

Mößbauerspektroskopie

—



Vorlesung: Methoden der Festkörperchemie, WS 2018/2019, C. Röhr

Einleitung, Prinzip

Elemente mit spektroskopierbaren Mößbauer-Isotopen

Experimentelles

Spektren und Informationen

I: Isomerieverschiebung

II: Quadrupolaufspaltung

III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Zusammenfassung

Literatur

Einleitung, Prinzip

Elemente mit spektroskopierbaren Mößbauer-Isotopen

Experimentelles

Spektren und Informationen

I: Isomerieverschiebung

II: Quadrupolaufspaltung

III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Zusammenfassung

Literatur

Einleitung, Prinzip der Mößbauerspektroskopie

- ▶ Mößbauer-Spektroskopie: Rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen
- ▶ Rudolf L. Mößbauer (1929-2011)
 - ▶ 1958 (in Doktorarbeit!) erstmals erfolgreich beobachtet
 - ▶ 1961: Nobelpreis
- ▶ Prinzip der Methode
 - ▶ radioaktiver Kern (Quelle) emittiert γ -Quanten
 - ▶ E : mehrere keV (!)
 - ▶ Variation von E durch Dopplereffekt (Bewegung der Quelle)
 - ▶ Kern desselben Isotops im Absorber (Probe) absorbiert 'passende' γ -Quanten (Resonanz)



Rudolf L. Mößbauer, 1961 *

*: <http://nobelprize.org>

Energien und Linienbreiten, Resonanz

- ▶ Spektroskopie bei $\Delta E \approx 10^4$ eV
- ▶ Änderungen von ΔE durch Elektronenhülle ('Chemie') $\approx 10^{-7}$ eV

Energien und Linienbreiten, Resonanz

- ▶ Spektroskopie bei $\Delta E \approx 10^4$ eV
- ▶ Änderungen von ΔE durch Elektronenhülle ('Chemie') $\approx 10^{-7}$ eV
- ▶ **Linienbreiten δE**
 - ▶ trotz sehr großem ΔE \mapsto Linienbreite der Quelle klein (↓)
 - ▶ Relaxationszeit des angeregten Zustands: $\tau \approx 10\text{-}100$ ns ($10\text{-}100 \cdot 10^{-9}$ s)
(dagegen UV/VIS: $\tau = 10^{-15}$ s)
 - ▶ mit Unschärferelation: $\delta E \tau \approx \hbar$
 - ▶ \mapsto Energieunschärfe/Linienbreite $\delta E = 10^{-8}$ eV

Energien und Linienbreiten, Resonanz

- ▶ Spektroskopie bei $\Delta E \approx 10^4$ eV
- ▶ Änderungen von ΔE durch Elektronenhülle ('Chemie') $\approx 10^{-7}$ eV
- ▶ **Linienbreiten δE**
 - ▶ trotz sehr großem ΔE \mapsto Linienbreite der Quelle klein (\Downarrow)
 - ▶ Relaxationszeit des angeregten Zustands: $\tau \approx 10\text{-}100$ ns ($10\text{-}100 \cdot 10^{-9}$ s)
(dagegen UV/VIS: $\tau = 10^{-15}$ s)
 - ▶ mit Unschärferelation: $\delta E \tau \approx \hbar$
 - ▶ \mapsto Energieunschärfe/Linienbreite $\delta E = 10^{-8}$ eV
- ▶ **Rückstoß-Energie**
 - ▶ γ -Quant aus freiem Atom verliert durch Rückstoss ca. 10^{-3} eV
- ▶ Absorber-Atome in Bewegung ($E = 10^{-3}$ eV)

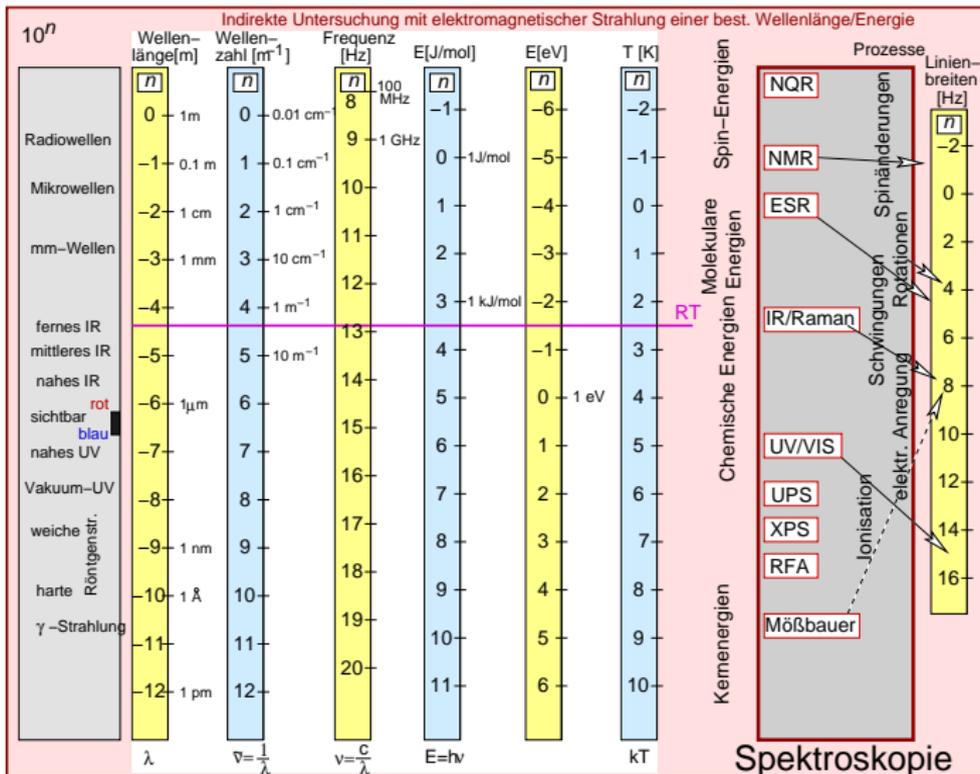
Energien und Linienbreiten, Resonanz

- ▶ Spektroskopie bei $\Delta E \approx 10^4$ eV
- ▶ Änderungen von ΔE durch Elektronenhülle ('Chemie') $\approx 10^{-7}$ eV
- ▶ **Linienbreiten δE**
 - ▶ trotz sehr großem ΔE \mapsto Linienbreite der Quelle klein (\Downarrow)
 - ▶ Relaxationszeit des angeregten Zustands: $\tau \approx 10\text{-}100$ ns ($10\text{-}100 \cdot 10^{-9}$ s)
(dagegen UV/VIS: $\tau = 10^{-15}$ s)
 - ▶ mit Unschärferelation: $\delta E \tau \approx \hbar$
 - ▶ \mapsto Energieunschärfe/Linienbreite $\delta E = 10^{-8}$ eV
- ▶ **Rückstoß-Energie**
 - ▶ γ -Quant aus freiem Atom verliert durch Rückstoss ca. 10^{-3} eV
- ▶ Absorber-Atome in Bewegung ($E = 10^{-3}$ eV)
- ▶ **Problem:** Resonanz wegen schmaler E -Verteilung kaum möglich

Energien und Linienbreiten, Resonanz

- ▶ Spektroskopie bei $\Delta E \approx 10^4$ eV
- ▶ Änderungen von ΔE durch Elektronenhülle ('Chemie') $\approx 10^{-7}$ eV
- ▶ **Linienbreiten δE**
 - ▶ trotz sehr großem $\Delta E \mapsto$ Linienbreite der Quelle klein (\Downarrow)
 - ▶ Relaxationszeit des angeregten Zustands: $\tau \approx 10\text{-}100$ ns ($10\text{-}100 \cdot 10^{-9}$ s)
(dagegen UV/VIS: $\tau = 10^{-15}$ s)
 - ▶ mit Unschärferelation: $\delta E \tau \approx \hbar$
 - ▶ \mapsto Energieunschärfe/Linienbreite $\delta E = 10^{-8}$ eV
- ▶ **Rückstoß-Energie**
 - ▶ γ -Quant aus freiem Atom verliert durch Rückstoss ca. 10^{-3} eV
- ▶ Absorber-Atome in Bewegung ($E = 10^{-3}$ eV)
- ▶ **Problem:** Resonanz wegen schmaler E -Verteilung kaum möglich
- ▶ **Abhilfe:**
 - ▶ Quelle und Absorber = Festkörper
 - ▶ häufig zusätzlich gekühlt
 - ▶ vergleichsweise lange Meßzeiten

Spektroskopie, Energie und Linienbreiten



Resonanz, Intensitäten

- ▶ Gitterschwingungen im Festkörper: E bei ca. 10^{-3} eV
- ▶ geringe Wahrscheinlichkeit, dass Übergang ohne Änderung der Gitterschwingung erfolgt
- ▶ $I = f(\text{Atombewegung})$
- ▶ Bruchteil der Quanten, die ohne E -Verlust emittiert/absorbiert werden
Lamb-Mößbauer-Faktor f (Debye-Waller-Faktor)

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle}$$

mit:

- ▶ k : Wellenzahl des γ -Quants ($k = \frac{E}{\hbar c}$, ca. 10^{10} m^{-1})
- ▶ $\langle x^2 \rangle$: mittleres Auslenkungsquadrat (z.B. $100 \text{ pm}^2 = 10^{-20} \text{ m}^2$)
- ▶ \mapsto Wahrscheinlichkeit der Absorption fällt
 - ▶ mit steigendem $\langle x^2 \rangle$
 - ▶ reine Festkörpermethode
 - ▶ Kühlung von Quelle und Probe günstig
 - ▶ bei sehr hochenergetischen γ -Quanten

Einleitung, Prinzip

Elemente mit spektroskopierbaren Mößbauer-Isotopen

Experimentelles

Spektren und Informationen

I: Isomerieverschiebung

II: Quadrupolaufspaltung

III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Zusammenfassung

Literatur

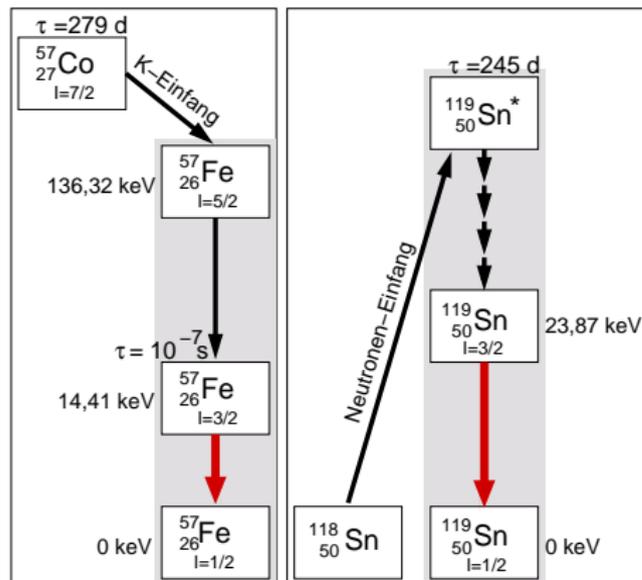
mögliche Isotope/Quellen

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

einfach möglich
möglich

mühsam
beobachtet

Quellen für die ^{57}Fe - und ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie



Fe: 14.4 keV

- ▶ $^{57}\text{Fe} \mapsto$ nur 2% Häufigkeit
- ▶ Co-Quelle, praktische Halbwertszeit
- ▶ e^- -Einfang aus K-Schale
- ▶ $^{57}_{26}\text{Fe}$: $\tau_{1/2} = 8.8$ ns
- ▶ E -Verlust in 2 Schritten
- ▶ relevanter Übergang:
 - ▶ $\Delta E = 14.4$ keV
 - ▶ $\tau_{1/2} = 97.7$ ns
 - ▶ Halbwertsbreite: $6.74 \cdot 10^{-9}$ eV

Sn: 23.87 keV

- ▶ aktive Sn-Quelle $^{119}_{50}\text{Sn}$ mit $\tau = 245$ d

Sn+Fe:

- ▶ Spin-Wechsel: $I^{\text{oben}} = \frac{3}{2} \mapsto I^{\text{unten}} = \frac{1}{2}$

Einleitung, Prinzip

Elemente mit spektroskopierbaren Mößbauer-Isotopen

Experimentelles

Spektren und Informationen

I: Isomerieverschiebung

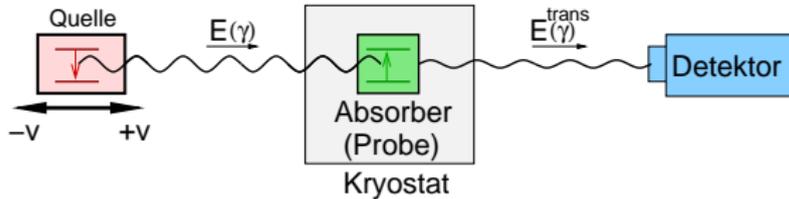
II: Quadrupolaufspaltung

III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Zusammenfassung

Literatur

Experimentelles: Gesamtaufbau Spektrometer



▶ Emitter (Quelle)

- ▶ E -Variation durch Dopplereffekt:

$$E_{\gamma}(v) = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

(1 mm/s = $4.80 \cdot 10^{-8}$ eV)

- ▶ v -Variation meist durch sin-Bewegung des Emitters (Quelle)
 - ▶ Messung von v mittels Laser
 - ▶ Emitter: isotrope Elektronendichte, nicht magnetisch
- ### ▶ Absorber (Probe)
- ▶ nur fest, häufig gekühlt
 - ▶ auch amorph, in beliebiger Matrix
 - ▶ dünn
- ### ▶ Detektor:
- Proportionalzählrohr, Szintillationsdetektor oder HL-Detektor
- ### ▶ Meßzeit:
- mehrere Tage - Wochen

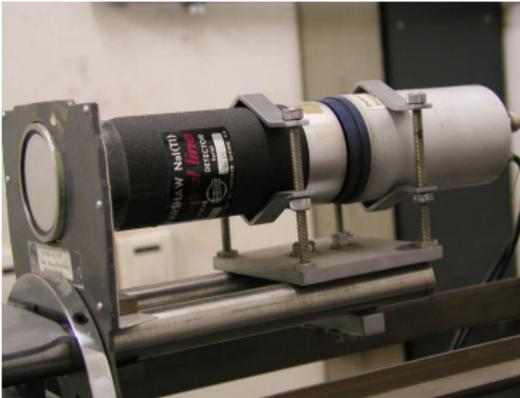
Fotos des Mößbauer-Spektrometers in der AC



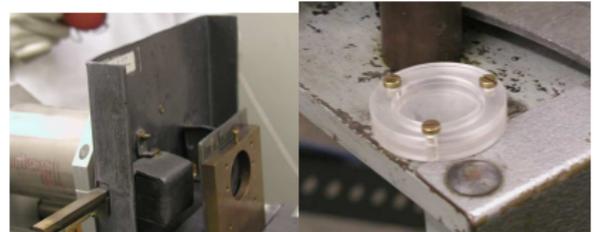
Gesamtansicht



Quelle und Quellschieber



HL-Detektor



Probenhalterung

Einleitung, Prinzip

Elemente mit spektroskopierbaren Mößbauer-Isotopen

Experimentelles

Spektren und Informationen

I: Isomerieverschiebung

II: Quadrupolaufspaltung

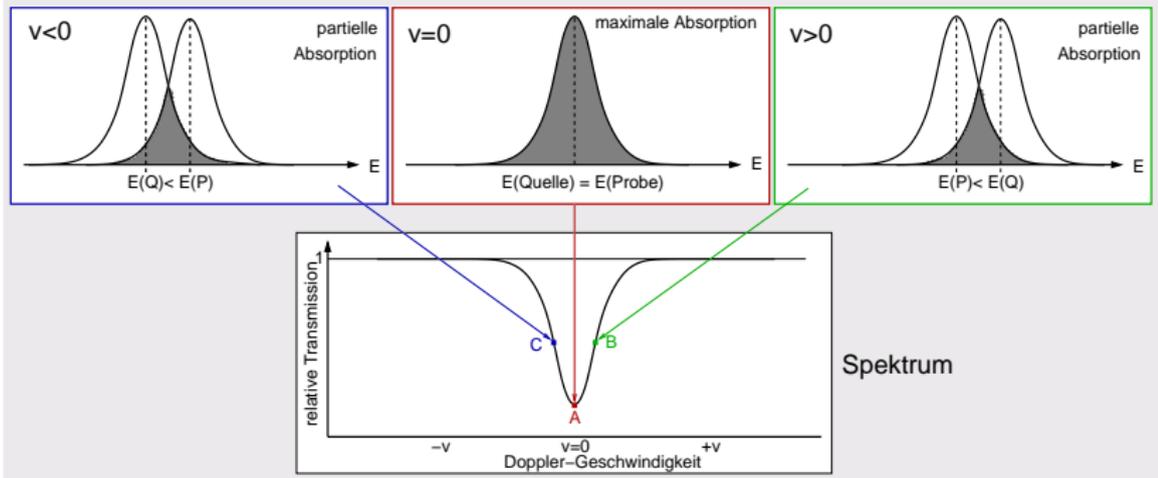
III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Zusammenfassung

Literatur

Spektren

- ▶ Spektrum: Quellen- und Absorberlinie werden übereinander gefahren



- ▶ Informationen: Hyperfein-Wechselwirkungen zwischen Kern + e^-
 1. elektrische Monopol-Wechselwirkung \mapsto 'Isomerie-Verschiebung'
 2. elektrische Quadrupol-Wechselwirkung \mapsto 'Quadrupol-Aufspaltung'
 3. magnetische Dipol-Wechselwirkung \mapsto 'magnetische Aufspaltung'

Übersicht der Wechselwirkungen zwischen Kern und Elektronen-Hülle

Wechselwirkung	Parameter	Information
elektrische Monopol-Wechselwirkung Atomkern \leftrightarrow e^- am Kernort	Isomeriewerschiebung δ [mm/s]	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidationsstufe • Elektronegativität der Liganden • kovalente Bindungsanteile • Rückbindungsanteile
elektrische Quadrupol-Wechselwirkung Kernquadrupolmoment \leftrightarrow el. Feldgradient	Quadrupolaufspaltung ΔE_Q [mm/s]	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidationsstufe • Spinzustand • Symmetrie • Bindungseigenschaften
magnetische Dipol-Wechselwirkung magn. Moment des Kerns \leftrightarrow Magnetfeld	magnetische Aufspaltung ΔE_M [mm/s]	<ul style="list-style-type: none"> • magnetische Ordnung

Einleitung, Prinzip

Elemente mit spektroskopierbaren Mößbauer-Isotopen

Experimentelles

Spektren und Informationen

I: Isomerieverschiebung

II: Quadrupolaufspaltung

III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Zusammenfassung

Literatur

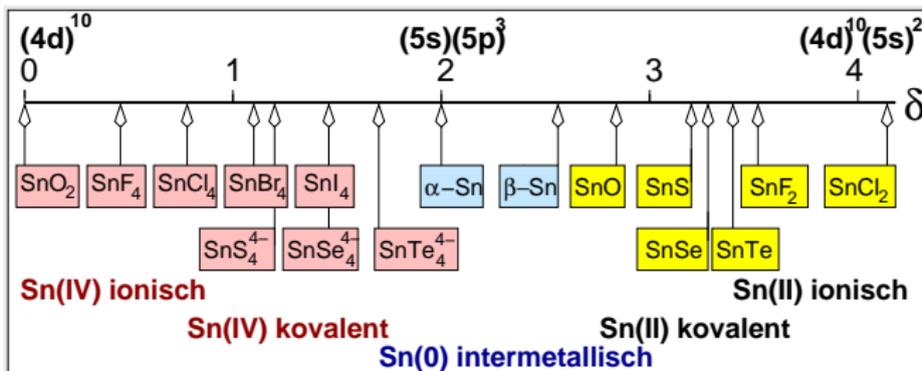
I: Isomerieverschiebung

- ▶ Isomerieverschiebung δ (in [mm/s]) mit $1 \text{ mm/s} = 4.80 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$
- ▶ elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kern- und e^- -Ladung (Bindungsenergie der e^- am Kernort)
- ▶ δ hängt ab von den Differenzen Δ der
 1. Kernradien E/A ($\Delta(r^2)$) (hier unwichtig, da E/A gleicher Kern)
 2. Elektronendichte am Kernort ($\Delta\rho_0$) (Chemie!)
- ▶ genau gilt:

$$E_s = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \Delta(r^2) \Delta\rho_0$$

- ▶ $\rho_0 =$ Anteil der s -Elektronen
- ▶ d. h. 'chemische' Einflüsse auf δ
 - ▶ Oxidationszustand
 - ▶ Hybridisierung, Bindungsart (kovalent/ionisch)
 - ▶ Elektronegativität der Liganden
- ▶ i.A. nicht leicht vorauszusagen und zu erklären

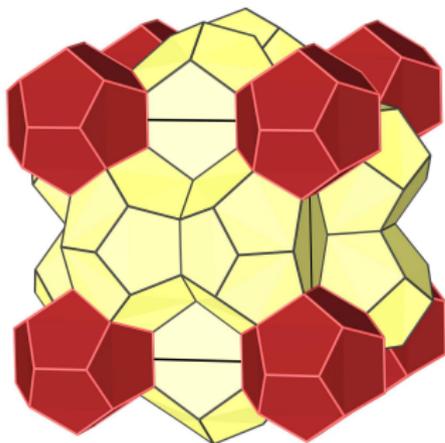
Isomerieverschiebungen bei der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie



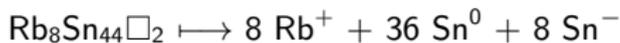
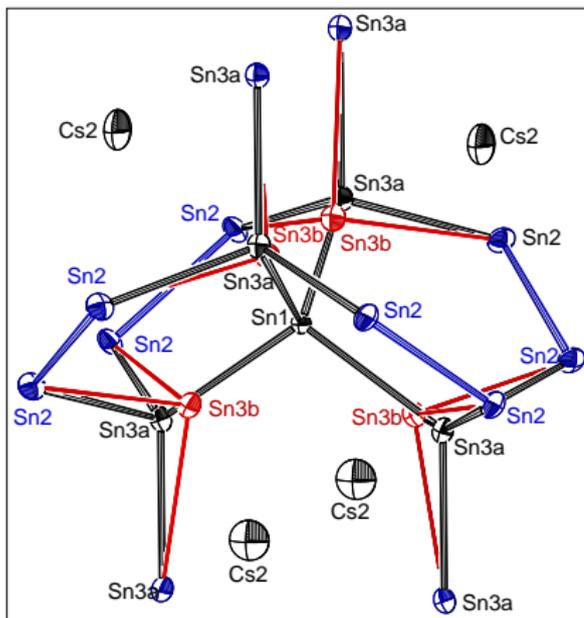
Tendenzen der Isomerieverschiebung mit s-Anteilen am Kernort grob erklärbar:

- ▶ Sn(IV) ionisch: $4d^{10} \mapsto 0$ mm/s (gegen CaSnO_3)
- ▶ Sn(IV) kovalent
- ▶ Sn(0) $sp^3 \mapsto 2.0$ mm/s
- ▶ Sn(0) metallisch $\mapsto 2.56$ mm/s
- ▶ Sn(II) kovalent, z.B. SnO
- ▶ Sn(II) ionisch, ohne stereochemisch aktives Lone-Pair: 4.1 mm/s

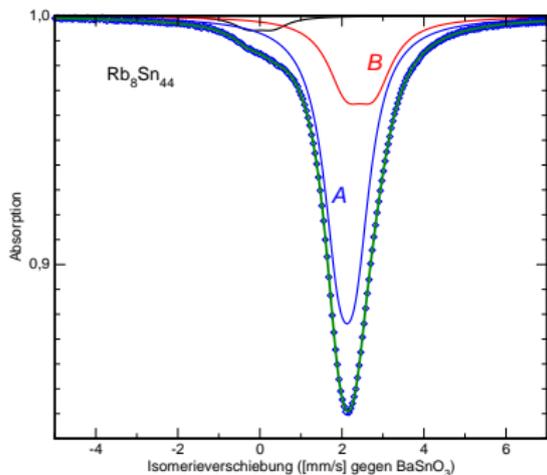
Beispiel: $A_8\text{Sn}_{44}\square_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)



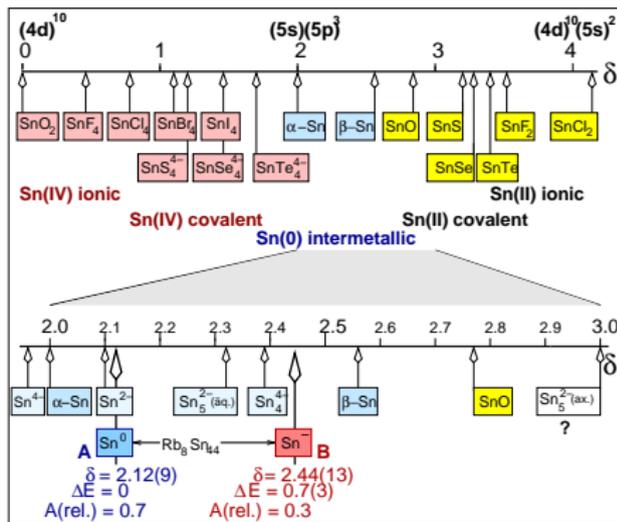
Clathrat-I-Struktur •



Beispiel: $\text{Rb}_8\text{Sn}_{44}$: ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum



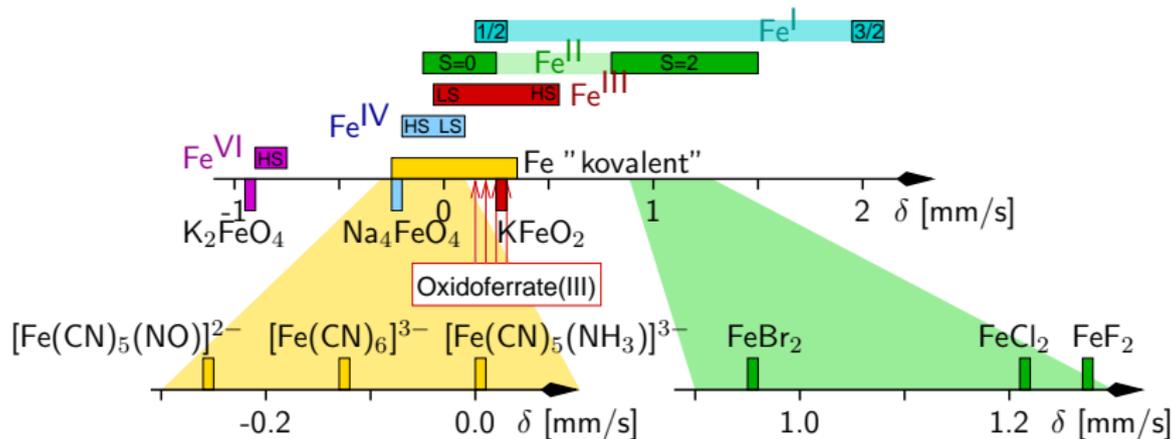
Spektrum von $\text{Rb}_8\text{Sn}_{44}$



Skala der ^{119m}Sn -Isomerieverschiebungen

Isomerieverschiebungen bei der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie

- ▶ Isomerieverschiebungen nicht einfach erklärbar
- ▶ typische beobachtete Werte \downarrow (δ gegen reines Fe)



Einleitung, Prinzip

Elemente mit spektroskopierbaren Mößbauer-Isotopen

Experimentelles

Spektren und Informationen

I: Isomerieverschiebung

II: Quadrupolaufspaltung

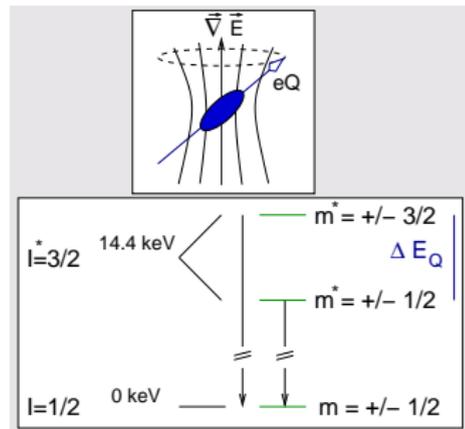
III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Zusammenfassung

Literatur

II: Quadrupolaufspaltung

- ▶ elektrische Quadrupol-Wechselwirkung \mapsto Quadrupol-Aufspaltung (vgl. NMR/NQR)
- ▶ bei Kernen (Niveaus) mit $I > \frac{1}{2}$
- ▶ unsymmetrische Ladungsverteilung im Kern \mapsto Kern ist elektrischer Quadrupol eQ
- ▶ Orientierung im \vec{E} -Feld
- ▶ für $I = \frac{3}{2} \mapsto 2$ Orientierungen $m_I = \pm \frac{1}{2}$ und $m_I = \pm \frac{3}{2}$
- ▶ bei Übergängen $I = \frac{1}{2} \mapsto I = \frac{3}{2}$ (z.B. Fe, Sn) \mapsto Dublett mit Aufspaltung ΔE_Q
- ▶ $\Delta E_Q = f(\text{Oxidationszustand, Spinzustand, Symmetrie})$



II: Quadrupolaufspaltung

- ▶ für die Quadrupol-Aufspaltung der einzelnen Niveaus gilt

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

- ▶ für ΔE_Q damit zwei Anteile wichtig:

1. $Q = f(\text{Kern/Spin}) \mapsto$ konstant für Kern ($E = A$)

- ▶ $Q > 0$: 'prolate' Protonenverteilung im Kern¹
- ▶ $Q < 0$: 'oblate' Protonenverteilung im Kern²

2. V_{zz} = Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort

- ▶ $V_{zz} = 0$ bei kubischer Umgebung
- ▶ V_{zz} umso größer, je unsymmetrischer/weniger kubisch die Elektronendichte (Ladungsverteilung) am Kernort
- ▶ 1. Ableitung des \vec{E} -Feldes nach dem Ort (Feldgradient)
- ▶ 2. Ableitung des von den Elektronen am Kernort erzeugten elektrostatischen Potentials V nach dem Ort
- ▶ Ergebnis quantenmechanischer FP-Rechnungen

¹: 'Zigarre'; ²: 'Smarties'

II: Quadrupolaufspaltung: ?? Was ist EFG und V_{zz} ??

- ▶ elektrisches Feld $\vec{E}_{x,y,z}$ (Vektorfeld)

1. definiert durch Kräfte $\vec{F}_{x,y,z}$, die auf eine Probeladung Q (in [C]) wirken:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{Q} \text{ in den Einheiten } \frac{\text{N}}{\text{C}} = \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

II: Quadrupolaufspaltung: ?? Was ist EFG und V_{zz} ??

► elektrisches Feld $\vec{E}_{x,y,z}$ (Vektorfeld)

1. definiert durch Kräfte $\vec{F}_{x,y,z}$, die auf eine Probeladung Q (in [C]) wirken:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{Q} \text{ in den Einheiten } \frac{\text{N}}{\text{C}} = \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

2. Gradient des Skalarfelds 'Potential', $V_{x,y,z}$ (in [V])

$$\vec{E} = -\text{grad } V$$

II: Quadrupolaufspaltung: ?? Was ist EFG und V_{zz} ??

► elektrisches Feld $\vec{E}_{x,y,z}$ (Vektorfeld)

1. definiert durch Kräfte $\vec{F}_{x,y,z}$, die auf eine Probeladung Q (in [C]) wirken:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{Q} \text{ in den Einheiten } \frac{\text{N}}{\text{C}} = \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

2. Gradient des Skalarfelds 'Potential', $V_{x,y,z}$ (in [V])

$$\vec{E} = -\text{grad } V$$

► elektrischer Feldgradient (EFG) heisst demnach

1. partielle 1. Ableitungen des \vec{E} -Feldes nach dem Ort
2. Tensor der partiellen Ableitungen des Potentials V nach dem Ort

II: Quadrupolaufspaltung: ?? Was ist EFG und V_{zz} ??

- ▶ elektrisches Feld $\vec{E}_{x,y,z}$ (Vektorfeld)

1. definiert durch Kräfte $\vec{F}_{x,y,z}$, die auf eine Probeladung Q (in [C]) wirken:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{Q} \text{ in den Einheiten } \frac{\text{N}}{\text{C}} = \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

2. Gradient des Skalarfelds 'Potential', $V_{x,y,z}$ (in [V])

$$\vec{E} = -\text{grad } V$$

- ▶ elektrischer Feldgradient (EFG) heisst demnach

1. partielle 1. Ableitungen des \vec{E} -Feldes nach dem Ort
2. Tensor der partiellen Ableitungen des Potentials V nach dem Ort

- ▶ Zusammenhang zwischen Ladungsdichte $\rho_{x,y,z}$ (z.B. Elektronendichte) und dem dadurch erzeugten \vec{E} -Feld:

$$\text{div } \vec{E} = -\text{div grad } V = -\Delta V = \frac{1}{\epsilon_0} \rho \text{ in den Einheiten } \frac{\text{V}}{\text{m}^2} = \underbrace{\frac{\text{Vm}}{\text{As}}}_{1/\epsilon} \underbrace{\frac{\text{As}}{\text{m}^3}}_{\rho}$$

II: Quadrupolaufspaltung: ?? Was ist der EFG und V_{zz} ??

- ▶ = 2. Ableitungen des Potentials V nach dem Ort
- ▶ 3x3-Tensor der 2. Ableitungen des Potentials:

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta V}{\delta x \delta x} & \frac{\delta V}{\delta x \delta y} & \frac{\delta V}{\delta x \delta z} \\ \frac{\delta V}{\delta y \delta x} & \frac{\delta V}{\delta y \delta y} & \frac{\delta V}{\delta y \delta z} \\ \frac{\delta V}{\delta z \delta x} & \frac{\delta V}{\delta z \delta y} & \frac{\delta V}{\delta z \delta z} \end{pmatrix}$$

- ▶ symmetrischer Tensor \mapsto drei Hauptachsen V_{xx} , V_{yy} , V_{zz}
(nach Transformation in Hauptachsensystem)
- ▶ spurloser Tensor \mapsto nur 2 unabhängige Komponenten, i. A. definiert nach:
 - ▶ V_{zz} : Hauptachse
 - ▶ η : Asymmetrieparameter (mit $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \mapsto 0 \leq \eta \leq 1$)

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

- ▶ $V_{zz} = 0$ bei kubischer Umgebung; $\eta = 0$ bei axialer Symmetrie
- ▶ V_{zz} umso größer, je unsymmetrischer/weniger kubisch die Elektronendichte (Ladungsverteilung) am Kernort

Erinnerungen einiger Mathematik-Basics

- ▶ **Gradient eines Skalarfelds** $F(\vec{r}) = F(x, y, z) \mapsto$ Vektorfeld \vec{V}



$$\text{grad } F = \vec{\nabla} \cdot F = \begin{pmatrix} \frac{\delta F}{\delta x} \\ \frac{\delta F}{\delta y} \\ \frac{\delta F}{\delta z} \end{pmatrix}$$

- ▶ = Vektoren, die in Richtung der größten Steigung (Ableitung) von F liegen, d.h. senkrecht auf den Höhenlinien von F stehen
- ▶ \Downarrow Gradient des Potentials (in [V]) = - elektrisches Feld (in $[\frac{V}{m}] = [\frac{N}{C}]$)
- ▶ **Divergenz eines Vektorfelds** $\vec{V} \mapsto$ Skalarfeld (sog. Quelledichte)



$$\text{div } \vec{V} = \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \frac{\delta u}{\delta x} + \frac{\delta v}{\delta y} + \frac{\delta w}{\delta z}$$

- ▶ \Downarrow Divergenz des elektrischen Felds = Ladung bzw. Ladungsdichte
- ▶ **!!!** $\vec{\nabla}$ ist ein Vektor,
 - ▶ der (1) skalar mit einem anderen Vektor oder (2) mit einem Skalar multipliziert wird
 - ▶ $\vec{\nabla}^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \Delta = \text{div grad}$ (der 'Laplacian') erzeugt aus einem Skalarfeld wieder ein Skalarfeld (daher wird meist der Vektorpfeil weggelassen)

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$$

- ▶ \Downarrow der Laplacian

Erinnerungen einiger Mathematik-Basics

- ▶ **Gradient eines Skalarfelds** $F(\vec{r}) = F(x, y, z) \mapsto$ Vektorfeld \vec{V}



$$\text{grad } F = \vec{\nabla} \cdot F = \begin{pmatrix} \frac{\delta F}{\delta x} \\ \frac{\delta F}{\delta y} \\ \frac{\delta F}{\delta z} \end{pmatrix}$$

- ▶ = Vektoren, die in Richtung der größten Steigung (Ableitung) von F liegen, d.h. senkrecht auf den Höhenlinien von F stehen
- ▶ \Downarrow Gradient des Potentials (in [V]) = - elektrisches Feld (in $[\frac{V}{m}] = [\frac{N}{C}]$)

- ▶ **Divergenz eines Vektorfelds** $\vec{V} \mapsto$ Skalarfeld (sog. Quelledichte)



$$\text{div } \vec{V} = \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \frac{\delta u}{\delta x} + \frac{\delta v}{\delta y} + \frac{\delta w}{\delta z}$$

- ▶ \Downarrow Divergenz des elektrischen Felds = Ladung bzw. Ladungsdichte
- ▶ **!!!** $\vec{\nabla}$ ist ein Vektor,
 - ▶ der (1) skalar mit einem anderen Vektor oder (2) mit einem Skalar multipliziert wird
 - ▶ $\vec{\nabla}^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \Delta = \text{div grad}$ (der 'Laplacian')
 - ▶ \Downarrow der Laplacian ($\vec{\nabla}^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \Delta = \text{div grad}$) ...
 1. ... des Potentials entspricht der negativen Elektronendichte
 2. ... der Elektronendichte ρ kann einfach analysiert werden

Elektronendichten – Potentiale: Physik-Basics

- ▶ (e^-)-Ladung $\rho \mapsto$ Quelle eines elektrischen Feldes \vec{E} (Vektorfeld)
- ▶ **1. Maxwell-Gleichung:** die Feldlinien divergieren voneinander

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} \equiv \operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

- ▶ das elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r})$ folgt aus einem Potential (Skalar!)-Gradienten*

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} V(\vec{r})$$

- ▶ bzw. hieraus durch Bildung der Divergenz

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = -\Delta V(\vec{r})$$

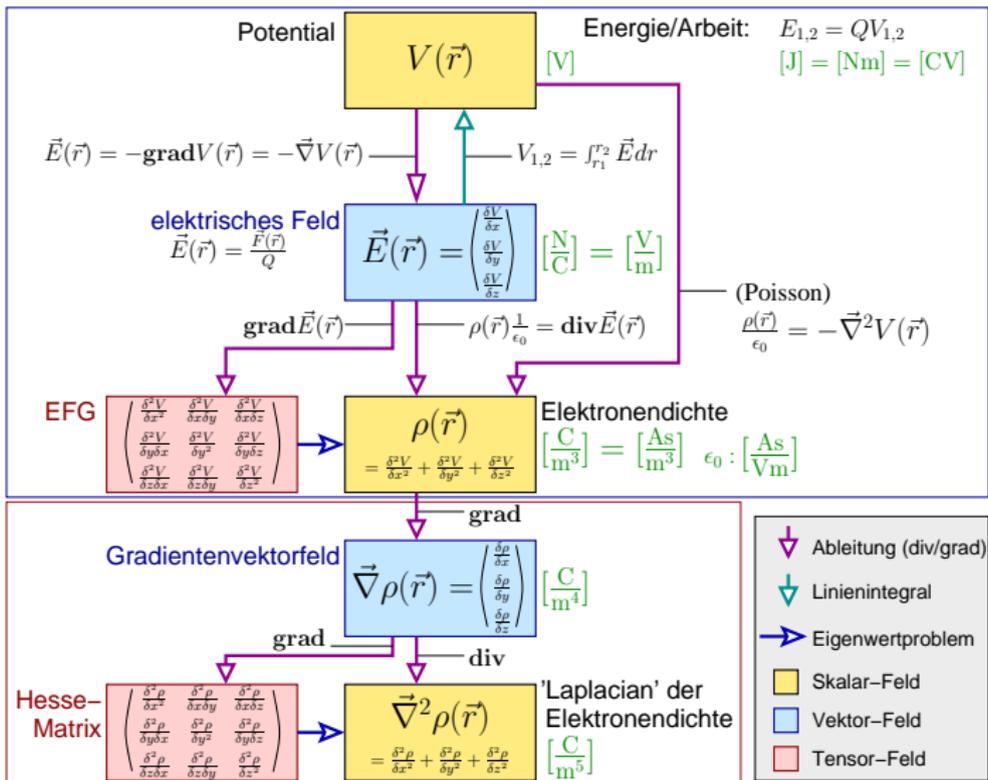
- ▶ Vergleich mit der 1. Maxwell-Gleichung \mapsto **Poisson-Gleichung**

$$\Delta V(\vec{r}) = \vec{\nabla}^2 V(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0}$$

- ▶ (partielle DGL 2. Ordnung, lösbar unter Annahme best. Randbedingungen)
- ▶ **!! Elektronendichte $\rho(\vec{r}) \longleftrightarrow$ Potential der $e^- - e^-$ -WW ($V_H(\vec{r})$)**

* \vec{E} -Feld = vom Weg unabhängiges Potential $V_{1,2} = -\int_{r_1}^{r_2} E dr$.

... kompakt



II: Quadrupolaufspaltung: EFG in der Mößbauerspektroskopie

- ▶ wenn V_{zz} des Emitters $= 0$ (kugelsymmetrisches \vec{E} -Feld am Emitterkern)
- ▶ gilt bei Übergängen $I = \frac{3}{2} \mapsto I = \frac{1}{2}$ (z.B. für Fe, Sn)
- ▶ für die Quadrupolaufspaltung allgemein:

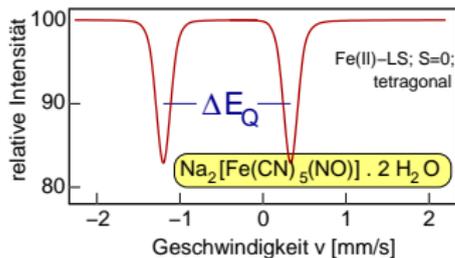
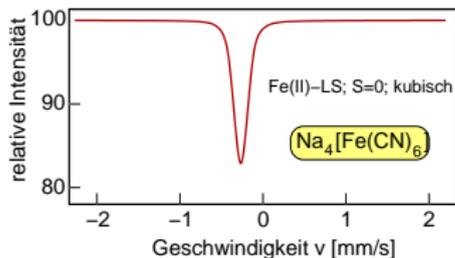
$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} eQV_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$$

- ▶ V_{zz} = Hauptachse des EFG-Tensors
- ▶ η : Asymmetrieparameter:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Beispiel für Fe

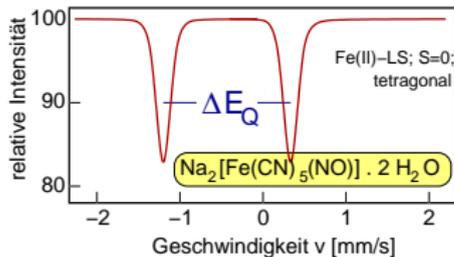
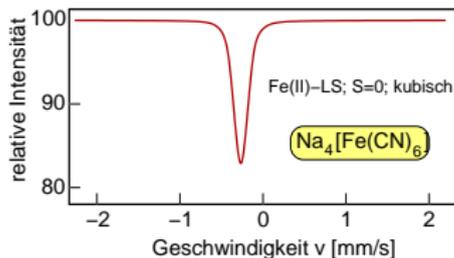
Fe(II)-Komplexe (schematisch)



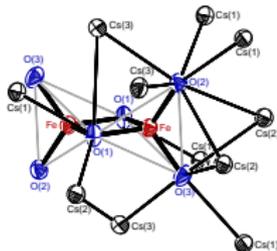
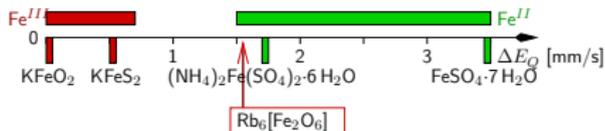
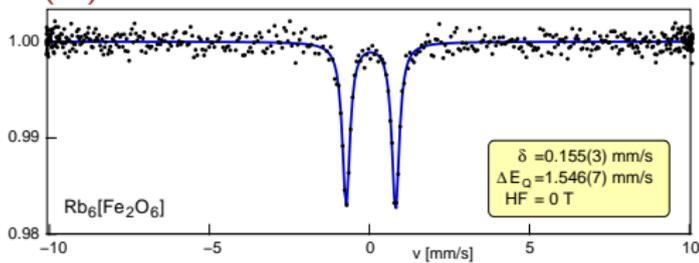
- ▶ LS-Fe^{II} $\rightarrow d^6$ \rightarrow nur gepaarte e^-
 \rightarrow diamagnetisch

Beispiel für Fe

Fe(II)-Komplexe (schematisch)

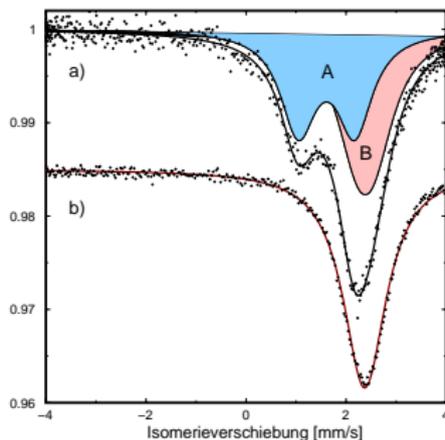


- ▶ LS-Fe^{II} $\rightarrow d^6 \rightarrow$ nur gepaarte e^-
 \rightarrow diamagnetisch

Fe(III)-Oxido-Ferrate^{1,2}

FP-LAPW DFT-Rechnung:

- EFG = $7.9 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$
- $\eta = 0.251$

Beispiel 2: ^{119}Sn -Spektren von $\text{A}_{23.6}[\text{Sn}_4][\text{SnO}_3]_{3.4}[\text{O}]_3$ (a) und RbSn (b)

Verbindung	Sn-Spezies	Koordination von Sn	$d_{\text{Sn-Sn}}$ bzw. $d_{\text{Sn-O}}$	δ [mms $^{-1}$] relativ zu BaSnO_3	ΔE_Q [mm s $^{-1}$]	Flächenverhältnis	
						gem.	theor.
α -Sn (grau)	Sn^0	4 Sn	281	2.00		-	
RbSn	Sn^-	3 Sn	294-295	2.38	-	-	
$\text{A}_{23.6}[\text{Sn}_4][\text{SnO}_3]_{3.4}[\text{O}]_3$	Sn^-	3 Sn	291-296	2.38	-	0.52	0.54
	Sn^{2+}	3 O	201-205	1.61	1.13	0.48	0.46
$\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$	Sn^{2+}	3 O	208	2.08	1.61	-	
SnO (PbO-T.)	Sn^{2+}	4 O	264-290	2.64-2.90	1.27-1.50	-	

Einleitung, Prinzip

Elemente mit spektroskopierbaren Mößbauer-Isotopen

Experimentelles

Spektren und Informationen

I: Isomerieverschiebung

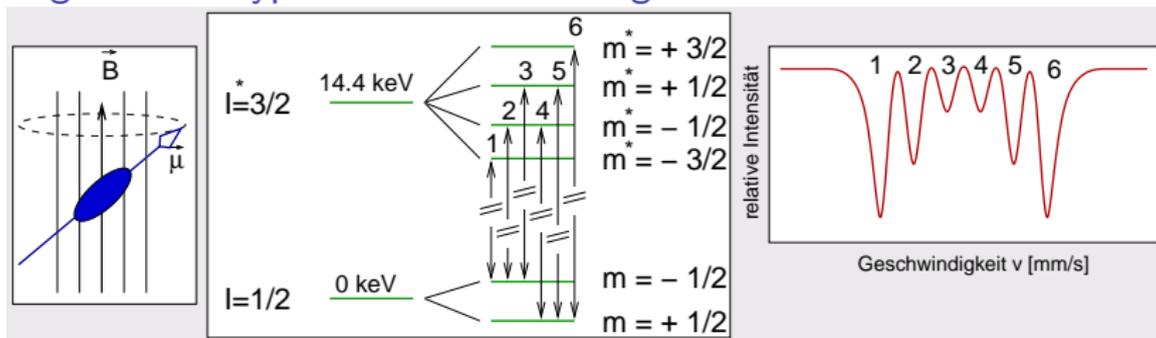
II: Quadrupolaufspaltung

III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Zusammenfassung

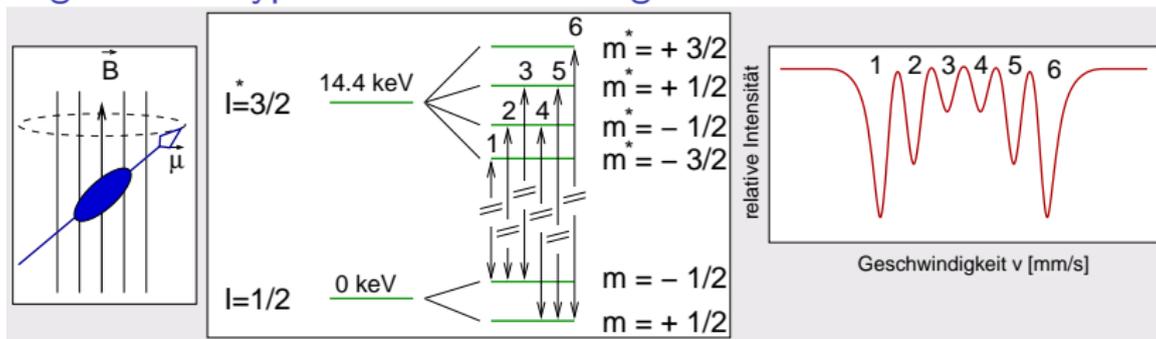
Literatur

III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

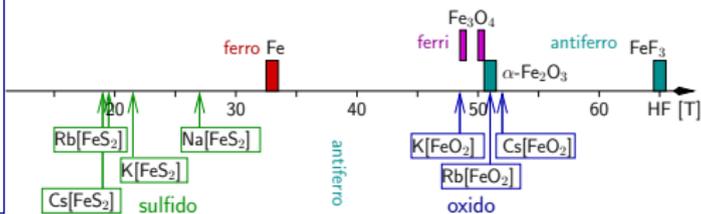
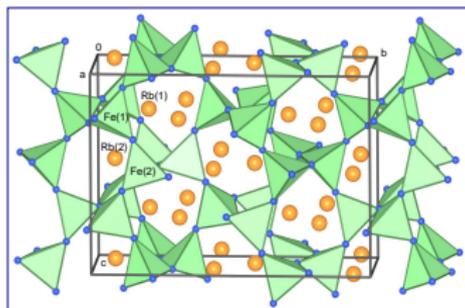
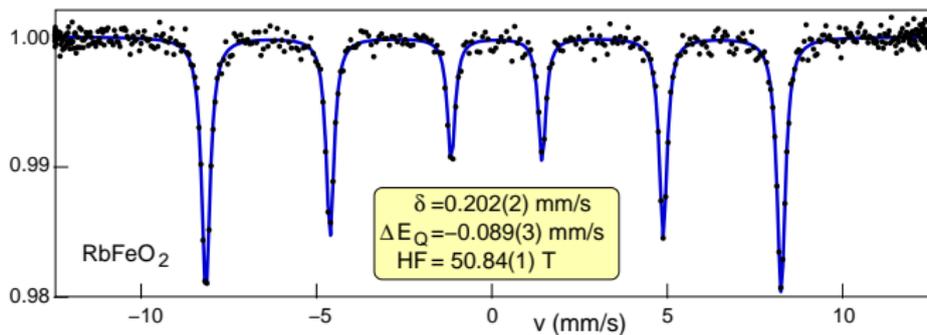


- ▶ Kerne mit Spin \mapsto bewegte Ladungen \mapsto magnetisches Moment μ
- ▶ magnetische Quantenzahlen m_I
- ▶ $2I+1$ Ausrichtungsmöglichkeiten im magnetischen Feld
 - ▶ $I = \frac{1}{2} \mapsto m_I = \pm \frac{1}{2}$ (2 Einstellungen im Feld)
 - ▶ $I = \frac{3}{2} \mapsto m_I = \pm \frac{1}{2}$ oder $\pm \frac{3}{2}$ (4 Einstellungen im Feld)
- ▶ Auswahlregel: $\Delta m = -1, 0, +1 \mapsto 6$ Linien im Spektrum

III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

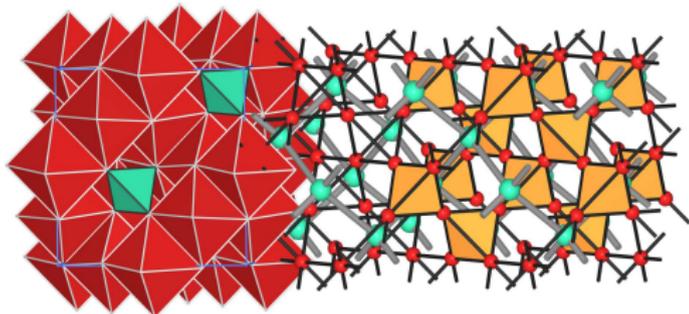


- ▶ Kerne mit Spin \mapsto bewegte Ladungen \mapsto magnetisches Moment μ
- ▶ magnetische Quantenzahlen m_I
- ▶ $2I+1$ Ausrichtungsmöglichkeiten im magnetischen Feld
 - ▶ $I = \frac{1}{2} \mapsto m_I = \pm \frac{1}{2}$ (2 Einstellungen im Feld)
 - ▶ $I = \frac{3}{2} \mapsto m_I = \pm \frac{1}{2}$ oder $\pm \frac{3}{2}$ (4 Einstellungen im Feld)
- ▶ Auswahlregel: $\Delta m = -1, 0, +1 \mapsto 6$ Linien im Spektrum
- ▶ Stärke der Wechselwirkung im Magnetfeld B : $E(m_I) = -m_I \frac{\mu}{\hbar} B$
 - ▶ I : Drehimpuls (konstant für Kern)
 - ▶ μ : magnetisches Moment (konstant für Kern)
 - ▶ B = lokale Magnetfelder

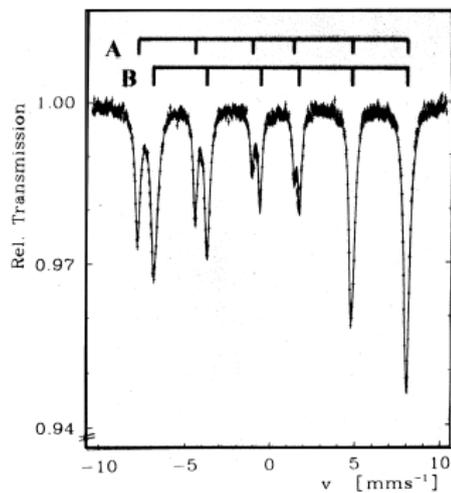
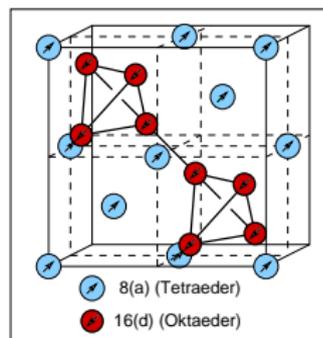
Beispiel 1: Das antiferromagnetische Oxido-Ferrat $\text{Rb}[\text{FeO}_2]$ 

Beispiel 2: Magnetit

- ▶ Fe_3O_4 , Inversspinell: $\text{Fe}^{\text{III,TL}}[\text{Fe}_2^{\text{II/III,OL}}\text{O}_4]$



- ▶ 2 Sextetts
 - A: kleinere Intensität, Fe(III) auf TL
 - B: größere Intensität, Fe(II+III) auf OL
- ▶ aber nur eine Spezies, d.h. schneller e^- -Austausch zwischen Fe auf OL



Weitere Anwendungen

Messungen ...

- ▶ der verschiedensten Systeme
- ▶ in beliebigen, auch nichtkristallinen Proben
- ▶ mit beliebiger Matrix

Beispiele

- ▶ Komplexchemie: Unterscheidung HS/LS und Fe(II)/(III)
- ▶ Untersuchung von 'Spin-cross-over'-Prozessen (AK Gütlich)
- ▶ Werkstoffwissenschaften: Fe-Spezies in Rost
- ▶ Biologie/Biochemie/Medizin: Anteil Fe(II,III) (z.B. im Blut)
- ▶ Mimos (Univ. Mainz): Fe-Minerale auf dem Mars
- ▶ ...

Informationen mit anderen Methoden kaum zugänglich

- ▶ Feldgradienten, Elektronendichten
- ▶ Oxidationsstufen
- ▶ lokale magnetische Felder (auch bei Antiferromagneten)
- ▶ ...

Einleitung, Prinzip

Elemente mit spektroskopierbaren Mößbauer-Isotopen

Experimentelles

Spektren und Informationen

I: Isomerieverschiebung

II: Quadrupolaufspaltung

III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Zusammenfassung

Literatur

Zusammenfassung

- ⊕ recht spezielle Methode (nur für wenige Kerne/Isotope)
- ⊕ extrem wertvolle Informationen für Chemie
- ⊕ von Matrix nicht beeinflusst
- ⊕ auch an amorphen Proben, Gläsern usw.
- ⊖ in der Praxis nur für wenige Elemente/Isotope möglich
- ⊖ Probe muss FEST sein
- ⊖ lange Messzeiten
- ⊖ keine Routine-Methode

Einleitung, Prinzip

Elemente mit spektroskopierbaren Mößbauer-Isotopen

Experimentelles

Spektren und Informationen

I: Isomerieverschiebung

II: Quadrupolaufspaltung

III: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Zusammenfassung

Literatur

Literatur

- ▶ P. Gütlich: in D. Haarer, H. W. Spiess: Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper, Steinkopff, Darmstadt (1995).
- ▶ www.moessbauer.org
- ▶ P. Gütlich: CHIUZ **4**, 133-144 (1970) und **5**, 131-141 (1971).
- ▶ P. Gütlich: Skript zum Seminar 'Methoden' DFG-Schwerpunktprogramm.
- ▶ s.a. Volltext zur Vorlesung [Web-Seite zur Vorlesung](#).
- ▶ V. K. Sharma, G. Klingelhöfer, T. Nishida: Mössbauer Spectroscopy – Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology. Wiley VCH (2013).