Fortgeschrittenenpraktikum

Mößbauerspektroskopie (MBS)

Standort: Recnagelbau(Physikgebäude), Raum REC/D011
Versuchsdurchführung:

- Donnerstag: 11-19 Uhr
- Freitag: 8-16 Uhr

Zu Beginn des Versuches findet eine Strahlenschutzunterweisung statt.
Treffpunkt ist REC/D011.
Ansprechpartner: Felix Seewald (REC/D202, Tel. 0351 463 37833, E-Mail: felix.seewald@tu-dresden.de)

1 Versuchsziel

Ziel des Versuches ist das Kennenlernen der Mößbauerspektroskopie als Vertreter der "lokalen Sonden". Unter Verwendung des Mößbaueffekts sollen Absorptionsspektren von Fe-Folie verschiedener Dicke und Ferrocen aufgenommen und auf ihre Hyperfeinparameter untersucht werden. Der Versuch ermöglicht durch Probenrotation den Nachweis von magnetischer Anisotropie und des Goldanski-Karyagin Effekts bzw. durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes die mikroskopische Beobachtung ferromagnetischer Polarisation.

Im Rahmen des Versuches erfolgt eine genauere Einarbeitung in die Hyperfeinwechselwirkungen.

2 Aufgabenstellung

Der Versuch gliedert sich in folgende Teilversuche:

1. Aufnahme des Pulshöhenspektrums der Quelle, Identifizierung der Mößbauerlinie und anderer Linien, Kalibrierung der x-Achse des Pulshöhenspektrums, setzen des Gammafensters für die 14.4 keV-Linie
2. Kalibrierung des Mößbauerantriebs mit Hilfe einer Eisenfolie
3. Bestimmung der Hyperfeinparameter von Ferrocen
4. Rotation oder Polarisation einer Probe, Untersuchung des Sättigungseffekts

Der Versuch ist für eine Gruppe/zwei Personen ausgelegt.

3 Mößbauereffekt

Die Mößbauerspektroskopie ist ein Resonanzabsorptionsexperiment. Ein Photon wird in einem Absorber genau dann absorbiert, wenn seine Energie und Polarisationszustand mit jenen der Anregung eines Kernniveaus übereinstimmt. Der Impuls $\hbar\vec{k}_\gamma$ des Photons wird bei Emission und Absorption vom bzw. auf den beteiligten Atomkern übertragen. Mit diesem Impulsübertrag ist ein Energieverlust

$$\Delta E_\gamma = -\frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx -\frac{E_0^2}{2Mc^2} \tag{1}$$

verknüpft [1]. Nur wenn dieser Energieübertrag genügend klein ist, erreicht man Resonanz zwischen emittierenden Kernen und absorbierenden Kernen. Während bei Resonanzen im optischen Bereich die Energiedifferenzen E_0 der Elektronenniveaus hinreichend klein sind, tritt Resonanz zwischen Kernniveaus insbesondere dann auf, wenn der Impulsübertrag nicht auf den isolierten Atomkern, sondern auf das gesamte Kristallgitter stattfindet und die Masse M dadurch viele Größenordnungen anwächst. Diese rückstoßfreie Photonenemission durch Einbau des emittierenden Kerns in das Kristallgitter wird als Mößbauereffekt bezeichnet[1]. Der Anteil solcher rückstoßfreien Emission- bzw. Absorptionsprozesse wird als Debye-Waller-Faktor bezeichnet.

Nur 44 Elemente zeigen den Mößbauereffekt [2]. Davon sind zur Mößbauerspektroskopie nur derartige Resonanzen geeignet, deren Energie genügend groß sind (>5 keV, Absorption aus dem Grundzustand), um Absorber und Quelle zu durchdringen, und deren angeregte Kernniveaus eine adäquate Lebensdauer (µs .. 10ps) besitzen: aufgrund der Energieimpulsbeziehung ist diese Lebensdauer mit einer Energieunschärfe verknüpft, die als Linienbreite ω (HWHM) im Mößbauerspektrum sichtbar wird.

In diesem Versuch wird die Resonanz $I = 1/2 \leftrightarrow I = 3/2$ des ^{57}Fe-Kerns genutzt. Sie besitzt eine Energie von 14.4 keV. ^{57}Fe ist der für die Mößbauerspektroskopie bedeutendste Kern. Als Quelle dient eine radioaktive ^{57}Co-Quelle. Das Zerfallsschema ist in Abbildung 1 dargestellt. Neben dem 14.4 keV Mößbauer-Übergang gibt es noch 136 keV bzw. 122 keV Übergänge, welche die Anforderung an den Strahlenschutz bestimmen.

4 Mößbauerspektroskopie

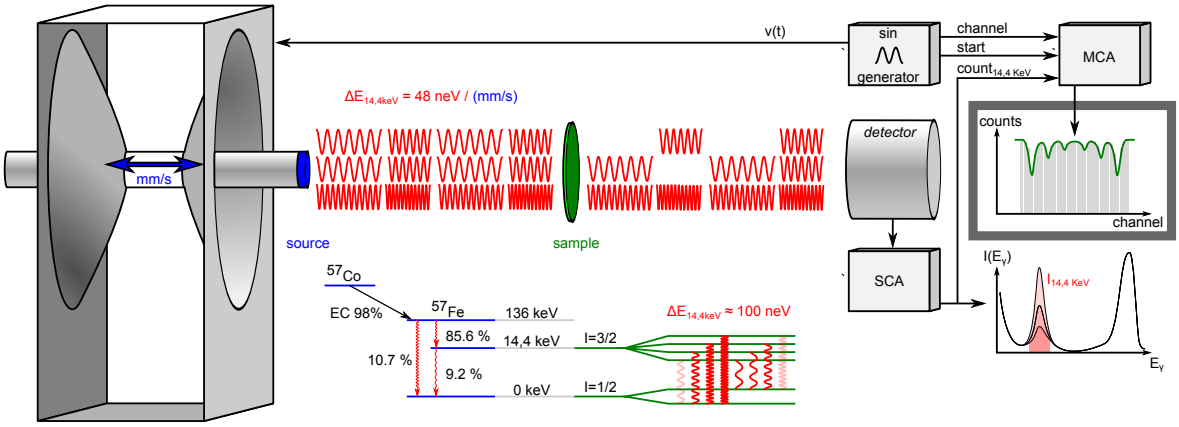


Abbildung 1: Prinzip der ^{57}Fe-Mößbauerspektroskopie in Transmissionsgeometrie

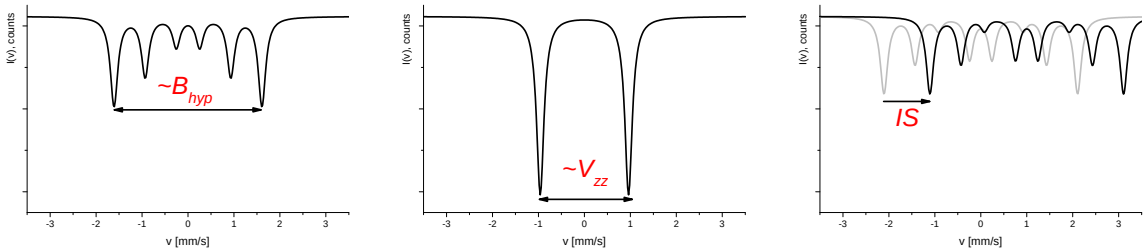
[1] Rudolf Mößbauer erhielt für die Untersuchung der Resonanzabsorption von Gammastrahlung 1961, nur 4 Jahre nach Entdeckung des Mößbauereffekts, den Nobelpreis.

Das Prinzip des Versuchsaufbau ist in Abbildung 1 für ^{57}Fe-Mößbauerspektroskopie dargestellt. Monoenergetische Gammastrahlung wird mittels linearem Dopplereffekt in ihrer Energie variiert, sodass Absorption in der zu untersuchenden Probe, dem Absorber, auftreten kann. Im Versuch wird die Quelle harmonisch bewegt (siehe Gleichung (9.3)). Der Sinusgenerator, welcher die Quellbewegung induziert, wird während eine Periode 1024 äquidistante *channel*-Signale aussenden.

Im Gegensatz zum scharfen 14.4 keV Übergang in der ^{57}Co-Quelle gibt es in den Absorberkernen aufgrund der Hyperfeinwechselwirkungen in der Regel eine Aufspaltung der Energieniveaus und deshalb maximal 8 Übergänge je Sondenkern. Die typische Energieaufspaltung von 100 neV kann aufgrund der begrenzten Auflösung nicht direkt durch einen Gammadetektor erfasst werden. Stattdessen wird das Detektorsignal, sofern es vom SCA (Single Channel Analyser) aufgrund seiner Höhe als 14,4 keV Photon eingeordnet wird (d.h. im zuvor gesetzte Gammafenster liegt), als count mit dem aktuellem channel-Signal und somit mit der aktuellen Dopplergeschwindigkeit v assoziiert. Die Erfassung des count-channel-Histogramms ist Aufgabe des MCA (Multi Channel Analyser), aus diesem Histogramm lässt sich das $I - v-$ Diagramm herleiten. Diese Absorptionsspektrum $I = I(v(channel(t)))$ ist das Mößbauerspektrum.

Die Interpretation des Mößbauerspektrums hinsichtlich der vorherrschenden Hyperfeinwechselwirkungen ist die wesentliche Aufgabe des Experimentators. Sie hat die Charakterisierung der elektronischen Umgebung des Sondenkerns zum Ziel.

5 Hyperfeinwechselwirkung



(a) Rein magnetische Wechselwirkung ($B_{hyp} = 33.3\,\mathrm{T}$)

(b) Reine Quadrupolwechselwirkung ($V_{zz} = 100\,\mathrm{V/Å^2}$, $\eta = 1$)

(c) Isomerieverschiebung eines Spektrums mit kombinierter Wechselwirkung ($IS = 1\,\mathrm{mm/s}$, $B_{hyp} = 10\,\mathrm{T}$, $V_{zz} = 100\,\mathrm{V/Å^2}$, $\eta = 1, \Theta = 90°$)

Abbildung 2: Bedeutung der Hyperfeinwechselwirkungen im ^{57}Fe-Mössbauerspektrum. Alle dargestellten Spektren sind durch genau einen Hamiltonian einer Pulverprobe charakterisiert und besitzen die gleiche Baseline I_0 und Fläche A.

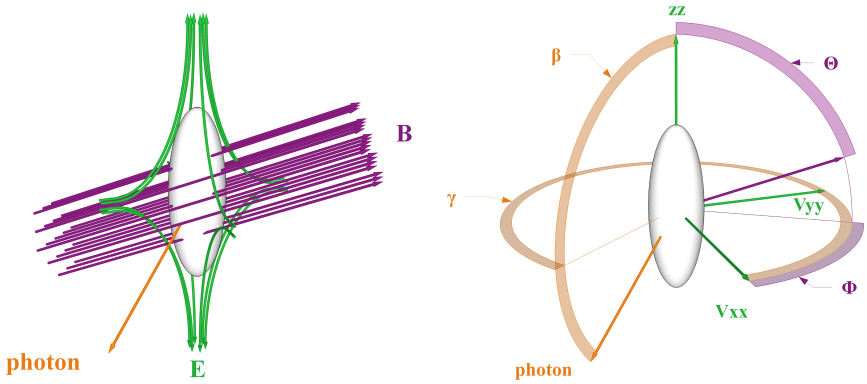


Abbildung 3: Bedeutung der Texturwinkel β und γ sowie der Lage des magnetischen Hyperfeinfeldes beschrieben durch Θ und Φ

Die Hyperfeinwechselwirkungen des Sondenkerns mit seiner elektronischen Umgebung bewirken eine Aufhebung der Energieentartung der Kernzustände $|I, I_z\rangle$ bezüglich der Quantenzahl $I_z \equiv M$ bzw. eine Verschiebung der Kernenergien in Abhängigkeit der Hauptquantenzahl (siehe Abbildung 1). Man unterscheidet drei Wechselwirkungen: Zeemanaufspaltung, Quadrupolaufspaltung, Isomerieverschiebung.

5.1 Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung

Sowohl Quadrupolaufspaltung als auch Isomerieverschiebung sind Anteile der Energie der Kernladung $\rho(\vec{r})$ im elektrischen Potential $\Phi(\vec{r})$ seiner Umgebung. Gemäß der Darstellung von Schatz und Weidinger [3] leiten sich diese Anteile wie folgt her:

$$\mathcal{H}_{el} = \int d^3r \rho(\vec{r})\Phi(\vec{r}) \tag{2}$$

Aufgrund der kleinen Ausdehnung der Kernladung ist eine Taylorentwicklung zweiten Grades vernünftig.

$$\mathcal{H}_{el} \approx \int d^3r \rho(\vec{r}) \left[\left(\Phi(\vec{r'})\right)_{\vec{r'}=0} + \left(\vec{r}\nabla'\Phi(\vec{r'})\right)_{\vec{r'}=0} + \frac{1}{2}\left(\vec{r}\nabla'\left(\vec{r}\nabla'\Phi(\vec{r'})\right)\right)_{\vec{r'}=0} \right] \tag{3}$$

$$\mathcal{H}_{el} \approx \underbrace{\int d^3r \rho(\vec{r})\Phi(0)}_{Ze\Phi(0)=const.} + \underbrace{\int d^3r \rho(\vec{r}) \left(\vec{r}\nabla'\Phi(\vec{r'})\right)_{\vec{r'}=0}}_{=0,\text{ falls } \rho \text{ eine gerade Funktion}} + \frac{1}{2}\int d^3r \rho(\vec{r}) \left(\vec{r}\nabla'\left(\vec{r}\nabla'\Phi(\vec{r'})\right)\right)_{\vec{r'}=0} \tag{4}$$

Im Hauptachsensystem des elektrischen Potentials lässt sich der Ausdruck weiter vereinfachen. Dabei wird die z-Achse so gelegt, dass Φ_{zz} die betragsmäßig größte Komponente darstellt.

$$\mathcal{H}_{el} \approx Ze\Phi(0) + \frac{1}{6}\underbrace{\int d^3r \rho(\vec{r}) r^2}_{Ze<r^2>} \underbrace{\sum_i^3 \Phi_{ii}}_{=\Delta\Phi(0)=-\frac{\rho_e(0)}{\epsilon_0}} + \frac{1}{6}\sum_i^3 \Phi_{ii} \underbrace{\int d^3r \rho(\vec{r})(3r_i^2 - r^2)}_{\text{Kerquadrupolmomment } eQ_{ii}} \tag{5}$$

$$\mathcal{H}_{el} \approx \underbrace{Ze\Phi(0)}_{const.\ \forall \text{ Kernzustände}} \underbrace{- \frac{Ze < r^2 > \rho_e(0)}{6\epsilon_0}}_{\text{Isomerieverschiebung}} + \underbrace{\frac{e}{6}\sum_i^3 V_{ii}Q_{ii}}_{\text{Quadrupolwechselwirkung}} \tag{6}$$

Die Isomerieverschiebung quantifiziert die Energie des Kerns in der Elektronenwolke der Hülle. Ausschließlich s-Elektronen tragen zur endlichen Elektronendichte am Kern bei. Die Kernenergie ist umso niedriger, je größer diese Elektronendichte ρ_e ist, bzw. je größer der mittlere quadratische Kernradius $< r^2 >$. Letztgenannter ist nur abhängig von der Hauptquantenzahl I, sodass alle Übergangsenergien im gleichen Maße verschoben werden. Das Mößbauerspektrum verschiebt sich im ganzen in eine Richtung. Der Effekt tritt nicht nur am Sondenkern, sondern auch in der Gammaquelle auf. Es ist deshalb wichtig, die Isomerieverschiebung immer auf die Quellenverschiebung CS_{src} zu beziehen. Aus Tabellen kann aufgrund der Isomerieverschiebung auf den Valenzzustand des Eisenatoms geschlossen werden.

Die Quadrupolwechselwirkung gibt die Energie des Kernquadrupolmoments Q_{ii} im elektrischen Feldgradienten $V_{ii} = \Phi_{ii} - \frac{\Delta\Phi}{3}$ an[2]. Der klassische Ausdruck lässt sich mit Hilfe des Wigner-Eckhart-Theorems unter Einführung eines Asymmetrieparameters $\eta := \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$ in folgenden Ausdruck umformen:

$$\mathcal{H}_{el} = \frac{eQ_{zz}V_{zz}}{4I(2I-1)}\left[(3I_z^2 - I^2) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)\right] \tag{7}$$

Der wichtige Sonderfall $\eta = 0$ zeigt, dass die Energieverschiebung quadratisch in I_z ist. Nur Kerne mit $I > \frac{1}{2}$ können eine nicht-sphärische Ladungsverteilung und somit ein endliches Quadrupolmoment besitzen. Folglich spaltet bei der ^{57}Fe-Mößbauerspektroskopie nur der angeregten Zustand $I = 3/2$ in zwei jeweils zweifach entartete Unterzustände auf, im Mößbauerspektrum erkennt man zwei Übergänge, Dublett genannt. Das Quadrupolmoment beträgt $Q_{zz} = 0.16\,\mathrm{b}$ [4, 5, 6, 7] für ^{57}Fe.

5.2 Zeemanaufspaltung

Die Zeemanaufspaltung beschreibt die Energie des Kernspins $\vec{\mu} = g_I \mu_n \frac{\vec{I}}{\hbar}$ im magnetischen Feld $\vec{B} = (0, 0, B_z)$.

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu}\vec{B} = -g_I \mu_n \frac{\vec{I}}{\hbar}\vec{B} = -g_I \mu_n I_z B_z$$

Es ergeben $2I + 1$ energetische äquidistante Unterzustände in den Kernniveaus, d.h. zwei bzw. vier für I=1/2 bzw. I=3/2. Da Übergänge mit $\Delta I_z = \pm 2$ verboten sind, erhält bei einem ^{57}Fe-Kern 6 Übergänge, das Mößbauerspektrum ist dann ein charakteristisches Sextett, dessen Ausdehnung proportional zum magnetischen Hyperfeinfeld ist. Das magnetische Hyperfeinfeld ist kein Magnetfeld im eigentlichen Sinne, sondern eine korrekte Beschreibung der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung des geordneten Moments des Atoms mit dem Kernmoment. Diese Beschreibung ist konsistent mit zusätzlichen, „echten“ externen, magnetischen Feldern.

6 Statischer Hamiltonian und Linienintensitäten

Die Summe aus Quadrupolwechselwirkung und Zeemanaufspaltung ergibt den vollen statischen Hamiltonian. Beschreibt man beide Wechselwirkungen im Hauptachsensystem des Feldgradienten, so nimmt er folgende Form an:

[2] Der elektrische Feldgradient $\vec{\vec{V}}$ ist per Definition spurfrei!

$$\mathcal{H} = \underbrace{\frac{eQ_{zz}V_{zz}}{4I(2I-1)}}_{a_I} \left((3I_z^2 - I^2) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right) \tag{8}$$
$$- \underbrace{g_I \mu_N B}_{b_I} \left(\frac{I_+ e^{-i\Phi} + I_- e^{+i\Phi}}{2} \sin\Theta + I_z \cos\Theta \right)$$

Durch Anwendung von $\mathcal{H}$ auf alle Zuständ $|I, I_z\rangle$ erhällt man die Matrixdarstellung des Hamiltonian. Die mit den messbaren Übergängen verbundenen Eigenzustände sind im allgemeinen Mischzustände, für sie ist I_z keine gute Quantenzahl mehr. Man erhält diese Eigenzustände durch Diagonalisierung des Hamiltonians.

6.1 Diagonaler Hamiltonian

Die Intensität einer Absorptionslinie $|I_i, I_{z,i}\rangle \leftrightarrow |I_f, I_{z,f}\rangle$ ist das Produkt aus:

- quantenmechanischer Emmissions-/Absorptionswahrscheinlichkeit, proportional zum Quadrat des Clebsch-Gordon Koeffizienten

  $\langle 1/2, 1, -I_{z,i}, I_{z,i} - I_{z,f} | 3/2, I_{z,f}\rangle$

- winkelabhängige Abstrahlcharakteristik, beschrieben durch die klassische magnetische Multipolemission $I_{cl}(\theta)$ mit dem polaren Emmissionswinkel θ bezüglich der z-Achse des Feldgradientensystems bzw. der Magnetisierung, entfällt bei Pulverproben durch Mittlung über alle Winkel

- Polarisationsübereinstimmung der emittierten und absorbierenden Linie, nur wichtig bei Quellen im Feld und Synchrotron Mößbauerspektroskopie

Im Sonderfall reiner magnetischer Wechselwirkung oder reiner Quadrupolwechselwirkung ist der Hamiltonian diagonal, und die ersten beiden Faktoren lassen sich für alle Übergänge angeben.

$I_{z,i}$	$I_{z,f}$	ΔI_z	$\langle 1/2, 1, -I_{z,i}, I_{z,i} - I_{z,f} \| 3/2, I_{z,f}\rangle^2$	$I_{cl}(\Theta)$
-1/2	-3/2	-1	3	$1 + \cos^2\theta$
-1/2	-1/2	0	2	$2\sin^2\theta$
-1/2	+1/2	+1	1	$1 + \cos^2\theta$
-1/2	+3/2	+2	0	0
+1/2	-3/2	-2	0	0
+1/2	-1/2	-1	1	$1 + \cos^2\theta$
+1/2	+1/2	0	2	$2\sin^2\theta$
+1/2	+3/2	+1	3	$1 + \cos^2\theta$

Tabelle 1: Die Linienintensität eines Übergangs ist das Produkt aus quadratischem Clebsch-Gordon Koeffizient $\langle 1/2, 1, -I_{z,i}, I_{z,i} - I_{z,f} | 3/2, I_{z,f}\rangle^2$ und klassischer Dipolabstrahlcharakteristik $I_{cl}(\theta)$. Übergänge mit $\Delta I_z = \pm 2$ sind verboten. In Pulverproben mittelt sich die Abstrahlcharakteristik zu jeweils 1 (siehe Abschnitt 6.2).

Die Eigenzustände des nicht-diagonalen Hamiltonian sind Mischzustände aller Niveaus. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist nicht allein die Summe aller Wahrscheinlichkeiten "reiner"Übergänge (gewichtet mit den Mischungskoeffizienten), sondern muss Interferenzen der Zustände berücksichtigen.

Das Programm Moessfit [8] zum Fitten dieser komplexen Zusammenhänge steht zur Verfügung und kann auch zu Hause benutzt werden. Eine Anleitung ist auf dem Desktop des Messrechners zu finden. Sie finden das Programm bzw. die Anleitung auf der folgenden Seite:
`https://tu-dresden.de/mn/physik/ifp/das-institut/messmethoden/mb_spek/Moessfit`

6.2 Pulverproben

Aus Tabelle 1 entnimmt man, dass sich die Verhältnisse der Linienintensitäten im Eisensextett (reine Zeemanaufspaltung) wie 3:2:1:1:2:3 verhalten, sofern die Probe pulverartig ist, d.h. der Winkel θ statistisch verteilt ist ($\rho(\theta) = \sin(\theta)$). Im Folgenden wird diese Pulvermittlung explizit durchgeführt:

$$I_{outer} \quad : I_{middle} \quad : I_{inner} \tag{9}$$

$$= 3 \underbrace{\int_0^\pi (1+\cos^2\theta)\sin\theta d\theta}_{8/3} \quad : 2 \underbrace{\int_0^\pi (2\sin^2\theta)\sin\theta d\theta}_{8/3} \quad : 1 \underbrace{\int_0^\pi (1+\cos^2\theta)\sin\theta d\theta}_{8/3} \tag{10}$$

$$= 3 \quad : 2 \quad : 1 \tag{11}$$

Die analoge Rechnung für eine reine, axialsymmetrische Quadrupolwechselwirkung (Dublett, $\eta = 0$) zeigt hingegen gleichgroße Linien 1:1.

$$I_{left} \quad : I_{right} \tag{12}$$

$$= 2 \underbrace{\int_0^\pi (2\sin^2\theta)\sin\theta d\theta}_{8/3} + 1 \underbrace{\int_0^\pi (1+\cos^2\theta)\sin\theta d\theta}_{8/3} \quad : 3 \underbrace{\int_0^\pi (1+\cos^2\theta)\sin\theta d\theta}_{8/3} \tag{13}$$

$$= 1 \quad : 1 \tag{14}$$

Für beide reinen Wechselwirkung existiert ein effektiver Winkel θ_{eff}, welcher auch ohne Pulvermittelung - also im Modell eines Einkristalls - die typischen Pulverintensitäten repräsentiert. Dieser Winkel wird *Magic Angle* genannt.

$$\underbrace{\frac{2}{3} \stackrel{!}{=} \frac{I_{middle}}{I_{outer}} = \frac{2 \cdot 2\sin^2\theta_{eff})}{3 \cdot (1+\cos^2\theta_{eff})}}_{reine\ Zeemanaufspaltung} \Rightarrow \underbrace{\theta_{eff} \approx 54.7^\circ}_{Magic\ Angle} \Leftarrow \underbrace{\frac{1}{1} \stackrel{!}{=} \frac{I_{left}}{I_{right}} = \frac{2 \cdot 2\sin^2\theta_{eff} + (1+\cos^2\theta_{eff})}{3 \cdot (1+\cos^2\theta_{eff})}}_{reine\ Quadrupolwechselwirkung} \tag{15}$$

Treten diese Intensitätsverhältnisse nicht auf, ist dies ein Hinweis darauf, dass der Absorber:

- nicht pulverförmig ist, d.h. eine Vorzugsrichtung (=Textur) besitzt: $\rho(\theta) \stackrel{!}{=} \sin(\theta)$
- keine zu vernachlässigende Dicke besitzt (siehe Abschnitt 7)
- Goldanskii-Karyagin Effekt vorliegt (d.h. eine Anisotropie im Phononenspektrum und folglich im Debye-Waller-Faktor) [1, 9]
- Relaxationsphönomene vorliegen

7 Probendicke

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Intensitätsberechnungen sind gültig in der Näherung dünner Absorber, d.h. bei einer Eisenflächenbelegung von weniger als 1 mg/cm^2. Reale Proben können aufgrund der schwierigen Präparation (luftempfindlich, nicht spaltbare Kristalle) bzw. der Erfordernis von ausreichend Absorption von dieser Näherung abweichen. Für die Intensität einzelnen, isolierten Linie (Singlett) gilt dann [9, S. 71]

$$A(t_a) = f_s \Gamma_a \pi \frac{t_a}{2} e^{-\frac{t_a}{2}} \left[I_0\left(\frac{t_a}{2}\right) + I_1\left(\frac{t_a}{2}\right) \right] \tag{16}$$

$$t_a = n_a f_a \underbrace{\frac{\lambda_\gamma^2}{2\pi} \frac{1+2I_e}{1+2I_g} \frac{1}{1+\alpha}}_{\sigma_0} d_a \tag{17}$$

Dabei sind I_0 und I_1 die modifizierten Besselfunktionen, f_s der Quell-Debye-Waller Faktor, Γ_a die Probenlinienbreite und t_a die effektive Probendicke, die sich aus der realen Probendicke d_a, der Dichte von Mößbauerkernen n_a in der Probe, dem Debye-Waller-Faktor f_a des Absorbers und dem Wirkungsquerschnitt resonanter Streuung σ_0 ergibt. $\alpha \approx 8,5$ ist der interne Konversionsfaktor des ^{57}Fe-Mößbauerübergangs, I_g und I_e sind die Kernspinquantenzahlen des Kerns im Grund- und angeregtem Zustand. Gemäß der theoretischen Intensitäten (Abschnitt 6) ergeben sich unterschiedliche Anteile der Linien an der gesamten resonanten Absorption, so ordnet man beispielsweise der dritten Linie im Eisenspektrum eine effektive Dicke von $t'_a = \frac{1}{12} t_a$ zu. Somit ergibt sich eine vergrößerte Absorption kleiner Linien gegenüber Linien mit großer Fläche für Proben mit nicht verschwindender Dicke, was in Abbildung 4 dargestellt ist.

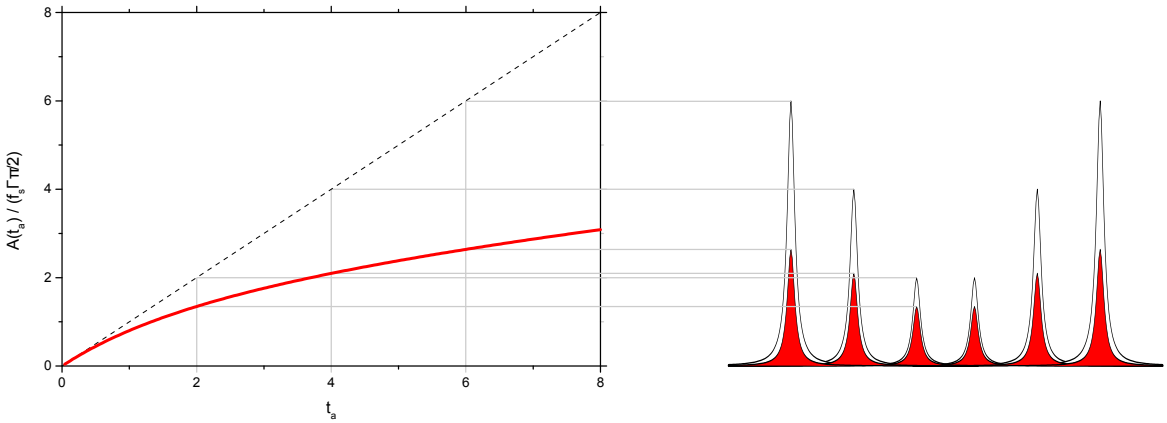


Abbildung 4: Sättigungseffekt und sein Einfluss auf das Spektrum einer Eisenfolie der effektiven Dicke $t_a = 24$. Das typische 3:2:1:1:2:3 Verhältnis der Linien im Eisensextett wird mit zunehmenden t_a nivelliert.

8 Vorbereitung

In Vorbereitung des Versuches sollten folgende Themen wiederholt bzw. kurz erarbeitet werden:

- Hyperfeinwechselwirkungen (Herkunft, Auswirkung im Mößbauerspektrum, physikalische Bedeutung)

- Mößbauereffekt

- Dopplereffekt - In der Mößbauerspektroskopie werden Energiedifferenzen in mm/s (Geschwindigkeit der Quelle) angegeben: Wie lautet die Rechenvorschrift, um Energien im Bereich neV in mm/s umzurechnen?

- radioaktiver Zerfall

- Form und Breite der Linien im Spektrum, ausgehend von der Lebensdauer des angeregten Zustandes. Berechnen sie die Linienbreite in mm/s, die sie aufgrund der Halbwertszeit (98,3 ns) des angeregten Zustandes $I = 3/2$ erwarten.

Dazu werden die Bücher von Schatz und Weidinger [3] (hervorragend geeignet als Vorbereitung auf diesen Versuch), Chen *et al.* [9] (umfassend, zur Vertiefung) und Barb [1] (umfassend, zur Vertiefung, deutsch) empfohlen.

9 Platzanweisung

9.1 Beschreibung der Signalverarbeitung (Kann während des gesamten Versuchs gemacht werden)

Betrachten Sie sich mit dem Oszilloskop die Signale „CHA“, „START“ und „ANALOG Output“. In welchem Zusammenhang stehen diese zueinander? Das blaue Gerät (CMCA) erfüllt gleichzeitig die Aufgaben des SCA und der MCA. Betrachten Sie sich das Detektorsignal „ADC“, eine Photondetektion mit einem Ausgangssignal der Amplitude U wird im Pulshöhenspektrum von Wissoft2010 an der Stelle U der x-Achse gezählt.

9.2 Impulshöhenspektrum, PHA-Modus

Alle Messungen werden im Praktikum mit dem Programm Wissoft2010 (USB-Anschluss wählen) getätigt. Es stellt die Schnittstelle zwischen CMCA und Rechner dar.

- Nehmen Sie ein Pulshöhenspektrum ohne Probe auf. Zunächst unter Settings(DataAquisition) folgende Einstellungen vornehmen: Mode:PHA, Windows:single, Window1: 50 mV to 9500 mV (=Gammafenster). Löschen Sie die Kanalinhalte mit „Clear Memory“ und starten Sie die Messung mit „Start“. Mit „Set timer“ können Sie die Messdauer einstellen. Alternativ kann die Messung auch selbst gestoppt werden.

- Nehmen Sie ein Pulshöhenspektrum mit 25 µm Eisenfolie auf.

- Bemerken Sie Veränderungen nach Einbringen der Probe? Bestimmen Sie den zu 14.4 keV gehörigen Peak. Welche Peaks sind noch zu sehen? Ist die x-Achse linear in der Photonenenergie? (Hinweis: Der Detektor ist eine PiN-Diode aus Silizium, in der Quelle ist Cobalt und Rhodium). Kerniveaus findet man online unter `www.nndc.bnl.gov/nudat2/`, Röntgenlinien unter `http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-2.html`.

- Um eine optimale Messgeschwindigkeit bei der Messung der Mößbauerspektren zu erzielen, muss das Gammafenster des CMCA gesetzt sein. Unter Annahme einer gaußförmigen Linie im Pulshöhenspektrum lässt sich das Gammafenster exakt bestimmen. Setzen Sie in Abhängigkeit des Quotienten aus Peakhöhe zu Untergrund (ϵ) das Gammafenster als

Vielfaches $\lambda \cdot \sigma$ der Gauß-Linienbreite σ gemäß Abbildung 5. Zur Datenverarbeitung (Anzeigen, Fitten) bietet sich *Programme->OriginLab* an. Das Fenster kann mittels des „set"-Knopfes grafisch gesetzt werden, oder genau als Spannungswert in den Settings ("Window 1").

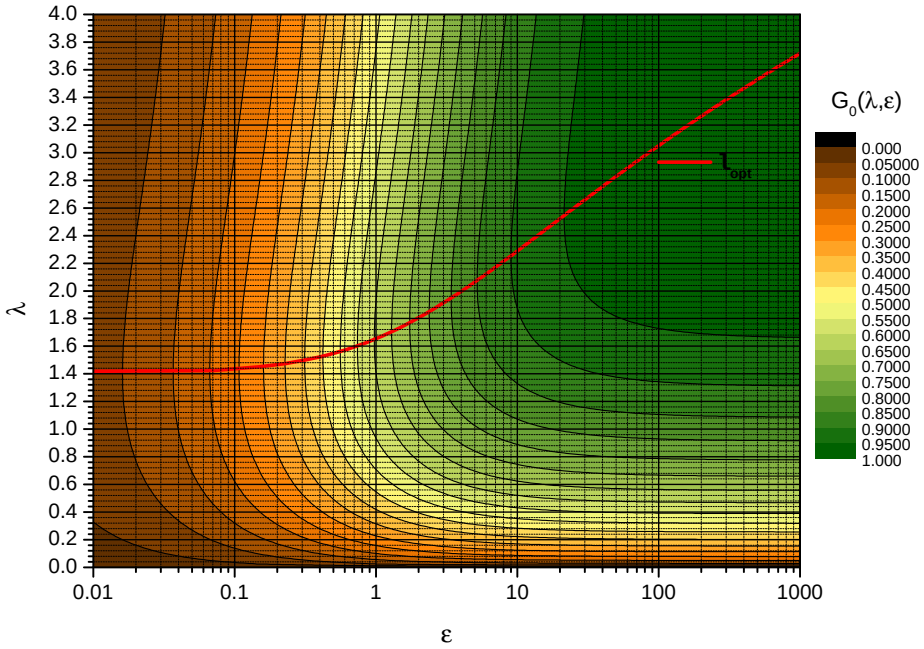


Abbildung 5: Güte G_0 des Mössbauerspektrums in Abhängigkeit der Breite λ (Vielfache der Gaussbreite) des Gamma Fensters und dem Verhältnis $\epsilon = \frac{S}{N}$ von Peakhöhe S zu Untergrund N. Für ein gegebenes ϵ garantiert die Wahl von λ_{opt} die kürzeste Messzeit.

9.3 Kalibrierung des Mößbauerantriebs mit Quelle

Ein Mößbauerspektrum einer Eisenfolie ($B_{hyp} \stackrel{!}{=} 33.0\,\mathrm{T}$ bei Raumtemperatur [10, 11]) dient der Kalibrierung, d.h.

- Bestimmung des Proportionalitätsfaktors α zwischen Spannungs $U_{monitor}$ der Pickup-Spule des Antriebs (abzulesen am braunen Keythley Messgerät) und resultierender Geschwindigkeit
- Bestimmung der Mittelpunktsverschiebung CS_0 der Eisenfolie (Ïsomerieverschiebung"der Eisenfolie in Bezug zur Cobaltquelle)
- Bestimmung des Faltungspunktes

Unter Kenntnis der so gwonnen Parameter kann das $count - channel$-Histogramm in ein $count - v$-Histogramm, d.h. das Mößbauerspektrum überführt werden.

$$v(t) = v_{max} \cdot \cos(\omega \cdot t(channel)) = \alpha \cdot U_{monitor} \cdot \cos(\omega \cdot t(channel))$$

Das Monitorsignal muss für jede Messung am braunen Keythley Messgerät abgelesen werden!

- Stellen Sie an der Antriebsregelung (Mößbauer Drive Unit) eine Geschwindigkeit ein, welcher einer Monitorspannung von etwa 195 mV entspricht

- Setzen Sie unter Settings(DataAquisition) das zuvor bestimmten Gammafenster in Window1 und stellen Sie Mode auf MCS(Window), single.
- Löschen Sie die Kanalinhalte („Clear Memory“) und starten die Messung des Mößbauerspektrum von Eisenfolie.
- Das Programm Moessfit faltet das Rohspektrum (ws5) an einem bestimmten Kanal, ordnet den Kanälen die Geschwindigkeit $v(t)$ zu und verschiebt das Spektrum um $zero-center\,shift$. Um eine ws5 Datei zu falten, öffnet man diese Datei über „Öffnen mit“ oder Doppelklick mit Moessfit. Moessfit wird eine Datei der Endung *.fld mit dem gefalteten Spektrum erzeugen.
- Die erhaltene fld kann mit Moessit (Öffnen mit oder Doppelklick) geöffnet und gefittet werden (Fitparameter einstellen, ankreuzen und „f“ drücken). α muss so angepasst werden, dass das gefaltete Eisenfolienspektrum 33.0 T magnetisches Hyperfeinfeld wiedergibt. Gefittete Feldgradienten und magnetische Hyperfeinfelder sind nur nach α-Kalibrierung korrekt. Für die Lösung der Aufgabe ist wichtig, die folgende Relationen zu verstehen: $\frac{B_{hyp,fit}}{v_{max}} = const. \wedge \frac{v_{max}}{\alpha} = U_{monitor} \Rightarrow \frac{B_{test}}{\alpha_{test}} = \frac{B_{soll}}{\alpha_{soll}}$ Um diese Aufgaben zu erfüllen muss Ihnen klar sein, dass das magnetische Hyperfeinfeld mit der Breite des Sextetts und somit mit v_{max} skaliert.

Hinweis: Moessfit legt beim Laden einer fld-Datei eine mbs-Datei mit gleichem Namen an. In dieser Datei wird der Fit des Spektrums deklariert. In dieser Fitdatei können die Fehler der Fitparameter abgelesen werden, sofern sie die Fehlerrechnung vorher mit „e“ durchgeführt haben. Außerdem können in der mbs-Datei kompliziertere Fitmodelle definiert werden. Falls man sich nach Schließen des Programms erneut den Fit ansehen möchte, sollte man die mbs-Datei laden, andernfalls wird durch öffnen der fld die mbs-Datei mit dem Standard-Fit überschrieben.

9.4 Messung von 4x3 µm Eisenfolie

- führen Sie die Messung analog der Kalibriermessung durch und falten Sie das Spektrum
- Die einzelnen Folien dieser Probe sind 8 mal dünner als bei der Kalibriermessung. Man erwartet deshalb eine stärkere Formanisotropie der Probe. Interpretieren sie die damit verbundenen Veränderung am Spektrum der Probe gegenüber der 25 µm Eisenfolie.

9.5 Messung des Ferrocen

- führen Sie die Messung analog der Kalibriermessung, jedoch mit verringerter Antriebsgeschwindigkeit (v_{max}=4 mm/s) durch und falten Sie das Spektrum
- setzen Sie sich mit der Struktur des Kristalls/Moleküls auseinander. Was für ein Mößbauerspektrum erwarten Sie. Fitten Sie das Spektrum mit Moessfit.
- Interpretieren Sie den Fit hinsichtlich der physikalischen Bedeutung für die Probensubstanz.

9.6 Rotation/Polarisation/Dickeneffekt

Von den nachfolgend aufgeführten Aufgaben soll wenigstens eine bewältigt werden.

- Untersuchung des Sättigungseffekts: Eine dicke Eisenfolie wird mit besonders guter Statistik gemessen. Es soll die effektive Dicke t_a der Eisenfolie anhand des Sättigungseffekt bestimmt werden. Welcher Debye Waller Faktor f_a kann aus der der nominellen Dicke d_a der Probe und der bestimmten effektiven Dicke t_a bestimmt werden? Es bietet sich an, die Kalibriermessung mit 3 µm Eisenfolie, sodass für eine Vergleichsanalyse eine besonders Dünne Probe gemessen wurde.

- Polarisationsmessung: Es wird versucht, durch ein externes Magnetfeld die Momente auszurichten, d.h. zu polarisieren. Im Ferromagneten entspricht dies dem wachsen bzw. schrumpfen von parallel bzw. orthogonal polarisierten Domänen. Welche Unterschiede zur Kalibriermessung der Eisenfolie stellen Sie fest? Interpretieren Sie diese. Bei Auswahl dieser Aufgabe sollte für die Kalibriermessung dieselbe Folie benutzt werden.

- Rotation der 4x3 µm Eisenfolie: Durch die Formanisotropie existiert eine Verteilung von Domänen beschrieben durch $\rho(\theta)$. Finden sie eine geeignet parametrisierte Funktion zur Beschreibung dieses Sachverhalts. Durch Rotation um den Winkel α wird die Verteilung im wesentlichen nach $\rho(\theta-\alpha)$ überführt, wodurch das Spektrum wieder mehr einem Pulver gleichen sollte. Bei Auswahl dieser Aufgabe bietet sich an, bereits die erste unrotierte Messung der 4x3 µm Eisenfolie mit besonders langer Messzeit aufzunehmen.

- Rotation des Ferrocen: Analog zur Rotation der Eisenfolie kann untersucht werden, ob sich die Asymmetrie des Dubletts durch einen Textureffekt erklären lässt. Andernfalls wäre dies durch den Goldanskii-Karyagin Effekt zu erklären. Diskutieren sie für und wider beider Modelle in Bezug auf Ferrocen. Bei Auswahl dieser Aufgabe bietet es sich an, bereits die erste unrotierte Messung des Ferrocen mit besonders langer Messzeit aufzunehmen.

Literatur

[1] Barb D 1980 *Grundlagen und Anwendungen der Mossbauerspektroskopie* (Edituria Academiei Republicii Socialiste Romania-Akademie-Verlag)

[2] Gütlich P 2012 *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **638** 15–43

[3] Schatz G and Weidinger A 1997 *Nukleare Festkörperphysik. Series: Teubner Studienbücher Physik, ISBN: 978-3-519-23079-3. Vieweg+ Teubner Verlag (Wiesbaden), Edited by Günter Schatz and Alois Weidinger* **1**

[4] Pyykkö P 2008 *Molecular Physics* **106** 1965–1974

[5] Dufek P, Blaha P and Schwarz K 1995 *Physical review letters* **75** 3545

[6] Wdowik U and Ruebenbauer K 2007 *Physical Review B* **76** 155118

[7] Sinnecker S, Slep L D, Bill E and Neese F 2005 *Inorganic chemistry* **44** 2245–2254

[8] Kamusella S and Klauss H H 2016 *Hyperfine Interactions* **237** 1–10

[9] Chen Y L and Yang D P 2007 *Mössbauer effect in lattice dynamics: experimental techniques and applications* (John Wiley & Sons)

[10] Preston R, Hanna S and Heberle J 1962 *Physical Review* **128** 2207

[11] Novák P and Chlan V 2010 *Physical Review B* **81** 174412