ist nun nicht mehr exakt gleich der Energiedifferenz zwischen den beiden Kernzuständen, $E_0 = E_a - E_g$, sondern ist um den Betrag der auf den Kern (als linearen Impuls) übertragenen Rückstoßenergie E_R vermindert: $E_\gamma = E_0 - E_R$. Ein entsprechender Rückstoßeffekt tritt bei der Absorption eines γ -Quants durch einen Atomkern in einem frei beweglichen Atom oder Molekül auf. Hier muß — wenn Resonanzabsorption eintreten soll — das γ -Quant eine Energie mitbringen, die um den Betrag der beim

Absorptionsprozeß infolge Impulsübertragung auf den Kern verlorengehenden Rückstoßenergie E_R größer ist als E_0 . Die Folge dieser Rückstoßeffekte ist, daß Emissions- und Absorptionslinie nicht an der Stelle E_0 auftreten, sondern jeweils um den Betrag E_R verschoben werden, die Emissionslinie nach kleineren und die Absorptionslinie nach größeren Energiewerten (Abbildung 6).

Berechnet man die Rückstoßenergie mit Hilfe der Beziehung

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (3)$$

(m = Masse des Atomkerns, c = Lichtgeschwindigkeit, E_0 = Übergangsenergie) und vergleicht sie mit den Werten für die natürliche Linienbreite Γ_0 , die für die Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen von Interesse sind ($10^{-9} < \Gamma_0 < 10^{-5}$ eV), so stellt man fest, daß die Werte für die Rückstoßenergie E_R um einige Größenordnungen größer sind als diejenigen für die natürliche Linienbreite Γ_0 . Da Emissions- und Absorptionslinie infolge des Rückstoßeffekts um den Betrag $2 E_R$ (vielfach 10^6 und mehr natürliche Linienbreiten) voneinander getrennt auftreten (Abbildung 6), ist eine Überlappung beider Linien und damit die Beobachtung von Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen in Gasen und in flüssiger Phase praktisch aussichtslos.*

Anders liegen die Verhältnisse im Festkörper, wo emittierende und absorbierende Atomkerne bzw. Atome — durch chemische Bindung an Nachbaratome gekettet — Teile eines Kristallverbandes sind.

*Demgegenüber ist die optische Resonanzfluoreszenz in Gasen und in Lösung ohne Schwierigkeiten experimentell nachweisbar, da bei den Elektronenübergängen in den äußersten Schalen unter Emission von sichtbarem Licht sowie bei Übergängen zwischen Schwingungszuständen in Molekülen wesentlich kleinere Rückstoßenergien als bei Kernübergängen auftreten. Hier sind die Rückstoßenergie und die natürliche Linienbreite der Spektrallinie von gleicher Größenordnung (E_R , $\Gamma_0 \approx 10^{-8}$ eV), so daß Emissions- und Absorptionslinie sich zu einem hohen Grad überlappen können.

In diesem Falle ist es möglich, daß der beim Emissions- und Absorptionsakt auftretende Rückstoß nicht vom einzelnen emittierenden bzw. absorbierenden Atomkern wie im Falle eines freien Atoms oder Moleküls, sondern vom gesamten Kristall aufgenommen wird. Die auf den Kristall übertragene Rückstoßenergie E_R tritt zum Teil als Translationsenergie und zum Teil als zusätzliche innere Energie (zur Anregung von Gitterschwingungen) in Erscheinung. Mößbauer konnte im Jahre 1958 die Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen an ^{191}Ir -Kernen in kristalliner Umgebung nachweisen.

Dabei beobachtete er eine Zunahme des Resonanzeffekts mit abnehmender Temperatur von Quelle und Absorber. Mößbauer deutete seine Beobachtungen auf der Grundlage der Quantenmechanik. Er konnte zeigen, daß in einem Kristall Kernübergänge ohne gleichzeitige Änderung des Gitterschwingungszustandes möglich sind. Da die Translationsenergie wegen der enorm großen Masse des Kristalls in jedem Fall verschwindend klein ist (sehr viel kleiner als die natürliche Linienbreite Γ_0), bedeutet dies, daß Kernübergänge mit absolut rückstoßfreier Emission bzw. Absorption von γ -Quanten eintreten können. Somit werden Emissions- und Absorptionslinie nicht mehr rückstoßverschoben, so daß sie sich mehr oder weniger stark überlappen können. (Der Überlappungsgrad wird nunmehr ausschließlich durch Unterschiede in der chemischen und physikalischen Beschaffenheit von Quelle und Absorber bestimmt, s. dazu Abschnitt 4). Mößbauer hat dieses Phänomen „rückstoßfreie Kernresonanzabsorption“ oder „Kernresonanzabsorption mit eingefrorenem Rückstoß“ genannt. Zu Ehren des Entdeckers spricht man heute vom „Mößbauer-Effekt“.

Als Bedingung für eine hohe Wahrscheinlichkeit von rückstoßfreier Emission und Absorption von γ -Quanten gibt Mößbauer die Beziehung an:

$$\frac{E_0^2}{2mc^2} < k \cdot \Theta \quad (4)$$

(k = Boltzmann-Konstante; $\Theta = (h \cdot \nu_g)/k$ = Debye-Temperatur; h = Plancksches Wirkungsquantum; ν_g = Grenzfrequenz, obere Grenze des Schwingungsspektrums eines Kristalls. Θ ist ein Maß für die Bindungsfestigkeit.)

Daraus ist unmittelbar ersichtlich, daß bei einer gegebenen Temperatur die Wahrscheinlichkeit für rückstoßfreie Emission und Absorption von γ -Quanten umso größer ist, je fester die betrachteten Atomkerne bzw. Atome im Kristallverband gebunden sind und je kleiner die Übergangsenergie E_0 ist. (Für eine erfolgreiche Beobachtung des Mößbauer-Effekts sollte die Übergangsenergie $E_0 < 180$ keV betragen.) Mit abnehmender Temperatur werden die Gitterschwingungen mehr und mehr eingefroren. Damit wird die Umwandlung von Rückstoßenergie in innere Energie immer mehr erschwert. Aus diesem Grunde nimmt die Wahrscheinlichkeit für rückstoßfreie Emission und Absorption von γ -Quanten mit abnehmender Temperatur zu.

3. Experimentelle Beobachtung des Mößbauer-Effekts

3.1. Einfache Anordnung zum Nachweis des Mößbauer-Effekts

Die experimentelle Anordnung zur Beobachtung des Mößbauer-Effekts (rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen) besteht im wesentlichen aus einer Quelle, einem Absorber und einem Detektor für γ -Strahlung; diese Teile sind koaxial in dieser Reihenfolge angeordnet (Abbildung 7).

Die angeregten Mößbauer-Kerne entstehen im allgemeinen in der Quelle durch radioaktiven Zerfall eines Ausgangsnuklids. Beispielsweise entsteht das für die Beobachtung des Mößbauer-Effekts besonders gut geeignete ^{57}Fe im angeregten Zustand aus dem radioaktiven ^{57}Co durch K-Einfang**. Der entstandene ^{57}Fe -Kern verweilt mit einer mittleren Lebensdauer von $\tau \approx 10^{-7}$ sec im angeregten Zustand ($E_a = 14\,400$ eV) und gibt dann beim Übergang in den Grundzustand die Energie in Form eines γ -Quants ab. Treffen diese γ -Quanten im Resonanzexperiment auf ^{57}Fe -Kerne des Absorbers, die sich im Grundzustand befinden, so werden die

**K-Einfang ist eine spezielle Kernzerfallsreaktion, bei der der Atomkern ein Elektron aus der K-Schale, d. h. der dem Kern nächstliegenden Elektronenschale, einfängt und dabei seine Protonenzahl um eine Einheit erniedrigt.

Abb. 6. Infolge des Rückstoßeffekts beim frei emittierenden bzw. absorbierenden Atomkern treten Emissions- und Absorptionslinie nicht an der Stelle E_0 auf, sondern sie werden jeweils um den Betrag E_R verschoben, die Emissionslinie nach kleineren und die Absorptionslinie nach größeren Energiewerten.

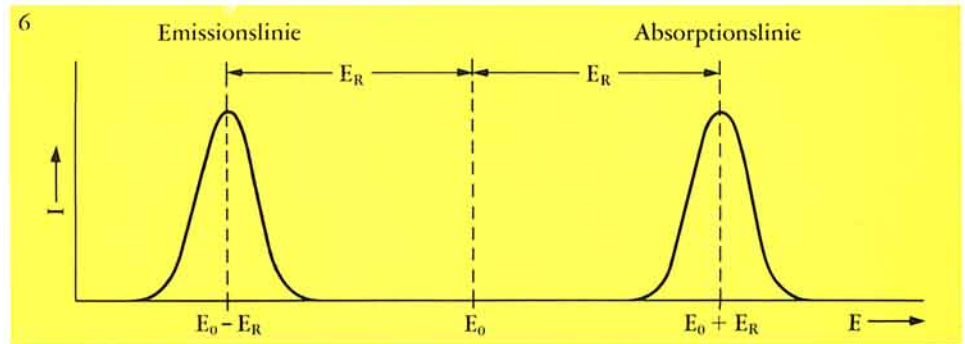


Abb. 7. Experimentelle Anordnung zum Nachweis des Mößbauer-Effekts.

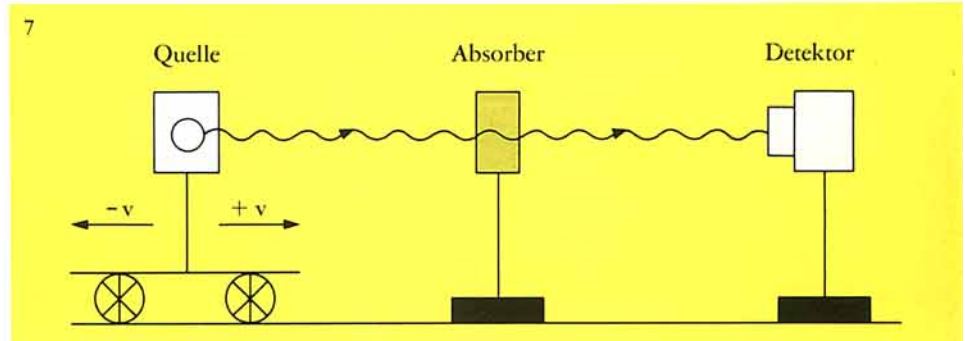
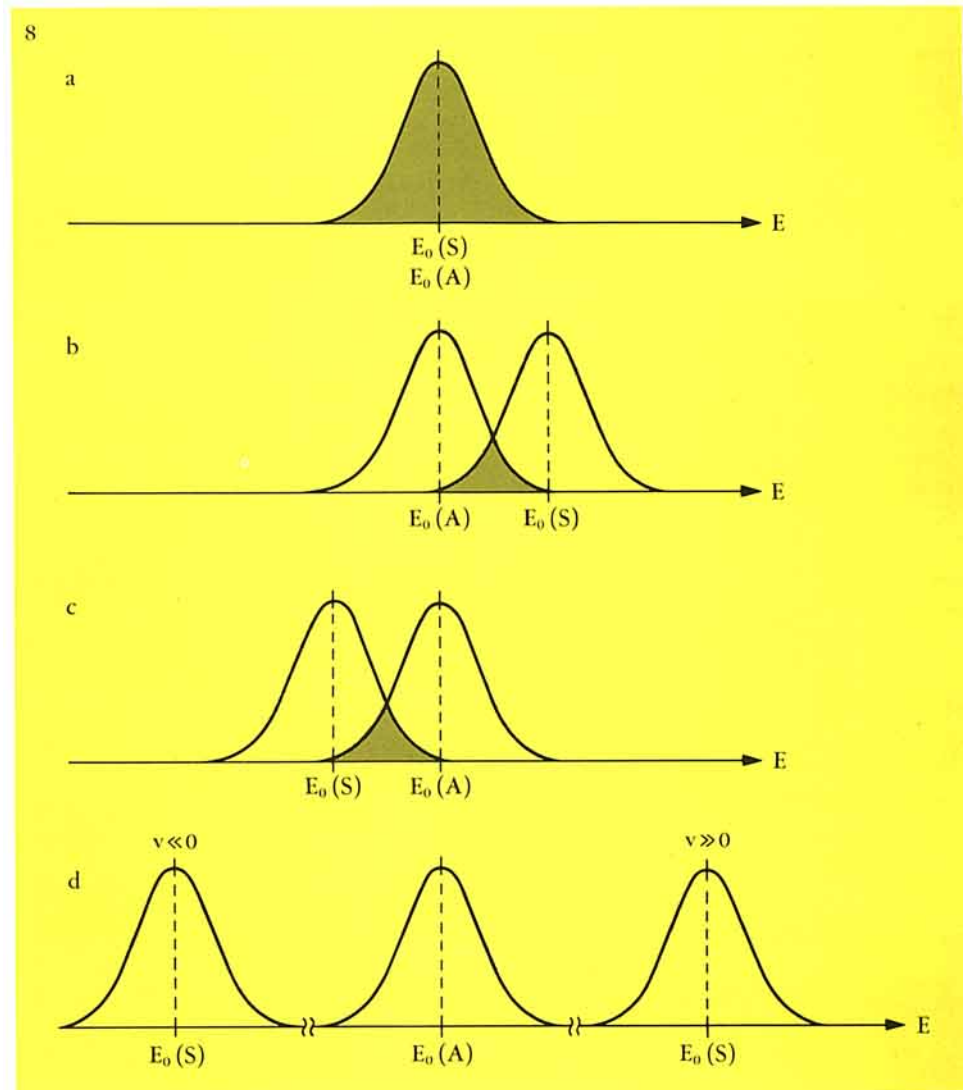


Abb. 8. Der Grad der Überlappung zwischen Emissions- und Absorptionslinie von rückstoßfrei emittierten und absorbierten γ -Quanten bei verschiedenen Relativgeschwindigkeiten v zwischen Quelle und Absorber (Quelle bewegt sich, Absorber in Ruhe). $E_0(S)$ = Übergangsenergie in der Quelle (S); $E_0(A)$ = Übergangsenergie im Absorber (A). a. $v = 0$: maximale Überlappung; b. $v > 0$: teilweise Überlappung; c. $v < 0$: teilweise Überlappung; d. $v \gg 0$, $v \ll 0$: keine Überlappung.



γ -Quanten absorbiert, und die ^{57}Fe -Kerne gehen in den angeregten Zustand über. Anschließend emittieren die durch Resonanzabsorption angeregten ^{57}Fe -Kerne ihre Energie (in Form von γ -Quanten) in alle Richtungen des Raumes. Der Detektor hinter dem Absorber registriert im Resonanzfall einen scharfen Abfall in der Zählrate. Gleichzeitig würde ein Detektor, der nahe dem Absorber senkrecht zur Strahlrichtung steht, ein plötzliches Ansteigen der Zählrate registrieren (in völliger Analogie zur experimentellen Beobachtung der optischen Resonanzfluoreszenz, vgl. dazu Abbildung 2).

Im folgenden ist kurz beschrieben, wie man mit Hilfe der in Abbildung 7 skizzierten einfachen Anordnung die Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen „abtasten“ kann (dabei bleiben die in Abschnitt 4 zu besprechenden Wechselwirkungen zwischen Atomkernen und elektrischen und magnetischen Feldern am Kernort außer acht). Befinden sich Quelle und Absorber in Ruhe (Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber $v = 0$), dann werden sich Emissions- und Absorptionslinie von rückstoßfrei transmittierten γ -Quanten in idealer Weise überlappen (Abbildung 8 a).

In diesem Fall wird von den rückstoßfrei emittierten γ -Quanten ein besonders hoher Anteil von resonanzfähigen Atomkernen im Absorber absorbiert. Dieser Idealfall von (maximaler) Resonanzabsorption läßt sich in kontrollierter Weise zerstören, indem man Quelle und Absorber mit konstanter Relativgeschwindigkeit gegeneinander bewegt. Bewegt man zum Beispiel die Quelle auf den Absorber zu (Relativgeschwindigkeit per definitionem positiv, $v > 0$), so erhalten die rückstoßfrei emittierten γ -Quanten infolge des Doppler-Effekts* einen zusätzlichen Impuls in Emissionsrichtung, und die Emissionslinie wird damit in Richtung höherer Übergangsenergie verschoben (Abbil-

dung 8 b). Bewegt sich die Quelle vom Absorber weg (Relativgeschwindigkeit per definitionem negativ, $v < 0$), so erfahren die γ -Quanten einen Impuls entgegengesetzt zur Emissionsrichtung, und daraus resultiert eine Verschiebung der Emissionslinie in Richtung kleinerer Übergangsenergie (Abbildung 8 c). Die Absorptionslinie bleibt in allen diesen Fällen unverschoben, da der Absorber sich in Ruhe befindet. Die Konsequenzen der Relativbewegung zwischen Quelle und Absorber für die Resonanzabsorption werden aus Abbildung 8 unmittelbar ersichtlich: Für Relativgeschwindigkeiten $v \neq 0$ ist der Grad der Überlappung zwischen Emissions- und Absorptionslinie kleiner als bei ruhender Quelle und ruhendem Absorber ($v = 0$). Im Vergleich zu Fall a der Abbildung 8 finden im Absorber weniger Absorptionsprozesse statt; die entsprechenden vom Detektor registrierten Zählraten sind bei $v \neq 0$ größer als bei $v = 0$ (Abbildung 9).

Erfährt die Emissionslinie infolge einer verhältnismäßig hohen Relativgeschwindigkeit eine derart starke Dopplerverschiebung, daß der Überlappungsbereich und damit der beobachtete Resonanzeffekt Null werden (Abbildung 8 d), so tritt keine Überlappung mehr auf. Auf diese Weise kann man die Resonanzen kontrolliert „abtasten“, d. h. die Resonanzlinien aufsuchen. Die entsprechende Auftragung der „relativen Transmission“ als Funktion der Relativgeschwindigkeit (Dopplergeschwindigkeit) (Abbildung 9) zwischen Quelle und Absorber nennt man „Mößbauer-Spektrum“. Dabei ist die relative Transmission T definiert als $T = (Z_v/Z_{v\infty}) \cdot 100 [\%]$ (Z_v = Zählrate im Resonanzbereich, $Z_{v\infty}$ = Zählrate im Nicht-Resonanzbereich der Relativgeschwindigkeit).

3.2. Mößbauer-Spektrometer für routinemäßige Messungen

Für die routinemäßige Aufnahme von Mößbauer-Spektren wäre das in Abschnitt 3.1 beschriebene Verfahren des schrittweisen Ab tastens der Resonanzlinien durch stufenweise Veränderung der Relativgeschwindigkeit viel zu umständlich und zeitraubend. Stattdessen benutzt man Apparaturen, bei denen die Relativgeschwindigkeit innerhalb eines gewissen Bereichs kontinuierlich und in periodischer Folge

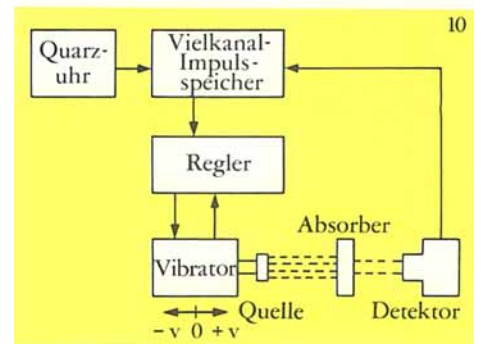
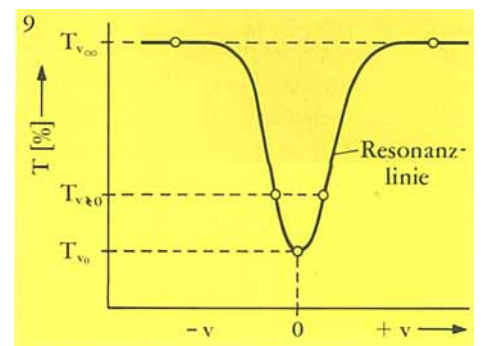


Abb. 9. Relative Transmission T [%] als Funktion der Relativgeschwindigkeit v zwischen Quelle und Absorber: „Mößbauer-Spektrum“ (ohne Berücksichtigung von Kernwechselwirkung). Die „relative Transmission“ ist definiert als Zählrate Z_v im Resonanzbereich dividiert durch Zählrate $Z_{v\infty}$ im Nicht-Resonanzbereich der Relativgeschwindigkeit v , das Ganze multipliziert mit 100.

Abb. 10. Vereinfachtes Schema für den Aufbau und die Funktionsweise eines Mößbauer-Spektrometers.

*Der nach dem Entdecker Ch. Doppler (1843) benannte Effekt besagt folgendes: Sendet eine Quelle Schallwellen oder elektromagnetische Wellen der Frequenz ν_Q aus, dann nimmt ein Beobachter die Frequenz $\nu_B > \nu_Q$ wahr, wenn sich die Quelle ihm nähert, und die Frequenz $\nu_B < \nu_Q$, wenn sich die Quelle von ihm entfernt.

variiert wird und gleichzeitig die zu den Momentangeschwindigkeiten gehörigen Zählraten (bzw. relativen Transmissionen) registriert werden. Der Aufbau und die Funktionsweise eines solchen „Mößbauer-Spektrometers“ ist aus dem Schema der Abbildung 10 ersichtlich.

Die Quelle (oder der Absorber) ist an der schwingenden Achse eines elektromechanischen Vibrators befestigt (Lautsprechersystem). Der Vibrator schwingt mit einer bestimmten Frequenz (z. B. 20 Hertz), die an einer Quarzuhr eingestellt werden kann, und mit einer einstellbaren Amplitude relativ zum Absorber. Der Bewegungsvorgang der Quelle läßt sich so gestalten, daß sich die Momentangeschwindigkeit der Quelle innerhalb eines bestimmten Geschwindigkeitsbereiches von einem maximal positiven Wert $+v$ bis zu einem maximal negativen Wert $-v$ linear mit der Zeit verändert, und zwar in periodischer Folge mit der vorgegebenen Fre-

quenz. Der Vibrator ist über eine elektronische Regeleinheit mit einem Impulsspeicher synchronisiert, der eine Vielzahl von Kanälen (z. B. 400) zur Speicherung der vom Detektor gelieferten Impulse besitzt. Die Kanäle können periodisch der Reihe nach geöffnet und geschlossen werden. Durch die Synchronisation zwischen Quellenbewegung und Kanalfortschaltung wird erreicht, daß jeder einzelne Kanal jeweils einer ganz bestimmten Momentangeschwindigkeit der Quelle zugeordnet ist. Ein bestimmter Kanal ist nur so lange für ankommende Impulse geöffnet, wie die Quelle sich mit der zugehörigen Momentangeschwindigkeit bewegt. Die Zuordnung von Kanalzahl und Relativgeschwindigkeit bei dreieckförmigem Geschwindigkeitsverlauf geht aus Abbildung 11 hervor.

Da im Verlauf einer Periode jede Momentangeschwindigkeit zweimal auftritt, wird auch das Mößbauer-Spektrum zwei-

mal, und zwar spiegelbildlich symmetrisch zueinander, registriert.

4. Die wichtigsten Parameter von Mößbauer-Spektren und ihre Bedeutung für die Chemie

In Mößbauer-Spektren können eine oder mehrere Resonanzlinien auftreten. Die Anzahl der Resonanzlinien und ihre Lage bezüglich der Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber werden durch Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und elektrischen bzw. magnetischen Feldern am Kernort bestimmt. Solche Felder werden in erster Linie von den Valenzelektronen hervorgerufen; sie sind empfindlich gegenüber geringfügigen Veränderungen in der Valenzschale und ändern sich somit mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Stoffen. Die Stärke und die Art solcher Wechselwirkungen können im Mößbauer-Spektrum anhand von drei Parametern beschrieben

Tabelle 1. Die in der Mößbauer-Spektroskopie wichtigen Wechselwirkungen zwischen Kern und Elektronenfeldern, die

sie beschreibenden Parameter und die daraus herleitbaren Informationen für die Chemie.

Art der Wechselwirkung	Mößbauer-Parameter	Informationen für die Chemie
Elektrische Monopol-Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen am Kernort	Isomerieverschiebung δ [mm/sec]	a. Oxidationszustand (nominelle Wertigkeit) des Mößbauer-Nuklids b. Bindungseigenschaften in Komplexverbindungen (Kovalenzeffekte zwischen Zentralatom und Liganden, Delokalisierung von d-Elektronen durch d π -Rückbindung, Abschirmung von s-Elektronen durch p- und d-Elektronen) c. Elektronegativität von Liganden
Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment eines Korns und einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort	Quadrupolaufspaltung ΔE_Q [mm/sec]	a. Molekülsymmetrie b. Oxidationszustand (nominelle Wertigkeit) c. Bindungseigenschaften
Magnetische Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment eines Korns und einem magnetischen Feld am Kernort	Magnetische Aufspaltung ΔE_M [mm/sec]	Magnetisches Verhalten (z. B. Ferro-, Antiferro-, Para-, Diamagnetismus) und daraus z. B. Wertigkeit

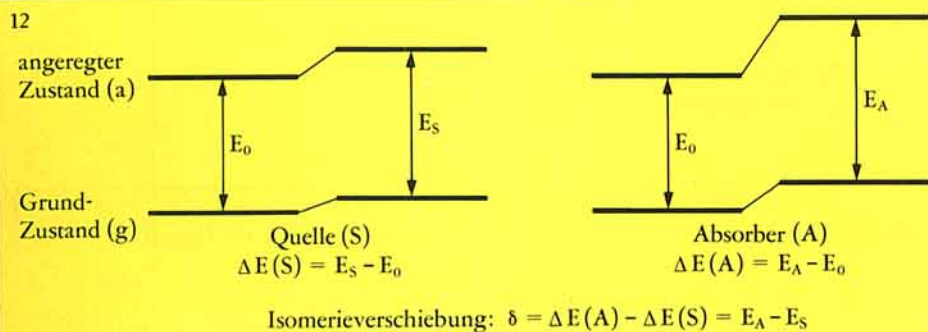
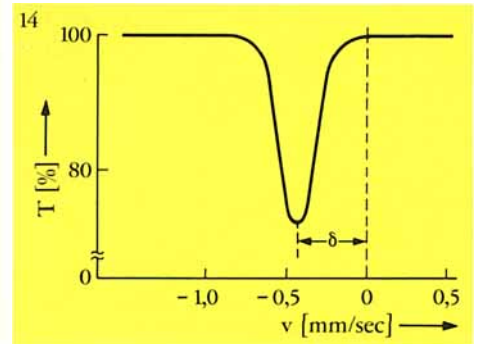
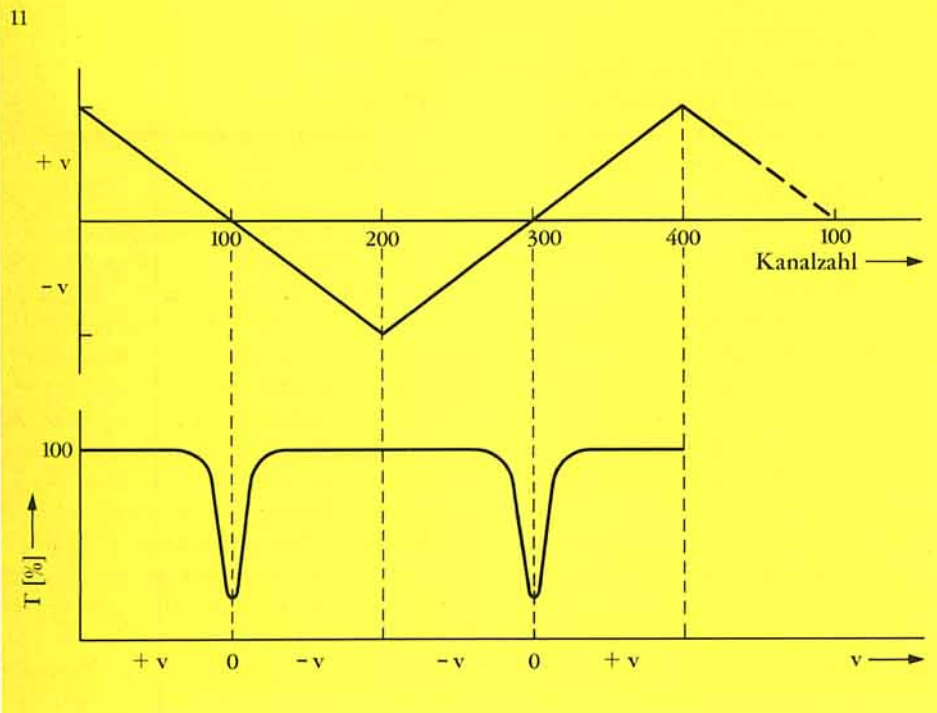


Abb. 11. Zuordnung von Kanalzahl und Relativgeschwindigkeit v zwischen Quelle und Absorber bei dreieckförmigem Geschwindigkeitsverlauf (T = relative Transmission).

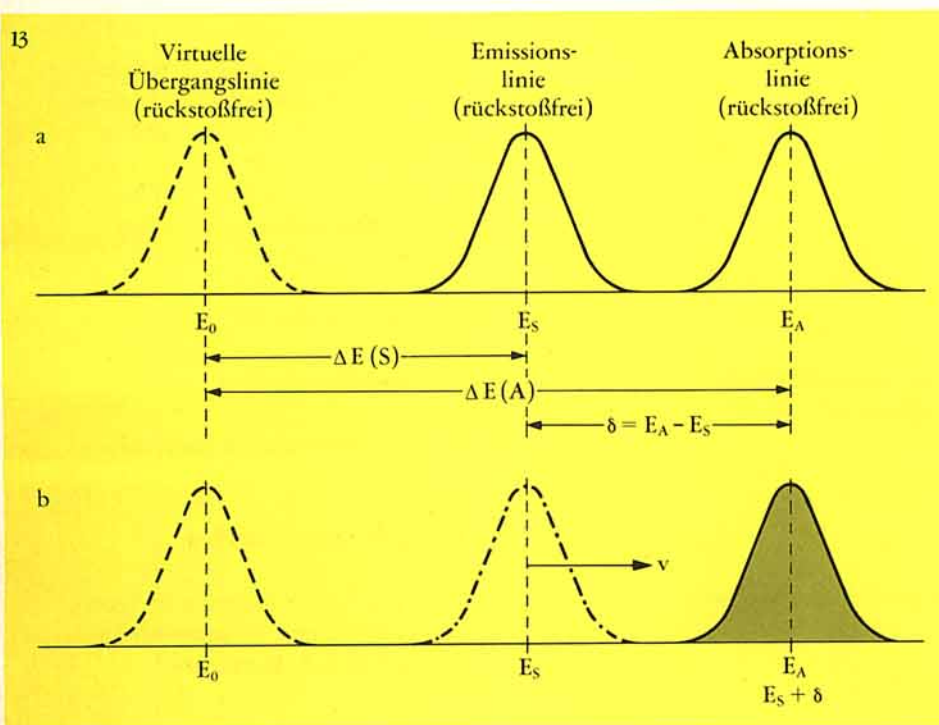


Abb. 12. Die „Isomerieverschiebung“ (chemische Verschiebung) δ beruht auf der Verschiebung des Kernniveaus infolge von elektrischer Monopolwechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen am Kernort.

Abb. 13. Mössbauer-Effekt bei chemischer oder physikalischer Verschiedenheit von Quelle und Absorber (nur elektrische Monopolwechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen). a. Die Quelle S und der Absorber A sind chemisch oder physikalisch verschieden, daher überlappen Emissions- und Absorptionslinie nicht. b. Resonanzfall: Durch Bewegung der Quelle S mit der Geschwindigkeit $v \cong \delta$ zum Absorber hin kommt es zur optimalen Überlappung zwischen Emissions- und Absorptionslinie.

Abb. 14. Mössbauer-Spektrum von $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ bei $25^\circ C$ (Quelle: $^{57}Co/Pt$ bei $25^\circ C$).

werden, die für die Chemie von ausschlaggebender Bedeutung sind, nämlich: Isomerieverschiebung δ , elektrische Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und magnetische Aufspaltung ΔE_M . In Tabelle 1 sind diese Mößbauer-Parameter zusammen mit der jeweils zugrunde liegenden Wechselwirkung und die daraus herleitbaren Informationen für die Chemie aufgeführt.

Das Zustandekommen der Isomerieverschiebung, der elektrischen Quadrupolaufspaltung und der magnetischen Aufspaltung wird im folgenden ein wenig näher betrachtet.

4.1. Isomerieverschiebung

Das Zustandekommen von Isomerieverschiebung (chemische Verschiebung) wird an Hand von Abbildung 12 erläutert.

Bei Kernübergängen zwischen dem angeregten und dem Grundzustand tritt in Abwesenheit jeglicher Störungen und Wechselwirkungen die Übergangsenergie E_0 auf. Da man es aber praktisch niemals mit nackten Atomkernen, sondern nur mit Atomen oder Molekülen zu tun hat, und da außerdem Atomkerne nicht punktförmig sind, sondern eine räumliche Ausdehnung haben, die im angeregten Zustand anders ist als im Grundzustand, tritt bei Kernübergängen nicht E_0 , sondern eine gegenüber E_0 wenig geänderte Energie E_S bzw. E_A auf (relative Änderung $\Delta E/E_0 \ll 1$). Die Ursache dafür ist die sogenannte elektrische Monopolwechselwirkung zwischen Atomkernen und Elektronen am Kernort; sie läßt sich folgendermaßen kurz beschreiben:

In Atomen bewegen sich Elektronen nicht nur um den Atomkern, sondern können sich auch im Atomkern selbst aufhalten (vorwiegend s-Elektronen haben diese Fähigkeit). Man spricht deshalb von einer Elektronendichte am Kernort, ausgedrückt durch das Quadrat der Wellenfunktion an der Stelle $r = 0$, $|\psi(0)|^2$. Die Elektronen am Kernort treten in Coulombsche Wechselwirkung mit dem positiv geladenen Atomkern (elektrische Monopolwechselwirkung); dadurch ändert sich der Energiezustand des Kerns. Da der Atomkern im angeregten Zustand eine andere räumliche Ausdehnung als im Grundzustand hat, ist auch — bei gleichbleibender Elektronendichte am Kernort — die elek-

trische Monopolwechselwirkung in den beiden Kernzuständen verschieden stark. Die Folge davon ist eine unterschiedliche Verschiebung des Energieniveaus im Grundzustand und im angeregten Zustand (Abbildung 12). Die virtuelle Übergangsenergie E_0 in der Quelle geht dann in die wahre Übergangsenergie E_S über (siehe dazu auch Abbildung 13). Die Differenz $\Delta E(S) = E_S - E_0$ wird durch zwei Faktoren bestimmt, die bei dieser Art von Wechselwirkung eine Rolle spielen, nämlich die Elektronendichte am Kernort (sogenannter Hüllenfaktor) und die unterschiedliche räumliche Ausdehnung des Atomkerns im angeregten und im Grundzustand, ausgedrückt durch die Differenz der mittleren Kernradienquadrate im angeregten und im Grundzustand, $(R_A^2 - R_G^2)$ (sogenannter Kernfaktor). Die Theorie liefert für $\Delta E(S)$ in der Quelle den Ausdruck:

$$\Delta E(S) = E_S - E_0 = \text{const} \cdot |\psi(0)|_S^2 \cdot (R_A^2 - R_G^2) \quad (5)$$

Die für die Quelle angestellten Betrachtungen gelten natürlich gleichermaßen für den Absorber. Man erhält analog zu (5):

$$\Delta E(A) = E_A - E_0 = \text{const} \cdot |\psi(0)|_A^2 \cdot (R_A^2 - R_G^2) \quad (6)$$

Unterscheidet sich die Umgebung des Mößbauer-Kerns in Quelle und Absorber in chemischer Hinsicht (z. B. verschiedene Verbindungen) oder physikalischer Hinsicht (z. B. unterschiedlicher äußerer Druck in Quelle und Absorber), dann liegen verschiedene Elektronendichten am Kernort vor ($|\psi(0)|_S^2 \neq |\psi(0)|_A^2$), und damit sind auch die Energiedifferenzen $\Delta E(S)$ und $\Delta E(A)$ verschieden. (Der Kernfaktor $R_A^2 - R_G^2$ bleibt konstant, da man es in einem Quelle-Absorber-Paar nur mit ein und demselben Mößbauer-Kern zu tun hat.) Im Mößbauer-Experiment können die Absolutbeträge der Energieverschiebungen $\Delta E(S)$ und $\Delta E(A)$ für sich nicht beobachtet werden, stattdessen wird immer nur die Differenz gemessen:

$$\delta = \Delta E(A) - \Delta E(S) = E_A - E_S \quad (7)$$

Mit (5) und (6) folgt daraus:

$$\delta = \text{const} \cdot \{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \} \cdot (R_A^2 - R_G^2) \quad (8)$$

(const = $2/5 \pi Z e^2$ mit Z = Protonenzahl, e = Elementarladung). Die Differenz δ wird Isomerieverschiebung (oder chemi-

sche Verschiebung) genannt. δ ist eine äußerst empfindliche Sonde für Veränderungen in der Valenzschale. Änderungen im Oxidationszustand oder in den Bindungsverhältnissen, z. B. durch Elektronenverschiebungen zwischen Zentralatom und Liganden in Übergangsmetallkomplexen, haben zwangsläufig eine Änderung der Elektronendichte am Kernort und damit der Isomerieverschiebung δ zur Folge. Somit kann man durch Messung der Isomerieverschiebung δ im Mößbauer-Experiment wichtige Informationen hinsichtlich chemischer und physikalischer Eigenschaften von Festkörpern erhalten.

Zur Messung der Isomerieverschiebung δ werden im Mößbauer-Experiment Quelle und Absorber relativ zueinander bewegt. Die für maximalen Resonanzeffekt erforderliche Relativgeschwindigkeit v entspricht der gesuchten Isomerieverschiebung δ (Abbildung 13).

Im Mößbauer-Spektrum ist die Isomerieverschiebung als Abstand der Resonanzlinie (bzw. des Schwerpunkts eines Multipletts) von der Relativgeschwindigkeit Null gegeben. Als Beispiel ist in Abbildung 14 das Mößbauer-Spektrum von $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ gezeigt. Die gemessene Isomerieverschiebung beträgt in diesem Fall $\delta = -0,39$ mm/sec. Mit Hilfe der einfachen Relation $E_D/\delta = E_S/c$ (c = Lichtgeschwindigkeit) läßt sich die entsprechende Energie E_D berechnen, um welche die Energie E_S (^{57}Fe : $E_{S,A} = 14400$ eV) der emittierten γ -Quanten durch Bewegung der Quelle relativ zum Absorber verändert werden muß, um maximalen Resonanzeffekt zwischen Quelle und Absorber zu erreichen:

$$\begin{aligned} E_D &= \frac{\delta}{c} \cdot E_{S,A} \\ &= - \frac{0,39 \cdot 10^{-3} \text{ m/sec}}{3 \cdot 10^8 \text{ m/sec}} \cdot 14400 \text{ eV} \\ &= -1,9 \cdot 10^{-8} \text{ eV} \end{aligned}$$

Isomerieverschiebungen von der Größenordnung 10^{-8} eV sind typisch für Verbindungen des Eisens und vieler anderer Elemente, die mit Hilfe des Mößbauer-Effekts untersucht werden können. Derart kleine Energieeffekte, die durch Veränderungen in der Valenzschale hervorgerufen werden, lassen sich mit Hilfe des Mößbauer-Effekts mit großer Genauigkeit bequem messen.

4.2. Quadrupolaufspaltung

Ein inhomogenes elektrisches Feld am Kernort führt zu einer Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment Q eines Korns (elektrische Quadrupolwechselwirkung). Als Folge davon spalten Kernenergieniveaus (mit einem Spin $I > 1/2$) in $(I + 1/2)$ Subniveaus auf. Die einzelnen Subniveaus sind durch die magnetische Spinkuantenzahl m_I charakterisiert. In Abbildung 15 ist dies am Beispiel des ^{57}Fe - und ^{119}Sn -Korns schematisch gezeigt. Kernniveaus mit einem Spin $I = 0$ und $1/2$ kann man kein Quadrupolmoment zuordnen, deshalb spaltet der Grundzustand von ^{57}Fe bzw. ^{119}Sn nicht auf.

Bei Übergängen zwischen dem angeregten und dem Grundzustand können alle Subniveaus der betreffenden Zustände Ausgangs- bzw. Endniveau von Kernübergängen sein. Aus diesem Grunde sind beim ^{57}Fe bzw. ^{119}Sn zwei Übergangslinien (1 und 2 in Abbildung 15) möglich, die sich energetisch um den Betrag ΔE_Q der Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_Q \approx 10^{-8}$ eV bei Eisen- und Zinnverbindungen) voneinander unterscheiden, und die auf Grund der in Abschnitt 4.1 besprochenen elektrischen Monopolwechselwirkung um den gleichen Betrag (\triangleq Isomerieverschiebung δ) verschoben sind. Allgemein treten bei Quadrupolwechselwirkung hinreichender Stärke zwei oder mehr Resonanzlinien im Mößbauer-Spektrum auf. Die Anzahl der Resonanzlinien hängt einerseits vom Spin I der beteiligten Atomkerne im angeregten bzw. Grundzustand und andererseits von quantenmechanisch fundierten Auswahlregeln ab, die angeben, welche Übergänge zwischen den Subniveaus des angeregten Zustands und denen des Grundzustands erlaubt und welche verboten sind (vgl. dazu Abschnitt 4.3).

Bringt man im Mößbauer-Experiment die unaufgespaltene Emissionslinie einer geeigneten Quelle durch Relativbewegung mit beiden Übergangslinien in einer Eisen- oder Zinnverbindung als Absorber zur Deckung, so erscheinen im Mößbauer-Spektrum zwei Resonanzlinien (Quadrupoldublett). Als Beispiel dafür ist in Abbildung 16 das Mößbauer-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gezeigt. Der Abstand zwischen den beiden Resonanzlinien ist betragsmäßig gleich der Aufspaltung des 14,4 keV-Niveaus von ^{57}Fe im

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Isomerieverschiebung δ für diese Eisenverbindung relativ zu der benutzten Quelle $^{57}\text{Co}/\text{Pt}$ (^{57}Co in Platinmetall als Wirtsgitter) ist durch den Abstand des Mittelpunkts des Quadrupoldubletts von der Relativgeschwindigkeit Null gegeben.

Für die Energie der durch Quadrupolwechselwirkung erzeugten Subniveaus liefert die Quantentheorie einen Ausdruck, der das Quadrupolmoment Q , den Kernspin I und die magnetische Spinkuantenzahl m_I als Größen, die durch die Kerneigenschaften bestimmt werden, und den elektrischen Feldgradienten (EFG) als beschreibenden Faktor für die Inhomogenität des elektrischen Feldes am Kernort enthält. Für den häufig vorkommenden einfachen Fall, daß sich die Inhomogenität des elektrischen Feldes als axialsymmetrisches Feldgefälle, $\partial^2\phi/\partial z^2 = q$, behandeln läßt, lautet dieser Ausdruck:

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \quad (9)$$

(In komplizierteren Fällen enthält dieser Ausdruck noch einen Parameter η , der das Feldgefälle in allen Richtungen des Raumes berücksichtigt.) Für die Größe der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q des angeregten Zustands von ^{57}Fe bzw. ^{119}Sn mit $I = 3/2$ und $m_I = \pm 3/2, \pm 1/2$ (Abbildung 15) folgt:

$$\Delta E_Q = E_Q(3/2; \pm 3/2) - E_Q(3/2; \pm 1/2) = \frac{eqQ}{2} \quad (10)$$

Der elektrische Feldgradient (EFG) ist ein für die Anwendung der Mößbauer-Spektroskopie in der Chemie und Festkörperphysik entscheidender Faktor. Für ein homogenes elektrisches Feld ist der Feldgradient q Null. Die Homogenität des elektrischen Feldes am Kernort wird im allgemeinen durch folgende Einflüsse aufgehoben:

- nichtkugelsymmetrische Anordnung von Elektronen in unvollständig aufgefüllten Valenzschalen;
- ungleichartige Liganden in der Koordinationssphäre eines Komplex-Ions.

Aus der Vielzahl von Beispielen seien nur die oktaedrischen Verbindungen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ er-

wähnt. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zeigt eine verhältnismäßig große Quadrupolaufspaltung, weil die sechs 3d-Elektronen des Fe^{2+} -Ions ungleichmäßig auf die infolge von verzerrt-oktaedrischer Kristallfeldsymmetrie aufgespaltenen d-Orbitale verteilt sind, so daß die Ladungsverteilung um das Fe^{2+} -Ion nicht mehr kugelsymmetrisch ist, wie das bei vielen Eisen(III)-Salzen mit einer gleichmäßigen Verteilung der fünf 3d-Elektronen auf die d-Orbitale der Fall ist. Die Quadrupolaufspaltung in der Verbindung $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung 16) hat ihre Ursache darin, daß die Anwesenheit der NO-Gruppe das im Falle des $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Komplexes ($\Delta E_Q = 0$) homogene Feld am Ort des Eisenzentrations beträchtlich stört.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die im Mößbauer-Spektrum beobachtete Quadrupolaufspaltung in unmittelbarem Zusammenhang mit der Molekülsymmetrie sowie der (bei Komplexen der Übergangsmetalle) durch Ligandenfeldeffekte beeinflussten Anordnung der Valenzelektronen steht. Solche Probleme — Molekülsymmetrie, Ligandenfeldeffekte — können mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie sehr erfolgreich studiert werden.

4.3. Magnetische Aufspaltung

Neben den bisher besprochenen elektrischen Wechselwirkungen (elektrische Monopol- und elektrische Quadrupolwechselwirkung) können Atomkerne auch eine magnetische Wechselwirkung eingehen. Das ist dann der Fall, wenn ein Atomkern ein magnetisches Dipolmoment μ besitzt (das ist bei Kernniveaus mit einem Spin $I > 0$ gegeben), und wenn gleichzeitig am Kernort ein Magnetfeld der Stärke H existiert. Dann werden infolge magnetischer Wechselwirkung die beteiligten Kernniveaus in $(2I + 1)$ Subniveaus (Hyperfeinniveaus) aufgespalten, wie dies in Abbildung 17 am Beispiel des ^{57}Fe -Korns schematisch wiedergegeben ist.

Die einzelnen Subniveaus sind durch die magnetische Spinkuantenzahl m_I charakterisiert. Eine weitergehende Aufspaltung ist nicht mehr möglich. (Bei der Quadrupolaufspaltung können die Subniveaus nur durch den Betrag von m_I , nicht aber durch das Vorzeichen unterschieden werden. Eine weitergehende Aufspaltung der

Abb. 15. Infolge der elektrischen Quadrupolwechselwirkung spalten die Energieniveaus des Kerns in $I + 1/2$ Subniveaus auf (wenn der Kernspin $I > 1/2$ ist). Das führt im Spektrum zu einer Linienaufspaltung, die zur Energieverschiebung infolge der elektrischen Monopolwechselwirkung hinzukommt (hier am Beispiel von ^{57}Fe bzw. ^{119}Sn gezeigt).

Abb. 16. Mößbauer-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C (Quelle: $^{57}\text{Co}/\text{Pt}$ bei 25°C).

Abb. 17. Energieniveau-Aufspaltung infolge der magnetischen Dipolwechselwirkung (bei Niveaus mit einem Kernspin $I > 0$) zusätzlich zur Energieniveau-Verschiebung durch die elektrische Monopolwechselwirkung (Beispiel: ^{57}Fe).

Abb. 18. Mößbauer-Spektrum von metallischem Eisen bei 25°C (Quelle: $^{57}\text{Co}/\text{Pt}$ bei 25°C). (Die Intensitäten der einzelnen Resonanzlinien sind abhängig vom Winkel zwischen der Richtung des emittierten γ -Quants und der Richtung des Magnetfeldes.)

Subniveaus in je zwei neue Subniveaus — nunmehr unterschieden durch das Vorzeichen von m_I — ist durch magnetische Wechselwirkung möglich.)

Die Energie der einzelnen Hyperfeinniveaus ist bestimmt durch den Ausdruck:

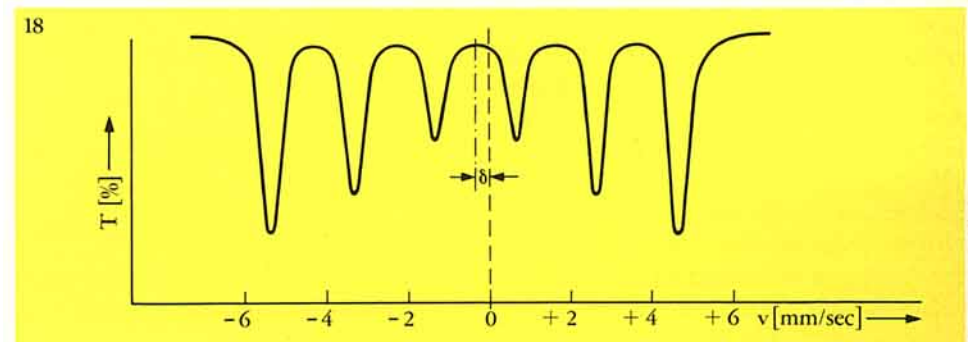
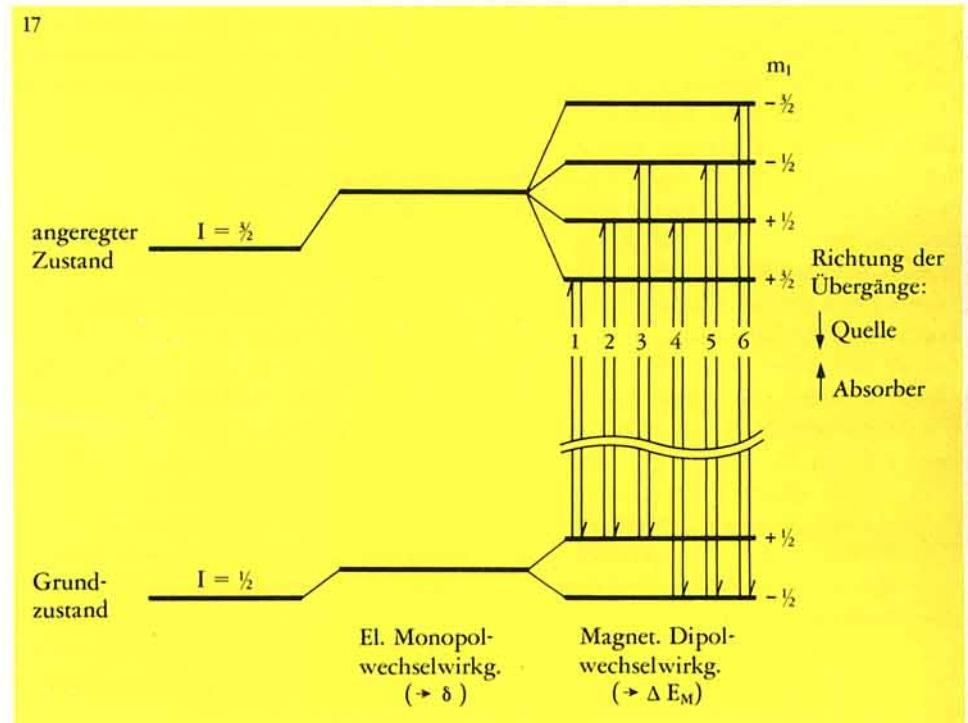
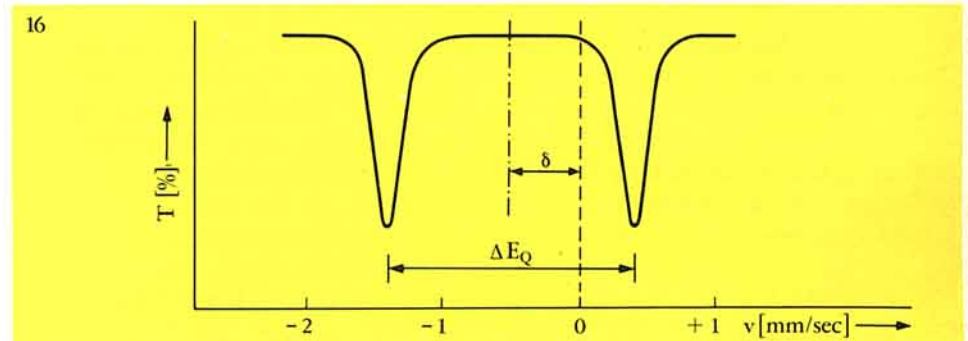
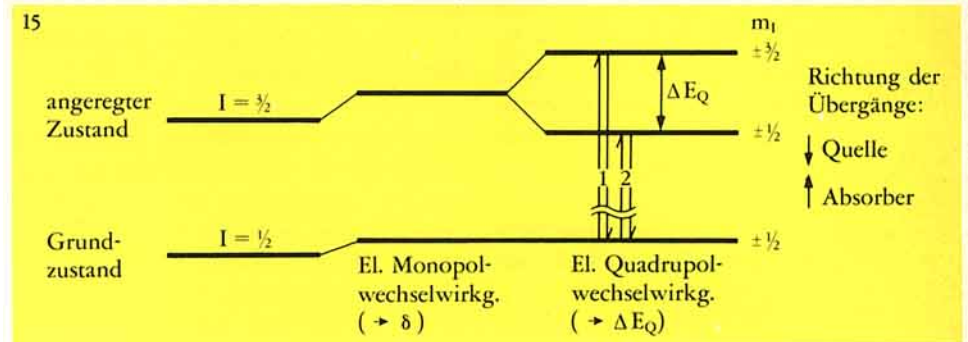
$$E_M = -\mu H \frac{m_I}{I} \quad (11)$$

(μ = magnetisches Moment, H = Stärke des Magnetfeldes, m_I = magnetische Spinquantenzahl, I = Kernspin).

Im Mößbauer-Experiment werden Übergänge zwischen Hyperfeinniveaus des Grundzustands und Hyperfeinniveaus des angeregten Zustands beobachtet. Eine quantenmechanisch hergeleitete Regel (Auswahlregel) besagt, daß nur solche Übergänge erlaubt sind, für die

$$\Delta I = \pm 1; \Delta m_I = 0 \text{ oder } \pm 1$$

gilt. Auf diese Weise kommen die in Abbildung 17 eingezeichneten sechs Übergangsmöglichkeiten zwischen den magne-



tisch aufgespaltenen Kernzuständen des ^{57}Fe zustande, wie sie beispielsweise in metallischem Eisen auftreten. Bringt man im Mößbauer-Experiment die unaufgespaltene Emissionslinie einer $^{57}\text{Co}/\text{Pt}$ -Quelle durch Relativbewegung mit den sechs Übergangslinien von ^{57}Fe in metallischem Eisen zur Deckung, dann findet man sechs Resonanzlinien im Mößbauer-Spektrum bei verschiedenen Relativgeschwindigkeiten zwischen Quelle und Absorber (Abbildung 18).

Die Gesamtaufspaltung ΔE_M (Abstand zwischen den beiden äußersten Linien) ist proportional der Stärke des Magnetfeldes H . Die Isomerieverschiebung δ ist auch hier als Abstand des Mittelpunkts des Multipletts von der Relativgeschwindigkeit Null gegeben.

Die Beziehung (11) läßt erkennen, daß die magnetische Hyperfeinaufspaltung ganz analog zur Isomerieverschiebung und zur Quadrupolaufspaltung einerseits durch einen Kernfaktor, in diesem Falle das magnetische Moment μ , und andererseits durch eine von Eigenschaften der Elektronenhülle abhängige Größe, nämlich das Magnetfeld H am Kernort, bestimmt wird. Innere Magnetfelder (Felder, die von Atomen oder Molekülen selbst erzeugt werden) ändern sich mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Stoffen. In Substanzen, die kein oder nur ein sehr schwaches inneres Magnetfeld aufbauen, kann eine magnetische Hyperfeinaufspaltung ebenso gut durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes erreicht werden. Durch Messung der magnetischen Hyperfeinaufspaltung mit Hilfe des Mößbauer-Effekts lassen sich wertvolle Aussagen über das magnetische Verhalten von Festkörpern gewinnen.

4.4. Andere Mößbauer-Parameter

Die bislang diskutierten Parameter Isomerieverschiebung, elektrische Quadrupolaufspaltung und magnetische Aufspaltung spielen bei Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen die wichtigste Rolle. Darüber hinaus gewähren die Temperaturabhängigkeiten dieser Parameter einen Einblick in bestimmte Festkörpereigenschaften. Beispielsweise läßt sich anhand der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung entscheiden, ob ein inhomogenes elektrisches Feld vorwiegend auf

eine bestimmte Valenzelektronenkonfiguration oder aber auf kristallographische Einflüsse zurückzuführen ist.

Ein weiterer sehr wichtiger Parameter ist die Größe des Resonanzeffekts (ϵ). ϵ (= relative Transmission im Resonanzmaximum) hängt in erster Linie von den Debye-Waller-Faktoren f und f' von Quelle und Absorber ab. (Der Debye-Waller-Faktor gibt den Anteil der rückstoßfrei emittierten bzw. absorbierten γ -Quanten an.) Aus der Temperaturabhängigkeit von ϵ kann man die sogenannte Debye-Temperatur bestimmen und damit Anhaltspunkte über die Bindungsfestigkeit von Mößbauer-Atomen im Kristallgitter erhalten. Eine besondere Bedeutung hat die Größe ϵ im Hinblick auf die zerstörungsfreie quantitative Analyse von Festkörpern. Unter sonst gleichen Bedingungen hängt nämlich ϵ von der Konzentration an resonanzfähigen Atomkernen im Absorber ab. Sind mehrere Spezies ein und desselben Mößbauer-Nuklids (z. B. verschiedene Eisenverbindungen) im Absorber gleichzeitig vorhanden, dann lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen (Kalibrierung) die relativen Mengen der verschiedenen Spezies bestimmen.

Die Linienbreite Γ (Breite der Resonanzlinie in halber Höhe des Resonanzmaximums) ist ein weiterer Parameter, der vor allem bei festkörperphysikalischen Untersuchungen eine bedeutungsvolle Rolle spielt. Es gibt eine Reihe von Erscheinungen im Festkörper, die die Linienbreite beeinflussen und die somit anhand von gemessenen Daten für die Linienbreite beurteilt werden können. Dazu gehören: Atombewegungen im Kristall infolge Diffusion, Anharmonizität in den Gitterschwingungen, Gitterfehlstellen, fluktuierende elektrische und magnetische Felder.

Teil II dieses Aufsatzes, „Die Anwendung der Mößbauerspektroskopie“, folgt in einem der nächsten Hefte.

Weiterführende Literatur

Originalarbeiten von historischer Bedeutung

- R. L. Mößbauer, Z. Physik **151**, 124 (1958).
R. L. Mößbauer, Naturwissenschaften **45**, 538 (1958).
R. L. Mößbauer, Z. Naturforsch. **14 a**, 211 (1959).

Übersichtsartikel

- R. L. Mößbauer, Science **137**, 731 (1962).
R. L. Mößbauer, Naturwissenschaften **50**, 282 (1963).
E. Fluck, W. Kerler und W. Neuwirth, Angew. Chem. **75**, 461 (1963).
G. K. Wertheim, Science **144**, 253 (1964).
E. Fluck, Advances inorg. Chem. Radiochem. **6**, 435 (1964).
R. H. Herber, J. chem. Educat. **42**, 180 (1965).
R. H. Herber, Ann. Rev. physic. Chem. **17**, 261 (1966).
V. I. Goldanskii, Angew. Chem. **79**, 844 (1967).
N. N. Greenwood, Chem. in Britain **3**, 56 (1967).
J. Danon: „Mössbauer Spectroscopy“ in H. A. O. Hill und P. Day (Hrsg.): „Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry“, Interscience Publishers, New York 1968, S. 380 ff.

Monographien

- H. Frauenfelder: „The Mössbauer Effect“, W. A. Benjamin Inc., New York 1962.
G. K. Wertheim: „Mössbauer Effect: Principles and Applications“, Academic Press, New York 1964.
H. Wegener: „Der Mößbauer-Effekt und seine Anwendung in Physik und Chemie“, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.
V. I. Goldanskii und R. H. Herber (Hrsg.): „Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy“, Academic Press, New York 1968.

Philipp Gütlich, geb. 1934 in Rüsselsheim, studierte Chemie an der TH Darmstadt, wo er 1963 promovierte. 1968/1969 habilitierte er sich für anorganische und Kernchemie. Arbeitsgebiete: anorganische Festkörperchemie, Mößbauer-Spektroskopie, Chemie der Übergangsmetalle, theoretische anorganische Chemie.