CHIMIA

Volumen 21 Fasc. 4 1967 Pag. 145–168

Radiochemische Methoden in der analytischen Chemie III

Die erste und die zweite Folge dieser Reihe erschienen in den Heften 1 und 3/1967 der *Chimia*

Chemische und radiochemische Anwendungen des Mößbauer-Effekts

Von U. Zahn

Physik-Department der Technischen Hochschule München

Summary

The electron density and the electric field gradient at the nucleus in a crystal can be deduced from the isomer shift and the quadrupole splitting of a recoilless emitted γ ray. These properties allow an identification and a detailed discussion of the bond structure in many compounds. Chemical effects of nuclear reactions and nuclear transformations are also detectable by the structure of the recoilless emission spectrum. The basic principles of these applications are discussed and illustrated by a few typical measurements.

Die rückstoßfreie Emission und Absorption von γ-Quanten, Mößbauer-Effekt[1,2] genannt, ist eine neue Methode zur Untersuchung der Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Grundzustand und einem angeregten Zustand eines Kerns in einem Kristall. Aus Mößbauer-Spektren lassen sich die Unterschiede der *s*-Elektronendichten in verschiedenen Verbindungen bestimmen sowie auch die elektrischen Feldgradienten, die von *p*-, *d*- und *f*-Elektronen herrühren. Beim Studium chemischer Prozesse können damit auch Reaktionsprodukte identifiziert werden. Eine radiochemische Anwendung des Mößbauer-Effekts ergibt sich aus der Möglichkeit, die nach Kernumwandlungen und Kernzerfällen entstandenen Produkte aus dem Emissionsspektrum in Zeiten kürzer als 10^{-7} s nachzuweisen.

1. Mößbauer-Effekt und Meßmethode

Zur Einführung wird kurz der Mößbauer-Effekt erklärt und die Meßmethode beschrieben. Ein angeregter Kernzustand mit der Energie E_0 und der Lebensdauer τ zerfällt unter Emission von γ-Quanten in seinen Grundzustand. Das Spektrum der Strahlung besitzt eine Lorentz-Verteilung um E_0 mit der gesamten Breite Γ, die durch die Unschärferelation $\Gamma = \hbar/\tau$ mit der Lebensdauer zusammenhängt. Die Strahlung kann von einem Kern gleicher Art wieder absorbiert und reemittiert werden. Der Wirkungsquerschnitt der Absorption hat die gleiche Energieabhängigkeit wie die Emission; es handelt sich um eine typische Resonanzreaktion mit der Energie E_0 und der Breite Γ. Die Resonanzbedingung ist für die Emission und Absorption freier Kerne nicht mehr erfüllt, da von den γ-Quanten auf Grund der Impulserhaltung Rückstoßenergie auf den Kern übertragen wird, durch die die Emissionslinie zu niedrigerer Energie und die Absorptionslinie zu höherer Energie verschoben wird. Dadurch wird im allgemeinen die Resonanzbedingung zerstört. Außerdem sind die Linien durch thermische Bewegung noch dopplerverbreitert. Ist ein Kern hingegen in einem Kristall gebunden, so wird die Rückstoßenergie durch Anregung von Gitterschwingungen aufgenommen. Dabei können Schwingungen verschiedener Energie mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten angeregt werden. Nur der Mittelwert der von allen Phononen aufgenommenen Energie ist gleich der Rückstoßenergie, die auf einen freien Kern übertragen wird. In den Einzelprozessen kann der Kristall mehr oder weniger Energie aufnehmen, was zur Verschiebung und Verbreitung der Emissions- und Absorptionslinie führt. Im Gegensatz zum freien Atom sind Energie- und Impulsübertragung entkoppelt. Daher können mit bestimmter Häufigkeit auch γ-Quanten ohne Anregung von Gitterschwingungen mit der vollen Übergangsenergie «rückstoßfrei» emittiert werden. Die Häufigkeit der rückstoßfreien Prozesse $f = \exp - \langle (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 \rangle_T$ ist allein durch den thermischen Mittelwert von $\langle (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 \rangle_T$ der bei der Temperatur T angeregten Schwingungen mit der Amplitude $\vec{r}$ bestimmt. Dabei ist $\hbar\vec{k}$ der Impuls des γ-Quants. Bei niedriger γ-Energie und tiefer Temperatur werden $\vec{k}$ und $\vec{r}$ klein. f wird meßbar, wenn die Schwingungsamplituden der angeregten Phononen die Größenordnung der Wellenlänge der γ-Quanten erreichen.

[1] R. L. Mössbauer, *Z. Physik 151* (1958) 124.

[2] Siehe auch folgende Übersichtsartikel: a) H. Frauenfelder, *The Mössbauer Effect*, Benjamin, New York 1962; b) A. J. F. Boyle und H. E. Hall, Mössbauer Effect, *Rep. Progr. Physics 25* (1962) 441; c) V. I. Gol'danskij, *The Mössbauer Effect and Its Application to Chemistry*, Consultants Bureau, New York 1964; d) G. K. Wertheim, *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, New York/London 1964.

Die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption wird gewöhnlich in einer einfachen Transmissionsmessung der γ-Quanten durch einen Resonanzabsorber nachgewiesen. Man mißt die Transmission als Funktion der Energie der γ-Quanten, die mit Hilfe des Dopplereffekts durch Bewegung der Quelle zum Absorber um Energien in der Größenordnung der Linienbreiten verschoben werden kann. Abb. 1 zeigt ein Mößbauer-Spektrum bei dem die Transmission der 14,4-keV-γ-Strahlung von ^{57}Fe durch einen Eisen(III)chlorid-Absorber als Funktion der Dopplerverschiebung gemessen wurde. Als Quellen für die γ-Strahlung können radioaktive Zerfälle sowie Kernreaktionen, z.B. Neutroneneinfang, (d,p)-Prozesse und Coulomb-Anregung verwendet werden.

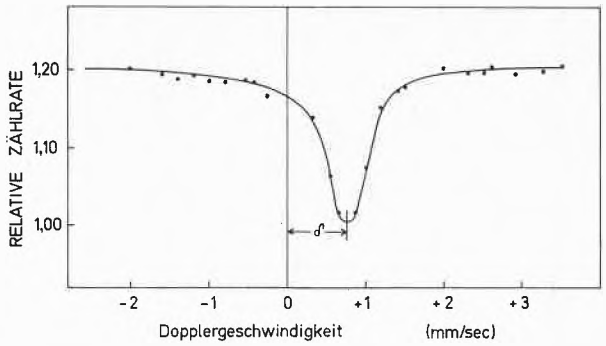


Abb. 1. Transmissionsspektrum der 14,4-keV-γ-Linie von ^{57}Fe durch einen Eisen(III)-chlorid-Absorber als Funktion der Dopplerverschiebung. Die unaufgespaltene Linie in Eisen(III)-chlorid ist bei Stickstofftemperatur gegenüber einer Quelle von ^{57}Fe in rostfreiem Stahl um den Betrag δ isomerieverschoben[6]

2. Isomerieverschiebung

Ein für chemische Anwendungen interessanter Effekt auf die Energie der γ-Übergänge wird durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die sich im Kern aufhalten, und der endlichen ausgedehnten Ladungsverteilung des Kerns verursacht. Die elektrostatische Wechselwirkung verändert die Energielagen der Kernniveaus. Ihre Verschiebung ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Sie ist proportional der quadratisch

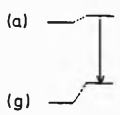


Abb. 2. Schematische Darstellung der Isomerieverschiebung. Die Lage der Kernniveaus im Grundzustand (g) und angeregtem Zustand (a) wird verschoben durch die elektrostatische Wechselwirkung der Kernladungsverteilung mit den Elektronen am Kernort

gemittelten radialen Ladungsverteilung des Kernzustands $\langle R^2 \rangle$ und der Elektronendichte im Kern $\psi(0)^2$, zu der nur die s-Elektronen beitragen. In zwei Verbindungen mit ungleichen $\psi(0)_1^2$ und $\psi(0)_2^2$ sind die γ-Übergangsenergien etwas verschieden, wenn $\langle R^2 \rangle$ im Grundzustand $\langle R^2 \rangle_g$ und im angeregten Zustand $\langle R^2 \rangle_a$ unterschiedlich sind. Diese Energiedifferenz, die Isomerieverschiebung genannt wird, ist gegeben durch

$$\delta = \left(\frac{2\pi}{3}\right) Z e^2 \left[\psi(0)_1^2 - \psi(0)_2^2\right] \left\{\langle R^2 \rangle_a - \langle R^2 \rangle_g\right\}$$

Zuerst müssen für die Isomerieverschiebung zwischen einfachen Verbindungen die Unterschiede der Elektronendichten berechnet und die Kerngröße $\left\{\langle R^2 \rangle_a - \langle R^2 \rangle_g\right\}$ bestimmt werden, dann können durch Messung von Isomerieverschiebungen zwischen komplizierteren Verbindungen die für den Chemiker interessanten Unterschiede der Elektronendichten gemessen werden. Die Isomerieverschiebung δ der Transmissionslinie von ^{57}Fe in rostfreiem Stahl durch einen Eisen(III)-chlorid-Absorber bei $-196\,^{\circ}$C ist in Abb. 1 dargestellt; sie beträgt $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ eV.

Bisher wurden in folgenden Nukliden Isomerieverschiebungen beobachtet und Kernradiendifferenzen bestimmt:

^{57}Fe, ^{83}Kr, ^{119}Sn, ^{121}Sb, ^{125}Te, ^{127}I, ^{129}I, ^{133}Cs, ^{149}Sm, ^{152}Sm, ^{151}Eu, ^{153}Eu, ^{155}Gd, ^{156}Gd, ^{158}Gd, ^{161}Dy, ^{169}Tm, ^{182}W, ^{191}Ir, ^{193}Ir, ^{197}Au

Die erste Frage ist nun nach der Ursache der Änderung der s-Elektronendichte am Kernort durch chemische Bindungen. Der einfachste Grund ist die verschiedene Teilnahme der äußeren s-Elektronen an der chemischen Bindung, beispielsweise wird die Isomerieverschiebung zwischen Cäsiummetall und ionischen Cäsiumverbindungen[3] hauptsächlich durch die $6s$-Leitungselektronen verursacht. Elektronen, die einen Bahndrehimpuls haben, also z.B. p-, d- und f-Elektronen, besitzen keine Dichte am Kernort. Wenn jedoch in einer Verbindung die Elektronenbesetzung solcher Bahnen geändert wird, ändert sich durch einen indirekten Effekt auch die Elektronendichte am Kernort. Dieser indirekte Effekt beruht auf der elektrostatischen Beeinflussung der besetzten s-Elektronenbahnen durch p-, d- und f-Elektronen. Durch eine Änderung des Abschirmeffekts dieser Elektronen auf die s-Elektronen wird die Elektronendichte am Kernort geändert. So wurden z.B. Abschirmwirkungen von $5p$-Elektronen in den Verbindungen von Zinn[4], Jod[5], Antimon[6] und Cäsium[3] untersucht. Daraus konnte die Bindungsbeteiligung von $5p$-Elektronen abgeleitet werden. Abschirmwirkungen von $3d$-Elektronen wurden in ionischen Eisenverbindungen[7] und in Eisenkomple-

[3] G.J. Perlow, A.J.F. Boyle, J.H. Marshall und S.L. Ruby, *Physic. Letters 17* (1965) 219.

[4] A.J.F. Boyle, D.St.P. Bunbury und C. Edwards, *Proc. Physic. Soc. 76* (1962) 416; M. Cordey-Hayes, *J. Inorg. Nucl. Chem. 26* (1964) 915; I.B. Bersuker, V.I. Gol'danskij und E.F. Makarov, *J. Exper. Theor. Physik 22* (1966) 485.

[5] D.W. Hafemeister, G. De Pasquali und H. de Waard, *Physic. Rev. 135* (1964) 1089.

[6] S.L. Ruby, G.M. Kalvius, R.E. Snyder und G.B. Beard, *Physic. Rev. 148* (1966) 177.

[7] O.C. Kistner und A.W. Sunyar, *Physic. Rev. Letters 4* (1960) 412; L.R. Walker, G.K. Wertheim und V. Jaccarino, *Physic. Rev. Letters 6* (1961) 98; S. De Benedetti, G. Lang und R. Ingalls, *Physic. Rev. Letters 6* (1961) 60.

xen[8] im Detail studiert. Isomerieverschiebungen an Wolfram-[9] und Iridiumkomplexen[10] geben Auskunft über die Bindungsbeteiligung von $5d$-Elektronen. Isomerieverschiebungen in zwei- und dreiwertigen Seltenen Erden[11] kommen zustande durch Abschirmung der s-Elektronen durch $4f$-Elektronen. Neuerdings werden sogar schon Untersuchungen der $5f$-Bindungsbeteiligung in Transuranverbindungen[12] mit Hilfe von Mößbauer-Effekt-Messungen durchgeführt.

3. Elektrische Quadrupolaufspaltung

Ein Kernzustand mit einem Gesamtdrehimpuls $I \geq 1$ kann eine deformierte Ladungsverteilung besitzen, die ein elektrisches Quadrupolmoment hervorruft. In einem inhomogenen elektrischen Feld kann sich der Kernspin in seine verschiedenen Quantisierungsrichtungen relativ zum elektrischen Feldgradienten einstellen. In diesen verschiedenen Einstellungen besitzt er unterschiedliche Energien; die Kernzustände spalten also energetisch auf. Die γ-Übergänge erfolgen nun zwischen den Subniveaus des angeregten Zustands und des Grundzustands. Die γ-Linien zeigen deshalb eine Aufspaltung, wenn die elektrische Quadrupolwechselwirkung größer als die Linienbreite ist. Die Aufspaltung kann mit Hilfe des Mößbauer-Effekts gemessen werden. Abb. 3 zeigt eine schematische Darstellung der Quadrupolaufspaltung des $I = 3/2$ Niveaus in ^{57}Fe und ein Transmissionsspektrum von Eisen(II)-sulfat als Funktion der Dopplergeschwindigkeit. Der Abstand beider Absorptionsmaxima stellt die Quadrupolaufspaltung des angeregten Zustands von ^{57}Fe dar.

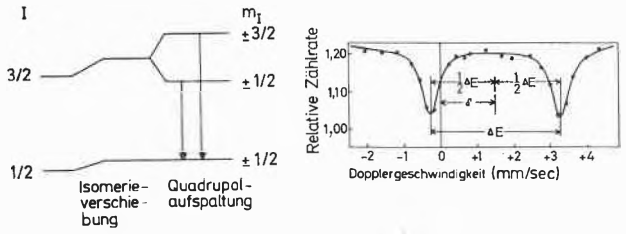


Abb. 3. Schematische Darstellung der Quadrupolaufspaltung ΔE des $I = 3/2$-Zustands in ^{57}Fe durch Quadrupolwechselwirkung und Transmissionsspektrum der 14,4-keV-γ-Linie von ^{57}Fe durch einen Eisen(II)-sulfat-Absorber als Funktion der Dopplerverschiebung. Das Spektrum zeigt die Isomerieverschiebung δ und die Quadrupolaufspaltung ΔE des angeregten Zustands in ^{57}Fe[6]

Die Aufspaltung der Linien ist gegeben durch das Produkt des am Kernort wirkenden elektrischen Feldgradienten mit dem Kernquadrupolmoment. In chemischen Verbindungen wird der elektrische Feldgradient im wesentlichen durch die Ladungsverteilung der Elektronen in den nicht abgeschlossenen p-, d- und f-Bahnen bestimmt. Die Ladungsverteilung dieser Bahnen ist nicht kugelsymmetrisch; sie besitzt also ein elektrisches Quadrupolmoment und induziert einen elektrischen Feldgradienten. Die Größe des elektrischen Feldgradienten wird durch die radiale Verteilung der Elektronen, durch ihren Bahndrehimpuls und durch die Besetzung der Bahnfunktionen bestimmt. Die elektrischen Feldgradienten, die von p-Elektronen in Zinn-[4], Antimon-[6], Jod-[5] und Xenonverbindungen[13] verursacht werden, wurden in verschiedenen Verbindungen untersucht. Detaillierte Aufschlüsse über die p-Elektronenbeteiligung und die Struktur dieser p-Bindungen können bei bekanntem Quadrupolmoment durch Messung des Feldgradienten gewonnen werden. In Eisen- und Iridiumverbindungen sind die entsprechenden elektrischen Feldgradienten von $3d$- und $5d$-Elektronen und in Seltenen Erdverbindungen die von $4f$-Elektronen untersucht worden. Aus der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten können die Änderungen der Besetzung dieser Bahnen genau studiert werden.

4. Identifizierung von Verbindungen

Eine praktische Anwendung der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung rückstoßfrei emittierter und absorbierter γ-Quanten in der Chemie ist die Identifikation von Verbindungen durch Messung der charakteristischen Verschiebung und Aufspaltung. So können z. B. dreiwertige Europiumverunreinigungen in den schwer chemisch rein darstellbaren zweiwertigen Europiumverbindungen durch Beobachtung der Isomerieverschiebung mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Außerdem ist es möglich, aus dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer Quadrupolaufspaltung Aussagen über die Umgebungssymmetrie des Mößbauer-Atoms zu machen. In manchen Fällen können Strukturvorschläge diskutiert[14] und sogar bisher unbekannte chemische Verbindungen identifiziert werden.

5. Nacheffekte

Die angeregten Zustände, die Mößbauer-Quanten aussenden, werden nach Kernreaktionen und radioaktiven Zerfällen bevölkert. Das Emissionsspektrum ist charakteristisch für den chemischen Zustand, in dem sich der durch diese Prozesse entstandene Kern während seiner Lebensdauer befindet. Durch Messung eines Emissionsspektrums können nach EC- oder β^--Zerfall gebildete höhere Ladungszustände mit Lebensdauern

[8] P. H. Herber, R. B. King und G. K. Wertheim, *Inorg. Chem. 3* (1964) 101.
[9] S. G. Cohen, N. A. Blum, Y. W. Chow, R. B. Frankel und L. Grodzins, *Physic. Rev. Letters 16* (1966) 322.
[10] J. Klöckner und P. Kienle, unveröffentlichte Ergebnisse.
[11] P. Brix, S. Hüfner, P. Kienle und D. Quitmann, *Physic. Letters 13* (1964) 140; S. Hüfner, P. Kienle, D. Quitmann und P. Brix, *Z. Physik 187* (1965) 67.
[12] J. A. Stone und W. L. Pillinger, *Physic. Rev. Letters 13* (1964) 200; S. L. Ruby und G. M. Kalvius, unveröffentlichte Ergebnisse.
[13] G. J. Perlow, *Physic. Rev. 135* (1964) 1102.
[14] G. M. Kalvius, U. Zahn, P. Kienle und H. Eicher *Z. Naturforsch. 17a* (1962) 494; R. H. Herber, W. R. Kingston und G. K. Wertheim, *Inorg. Chem. 2* (1963) 153.

kürzer als 10^{-7} s direkt auf Grund ihrer Isomerieverschiebungen nachgewiesen werden. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber radiochemischen Methoden, bei denen erst lange nach dem Kernzerfall die verschiedenen neugebildeten, radioaktiv markierten Verbindungen chemisch analysiert werden müssen. Das Mößbauer-Spektrum von ^{57}Fe, das nach EC-Zerfall von ^{57}Co in zweiwertigem Kobaltoxid[15] beobachtet wurde, zeigte das Vorliegen von zwei- und dreiwertigem Eisen, das sich als Folge der nach dem EC-Zerfall stattfindenden Auger Prozesse gebildet hat. Höhere Ladungszustände als Fe^{3+} wurden nicht beobachtet, ihre Lebensdauer ist also kurz im Vergleich zur Lebensdauer des angeregten Zustands in ^{57}Fe. Das Fe^{3+} liegt im CoO, wie kürzlich nachgewiesen wurde[16], bereits 10^{-7} s nach dem Kernzerfall chemisch stabil vor.

Nach einem β^--Zerfall können unter Erhaltung der Struktur zur Ausgangsverbindung homologe, chemisch oftmals noch nicht dargestellte Verbindungen mit einer um eins höheren Ladung gebildet werden, deren Vorliegen durch ein Mößbauer-Experiment nachgewiesen werden kann. So konnten nach dem β^--Zerfall von ^{129}I in ^{129}Xe[17] aus IO_3^- entstandenes XeO_3, aus IO_4^- entstandenes XeO_4 und aus ICl_4^- entstandenes, bisher unbekanntes $XeCl_4$ durch das Auftreten oder Nichtauftreten von Quadrupolaufspaltungen identifiziert werden. Die Stabilität dieser Verbindungen ist durch die vorliegenden Experimente allerdings nur für eine Zeit von 10^{-9} s, nämlich während der Lebensdauer des angeregten Zustands von ^{129}Xe bewiesen.

Interessanterweise konnte auch die Bildung von optisch angeregten Zuständen nach β^--Zerfall und EC-Zerfall mit Mößbauer-Effekt nachgewiesen werden. Bei der Untersuchung der Nachwirkungen des β^--Zerfalls von ^{151}Sm in ^{151}Eu in lanthanverdünntem $SmCl_3$[18], konnte die Bildung eines geringen Prozentsatzes von zweiwertigem Europium nachgewiesen werden. Außerdem zeigte die Linie des dreiwertigen Europiums eine Asymmetrie, die durch Anregung höherer optischer Niveaus des Hüllengrundzustands beim β^--Zerfall erklärt werden kann. Eine in gleicher Weise erklärbare Asymmetrie wurde auch in einem Mößbauer-Spektrum beobachtet, das nach EC-Zerfall von ^{153}Gd in ^{153}Eu aufgenommen wurde.

Weitere Informationen über Nacheffekte sollten durch Messung rückstoßfreier Kernresonanzabsorption an angeregten Zuständen, die durch (n,γ)-Reaktion bevölkert wurden, zu erwarten sein. Die Emission der dem Mößbauer-Übergang vorausgehenden prompten γ-Quanten hat einen Rückstoß zur Folge, der groß genug ist, um chemische Bindungen aufzubrechen und Gitterfehlstellen zu erzeugen. Diese Rückstoßeffekte sollten Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen rückstoßfrei emittierter γ-Linien hervorrufen. In den bisher untersuchten Fällen ^{156}Gd und ^{158}Gd[20], deren Mößbauer-Übergänge durch (n,γ)-Reaktion bevölkert wurden, sind die Linienbreiten jedoch so groß, daß auf Grund von Nacheffekten zu erwartende Hyperfeinaufspaltungen nicht aufgelöst werden können.

[15] G. K. Wertheim, *Physic. Rev. 124* (1961) 746.
[16] W. Triftshäuser und P. P. Craig, *Physic. Rev. Letters 16* (1966) 1161.
[17] G. J. Perlow und M. R. Perlow, *Proceedings of a Symposium Chemical Effects of Nuclear Transformations*, IAEA, Wien 1965, Vol. II, S. 443.
[18] Ch. Probst, Diplomarbeit TH München.
[19] E. Steichele, W. Henning, S. Hüfner und P. Kienle in *Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics*, IAEA, Technical Report, Series No. 60, Wien 1966, S. 236.
[20] J. Fink und P. Kienle, *Physic. Letters 17* (1965) 326.