

# Mößbauerspektroskopie

Grolik Benno, Kopp Joachim

19. Dezember 2003

## 1 Meßprinzip und Versuchsvorbereitung

### 1.1 Grundlagen

Als Rudolf Mößbauer in den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts den Effekt der rückstoßfreien Resonanzabsorption von Gammastrahlung in Atomkernen entdeckte, wurde daraus in kurzer Zeit ein weit verbreitetes Meßverfahren entwickelt, das v.a. in der Festkörperphysik viele Anwendungen fand. In den folgenden Abschnitten wollen wir zeigen, welche Aussagen sich mit Hilfe des Mößbauereffektes über die atomare Struktur verschiedener eisenhaltiger Proben machen lassen.

Wenn Atomkerne, z.B. nach einem Kernzerfall, von einem angeregten Zustand in den Grundzustand übergehen, senden sie Gammastrahlung einer charakteristischen Energie aus. Ebenso kann ein Atomkern durch Resonanzabsorption von Gammastrahlung geeigneter Energie in den angeregten Zustand gebracht werden. Bei beiden Prozessen muss jedoch auf Grund der Impulserhaltung der Kern den Rückstoß des Photons aufnehmen. Dadurch wird die Emissionslinie zu niedrigeren Energien hin verschoben, die Absorptionslinie zu höheren Energien. Außerdem sind die Linien durch die thermische Bewegung stark dopplerverbreitert.

Sind die Atome jedoch in einen Festkörper eingebaut, so findet die Emission bzw. Absorption mit relativ großer Wahrscheinlichkeit rückstoß- und dopplerfrei statt. Der Impuls des Photons wird dann vom gesamten Kristall aufgenommen und bewirkt daher eine vernachlässigbare Energieverschiebung. Ein genaueres Verständnis dieses Effekts erfordert quantenmechanische Rechnungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Der Mößbauereffekt gibt dem Physiker ein Mittel an die Hand, mit dem die Energieniveaus des Kerns mit einer Genauigkeit von der Größenordnung der natürlichen Linienbreite vermessen werden können. Dazu verwendet man einen Gammastrahler, der Photonen einer bekannten Energie aussendet. Bei unseren Experimenten handelte es sich um  $^{57}\text{Co}$ , das durch einen Electron Capture Prozess in  $^{57}\text{Fe}$  zerfällt (vgl. Zerfallschema in Abbildung 1). Der Tochterkern sendet beim Übergang in den Grundzustand charakteristische Gammastrahlung der Energie 14.4 keV aus.

Durch mechanische Bewegung der Quelle kann die Photonenergie durch den Dopplereffekt geringfügig verändert werden. Bei der von uns verwendeten Messapparatur war die Quelle an einer Spule befestigt, die sich beim Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung niedriger Frequenz gegenüber einem feststehenden Dau-

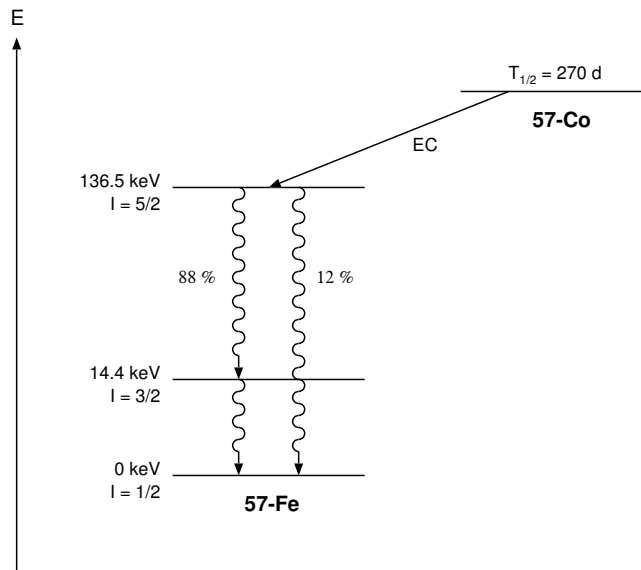


Abbildung 1: Zerfallsschema von  $^{57}\text{Co}$ . Die 14.4 keV-Linie wird für die Mößbauer-spektroskopie verwendet.

ermagneteten hin- und her bewegte. Das ist das selbe Prinzip, auf dem auch die Lautsprechertechnik beruht. Die Geschwindigkeit der Quelle ändert sich so ebenfalls sinusförmig.

Gemessen wird nun, bei welcher Bewegungsgeschwindigkeit das Target die Strahlung absorbiert. Dazu werden die Zählimpulse des Detektors in einem Vielkanalzähler registriert, dessen Kanäle synchron zur Antriebsspannung weitergeschaltet werden. Dadurch ist in dem kurzen Zeitfenster, in dem ein Kanal geöffnet ist, die Antriebsgeschwindigkeit jeweils konstant.

## 1.2 Kalibrierung des Spektrometers

Um die gemessenen Mößbauerspektren auswerten zu können muss man zunächst den Zusammenhang zwischen angelegter Effektivspannung  $U_{\text{eff}}$  und daraus resultierender Maximalgeschwindigkeit  $v_{\text{max}}$  ermitteln. Dies geschieht mit dem in Abbildung 2 gezeigten Aufbau: An dem Antrieb, der die Quelle bewegt, ist zusätzlich ein Spiegel befestigt, der einen Arm eines Michelson-Interferometers bildet. Bewegt sich dieser Spiegel, so werden an der Photozelle abwechselnd Intensitätsmaxima und -minima registriert (kleines Bild rechts oben in der Abbildung). Die Nulldurchgänge des Signals werden in dem Vielkanalzähler registriert. Wie bei der Aufnahme des eigentlichen Spektrums werden die Kanäle auch hier synchron zur Antriebsspannung weitergeschaltet. Da die Zählrate offensichtlich proportional zum Betrag der Antriebsgeschwindigkeit ist, erhält man für eine sinusförmige Antriebsspannung nach einigen Minuten

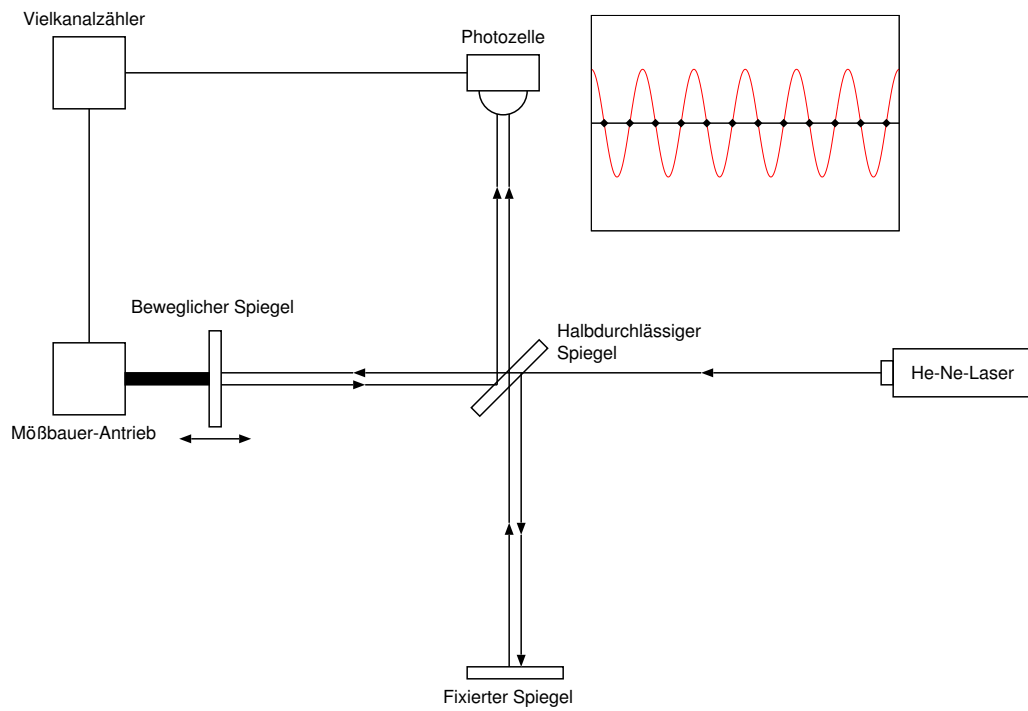


Abbildung 2: Aufbau des Michelson-Interferometers, das zur Kalibrierung des Spektrometers verwendet wurde. Das kleine Diagramm zeigt den am Detektor gemessenen Spannungsverlauf. Markiert sind außerdem die Nulldurchgänge, bei denen jeweils ein Zählimpuls ausgelöst wird.

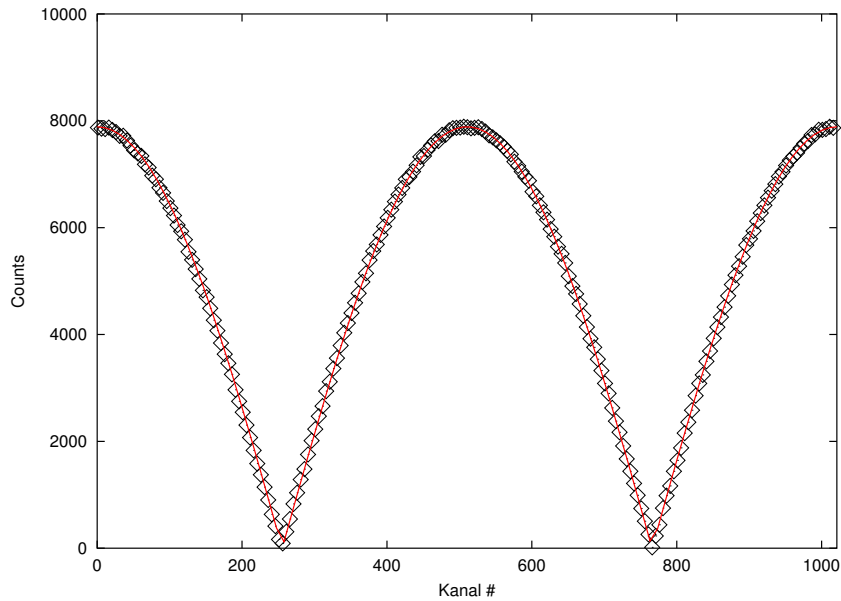


Abbildung 3: Ergebnis einer Messung mit dem Michelson-Interferometer aus Abbildung 2. Die rote Kurve ist die angefitete Funktion der Form  $f(x) = N_{\max} |\cos(bx)|$ .

Messzeit das in Abbildung 3 gezeigte Bild.

Um  $v_{\max}$  zu bestimmen haben wir zunächst die Messdaten mit einer Funktion der Form  $f(x) = N_{\max} |\cos(bx)|$  angefitet, so dass der Parameter  $N_{\max}$  einen sinnvollen Wert für die maximale Zählrate liefert. Da außerdem die Zeitspanne  $\Delta t$  bekannt ist, die jeder Kanal aktiv war, ergibt sich  $v_{\max}$  durch folgende Formel:

$$v_{\max} = \frac{\lambda N_{\max}}{4\Delta t} \quad (1)$$

Der Faktor 4 im Nenner kommt dadurch zustande, dass der Vielkanalzähler die Nulldurchgänge des Detektorsignals registriert, die im Abstand  $\lambda/4$  auftreten. In unseren Experimenten ergab sich beispielweise bei einer effektiven Antriebsspannung von 300 mV, einer Maximalzählrate von 7881 Counts, einer Zeitspanne von 116601  $\mu\text{s}$  und einer Wellenlänge von 632.8 nm eine Maximalgeschwindigkeit  $v_{\max} = 10.69 \text{ mm/s}$ .

Abbildung 4 zeigt die gesamte Eichkurve unseres Mößbauerantriebs. Zwischen  $U_{\text{eff}}$  und  $v_{\max}$  wurde aus den Messdaten der folgende lineare Zusammenhang ermittelt:

$$v_{\max} = 0.035575(12) \frac{\text{mm}}{\text{mV s}} \cdot U_{\text{eff}} + 0.0177(33) \text{ mm/s} \quad (2)$$

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen der Regressionsparameter an.

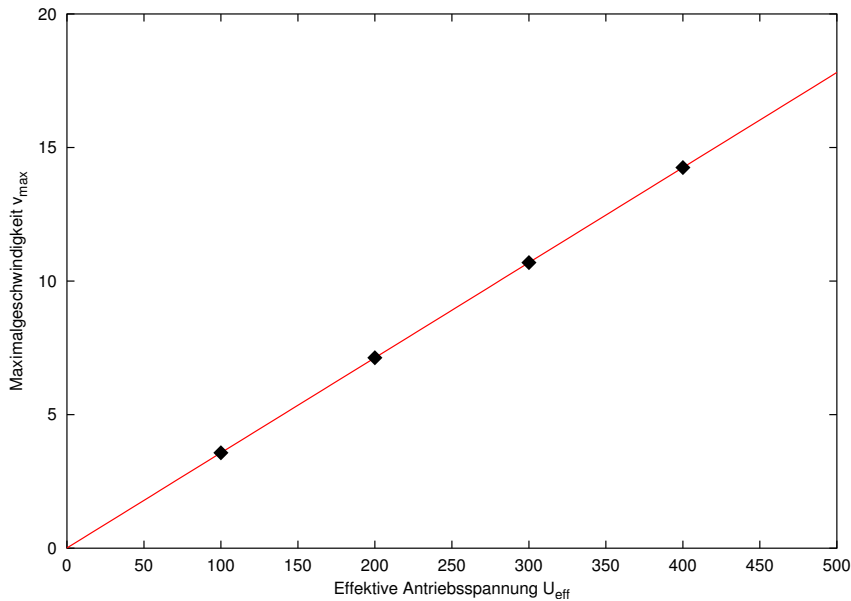


Abbildung 4: Eichkurve des Mößbauerspektrometers. Die Maximalgeschwindigkeit der Quelle  $v_{\text{max}}$  ändert sich linear mit der effektiven Antriebsspannung  $U_{\text{eff}}$ .

## 2 Das Mößbauerspektrum von $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit)

### 2.1 Experimentelle Beobachtungen

Abbildung 5 zeigt das gemessene Mößbauerspektrum von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hämatit). Die Daten wurden soweit vorverarbeitet, dass die  $x$ -Koordinate bereits die Geschwindigkeit der Quelle angibt. Man sieht deutlich, dass im Hämatit die 14.4 keV Linie in sechs Hyperfeinkomponenten aufspaltet.

Eine qualitative Erklärung dieser Aufspaltung ist an Hand des Energieniveauschemas in Abbildung 6 möglich: Da  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ferromagnetisch ist, gibt es ein atomares Magnetfeld, in dem der Grundzustand ( $I = 1/2$ ) in zwei Niveaus aufspaltet, der angeregte Zustand ( $I = 3/2$ ) in sechs. Auf Grund der Drehimpulsauswahlregel  $\Delta m \in \{-1, 0, 1\}$  ergeben sich daraus sechs erlaubte Übergänge.

Zu beachten ist noch, dass der Grundzustand von Eisen ein positives magnetisches Moment  $\mu$  hat, der angeregte Zustand aber ein negatives. Deshalb liegt beim Grundzustand das Niveau mit  $m = -1/2$  über dem mit  $m = +1/2$ , beim angeregten Zustand ist es umgekehrt.

Da der Eisenkern nicht vollkommen kugelförmig ist, besitzt er neben dem magnetischen Moment auch ein elektrisches Quadrupolmoment. Dessen Wechselwirkung mit den Elektronen führt dazu, dass im angeregten Zustand die Niveaus mit  $m = \pm 3/2$  leicht nach unten verschoben sind, die mit  $m = \pm 1/2$  nach oben.

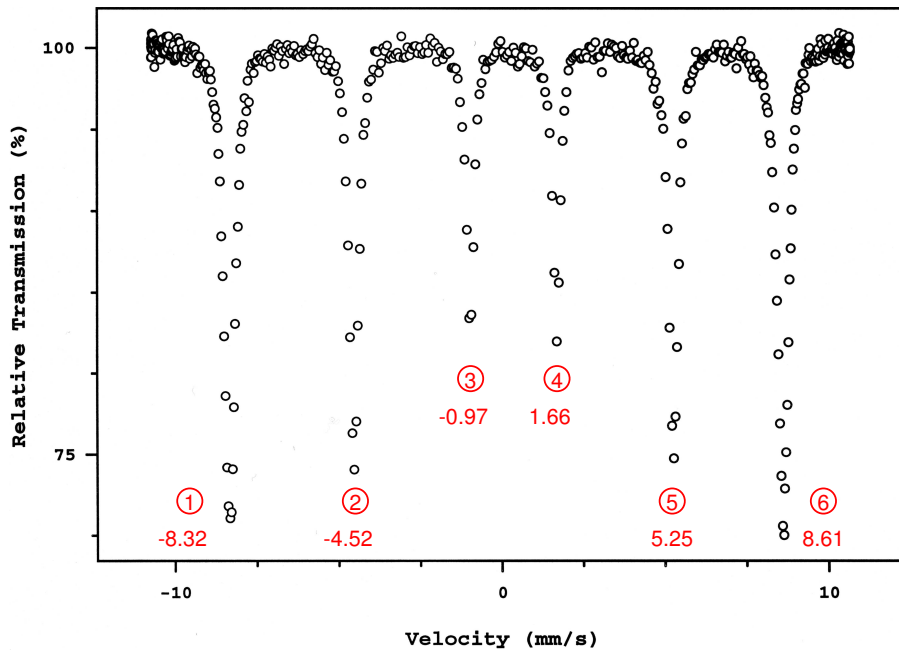


Abbildung 5: Mößbauerspektrum von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die Nummerierung der Absorptionslinien entspricht den Bezeichnungen in Abbildung 6.

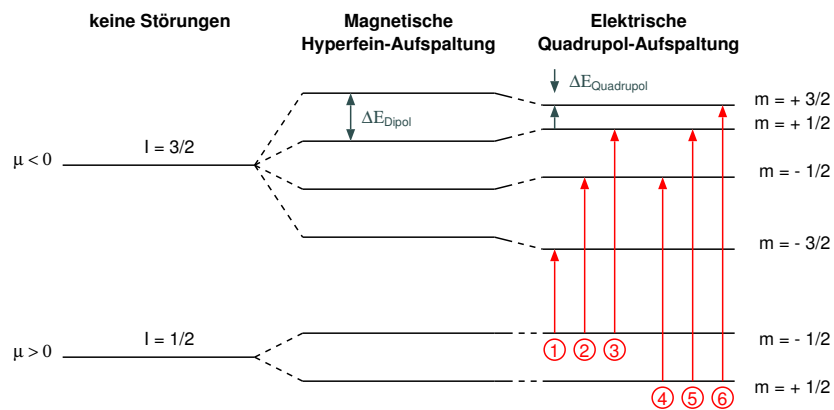


Abbildung 6: Hyperfeinstruktur von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Eingezeichnet sind nur die magnetische Dipolaufspaltung und die elektrische Quadrupolwechselwirkung. Die Isomeriever-schiebung ist für alle Linien gleich.

Ein weiterer Effekt, der in Abbildung 6 nicht eingezeichnet ist, ist die Isomerieverschiebung. Sie kommt dadurch zustande, dass der Kern eine endliche Ausdehnung hat, so dass sich die  $s$ -Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit im Kern aufhalten können. Dadurch wird das gesamte Spektrum um einen bestimmten Betrag verschoben.

In den folgenden Abschnitten werden wir diese drei Effekte quantitativ untersuchen und daraus Rückschlüsse auf verschiedene elektromagnetische Parameter des Hämatitkristalls ziehen.

## 2.2 Isomerieverschiebung

Da die Isomerieverschiebung für alle Hyperfeinlinien gleich ist, kann man sie berechnen, indem man die Energien mehrerer symmetrisch angeordneter Spektrallinien mittelt. Aus Abbildung 6 sieht man, dass sich hierfür die Linien (1), (2), (5) und (6) anbieten: Für die Linienpaare (1)/(6) und (2)/(3) mittelt sich jeweils die magnetische Dipolaufspaltung heraus; bildet man den Mittelwert über alle vier Linien fällt außerdem die elektrische Quadrupolaufspaltung weg.

Mit den in Abbildung 5 angegebenen Zahlenwerten erhält man  $S = 0.225$  mm/s und daraus mit Hilfe der Dopplerformel  $\Delta E = E_0 v/c$  die Energieverschiebung  $S = 1.226 \cdot 10^{-8}$  eV. Da die Linienpositionen sehr genau bestimmt werden konnten, und da unsere Rechnung die wesentlichen Störeffekte (insbesondere die Quadrupolstörung) berücksichtigt, kann man davon ausgehen, dass sich unser Ergebnis um weniger als 1% vom tatsächlichen Wert unterscheidet.

Weil die Isomerieverschiebung dadurch entsteht, dass sich die Hüllenelektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit im Kern aufhalten, kann man aus dem gemessenen Wert berechnen, um wieviel sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei Quelle und Target unterscheidet. Mit Hilfe der Formel

$$S = \frac{1}{6\epsilon_0} Z e^2 (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_Q(0)|^2) (\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g) \quad (3)$$

und dem gegebenen Wert  $\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g = -15(5) \cdot 10^{-3} \text{ fm}^2$  erhält man:

$$|\psi_A(0)|^2 - |\psi_Q(0)|^2 = -1.5(5) a_0^{-3} \quad (4)$$

wobei  $a_0$  der Bohrsche Radius ist. Der relativ große Fehler von  $\pm 33\%$  kommt die große Unsicherheit in den gegebenen Größen zustande. Der gemessene Wert für  $S$  ist demgegenüber praktisch exakt.

## 2.3 Elektrische Quadrupolaufspaltung

Um die elektrische Quadrupolaufspaltung aus den Messergebnissen zu berechnen, gehen wir ähnlich vor wie im vorherigen Abschnitt und betrachten nochmals Abbildung 6. Wie man dort sieht, sind die Linien (1) und (6) durch die Quadrupolaufspaltung nach unten verschoben, die Linien (2) und (5) dagegen nach oben. Wir berechnen zunächst die Mittelwerte der Energien (1)/(6) und (2)/(5) um die magnetische Dipolaufspaltung herauszumitteln. Die mittlere Abweichung dieser beiden Werte vom Gesamtmittelwert

ist dann eine gute Abschätzung für die Quadrupolaufspaltung. In Formeln ausgedrückt heißt das:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{Quadrupol}} &= \frac{1}{2} \left| \left( \frac{E_1 + E_6}{2} - \frac{E_2 + E_5}{2} \right) \right| \\ &= 0.11 \text{ mm/s} \\ &= 5.29 \cdot 10^{-9} \text{ eV}\end{aligned}\quad (5)$$

Aus theoretischen Überlegungen kann man für die Quadrupolverchiebung eines Zustandes folgende Formel herleiten:

$$\Delta E_{\text{Quadrupol}} = \frac{eQV_{zz}}{4} \cdot \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (6)$$

Dabei ist  $I$  die Drehimpulsquantenzahl des Zustandes,  $m$  die  $z$ -Komponente des Drehimpulses,  $Q$  das Quadrupolmoment des Kerns und  $V_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2$  die  $z$ -Komponente des elektrischen Feldgradienten am Kernort. Aus Gleichung (6) sieht man, dass in Übereinstimmung mit Abbildung 6 der Grundzustand nicht durch den Quadrupolterm beeinflusst wird.

Da  $Q = 0.21$  barn bekannt ist, kann aus der gemessenen Quadrupolaufspaltung  $V_{zz}$  berechnet werden. Man erhält:

$$V_{zz} = 2.01 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

Bei diesem Wert kann es sich allerdings nur um eine grobe Abschätzung handeln, da Gleichung 6 streng genommen nur gilt, wenn keine magnetische Dipolaufspaltung auftritt. Da das aber für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  offensichtlich der Fall ist, müsste man komplizierte störungstheoretische Rechnungen durchführen um genauere Ergebnisse zu erhalten.

## 2.4 Magnetische Dipolaufspaltung

Nun kommen wir noch zu der bei weitem dominanten Komponente des Mößbauer-spektrums von Hämatit: Der magnetischen Dipolaufspaltung. Für sie gilt

$$\Delta E_{\text{Dipol}} = \left( \frac{\mu_g m_g}{I_g} - \frac{\mu_a m_a}{I_a} \right) B \quad (7)$$

Dabei sind  $I_g, m_g$  und  $I_a, m_a$  wieder die Drehimpulsquantenzahlen im Grundzustand und im angeregten Zustand,  $B$  ist das Magnetfeld am Kernort und  $\mu_a, \mu_g$  sind die magnetischen Momente der beiden Zustände. Von diesen Größen sind nur die Quantenzahlen und das magnetische Moment des Grundzustands  $\mu_g = 0.090604(9) \mu_K$  bekannt (die Konstante  $\mu_K$  ist das Kernmagneton).

Hat man  $\Delta E_{\text{Dipol}}$  für zwei verschiedene Linien gemessen, können die übrigen Größen aus zwei Gleichungen der obigen Form bestimmt werden. Wir haben diese Rechnung für vier willkürlich ausgewählte Linienpaare (nämlich (1)/(2), (2)/(3), (4)/(5) und (5)/(6)) durchgeführt. Die Energien wurden zuvor um die Isomerieverschiebung



und die Quadrupolverchiebung korrigiert. Wir erhielten die folgenden mittleren Ergebnisse:

$$\begin{aligned} B &= 52.1 \text{ T} \\ \mu_a &= -0.1569 \mu_K \\ \mu_a/\mu_g &= -1.731 \end{aligned}$$

Die statistischen Standardabweichungen dieser Werte liegen jeweils bei unter 1%. Da jedoch die vorgenommenen Korrekturen nur grobe Abschätzungen waren, dürften die tatsächlichen Fehler etwas größer sein: Der Literaturwert  $\mu_a/\mu_g = -1.7142(4)$  weicht z.B. um etwas über 1% von unserem Wert ab.

### 3 Das Mößbauerspektrum von Blähton

Zum Abschluss wollen wir noch das Mößbauerspektrum einer komplizierteren Substanz diskutieren. Es handelt sich um Blähton, wie er als Pflanzsubstrat für Hydrokulturen eingesetzt wird. Da es sich dabei um ein Naturprodukt handelt, kommen viele verschiedene Eisenverbindungen darin vor, die jeweils ihren eigenen Beitrag zum Spektrum liefern.

Abbildung 7 zeigt das Messergebnis, das aus einer Überlagerung aller Einzelkomponenten besteht. Die dünn eingezeichneten Kurven stellen den Versuch dar, die Parameter der Einzelkomponenten mit Hilfe eines Fitprogramms zu bestimmen.

Das rot markierte Sextett ist das Mößbauerspektrum von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , das wir im vorherigen Kapitel ausführlich untersucht haben. Die beiden etwas schwächeren grün markierten Sextetts entstehen durch Spuren von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit). In dieser Verbindung hat ein Drittel der Eisenatome die Oxidationsstufe +3, der Rest befindet sich in einem Hybridzustand mit Oxidationszahl +2.5. Deshalb erhält man im Mößbauerspektrum zwei getrennte Sextetts.

Die vier Dubletts kommen durch zwei- und dreiwertige Eisenatome zustande, die in  $\text{SiO}_2$ -Kristalle und andere mineralische Verbindungen eingebaut sind. Da diese Substanzen nicht magnetisch sind, beobachtet man hier nur die Quadrupolaufspaltung, die zu einem Dublett führt.

Unsere Versuche haben gezeigt, das man mit Hilfe des Mößbauereffektes sehr präzise Aussagen über die atomphysikalischen Eigenschaften von Festkörpern machen kann. So war es uns beispielsweise möglich, die Isomerieverschiebung in Hämatit mit einer Genauigkeit in der Größenordnung von  $10^{-10}$  eV zu bestimmen, und das bei einer Gammaenergie, die mit 14.4 keV um 14 Größenordnungen höher lag! An Hand der Blähtonprobe haben wir gesehen, dass sich auch bei sehr komplexen Mischsubstanzen noch brauchbare Aussagen treffen lassen. Somit wird klar, warum sich die Mößbauerspektroskopie zu einem so weit verbreiteten Analyseverfahren entwickelt hat.

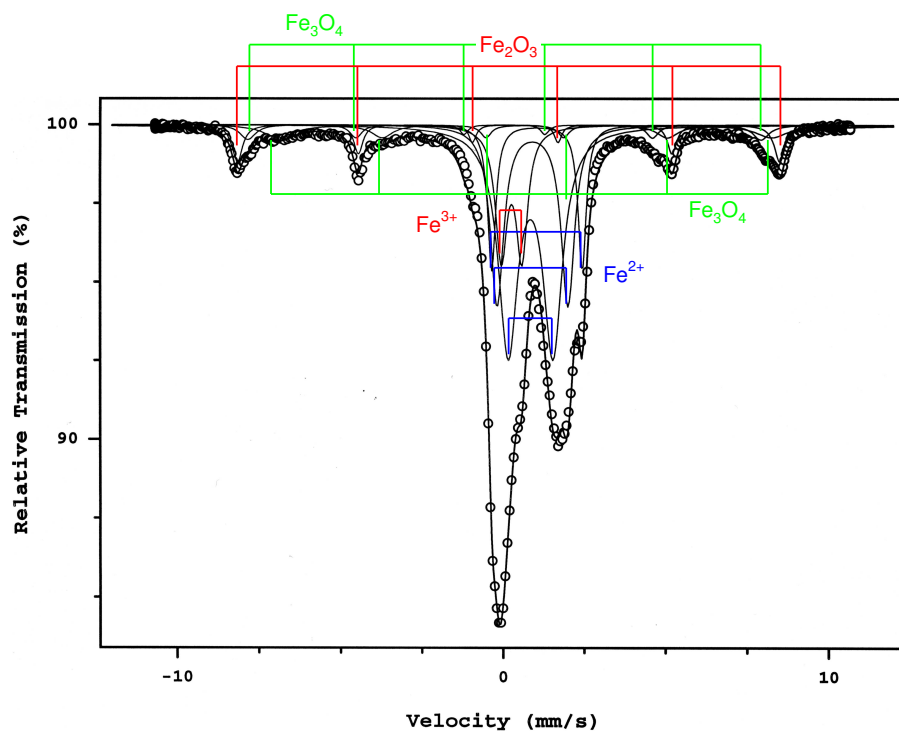


Abbildung 7: Mößbauerspektrum von Blähton.