

KfK 3463
Dezember 1982

Untersuchungen von ^{237}Np -Verbindungen mit Hilfe des Mößbauereffektes

Th. Krüger
Institut für Genetik und Toxikologie von Spaltstoffen

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Genetik und Toxikologie
von Spaltstoffen

KfK 3463

Untersuchungen von ^{237}Np - Verbindungen mit Hilfe
des Mößbauereffektes ^{*)}

Th. Krüger

*) von der Fakultät für Physik der Universität
Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Untersuchungen von ^{237}Np - Verbindungen mit Hilfe des Mößbauereffektes

Zusammenfassung

Es wurde eine Reihe von anorganischen und organischen Verbindungen des Neptuniums durch Beobachtung des Mößbauereffektes am Isotop ^{237}Np untersucht. Ziel der Messungen war es, für die ausgewählten Verbindungen Informationen über die chemische Bindung des Metallions zu gewinnen.

Die wesentlichen Beobachtungsgrößen waren die Mößbauerparameter Isomerieverschiebung δ und Quadrupolaufspaltung eQV_{zz} . Aus ihnen ließen sich Einzelheiten über die chemische Struktur der Verbindungen gewinnen. Bei einigen organischen Substanzen wurden Relaxationseffekte beobachtet, die durch das statistische Modell von Scherer und Blume quantitativ beschrieben werden konnten.

Die Messungen standen im Zusammenhang mit einem umfassenderen Untersuchungsprogramm zum Verständnis der Bindungsverhältnisse von Aktiniden nach Inkorporation durch Säugetiere. Offenbar spielt dabei das Protein Transferrin, das im Blutserum enthalten ist, eine wesentliche Rolle. Die Bindung des Metallions erfolgt jedoch nicht direkt, sondern wird in vitro über eine Zwischenstufe erreicht. Dazu wird bevorzugt der Metall-Nitrilotriacetat(M-NTA)-Komplex herangezogen. Den Ergebnissen der Np-NTA-Messung kommt daher besondere Bedeutung zu. Die Aussagen aus den Untersuchungen wurden den Ergebnissen aus anderen Arbeiten gegenübergestellt. Besonders interessante Vergleiche ergaben sich mit Messungen an M-NTA-Komplexen nach der Methode der gestörten Winkelkorrelationen.

Abstract

Studies of ^{237}Np -Compounds by Mössbauer Spectroscopy

A series of inorganic and organic compounds of Neptunium was studied by observing the Mössbauer effect on ^{237}Np . The aim of the measurements was to obtain information on the chemical bonding of the metal ion in these compounds.

The observed Mössbauer parameters were the chemical shift δ and the quadrupole splitting eQV_{zz} . From these we deduced details about the chemical structure of the compounds. In some organic materials relaxation effects were observed, which could be described quantitatively by the statistical model of Scherer and Blume.

The measurements reported are part of a comprehensive research study for an understanding of the chemical bonds of actinides after incorporation in mammals. There the transferrin, a protein which is contained in the blood serum, plays an important role as an 'uptake-protein'. The making of the bond does not occur directly, but via an intermediate compound for which in vitro the metal-nitrilotriacetate-(M-NTA)-complex is preferred. Therefore the results of the Np-NTA measurement are of special interest. The data evaluated have been compared with those of other authors. It is particularly interesting to parallel them with the results from studies of the metal-NTA complexes by the perturbed angular correlation method.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Mößbauereffekt an ^{237}Np	3
3. Theoretische Grundlagen	6
3.1 Statische Wechselwirkung	6
3.11 Isomerieverschiebung	6
3.12 Quadrupolwechselwirkung	9
3.13 Magnetische Wechselwirkung	11
3.2 Zeitabhängige Wechselwirkung	12
3.21 Quadratischer Dopplereffekt	12
3.22 Relaxationseffekte	14
4. Experimentelle Anordnungen	17
4.1 Mößbauerspektrometer	17
4.11 Aufbau I	17
4.12 Aufbau II	19
4.2 Versuchsdurchführung	21
5. Auswertung der Daten	22
5.1 Isomerieverschiebung	22
5.2 Quadrupol-Aufspaltung	24
5.3 Magnetische Aufspaltung	26
5.4 Paramagnetische Relaxation	28
6. Zusammenstellung der Ergebnisse	33
6.1 Anorganische Verbindungen	33
6.2 Organische Verbindungen	37
6.3 Np-NTA-Komplex	43
7. Diskussion der Ergebnisse	46
8. Schlußbemerkungen	53

ANHANG

A Herstellung der Absorber	55
A1 Aufbau der Absorberfassung	55
A2 Präparation von Np-NTA	58
B Eichung der Spektren mit Hilfe eines Laser-Interferometers	59
C Geometriekorrektur	63
D Simulationsprogramm für paramagnetische Spektren in kubischer Umgebung mit einem effektiven Elektronenspin von $s=\frac{1}{2}$	67
LITERATURVERZEICHNIS	72

1. Einleitung

Der Mößbauereffekt wurde nach seiner Entdeckung im Jahre 1958 in vielfältiger Weise als Methode zur Untersuchung von komplexen chemischen Strukturen genutzt. Die Anwendung auf biologisch relevante Makromoleküle blieb anfänglich auf Untersuchungen mit Hilfe des Isotops ^{57}Fe beschränkt, das in seinen Verbindungen einen besonders hohen Anteil von rückstoßfrei emittierten bzw. absorbierten γ -Quanten aufweist. So wurde bisher über mehr als 300 Untersuchungen an Hämoglobin und Myoglobin berichtet. Erst später wurden die Jod-Isotope ^{127}J und ^{129}J für Messungen an organischen Verbindungen hinzugezogen [1,2].

Mit der zunehmenden Bedeutung der organischen Verbindungen der Aktinide gewann das Isotop ^{237}Np an Interesse. Im Jahre 1964 gelang es zum erstenmal den Mößbauereffekt an ^{237}Np zu beobachten [3]. Bis heute ist jedoch nur über wenige Untersuchungen an ^{237}Np -organischen Verbindungen berichtet worden [4].

Die Arbeitsgruppe, in der die vorliegende Arbeit entstanden ist, hat sich zum Ziel gesetzt, zur Frage nach den speziellen Bindungsverhältnissen von Metallionen der Aktinidenreihe bei Inkorporation durch Säugetiere Beiträge zu liefern. Die Metallionen werden offenbar im ersten Schritt des metabolischen Zyklus vorzugsweise an Transferrin gebunden [5]. Dieses Protein ist im Blutserum enthalten. Die Bindung des Metallions geschieht jedoch nur in Gegenwart eines 'synergistischen' Anions. Dies sind in vivo insbesondere Hydrogencarbonat-Ionen, in vitro werden Acetat-, Citrat- oder Oxalat-Ionen angeboten. Bevorzugt wird die Metall-Transferrin-Bindung über die Zwischenbildung des Metall-Nitrilotriacetat(NTA)-Komplexes erreicht. Die Einzelheiten dieses Vorganges sind weitgehend unverstanden. Die Untersuchungen von ^{237}Np -NTA in dieser Arbeit waren daher von besonderem Interesse.

Die Versuche zur Metallbindung an Transferrin werden innerhalb der Arbeitsgruppe durch Messungen mit Hilfe des Isotops ^{57}Fe ergänzt. Insbesondere soll dabei geklärt werden, ob die zwei Metall-Bindungsstellen pro Molekül chemisch äquivalent sind [6,7].

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl anorganische- als auch organische Np-Verbindungen untersucht. Bei der angewandten Mößbauer-methode wird die Hyperfeinwechselwirkung des Atomkerns mit der Elektronenhülle ausgenutzt. Sie äußert sich in den Parametern Isomerieverschiebung δ , Quadrupolaufspaltung eQV_{ZZ} und magnetischer Aufspaltung $g\mu_N H$. Für die Untersuchungen organischer und biologischer Strukturen sind die Parameter δ und eQV_{ZZ} wesentlich, da sich in ihnen die spezielle Bindung und eine eventuelle Änderung der chemischen Umgebung widerspiegelt. Bei paramagnetischen Substanzen erhält man auf Grund von Relaxationen in der Elektronenhülle Änderungen der Linienform und der Linienlage. Für einen dabei angenommenen einfachen Fall einer isotropen Hyperfeinwechselwirkung wurde ein Simulationsprogramm geschrieben, das im Anhang erläutert wird.

Es ist interessant, die Ergebnisse der Untersuchungen nach Mößbauer mit den nach anderen Methoden gewonnenen zu vergleichen. Insbesondere bietet sich dazu die Methode der gestörten Winkelkorrelationen an, die ebenfalls in der Arbeitsgruppe, in der die hier beschriebenen Untersuchungen durchgeführt worden sind, angewandt wird [8]. Dabei wird ^{181}Hf als Probenkern verwendet. Die Wertigkeit und der Ionenradius von ^{237}Np und ^{181}Hf sind vergleichbar. In der Tat führen auch die erhaltenen Ergebnisse für Metall-NTA-Komplexe zu gleichen Aussagen. Damit wurde die Äquivalenz der beiden Methoden auch aus quantitativer Sicht besonders deutlich aufgezeigt.

2. Mößbauereffekt an ^{237}Np

Der angeregte Zustand in ^{237}Np bei 59.54 keV kann durch radioaktive Zerfälle von ^{241}Am , ^{237}Pu oder ^{237}U bevölkert werden. Auf Grund der vergleichsweise kurzen Lebensdauer der Mutterkerne ^{237}Pu (45.6 d) und ^{237}U (6.75 d) wird üblicherweise ^{241}Am (458 y) als Quelle verwendet. ^{241}Am zerfällt durch α -Zerfall in angeregte Zustände von ^{237}Np . In Abbildung 1 ist ein stark vereinfachtes Zerfallsschema dargestellt, wobei nur der Resonanz-Übergang gezeichnet wurde.

Der Mößbauerkern nimmt beim α -Zerfall eine Rückstoßenergie von etwa 100 KeV auf. Da aber die Diffusionszeiten (d. h. die Zeiten bis die Rückstoßenergie an das Kristallgitter abgegeben wird) in der Regel kürzer sind als die mittlere Lebensdauer der Mößbauerkerne, kann die Resonanzbedingung eingehalten werden. Der α -Zerfall bewirkt daneben eine lokale Aufheizung der Quelle, so daß auf die thermische Ankopplung besonders geachtet werden muß.

Ein weiterer Punkt ist die Toxizität von ^{237}Np ($2.14 \cdot 10^6$ y). Die Präparation der ^{237}Np -Absorber erfordert zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen. Es wurden daher vakuumdichte Probenhalter aus Metall verwendet (siehe Anhang A1).

Das angeregte Niveau $5/2^-$ zerfällt mit einer Halbwertszeit von $T=68.3$ ns. Über die Energieunschärfebeziehung erhält man daraus eine natürliche Linienbreite von $1.3 \cdot 10^{-8}$ eV; diese entspricht in Mößbauer-Experimenten einer Doppler-Geschwindigkeit von 0.067 mm/s. Der experimentell bestimmte Wert für Am-Metall-Quellen liegt aber in der Größenordnung von 1.5 mm/s, was einer mehr als 20 fachen Linienverbreiterung entspricht. Dieser Befund wurde in der Literatur eingehend diskutiert, und konnte bisher nur zum Teil durch eine nicht aufgelöste Quadrupol- Wechselwirkung auf Grund der hexagonalen Struktur von Am-Metall erklärt werden.

Trotz dieser relativ breiten Emissionslinie ist es wegen der auftretenden großen Hyperfeinaufspaltungen möglich, mit diesem System geeignet zu spektroskopieren.

Die wichtigsten kernspektroskopischen Daten für ^{237}Np sind in Tabelle I zusammengefaßt.

α	Konversionskoeffizient	1.12
σ_0	Resonanzquerschnitt [b]	$3.06 \cdot 10^5$
μ_g	magnetisches Moment des Grundzustandes [nm]	2.5
μ_a/μ_g	Verhältnis der magnetischen Momente von angeregtem zu Grundzustand	0.535
Q_g	Quadrupolmoment des Grundzustandes [b]	4.1
Q_a/Q_g	Verhältnis der Quadrupolmomente von angeregtem zu Grundzustand	0.99

Tabelle I : Zusammenstellung kernspektroskopischer Daten für ^{237}Np [9]

Der Anteil der rückstoßfrei emittierten bzw. absorbierten γ -Quanten ist grundsätzlich gegeben durch den Debye-Waller-Faktor f [10]. Für f erhält man mit Hilfe der Debye-Näherung und für Temperaturen, die klein sind gegen die Debye-Temperatur die Proportionalität :

$$f \propto \exp(-T^2) \quad (2.1)$$

In Abbildung 2 sind f -Werte für Am(Metall)-Quellen verschiedener Aktivität in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Nur bei Kühlung der Quelle auf He-Temperatur erhält man f -Werte von der Größenordnung, die eine Beobachtung der Resonanzabsorption innerhalb einer vernünftigen Meßzeit ermöglichen. In Kapitel 6.1 ist eine Abschätzung des Verhältnisses der Debye-Waller-Faktoren bei flüssig Stickstoff bzw. flüssig Helium-Temperatur für die hier verwendete Quelle angegeben.

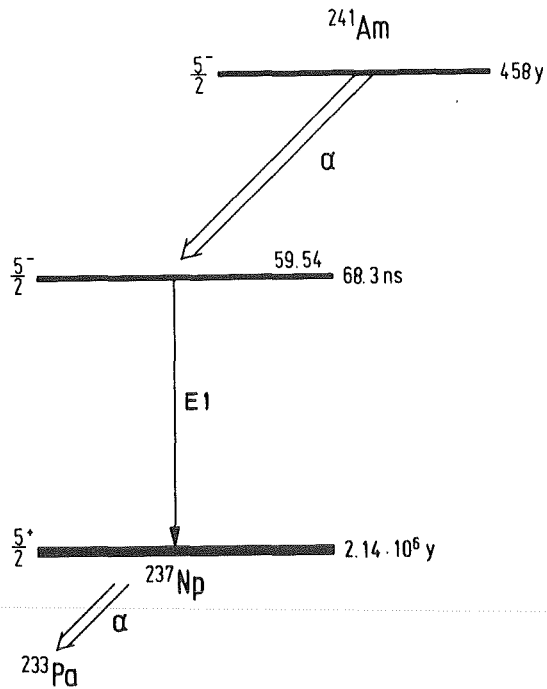


Abb. 1 : Vereinfachtes Zerfallsschema von ^{241}Am nach [9]

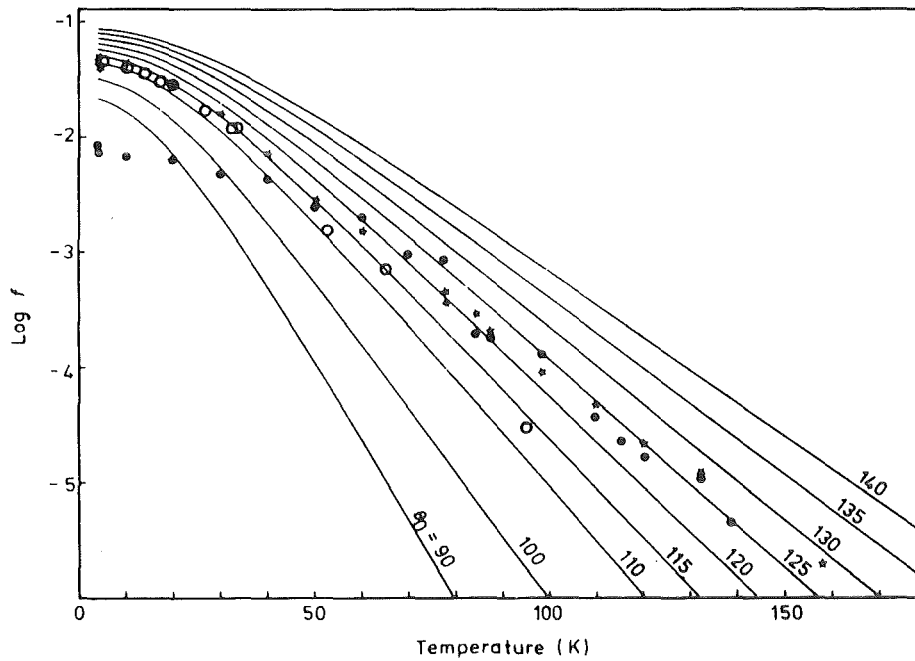


Abb. 2 : Debye-Waller-Faktor f in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Aktivitäten, die durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet wurden. Die durchgezogenen Linien entsprechen Rechnungen für bestimmte Debye-Temperaturen nach [11].

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Statische Wechselwirkung

Den Hamiltonoperator für die statische Wechselwirkung kann man allgemein schreiben [12] :

$$\hat{H} = E_{IS} + \hat{H}_Q + \sum_{i=x,y,z} \hat{A}_i \hat{I}_i \hat{S}_i + g_I \mu_K \vec{H} \vec{I} + g_S \mu_B \vec{H} \vec{S} \quad (3.1)$$

Die Größen A_x, A_y, A_z bezeichnen die Hyperfeinwechselwirkungskonstanten. Die Werte $g_I \mu_K$ und $g_S \mu_B$ sind die Produkte aus den g-Faktoren von Kern bzw. Hülle und den entsprechenden Einheiten für das magnetische Moment, das Kernmagneton bzw. das Bohr'sche Magneton.

Die beiden ersten Anteile erhält man auf Grund der Coulombwechselwirkung zwischen den Ladungsverteilungen des Kerns und seiner Elektronenumgebung. Der dritte Term bedingt die magnetische Hyperfeinaufspaltung, die durch magnetische Dipolwechselwirkung zwischen Hüllenspin S und Kernspin I erzeugt wird. Die beiden letzten Anteile beschreiben die Wechselwirkung zwischen dem Kernspin I bzw. dem Hüllenspin S und einem externen magnetischen Feld H.

Da für diese Arbeit keine Untersuchungen unter Anwendung eines äußeren magnetischen Feldes durchgeführt wurden, beschränken sich die folgenden theoretischen Erläuterungen auf die Terme Isomerieverschiebung, Quadrupolwechselwirkung und magnetische Wechselwirkung ohne äußeres Feld.

3.11 Isomerieverschiebung

Die elektrostatische Wechselwirkung ist gegeben durch den Ausdruck [siehe z. B. 13]:

$$E_{el} = -e^2 \iint \frac{\rho_N(\vec{r}) \rho_e(\vec{r})}{|\vec{r}_e - \vec{r}_N|} d\vec{r}_e d\vec{r}_N \quad (3.2)$$

$\rho_N(r)$ Kernladungsdichte
 $\rho_e(r)$ Elektronendichte am Kernort

Gleichung 3.2 kann man nach Multipolen der Ordnung l entwickeln [13].
 Der Term $l=0$ beschreibt die Monopolwechselwirkung zwischen den
 Ladungsverteilungen.

$$E_{IS} = -e^2 \iint \frac{\rho_e(\vec{r}_e) \rho_N(\vec{r}_N)}{r} d^3r_e d^3r_N \quad (3.3)$$

$$|\vec{r}| = \max (|\vec{r}_e|, |\vec{r}_N|)$$

Gleichung 3.3 läßt sich mit Hilfe der folgenden Beziehungen
 vereinfachen ([13]).

$$1. \rho_e^{-1}(r_e) = 1/4\pi \int \rho_e(r_e) \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.4)$$

$$2. \rho_e(r) = \rho_e(0) = |\Psi(0)|^2 \quad (3.5)$$

$\Psi(0)$ bezeichnet die Wellenfunktion aller Elektronen mit einer
 endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort (s, p Elektronen).

$$3. \int \rho_N(r) r_N^2 d^3r_N = Z \langle r^2 \rangle \quad (3.6)$$

Damit ergibt sich eine Energieverschiebung zu :

$$E_{IS} = E_0 + \frac{2}{3}\pi e^2 Z |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (3.7)$$

mit $\langle r^2 \rangle$ mittlerer quadratischer Kernradius

Die dadurch hervorgerufene Änderung der Übergangsenergie (Abb.3) ist gegeben durch :

$$E_Q = E_0 + \frac{2}{3}\pi e^2 Z |\Psi(0)|^2_Q (\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g)$$

in der Quelle und

(3.8)

$$E_A = E_0 + \frac{2}{3}\pi e^2 Z |\Psi(0)|^2_A (\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g)$$

im Absorber.

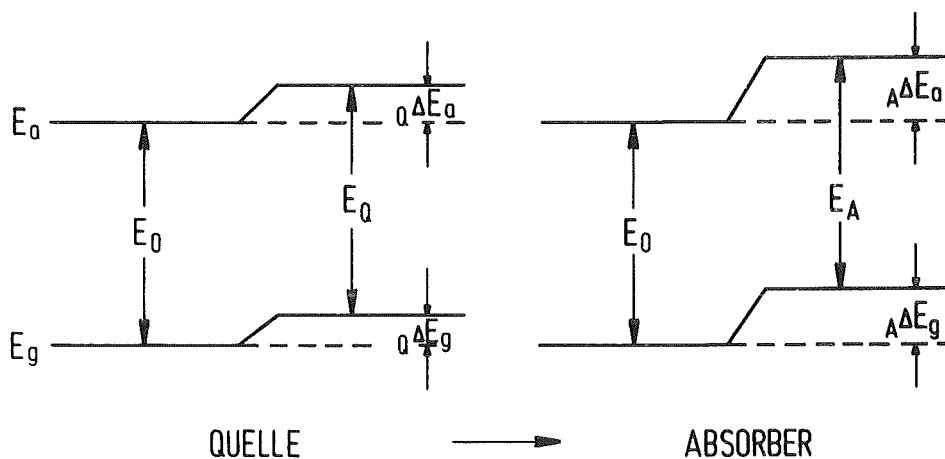


Abb. 3 : Verschiebung der Kernniveaus in Quelle und Absorber.

Eine Resonanzabsorption findet statt, wenn E_Q gleich E_A ist. Dies ist der Fall, wenn $|\Psi(0)|^2_A$ und $|\Psi(0)|^2_Q$, d. h. die chemischen Umgebungen der Mößbauerkerne in Quelle und Absorber, gleich sind. Andernfalls wird Resonanzabsorption erreicht, indem man durch Bewegung der Quelle die entsprechende Energiedifferenz kompensiert. Die Isomerieverschiebung in Einheiten dieser

Dopplergeschwindigkeit wird in der Mößbauerspektroskopie üblicherweise mit δ bezeichnet.

$$\delta = 2/3 \pi e^2 Z (\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g) [|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_Q^2] \quad (3.9)$$

Bei Kernen mit einer hohen Kernladungszahl Z ist die Abweichung der nicht-relativistischen Elektronenwellenfunktion von der relativistischen Wellenfunktion merklich. Dies kann durch einen Korrekturfaktor $S(Z)$ berücksichtigt werden [14] :

$$\delta = 2/3 \pi e^2 Z^2 S(Z) (\langle r^2 \rangle_a - \langle r^2 \rangle_g) [|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_Q^2] \quad (3.10)$$

Für den ^{237}Np -Fall erhält man einen Korrekturfaktor von $S(93) = 13.58$ [14].

3.12 Quadrupolwechselwirkung

Der dritte Term der Multipolentwicklung für die Coulombwechselwirkung (Gleichung 3.2) beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten. Der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung ist gegeben durch die folgende Beziehung [15,16]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[(3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)/2 \right] \quad (3.11)$$

mit $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$

und $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$

I : Kernspin

$\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z, \hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y$: Drehimpulsoperatoren

V_{11} : elektrischer Feldgradient in Richtung 1

Q : Kernquadrupolmoment

Der Parameter η gibt die Abweichung des elektrischen Feldgradienten von der Axialsymmetrie an. Der Hamiltonoperator ist nur dann diagonal in I_z , wenn der elektrische Feldgradient rotationssymmetrisch ist ($V_{xx} = V_{yy}$, d. h. $\eta=0$). Man erhält für diesen Fall die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators :

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I-1) \right] \quad (3.12)$$

$m_I = I, I-1, \dots$ magnetische Quantenzahl

Der allgemeine Fall $\eta \neq 0$ erfordert eine Diagonalisierung des Hamiltonoperators. Um dieses rechenzeitaufwendige Verfahren zu vermeiden, entwickelt man die Energieeigenwerte und die Intensitäten in eine Potenzreihe von η (siehe Auswertung Kapitel 5).

Den elektrischen Feldgradienten bestimmen im wesentlichen zwei Anteile:

- Ladungen von Liganden, die das Mößbaueratom in einer geringeren symmetrischen als kubischen Symmetrie umgeben (Gitterbeitrag).
- Valenzelektronen (In ^{237}Np : 5f-Elektronen), die eine anisotrope Ladungsverteilung erzeugen (Ionischer Beitrag).

$$V_{zz} = (V_{zz})_{\text{Gitter}}(1-\chi_{\infty}) + (V_{zz})_{\text{Ion}}(1-R) \quad (3.13)$$

Die Größen χ_{∞}, R werden als Sternheimerfaktoren bezeichnet, wobei der Faktor χ_{∞} die Verzerrung der Elektronenschalen durch das Kristallfeld berücksichtigt [17]. Die Größe R ist ein Maß

für die Deformation der inneren Elektronenschalen durch die Valenzelektronen.

Bei ionischen Kristallen ist es möglich, mit Hilfe einer Punkt-Gitter Rechnung den Gitterbeitrag zu bestimmen. Dieses Problem wird z.B. in [18] diskutiert.

Der ionische Beitrag ist gegeben durch [19,20]:

$$(V_{zz})_{\text{Ion}} = -\langle J \| \alpha \| J \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] \langle r^{-3} \rangle \quad (3.14)$$

Die Größe $\langle J \| \alpha \| J \rangle$ bezeichnet ein reduziertes Matrixelement, das für verschiedene Elektronenspins in [21] tabelliert ist. Die Werte für $\langle r^{-3} \rangle = \int \frac{f(r)^2}{r^3} r^2 dr$ sind in [22] tabelliert.

Mit J und J_z wird der Elektronenspin und die dazugehörige z-Komponente bezeichnet.

Für $J_z = J$ erhält man den maximalen ionischen Beitrag :

$$(V_{zz}) = -\langle J \| \alpha \| J \rangle \langle r^{-3} \rangle J(2J-1) \quad (3.15)$$

Bei kovalent gebundenen Komplexen erhält man zusätzlich einen dritten Anteil zum elektrischen Feldgradienten. Der Term $(V_{zz})_{\text{val}}$ beschreibt dann den Beitrag der Bindungorbitale [19].

3.12 Magnetische Wechselwirkung

Der Hamiltonoperator für die magnetische Dipolwechselwirkung zwischen einem Kern mit einem Spin I und den Elektronen mit einem effektiven Gesamtspin S ist gegeben durch die Beziehung (siehe Gleichung 3.1) :

$$\hat{H}_M = \sum_{i=x,y,z} A_i \hat{I}_i \hat{S}_i \quad (3.16)$$

Mit Hilfe eines Operators für ein effektives magnetisches Hyperfein-
feld H_{eff} am Kernort erhält man eine äquivalente Darstellung
der Gleichung (3.16) [23]:

$$\hat{H}_M = -\mu_K \sum_{i=x,y,z} g_I \hat{I}_i \hat{H}_{\text{eff}} \quad (3.17)$$

In Substanzen mit magnetischer Ordnung wird durch die Magnetisierung
eine Vorzugsrichtung definiert. Der Hamiltonoperator läßt sich dann
schreiben :

$$\hat{H}_M = -g_I \mu_K \hat{I}_z \hat{H}_{\text{eff}} \quad (3.18)$$

Die Eigenwerte dieses Hamiltonoperators lauten :

$$E_M = -g_I \mu_K m_I H_{\text{eff}} \quad (3.19)$$

Die Energieeigenwerte sind proportional zur z-Komponente des Kernspins
 m_I . Damit erhält man eine äquidistante Aufspaltung der Kernniveaus.

3.2 Zeitabhängige Wechselwirkung

3.21 Quadratischer Dopplereffekt

Der quadratische Dopplereffekt wird durch die Gitterschwingungen der
Mößbaueratome hervorgerufen. Die aus der relativistischen Zeit-
dilatation resultierende Verschiebung der Resonanzenergie ist gegeben
durch, [13] :

$$(\Delta E)_{\text{Doppler}} = -\frac{1}{2} \frac{\langle v^2 \rangle}{c^2} E_0 \quad (3.20)$$

mit $\langle v^2 \rangle$ mittlere quadratische Geschwindigkeit des Mößbaueratoms.
Die Größe E_0 bezeichnet die Resonanzenergie des Übergangs.

Diese Energieverschiebung tritt in der Quelle und im Absorber auf. Die Isomerieverschiebung (siehe Kapitel 3.11) wird darauf folgendermaßen korrigiert :

$$\delta = \delta_{IS} - \frac{1}{2c} (\langle v^2 \rangle_Q - \langle v^2 \rangle_A)$$

$$\delta = \delta_{IS} + \delta_{Doppler} \quad (3.21)$$

Die mittlere quadratische Geschwindigkeit der Gitterbausteine erhält man aus dem Phononenspektrum des Kristalls. Mit Hilfe des Debye-Modells ergibt sich für diese:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{9 k_B \theta_D}{8M} + 3 \frac{k_B T}{M} f(T/\theta_D) \quad (3.22)$$

Der Wert k_B bezeichnet die Boltzmannkonstante, M die Masse des Mößbaueratoms. Der Parameter θ_D charakterisiert die Debye-Temperatur, und $f(T/\theta_D)$ die zugehörige Debye-Funktion.

Die Debye-Funktion lautet :

$$f(T/\theta_D) = 3 (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3.23)$$

Den ersten Anteil in Beziehung (3.22) erhält man durch die Nullpunktenergie des Kristallgitters. Mit Beziehung (3.20) und (3.22) ist der quadratische Dopplereffekt gegeben durch:

$$\delta_{Doppler} = - \frac{9 k_B}{16 Mc} (\theta_D^Q - \theta_D^A) - \frac{3 k_B}{2 Mc} (T_Q f(T/\theta_D^Q) - T_A f(T/\theta_D^A)) \quad (3.24)$$

Für $T \ll \theta_D$ gilt :

$$\delta_{\text{Doppler}} = -\frac{9 k_B}{16 Mc} (\theta_D^Q - \theta_D^A) - \frac{9}{30} \pi^4 \frac{k_B}{Mc} \left[\left(\frac{T^4}{\theta_D^3} \right)_Q - \left(\frac{T^4}{\theta_D^3} \right)_A \right] \quad (3.25)$$

In Kapitel 5.1 wird für den ^{237}Np -Fall eine quantitative Abschätzung für den quadratischen Dopplereffekt angegeben.

3.22 Relaxationseffekte

Die in Kapitel 3.1 beschriebene Hyperfeinwechselwirkung wurde als zeitunabhängig vorausgesetzt. Dies gilt jedoch nur in bestimmten Grenzfällen. Die an der Kopplung beteiligten Elektronen wechselwirken durch ihre Spins und ihre Bahndrehimpulse mit dem Gitter und den Spins benachbarter Elektronen. Die daraus resultierende Fluktuation der elektronischen Zustände nimmt Einfluß auf die Linienform und -lage der Mößbauerspektren [24,25]. Die entscheidenden Parameter sind die Relaxationsfrequenz, die mittlere Lebensdauer der Kernniveaus und die Zeitkonstante der Hyperfeinwechselwirkung. Diese einzelnen Größen sind wie folgt definiert [26] :

- Die Relaxationsfrequenz ν_{rel}

$\tau_e = 1/\nu_{\text{rel}}$ ist die mittlere Lebensdauer eines elektronischen Zustandes; ν_{rel} ist ein Maß dafür, wie schnell die Spins der Elektronenhülle 'umklappen'.

- Die Lebensdauer des Mößbauerniveaus τ_M

τ_M ist über die Energieunschärfebeziehung mit der natürlichen Linienbreite verknüpft und bestimmt dadurch das Energieauflösungsvermögen.

- Die Zeitkonstante der Hyperfeinwechselwirkung τ_{Hf}

$$\tau_{\text{Hf}} = \frac{\hbar}{\Delta E_{\text{Hf}}}$$

ΔE_{Hf} Änderung der
Hf-Wechselwirkungsenergie

τ_{Hf} entspricht der Zeit, die ein Kern braucht, um eine Änderung der Hyperfeinwechselwirkungsenergie 'festzustellen'. Bei magnetischer Dipolwechselwirkung ist τ_{Hf} gleich der Kernlarmorfrequenz.

Relaxationsprozesse werden dann beobachtet, wenn die natürliche Linienbreite Γ kleiner ist als die Änderung der Hyperfeinwechselwirkungsenergie ($\Gamma < \Delta E_{\text{Hf}}$ bzw. $\tau_{\text{M}} > \tau_{\text{Hf}}$). Es ergeben sich 2 Grenzfälle statischer Hyperfeinwechselwirkung :

- Langsame Relaxation $\tau_{\text{e}} \gg \tau_{\text{Hf}}$

In einem einfachen Beispiel (Abbildung 4) werden nur Fluktuationen zwischen zwei definierten elektronischen Zuständen mit den Quantenzahlen $\pm M_j$ zugelassen. Im Grenzfall der langsamen Relaxation führt dies zu einem einzelnen Spektrum, da die Spektren für $+M_j$ und $-M_j$ deckungsgleich sind.

- Schnelle Relaxation $\tau_{\text{e}} \ll \tau_{\text{Hf}}$

Für die schnelle Relaxation ergeben sich Resonanzspektren, die dem zeitlichen Mittelwert der elektronischen Zustände entsprechen. Bei paramagnetischen Substanzen beobachtet man daher eine einzelne Linie, da der zeitliche Mittelwert für $\pm M_j$ null ist.

In magnetisch geordneten Systemen erwartet man durch die spontane Magnetisierung eine Hyperfeinaufspaltung.

Zwischen diesen Grenzfällen für $\tau_{\text{e}} \sim \tau_{\text{Hf}}$ (intermediäre Relaxation) erhält man komplizierte Spektrumsformen. Die verschiedenen Relaxationstheorien werden z. B. in [24] diskutiert. Für diese Arbeit wurde das Scherer-Blume Modell verwendet (siehe Auswertung Kapitel 5.4).

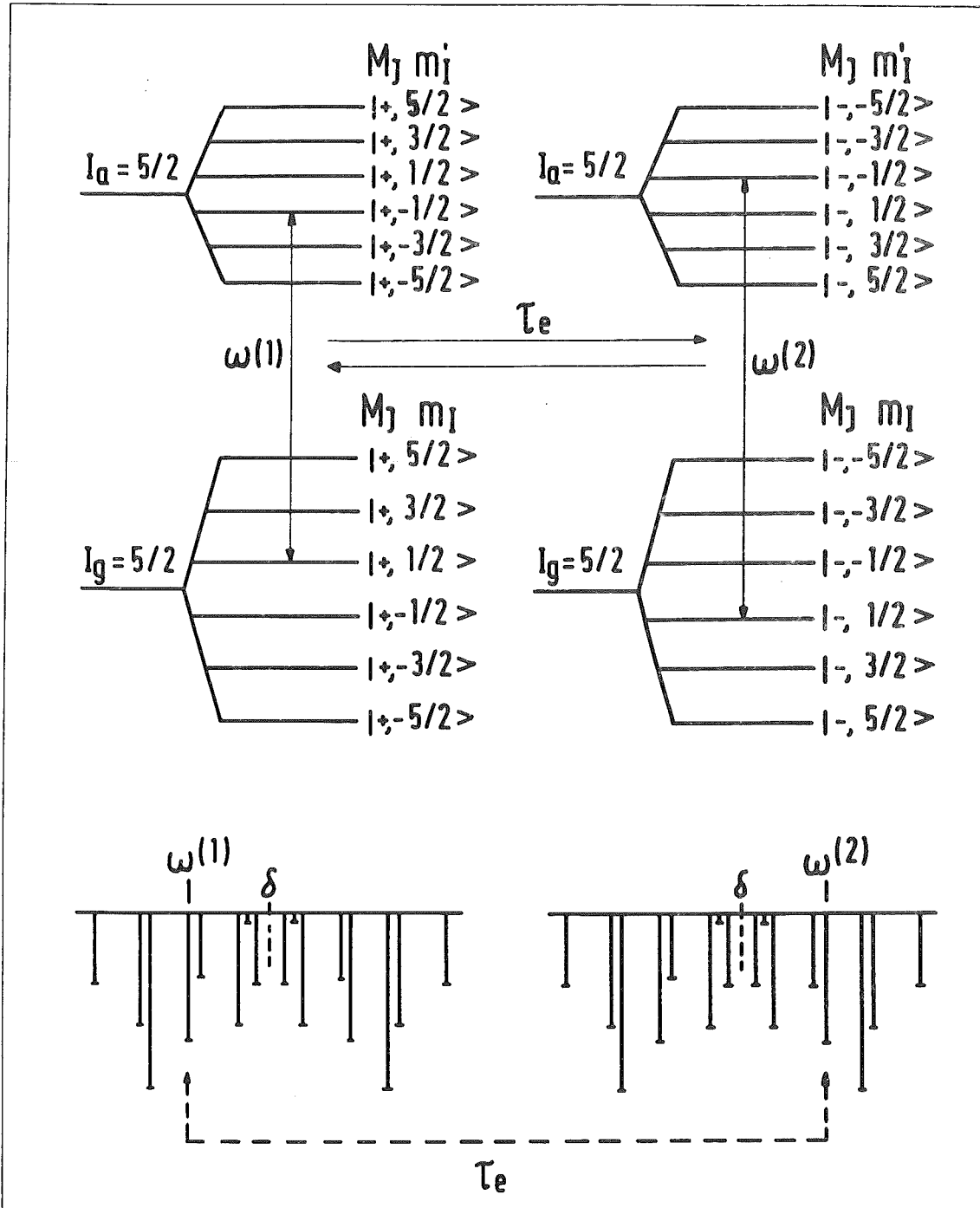


Abb. 4 : Hyperfeinaufspaltung von ^{237}Np für $+M_J$ und $-M_J$ mit zugehörigen Möbbauspektren (schematische Darstellung) [26].

4. Experimentelle Anordnungen

4.1 Mößbauerspektrometer

Die Messungen wurden mit der in Abbildung 5 dargestellten Versuchsanordnung durchgeführt. Die Mößbauerspektren werden bei diesem Spektrometertyp in Transmission aufgenommen. Die Quelle wird relativ zum Absorber bewegt, wobei die Geschwindigkeitseichung mit Hilfe eines Laser-Interferometers erfolgt.

4.11 Aufbau I

Die in Abbildung 5 dargestellte Apparatur ermöglicht es, Quelle und Absorber getrennt zu kühlen. Das Auswechseln der Absorber wird durch den Einsatz eines Verdampferkryostaten erleichtert. Dadurch vergrößert sich im Gegensatz zu dem unten beschriebenen Aufbau II der Abstand Quelle-Absorber und bewirkt eine Verminderung der Zählrate.

Der Badkryostat kann mit flüssigem Helium (4.2 K) und mit flüssigem Stickstoff (77 K) betrieben werden. Die Temperatur wird mit einem geeichten Ge-Widerstand gemessen, der sich in dem Verbindungsrohr Schwingsystem-Quelle befindet. Der Wärmekontakt mit dem Bad wird durch eine Membran erreicht, die gleichzeitig zur Zentrierung des Innenrohres dient. Zur Verminderung des He-Verbrauches ist der Behälter von einem Stickstoffmantel umgeben.

Der Absorber befindet sich in einem Verdampferkryostaten der Firma Leybold-Heraeus. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 7 wiedergegeben. Mit diesem Kryostaten erreicht man Temperaturen im Bereich von Helium-Temperatur bis Raumtemperatur. Im Gegensatz zum Badkryostaten wird das anfangs flüssige Helium durch den Verdampferkryostaten über ein nachgeschaltetes Reduzierventil in die Helium-Rückleitung gepumpt (s. Abb.7). Das kalte Gas umströmt den in einem Kühlblock befindlichen Absorber. Anschließend wird das Gas in einer Kühlschlange um den Kühlblock geführt, und ersetzt damit den Stickstoffmantel, der den He-Verbrauch vermindern soll. Die Temperatur wird mit einem geeichten Ge-Widerstand (von 2 K bis 60 K) und mit einem geeichten Thermistor (von 60 K bis Raumtemperatur) gemessen.

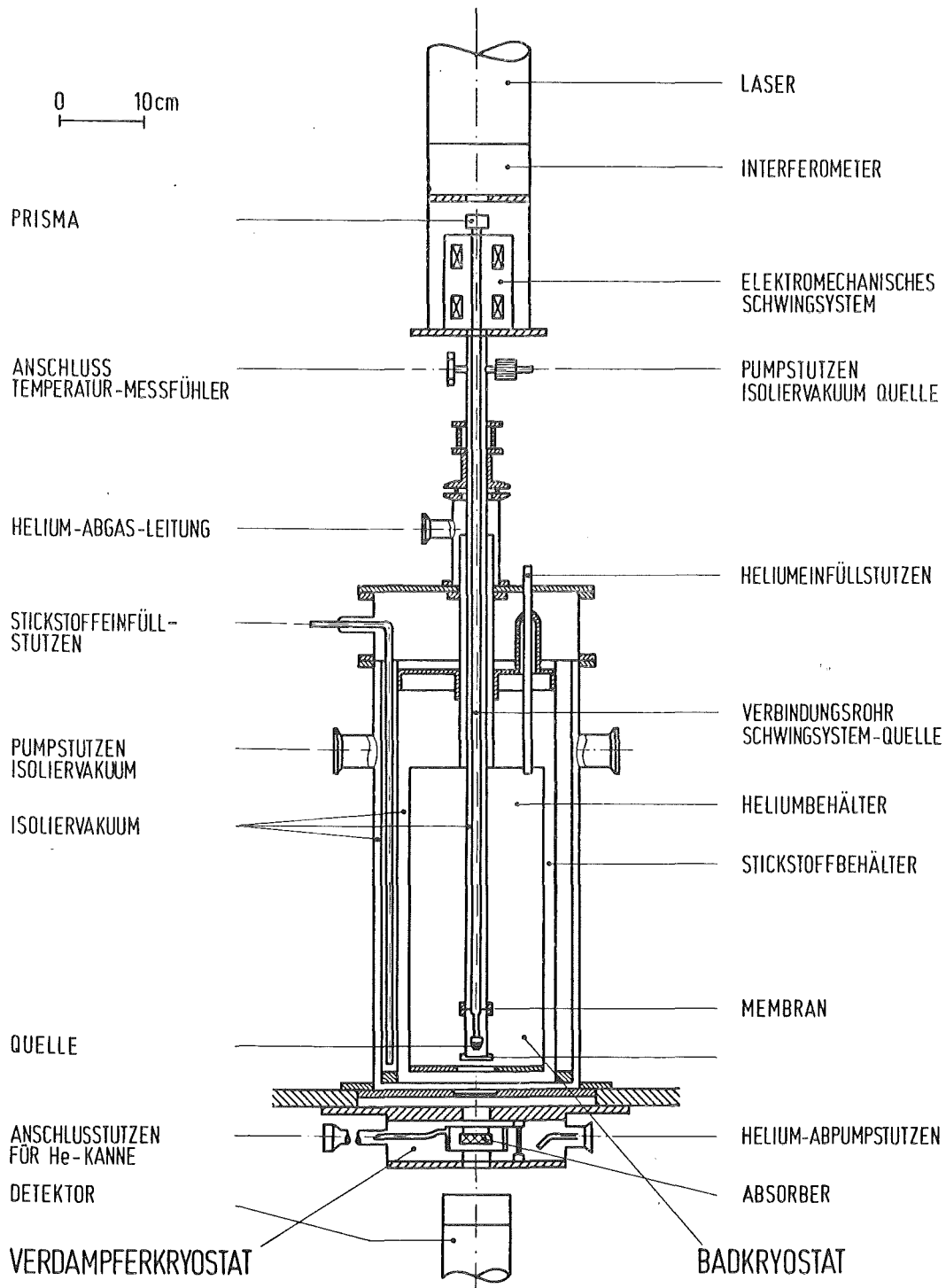


Abb. 5 : Aufbau I

Temperaturen oberhalb von 4 K lassen sich am genauesten einstellen, wenn man die Probe geringfügig aufheizt. Die Temperaturstabilität wird durch Vergleichen von Ist- und Sollwert mit entsprechender Heizungsregelung erreicht. Der Gasfluß kann mit einem elektromagnetischen Ventil gesteuert werden. Auch in diesem Fall ist eine Regelung möglich.

4.12 Aufbau II

Bei organischen Substanzen erfordert der üblicherweise geringe Debye-Waller-Faktor besonders hohe Zählraten und damit einen möglichst kleinen Abstand Quelle-Absorber. Zu diesem Zweck wird der Absorber in den Badkryostaten eingebaut. Der Absorber befindet sich unterhalb der Quelle (siehe Abbildung 6), und wird von außen an das Innenrohr montiert. Da sich die Probe im ^4He - (bzw. ^3He) Bad befindet, ist eine Temperaturmessung nicht notwendig. Quelle und Absorber können im Aufbau II nur auf gleicher Temperatur gehalten werden. Unter diesen Bedingungen kann für Quelle und Absorber bei 4.2 K und bei 77 K gemessen werden.

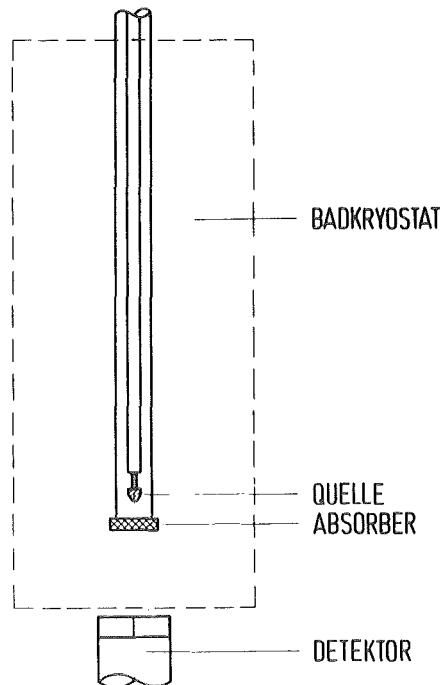


Abb. 6 : Aufbau II (schematische Darstellung)

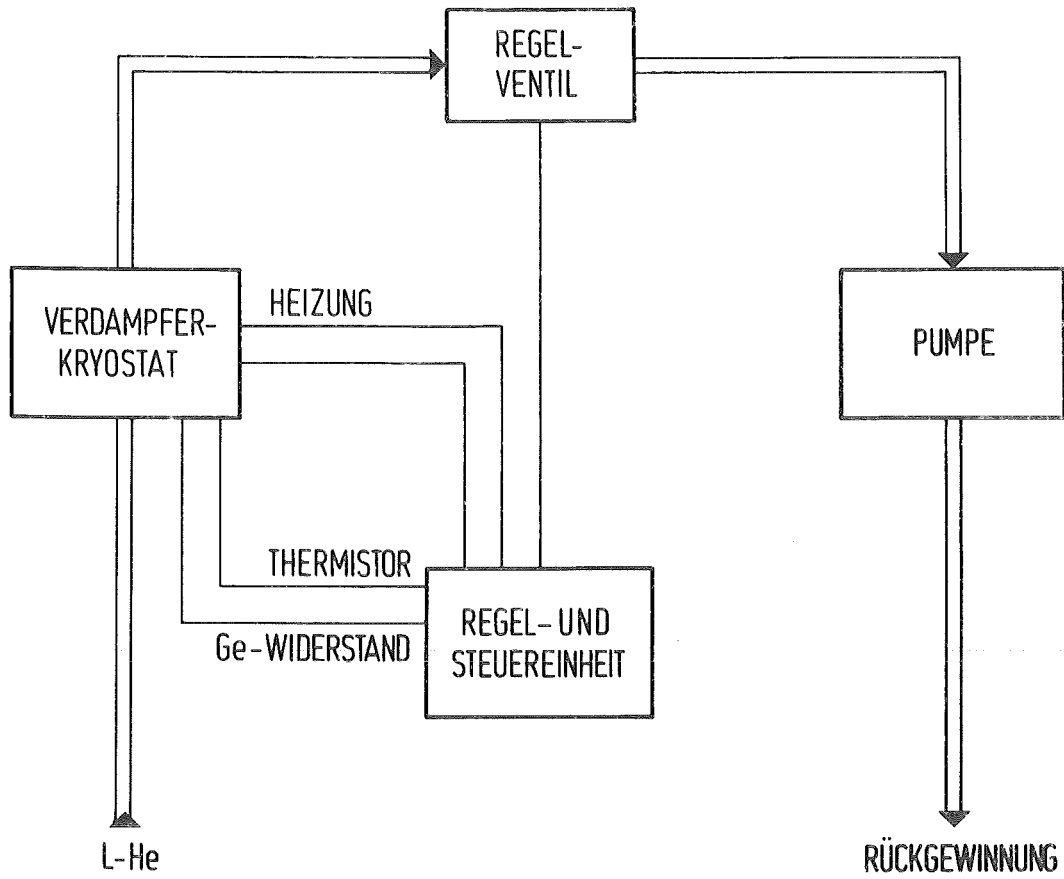


Abb. 7 : Blockschaltbild des Verdampferkryostaten

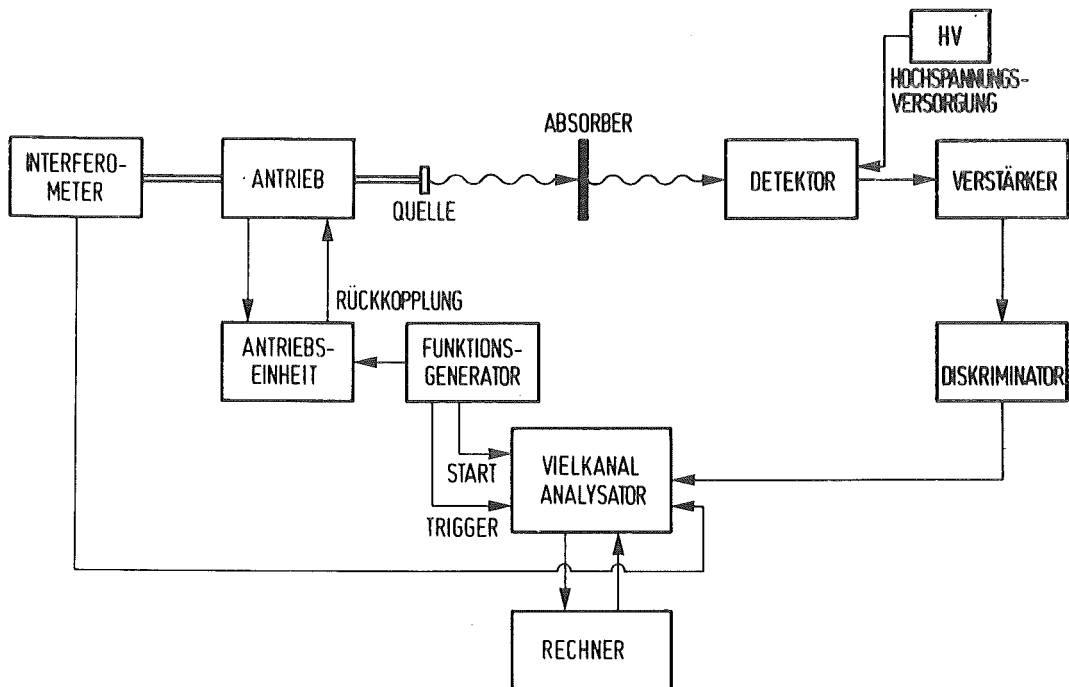


Abb. 8 : Blockschaltbild des Mößbauerspektrometers

4.2 Versuchsdurchführung

Das Blockschaltbild der Mößbauerapparatur ist in Abbildung 8 angegeben. Das elektromagnetische Antriebssystem (Firma Elscint) bewegt die Quelle mit konstanter Beschleunigung. Der Funktionsgenerator liefert der Antriebseinheit eine Dreiecksspannung, die daraufhin durch die Antriebsspule erzeugte Bewegung induziert in einer zweiten Spule ein Signal. Die Differenz dieser beiden Spannungen wird verstärkt und auf das Antriebssystem zurückgekoppelt. Die Bewegung wird durch das Innenrohr an die Quelle übertragen. Auf der anderen Seite der Antriebsstange ist ein Prisma montiert, über das mit einem Michelson-Interferometer die Geschwindigkeitseichung der Mößbauerspektren aufgenommen wird (siehe Anhang B).

Die Fenster des Vakuumgefäßes sowie des Heliumbehälters sind 0.5 mm starke Berylliumfolien. Der Verdampferkryostat hat 50 μ Mylarfenster, um die Absorption der 60 keV Mößbauerstrahlung möglichst gering zu halten.

Die Gamma-Strahlung wird mit einem 2'' x 50 mm bleidotierten Plastikszintillator nachgewiesen, der sehr hohe Zählraten verarbeiten kann. Die Signale aus dem Elektronenvervielfacher werden von einem schnellen Verstärker geformt. Mit Hilfe eines Diskriminators wird eine untere Schwelle gesetzt, wodurch das elektronische Rauschen und niederenergetische Röntgenquanten unterdrückt werden. γ -Quanten höherer Energie liefern keinen wesentlichen Beitrag zum Spektrum. Es ist daher nicht notwendig, die Mößbauerlinie durch einen Einkanal-diskriminator auszublenden.

Die Ausgangssignale werden in einem in Multiscaling-Betrieb arbeitenden Vielkanalanalysator gezählt. Der Funktionsgenerator schaltet synchron mit der Geschwindigkeit die Kanäle des Analysators fort. Im Vielkanalanalysator wird ein Spektrum in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Quelle aufgezeichnet.

Über ein Interface ist der Vielkanalanalysator direkt mit einem Rechner (PDP 11/34) verbunden. Die Daten werden auf eine Speichereinheit des Rechners übertragen und anschließend ausgewertet.

5. Auswertung der Daten

5.1 Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung δ wird üblicherweise in Einheiten der Dopplergeschwindigkeit angegeben. Mit Hilfe einer einfachen Beziehung erhält man für die Dopplergeschwindigkeit den Ausdruck :

$$v/c = \Delta E/E_0 \quad (5.1)$$

In Abbildung 9 sind die Isomerieverschiebungen von verschiedenen Np-Verbindungen mit den entsprechenden Oxidationsstufen dargestellt [27]. Man erkennt, daß die Isomerieverschiebung für jede Oxidationsstufe charakteristische Werte annimmt. Diese Werte sind vergleichsweise weit voneinander getrennt. Dies gilt jedoch nicht für Verbindungen, in der ^{237}Np in der Oxidationsstufe null vorkommt. Die Isomerieverschiebung ist in eindeutiger Weise mit der Oxidationszahl verknüpft: Je höher die Oxidationsstufe ist, desto negativer ist die Isomerieverschiebung. Da die Isomerieverschiebung durch die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit von s und p Elektronen am Kernort gegeben ist, kann eine Änderung der 6s-Elektronendichte eine Variation in der Isomerieverschiebung bewirken. Die 6s-Elektronen werden durch die 5f-Valenzelektronen vom Kern abgeschirmt, so daß sich ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort verringert. Aus Beziehung (3.10) ist ersichtlich (bei ^{237}Np ist $\Delta\langle r^2 \rangle < 0$), daß man bei höherer Oxidationszahl d. h. geringerer Anzahl von 5f-Elektronen eine negativere Isomerieverschiebung erhält.

In Abbildung 10 ist die Elektronendichte für $5f^n$ -Elektronenkonfigurationen dargestellt. Diese Daten sind durch Hartree-Fock Rechnungen [28] gewonnen worden.

Eine zusätzliche Energieverschiebung der Kernniveaus erhält man auf Grund des quadratischen Dopplereffekts (s. Kap.3.21). Dieser Effekt läßt sich mit Hilfe von Gleichung (3.25) abschätzen. Für den ^{237}Np -Fall ergibt sich die Beziehung :

$$\delta_{\text{Doppler}} = - 6.54 \times 10^{-5} (\theta_D^O - \theta_D^A) - 3.4 \times 10^{-3} \left[\left(\frac{I^4}{\theta_D^4} \right)_Q - \left(\frac{I^4}{\theta_D^4} \right)_A \right] \quad (5.2)$$

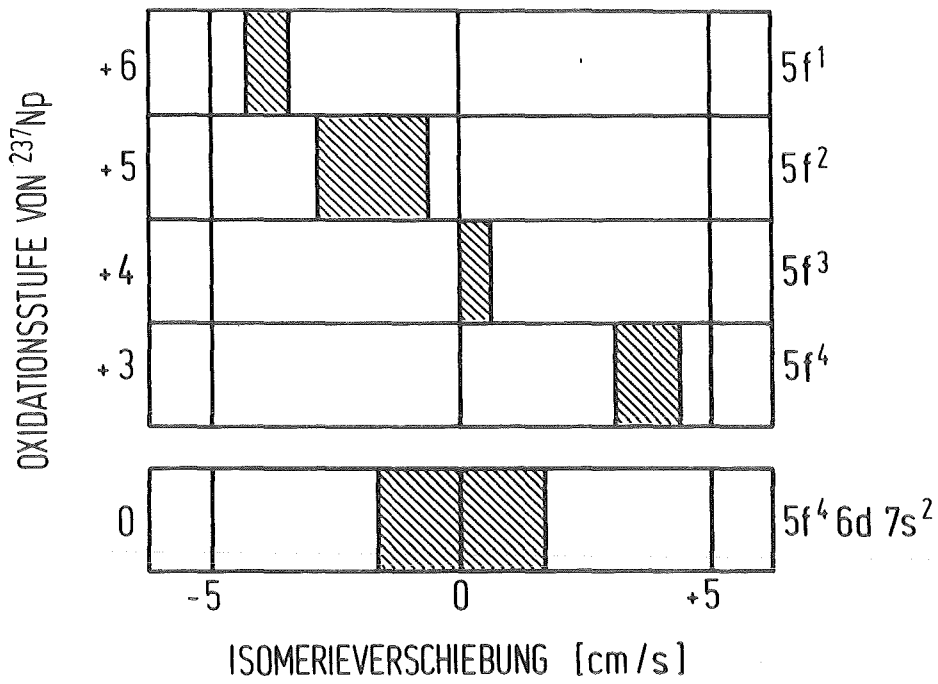


Abb. 9 : Isomerieverschiebung in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe [27]

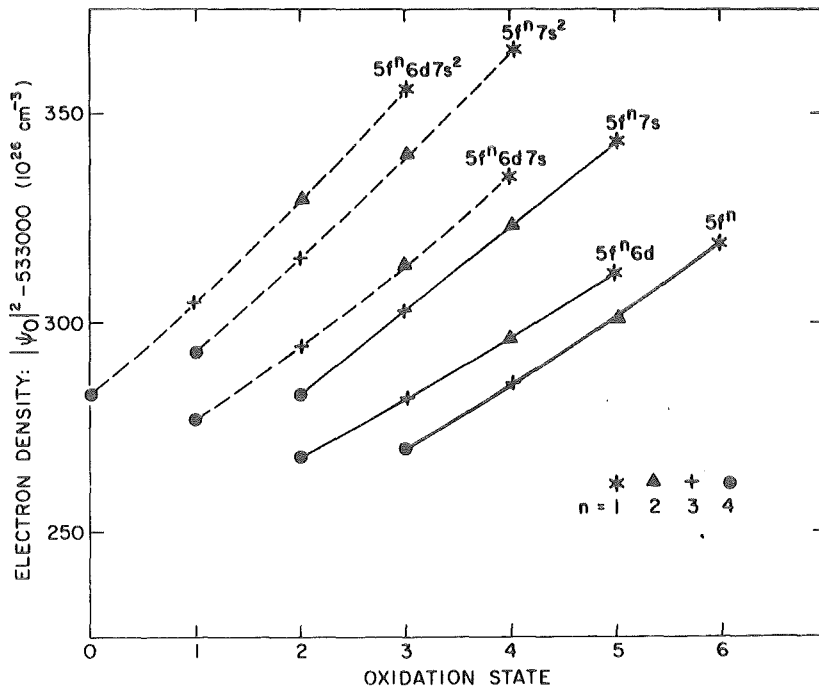


Abb.10 : Elektronendichten für verschiedene Oxidationsstufen von ^{237}Np [28]

Man erhält z. B: mit $T_A=4.2$ K, $\theta_D=300$ K und $T_Q=4.2$ K, $\theta_D=110$ K

$$\delta_{\text{Doppler}} = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ mm/s}$$

Dieser Effekt ist bei den hier gegebenen Fehlern der Isomerieverschiebungen zu vernachlässigen.

5.2 Quadrupol- Aufspaltung

Die Quadrupolwechselwirkung erzeugt bei $I=5/2$ eine Aufspaltung der Kernzustände in drei Unterniveaus (siehe Abbildung 11). Dies ist bei ^{237}Np für den Grund- und den angeregten Zustand der Fall. Für E1-Strahlung erhält man insgesamt 7 erlaubte Übergänge. Eine Abweichung von der Axialsymmetrie ($\eta \neq 0$) äußert sich in zwei zusätzlichen Resonanzlinien. Bei endlichem η ist m keine gute Quantenzahl mehr. Die Eigenvektoren und die Energieeigenwerte erhält man durch Diagonalisieren des Hamiltonoperators (siehe Gleichung 3.11). Um ein rechenzeitaufwendiges Diagonalisierungsverfahren zu vermeiden, wurde ein Näherungsverfahren verwendet. Die Energien und die Intensitäten werden in eine Potenzreihe in η entwickelt:

$$E(I,m) = eQV_{ZZ} P(I,m) \quad (5.3)$$

$$P(I,m) = \sum_{v=0}^4 a_v(I,m) \eta^v$$

$$A(I_a, m_a; I_g, m_g) = A_0 \sum_{v=0}^4 b_v(I_a, m_a; I_g, m_g) \eta^v \quad (5.4)$$

Die Koeffizienten $a_v(I,m)$ und $b_v(I,m)$ sind für den Übergang $5/2 \rightarrow 5/2$ in [29] tabelliert. Der Fehler dieses Verfahrens liegt in der Größenordnung von 0.5 %. Die Übergangsenergien sind durch die folgende Beziehung gegeben :

$$R(I_a, m_a; I_g, m_g) = eV_{ZZ} (Q_a P(I_a, m_a) - Q_g P(I_g, m_g)) \quad (5.5)$$

Die Größen Q_g, Q_a bezeichnen die Quadrupolmomente von Grund- und angeregtem Zustand.

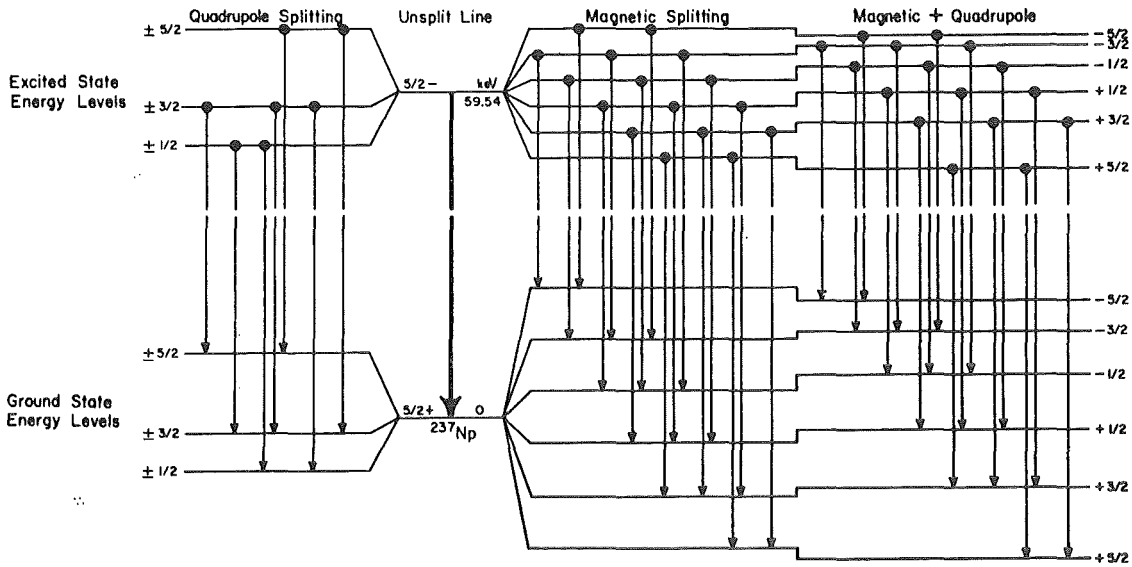


Abb. 11 : Aufspaltung des $5/2^-$ - und $5/2^+$ - Zustandes in ^{237}Np [27]

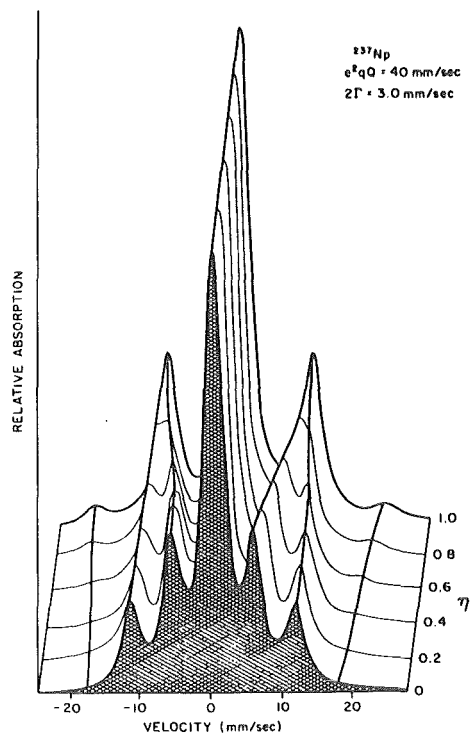


Abb. 12 : Quadrupolspektren in Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter η [29]

Aus Tabelle I ist zu entnehmen, daß das Quadrupolmoment des Grundzustandes ungefähr gleich dem des angeregten Zustandes ist. Damit läßt sich Gleichung (5.5) vereinfachen :

$$R(I_a, m_a; I_g, m_g) = eQV_{zz} \left[\sum_{v=0}^4 a_v(I_a, m_a) - a_v(I_g, m_g) \right] \quad (5.6)$$

Die Übergänge $(5/2, 5/2) \rightarrow (5/2, 5/2)$, $(3/2, 3/2) \rightarrow (3/2, 3/2)$ und $(1/2, 1/2) \rightarrow (1/2, 1/2)$ können nicht energetisch aufgelöst werden, da für die drei Übergänge der Energiewert $R=0$ ist. Dies bedeutet, daß die entsprechenden Resonanzlinien zusammenfallen. In Abbildung 12 sind die Quadrupolspektren in Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter η dargestellt. Im Grenzfall $\eta=0$ ergeben sich 5 Resonanzlinien. Für $\eta \rightarrow 1$ verschwinden die äußeren Linien zu Gunsten der verbotenen Resonanzlinien.

5.3 Magnetische Aufspaltung

Im magnetischen Fall wird durch die Magnetisierung eine Vorzugsrichtung definiert. Die Energieeigenwerte sind proportional zur magnetischen Quantenzahl m (siehe Gleichung 3.19). Für den ^{237}Np -Fall erhält man für den angeregten und für den Grundzustand eine Aufspaltung in je 6 Unterniveaus (Abb. 11). Die Auswahlregel für E1-Strahlung ($\Delta m=0, \pm 1$) führt zu 16 erlaubten Übergängen mit den Energiebeträgen :

$$R(I_a, m_a; I_g, m_g) = \frac{\mu_g m_g H}{I_g} - \frac{\mu_a m_a H}{I_a} \quad (5.7)$$

Die Konstanten μ_g, μ_a sind die magnetischen Momente von Grund- und angeregtem Zustand (Tabelle I).

Die Intensitäten sind durch die Quadrate der entsprechenden Clebsch-Gordan Koeffizienten für die Addition von Drehimpulsen (I_a, I_g) gegeben (Abbildung 13).

Eine zusätzliche geringe Quadrupolwechselwirkung ($eQV_{zz} \ll g\mu_k IH$) kann als Störung der magnetisch aufgespaltenen Kernniveaus betrachtet werden. Man erhält wie im Fall der reinen Wechselwirkung ein 16-Linienspektrum (Abb. 11), das aber nicht mehr symmetrisch zum

Schwerpunkt liegt (Abb. 14), jedoch unveränderte Intensitäten zeigt.

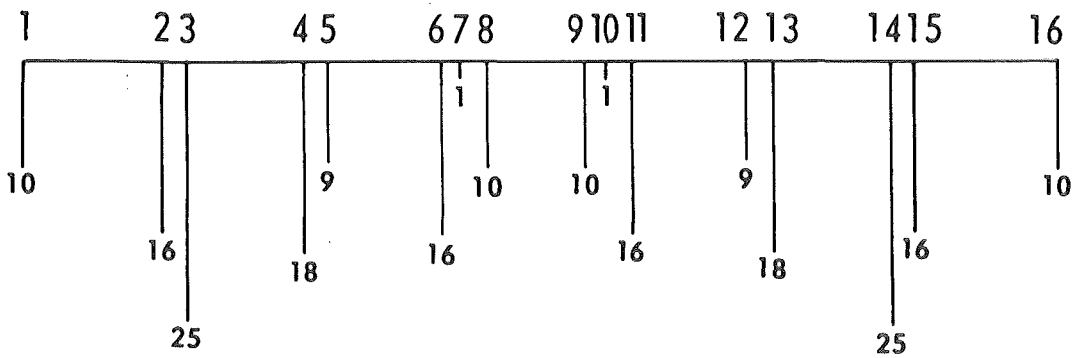


Abb. 13 : Relative Intensitäten : magnetische Aufspaltung [27]

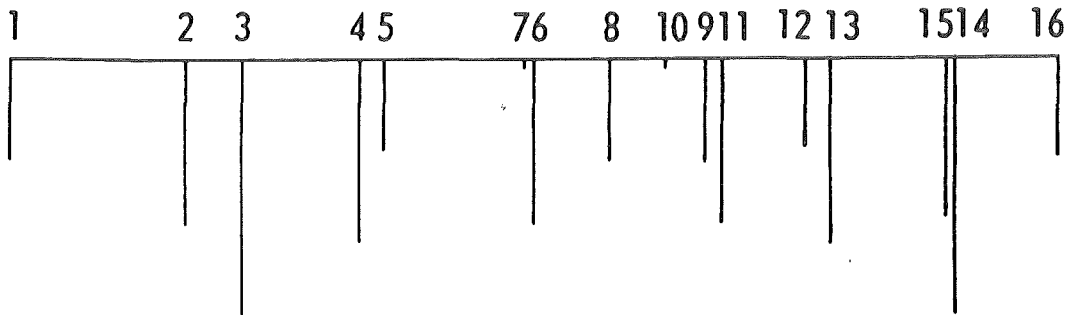


Abb. 14 : Relative Intensitäten : magnetische Aufspaltung und geringe Quadrupolstörung [27]

Im Fall einer vergleichbaren magnetischen bzw. Quadrupol- Aufspaltung läßt sich das Problem nicht mehr einfach behandeln.

5.4 Paramagnetische Relaxation

Der Hamiltonoperator für die magnetische Wechselwirkung des Kernspins I mit einem effektiven Elektronenspin S ist gegeben durch die Beziehung (3.1) :

$$\hat{H} = \sum_{i=x,y,z} A_i \hat{I}_i \hat{S}_i \quad (5.8)$$

Bei Verbindungen mit einer kubischen Kristallstruktur ist der Hamiltonoperator isotrop, damit ist $A_x=A_y=A_z$. Gleichung (5.8) läßt sich dadurch vereinfachen (s. z. B. [30]) :

$$\hat{H} = A \vec{I} \vec{S} \quad (5.9)$$

Ohne äußeres Feld koppelt der Kernspin I mit dem Elektronenspin S zu einem Gesamtspin F. F kann als gute Quantenzahl betrachtet werden.

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{S} \quad (5.10)$$

Die Kernspins I_a und I_g spalten bei ^{237}Np in zwei Unterniveaus mit $F_a=F_g=2,3$ auf (Abb. 15). Mit den Auswahlregeln für E1-Strahlung $\Delta m_F=0, \pm 1$ erhält man 4 Übergänge. Die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators sind [30] :

$$E_{\text{Hf}} = \frac{1}{2} A \left[F(F+1) - I(I+1) - S(S+1) \right] \quad (5.11)$$

Das Verhältnis der Hyperfeinwechselwirkungskonstanten von angeregtem bzw. Grundzustand ist gleich dem Verhältnis der magnetischen Momente μ_a/μ_g [30]. Der Zahlenwert ρ ist in Tabelle I angegeben und beträgt 0.535 .

$$\frac{A^*}{A} = \frac{\mu_a}{\mu_g} = \rho \quad (5.12)$$

Die Größen A, A^* sind die Hyperfeinwechselwirkungskonstanten von Grund- und angeregten Zustand.

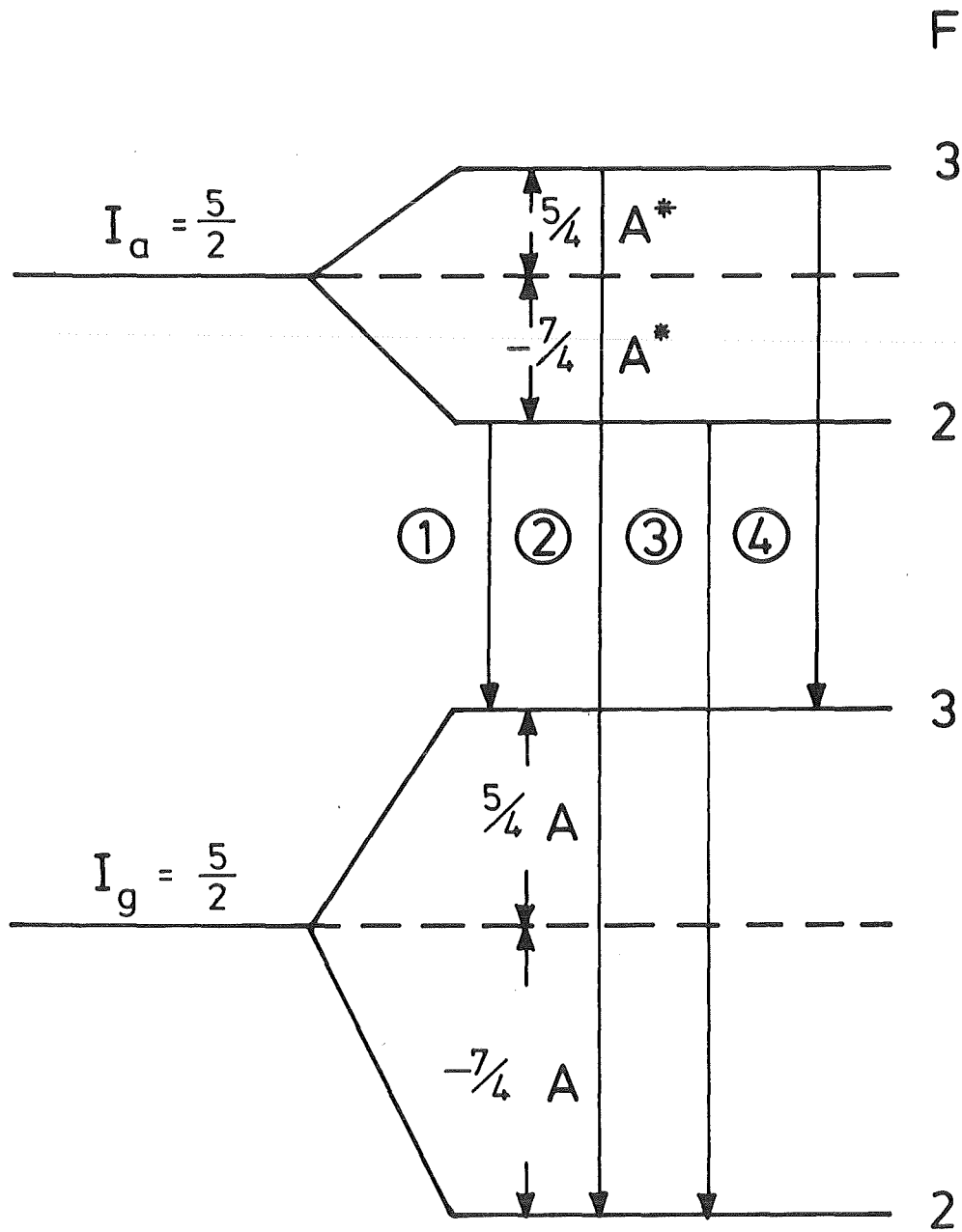


Abb. 15 : Hyperfeinaufspaltung für $s=1/2$ in kubischer Symmetrie

Die relativen Intensitäten der Übergänge erhält man aus der Beziehung [31,32] :

$$I_L^{F_a, F_g} = \frac{(2F_a+1)(2F_g+1)}{(2S+1)} \left\{ \begin{matrix} F_a & F_g & L \\ I_g & I_a & S \end{matrix} \right\}^2 \quad (5.13)$$

$$\vec{F}_a = \vec{I}_a + \vec{S}, \quad \vec{F}_g = \vec{I}_g + \vec{S}$$

Die Größe L bezeichnet die Multipolarität der Strahlung, und ist in diesem Fall 1.

Der Klammerausdruck { } bezeichnet ein 6j-Symbol, das für verschiedene Spins in [33] tabelliert ist.

Die relativen Intensitäten sind in Tabelle II zusammengestellt.

Übergang	Energie	F _g	F _a	rel. Intensität
1	-2.186A	2	3	0.027778
2	2.418A	3	2	0.027778
3	0.814A	2	2	0.388887
4	-0.581A	3	3	0.555558

Tabelle II : Zusammenstellung der Übergangsenergien und der relativen Intensitäten

Im Grenzfall langsamer Relaxation setzt sich das Spektrum aus 4 Linien zusammen. Die äußeren Linien haben sehr geringe Intensität. Eine hohe Relaxationsrate bewirkt eine einzelne Mößbauerlinie, da der Erwartungswert des Spins im zeitlichen Mittel null ist.

Für diese Arbeit wurde die Relaxationstheorie von Scherer und Blume verwendet [34,35].

Das Frequenzspektrum ist gegeben durch den folgenden Ausdruck [36]:

$$I(\omega) = \text{Re} \{F(p)\} \quad (5.14)$$

$p = \Gamma/2 - i\omega$; wobei Γ die natürliche Linienbreite bezeichnet.

$$F(p) = \sum_{F_a, F_g} \frac{F_a, F_g}{I_L} \cdot \frac{1}{p + i \omega_{F_a F_g}} \quad (5.15)$$

Die Werte $\omega_{F_a F_g}$ kennzeichnen die Energien der Übergänge $F_a \rightarrow F_g$.

Mit Hilfe des Scherer-Blume Modells erhält man für die Relaxationsfunktion $F_{rel}(p)$ eine einfache Beziehung.

Es gilt [35] :

$$F_{rel}(p) = \frac{F(p + \nu_{rel})}{1 - \nu_{rel} \cdot F(p + \nu_{rel})} \quad (5.16)$$

Im folgenden werden die einzelnen Grenzfälle der Relaxation betrachtet:

- Langsame Relaxation

Für $\nu_{rel} = 0$, $F_{rel}(p) = F(p)$ folgt :

$$F_{rel}(p) = \sum_{F_a, F_g} \frac{I_L^{F_a, F_g}}{p + i \omega_{F_a F_g}} \quad (5.17)$$

$$\text{Re} \{ F_{rel}(p) \} = \sum_{F_a, F_g} \frac{I_L^{F_a, F_g} \left(\frac{\Gamma}{2}\right)}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (\omega_{F_a F_g} - \omega)^2} \quad (5.18)$$

Man erhält eine Summe von lorentzförmigen Linien, und das entsprechende Spektrum stimmt mit dem der statischen magnetischen Wechselwirkung überein.

- Schnelle Relaxation

Für $\nu_{rel} \gg \Delta E_{Hf} \sim A$ gilt :

$$F_{rel}(p) = 1/p$$

$$\text{Re} \{ F_{rel}(p) \} = \frac{\frac{\Gamma}{2}}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + \omega^2} \quad (5.19)$$

Das Ergebnis zeigt eine einzelne Lorentz-Kurve, und stimmt überein mit der Aussage, daß der Erwartungswert für den Elektronenspin im zeitlichen Mittel null ist.

Nach diesem Verfahren wurde ein Simulationsprogramm geschrieben (siehe Anhang D). In Kapitel 6 Abb. 20 sind einige Mößbauerspektren in Abhängigkeit der Relaxationsfrequenz ν_{rel} dargestellt.

6. Zusammenstellung der Ergebnisse

6.1 Anorganische Verbindungen

Bei den hier verwendeten experimentellen Anordnungen ist es nur möglich, die Quelle (in diesem Fall ^{241}Am -Metall) mit flüssig Stickstoff- bzw. flüssig Helium zu kühlen. Da flüssig Stickstoff im allgemeinen leichter zu handhaben ist als flüssig Helium, ist die Kenntnis der entsprechenden Debye-Waller-Faktoren von Interesse, um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden. Zu diesem Zweck wurde das Verhältnis der Debye-Waller Faktoren bei flüssig Stickstoff- bzw. flüssig Helium-Temperatur mit einem Neptuniumdioxid-Absorber bestimmt. Man erhält folgenden Wert :

$$\frac{f(T=78 \text{ K})}{f(T=4.2 \text{ K})} = 0.12 \pm 0.02 \quad (6.1)$$

Auf Grund dieses Ergebnisses war es notwendig, die Quelle auf flüssig Helium-Temperatur zu halten.

Das Mößbauersystem wurde mit verschiedenen Eichabsorbern getestet (NpO_2 , NpAl_2 , NpCl_4). In Tabelle III sind die wesentlichen Ergebnisse zusammengefaßt. Sie werden mit den Resultaten anderer Autoren verglichen.

Die Isomerieverschiebungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten überein. Bei der Hyperfeinaufspaltung ergibt sich eine geringfügige Diskrepanz zu den in der Literatur angegebenen Werten. Die Quadrupolaufspaltung von NpCl_4 wurde in dieser Arbeit bei 14 K gemessen, und kann daher nicht eindeutig mit dem Ergebnis von Stone und Pillinger aus dem Jahre 1968 verglichen werden. Die Ergebnisse der Messung von NpCl_4 bei 4.2 K zeigen eine Abweichung von 1.5 mm/s, sowohl im magnetischen als auch im Quadrupolanteil.

Absorber	T[K]	Parameter	diese Arbeit	andere Autoren
NpO ₂	66	δ [mm/s] /Am	7.73±0.08	7.53±0.23
NpAl ₂	78	δ [mm/s] /Am	13.73±0.10	13.85±0.10
NpCl ₄	14	δ [mm/s] /NpO ₂	1.73±0.1	1.70±0.5 *)
		$1/4eQV_{zz}$ [mm/s] /NpO ₂	9.76±0.24	8.8±0.5
	4.2	δ [mm/s] /NpO ₂	1.99±0.06	2.2±0.5
		$g_0^{\mu_N H}$ [mm/s]	45.92±0.06	47.40±0.5
		$1/4eQV_{zz}$ [mm/s]	5.83±0.14	4.2±0.5

Tabelle III : Zusammenstellung der Ergebnisse der Eichmessungen an NpO₂ und NpAl₂ [37] und NpCl₄ [38].

*) Messung bei 77 K

Die anorganische Verbindung BaNdPO_3 wurde von C. Keller erstmals 1962 synthetisiert [39,40]. In dieser Arbeit wurde die Substanz mit der Mößbauermethode vermessen. Dazu wurde die Absorbiertemperatur im Bereich von 4.2 K und 66 K variiert. Die Messung zeigt einen magnetischen Phasenübergang. Die Übergangstemperatur ist :

$$T_c = 47 \pm 1 \text{ K} \quad (6.2)$$

In Abbildung 16 und 17 sind 2 typische Spektren dargestellt. Die entsprechenden Ergebnisse für die beiden Spektren sind in Tabelle IV zusammengefaßt. Oberhalb von T_c erhält man durch eine Störung der kubischen Symmetrie eine geringe Quadrupolaufspaltung. Auf Grund der kleinen Aufspaltung und den verbreiterten Resonanzlinien ist das Aufspaltungsmuster der Quadrupolwechselwirkung nicht besonders ausgeprägt. Unterhalb von T_c erhält man magnetisch aufgespaltene Spektren. Die Kernniveaus sind zusätzlich durch die Quadrupolwechselwirkung gestört. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ändert sich die Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit von der Absorbiertemperatur nicht. Aus Tabelle IV ist zu entnehmen, daß die Abweichung des elektrischen Feldgradienten von der Axialsymmetrie sehr gering ist.

T [K]	$g_0 \mu_N H$ [mm/s]	$1/4eQV_{zz}$ [mm/s]	η
66	—	2.93 ± 0.10	0.06 ± 0.04
4.2	51.18 ± 0.06	2.76 ± 0.12	—

Tabelle IV : Ergebnisse BaNdPO_3

Aus der magnetischen Hyperfeinauspaltung läßt sich das innere Feld H bestimmen. Man erhält den Wert :

$$H = 295 \pm 1 \text{ T} \quad (6.3)$$

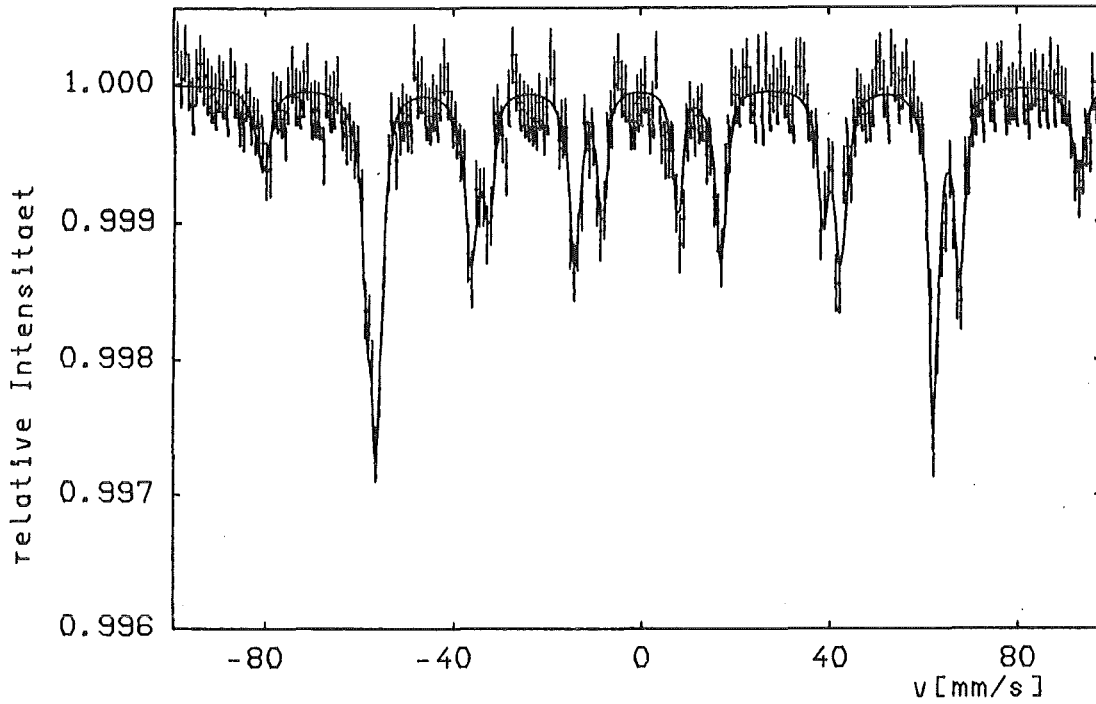


Abb. 16 : magnetische Aufspaltung von BaNdPO_3 ($T=4.2$ K)

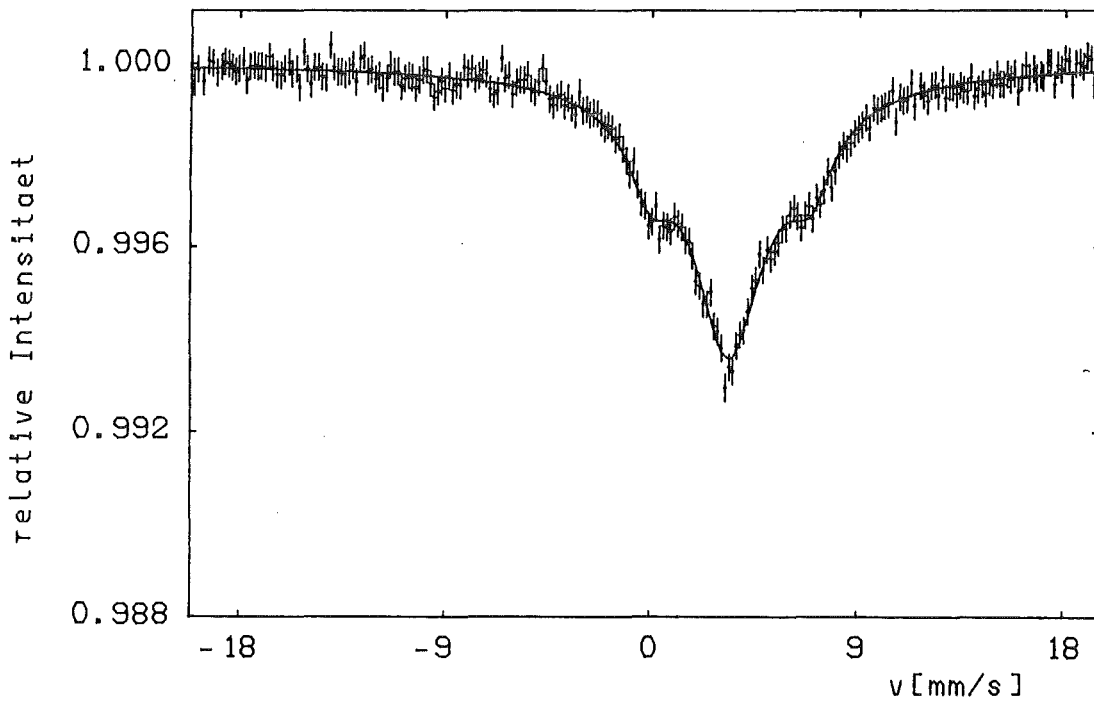


Abb. 17 : Quadrupolausplaltung von BaNdPO_3 ($T=66$ K)

6.2 Organische Verbindungen

Die organischen Absorber zeigen nur einen sehr kleinen Resonanzeffekt. Daher ist es notwendig, die Proben bei flüssig-Helium-Temperatur zu messen. Um die Meßzeit auf ca. 1 Woche je Spektrum zu beschränken, wurde für die organischen Messungen Aufbau II (gedrängte Geometrie) gewählt. In dieser Zeit erreicht man eine maximale Zählrate pro Kanal von $2 \cdot 10^8$ Ereignissen. Die Resonanzabsorption liegt in der Größenordnung von 10^{-3} . Bei den hier vorgegebenen maximalen Geschwindigkeiten (ca. 100 mm/s) erzeugt man eine große Grundlinien-durchbiegung, die dem Resonanzeffekt überlagert ist. Es ist daher kritisch, Effekte kleiner als 10^{-3} von der Grundlinie zu trennen. Dieses Problem wird in Anhang C diskutiert.

Ein Ziel dieser Arbeit war, organische Proben, die relevant für biologische Systeme sind, zu untersuchen. Es schien sinnvoll, zuerst einige bereits vermessene organische Substanzen zu bearbeiten. Als speziell geeignet erwiesen sich Np(IV)- $(C_5H_5)^-$ -Verbindungen [41] :

1. Np(C₅H₅)₃Cl

In Abbildung 18 ist das Spektrum von NpCp₃Cl(Cp= $(C_5H_5)^-$) gezeigt. Wie man erkennt ist der Effekt in diesem Fall deutlich kleiner als 10^{-3} ist. Die Auswertung zeigt, daß man das Spektrum nur dann entfalten kann, wenn die Resonanzlinien mitangepaßt werden.

Die Berücksichtigung des physikalischen Modells ist jedoch schwierig. Der niedrigste Elektronenzustand im Kristallfeld ist ein Γ_6^- Zustand (siehe z.B. [42]), entspricht also einem Kramers Dublett. Die Kristallstruktur ist jedoch nicht kubisch [43], so daß der Hamiltonoperator nicht mehr isotrop ist (siehe Auswertung Kapitel 5.4). Für die Auswertung wurden an das Spektrum lorentzförmige Linien angepaßt und daraus die Isomerieverschiebung bestimmt. Man erhält :

$$\delta = 32.57 \pm 1.3 \text{ mm/s} \quad (6.4)$$

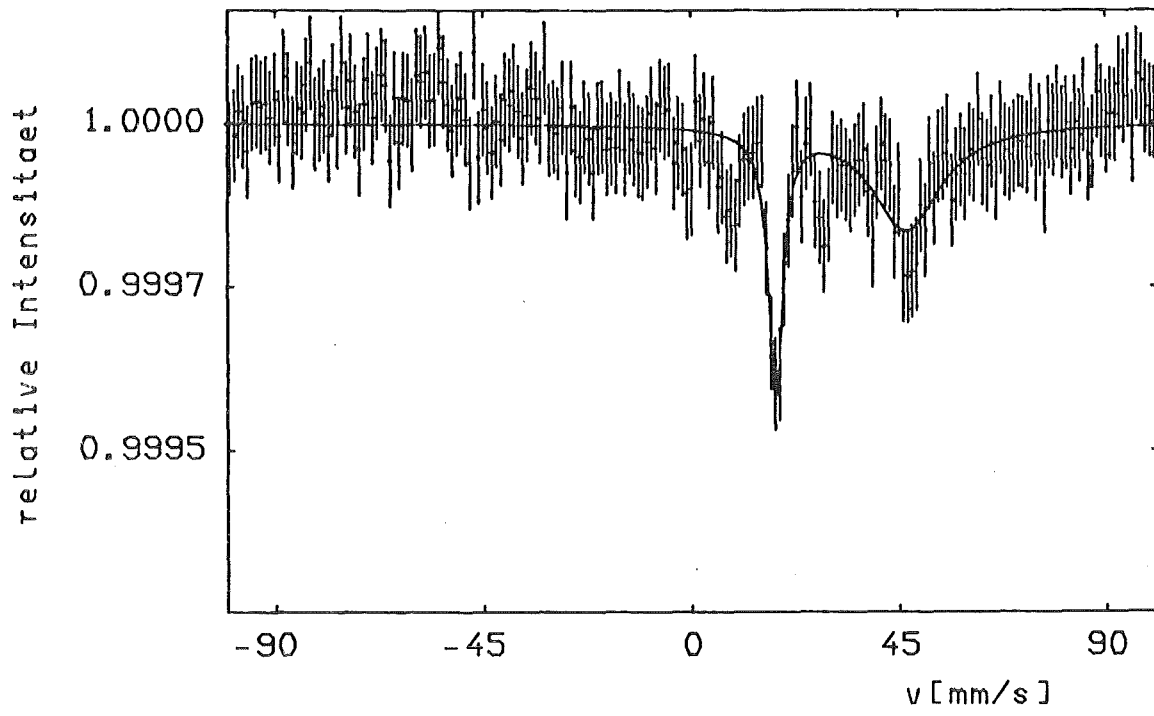


Abb. 18 : NpCp_3Cl

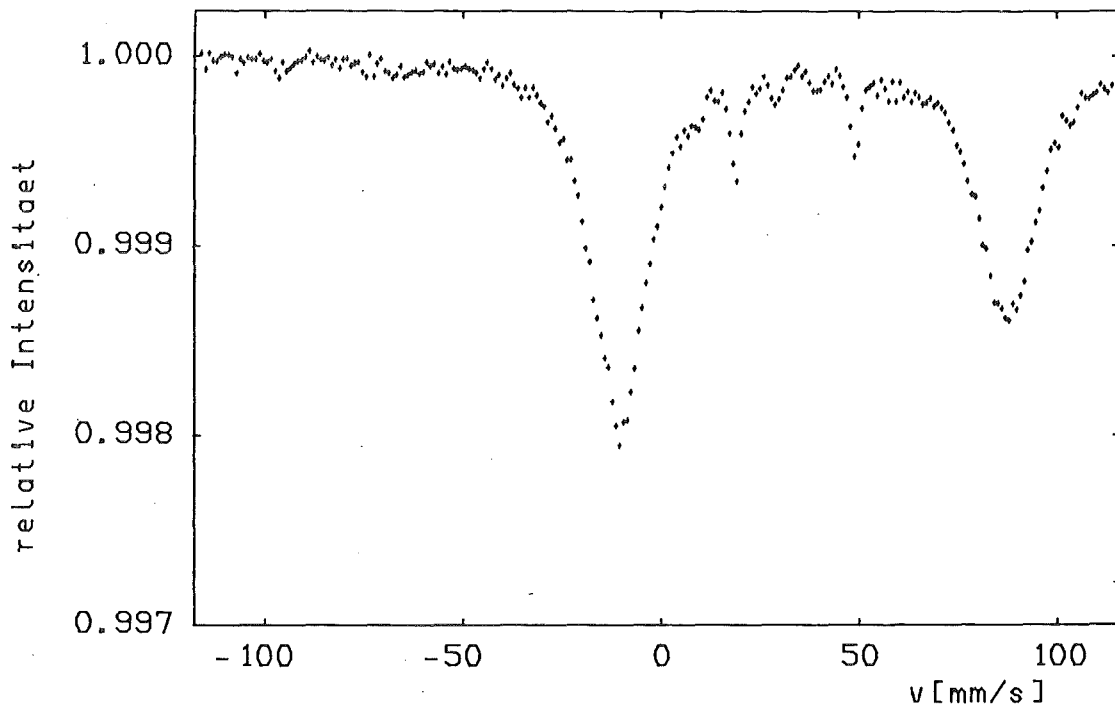


Abb. 19 : NpCp_4

2. $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$

Abbildung 19 zeigt das Mößbauerspektrum von $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$. Die Substanz ist bei 4.2 K paramagnetisch, und der elektronische Grundzustand im Kristallfeld ist ebenfalls ein Γ_6 -Zustand ($s=1/2$). Aus dem Bild ist ersichtlich, daß die Linien stark verbreitert sind. Dies deutet auf Relaxationseffekte hin. Die zwei intensiven Linien kann man durch die in Kapitel 5.4 erwähnte paramagnetische Relaxation beschreiben. Die Auswertung läßt eine kubische Kristallstruktur erkennen. Mit Hilfe des Scherer-Blume Modells für paramagnetische Relaxation in kubischer Umgebung mit $s=1/2$ ist es möglich, die Behandlung der allgemeinen Relaxationstheorie (d. h. Diagonalisierung der Supermatrix [44]) zu umgehen.

Die quantitative Auswertung des Spektrums wurde wie folgt durchgeführt:

Mit Hilfe einer einfachen Anpassung (Lorentzform) wurden die Linienpositionen und die Linienbreiten bestimmt. Daraus wurde die Hyperfeinaufspaltungskonstante A und die Isomerieverschiebung δ berechnet. Man erhält für A und δ die Werte :

$$A = 3392 \pm 68 \text{ MHz} \quad (6.5)$$

$$\delta = 30.34 \pm 0.07 \text{ mm/s}$$

Mit dem in Anhang D beschriebenen Relaxationsprogramm wurden Mößbauerspektren in Abhängigkeit von der Relaxationsfrequenz ν_{rel} für das bestimmte A simuliert. In Abbildung 20 sind einige Relaxationsspektren wiedergegeben. Es wurden aus Gründen der Übersicht nur die beiden intensiven Linien gezeichnet. Das gemessene Mößbauerspektrum kann man damit sofort in den Bereich um $\nu_{\text{rel}}=500 \text{ MHz}$ einordnen.

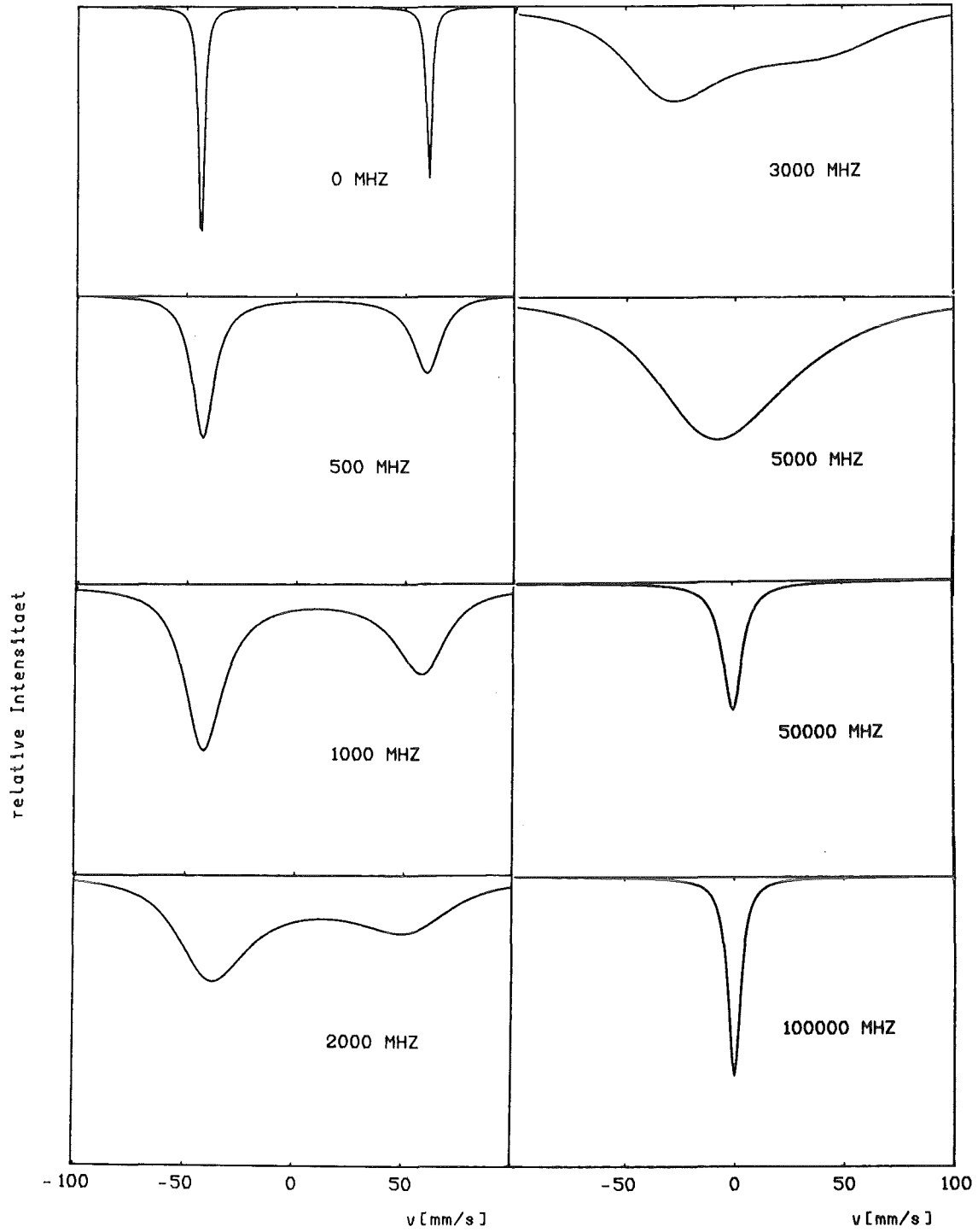


Abb. 20 : Simulationsspektren von ^{237}Np in Abhängigkeit von der Relaxationsfrequenz ν_{rel}

Aus dem gemessenen Spektrum kann man in zwei Schritten die Relaxationsparameter bestimmen :

1. Einem Artikel von Clauser [45] ist zu entnehmen, daß im Grenzfall der langsamen Relaxation die Verbreiterung der Linien proportional zur Relaxationsfrequenz ist. Die Linienpositionen bzw. die Linienabstände verringern sich mit dem Quadrat der Relaxationsfrequenz. Dies bedeutet :

- Linienbreite : $\Gamma_{rel} \stackrel{\Delta}{=} \nu_{rel}$

- Änderung des Linienabstandes: $\Delta = \nu_{rel}^2 / \Delta_0$ (6.6)

Der Wert Δ_0 bezeichnet den Linienabstand [MHz] bei $\nu_{rel}=0$.

2. Mit dem Ergebnis für ν_{rel} aus Methode 1 und dem aus der Anpassung bestimmten A wird das entsprechende Relaxationsspektrum simuliert. Aus dem theoretischen Spektrum ergeben sich Linienbreite und Linienabstand.

Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengefaßt. Daraus ist ersichtlich, daß beide Ansätze konsistent sind. Der Anteil der inneren Linien zum gemessenen Spektrum ist sehr gering und kann im Rahmen dieses theoretischen Modells nicht berücksichtigt werden.

Methode	ν_{rel} [MHz]	Γ_{rel} [mm/s]	Δ [MHz]
1	738	16.1	130
2	—	16.5	132

Tabelle V : Ergebnisse NpCp₄ (Relaxation)

3. $[(C_2H_5)_4N]_4Np(SCN)_8$

Die Verbindung $[(C_2H_5)_4N]_4Np(SCN)_8$ ist im Prinzip kein organischer Komplex, da das Neptuniumion über den Stickstoff an die Thiocyanatogruppen (SCN^-) gebunden ist [40]. Die Substanz wird im Kapitel 'organische Verbindungen' behandelt, da auch bei dieser Messung Relaxationseffekte aufgetreten sind. Die Kristallstruktur von $[(C_2H_5)_4N]_4Np(SCN)_8$ ist kubisch [40]. Der niedrigste elektronische Zustand ist ein Γ_8 -Zustand. Γ_8 entspricht einem Quartett und kann nicht durch einen effektiven Elektronenspin von $s=3/2$ beschrieben werden. Man erhält exakt eine Mischung von $s=3/2$ und $s=1/2$. Dies wiederum bewirkt einen anisotropen Hamiltonoperator (siehe z. B. [46,47,48]). Die Lösung dieses Problems erfordert eine allgemeine Relaxationstheorie wie sie in [36] dargestellt ist. Das physikalische Modell konnte in diesem Fall nicht berücksichtigt werden, da ein universelles Relaxationsprogramm nicht zur Verfügung steht und schwer erstellbar ist.

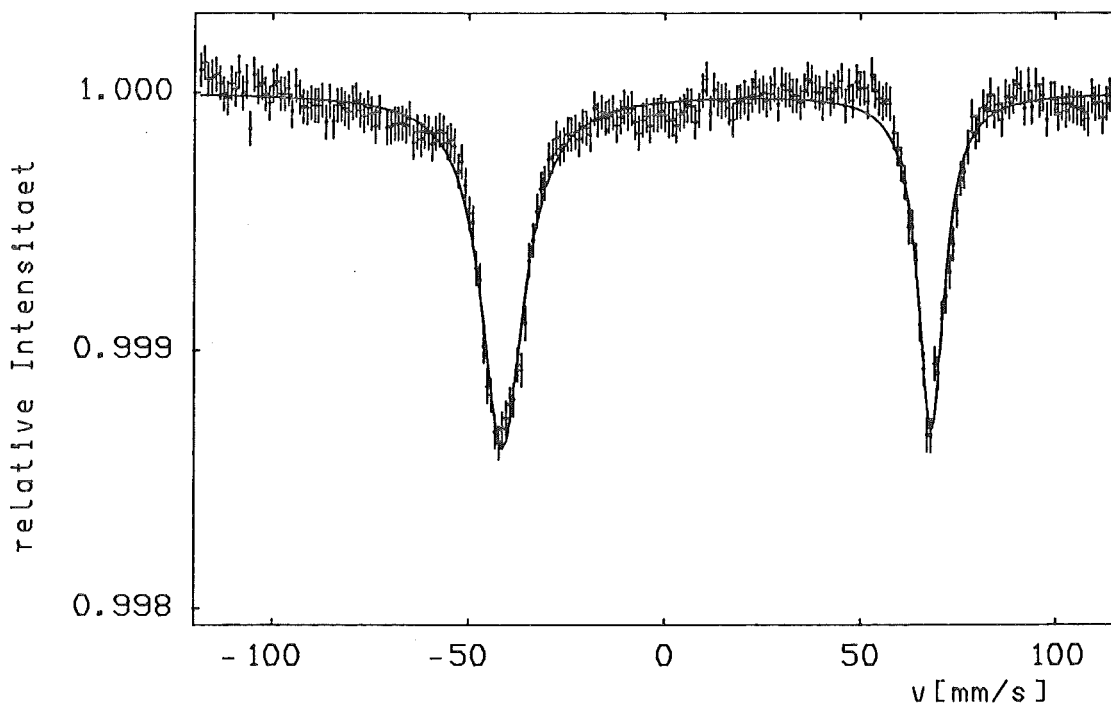


Abb. 21 : $[(C_2H_5)_4N]_4Np(SCN)_8$

Aus den Linienpositionen (s. Abb. 21) kann man die Isomerieverschiebung bestimmen. Man erhält den Wert :

$$\delta = 13.44 \pm 0.10 \text{ mm/s} \quad (6.7)$$

Mit Hilfe der auf Seite 41 beschriebenen Methode 1 ist es möglich, die Relaxationsfrequenz abzuschätzen. Es ergibt sich:

$$\nu_{\text{rel}} = 630 \text{ MHz} \quad (6.8)$$

6.3 Np-NTA-Komplex

Der Neptunium-Nitrilotriacetat-Komplex (Np-NTA) wurde von Kanellakopulos und Dornberger [49] präpariert (siehe Anhang A2). Es existieren Vergleichsmessungen mit dreiwertigem ^{57}Fe und vierwertigem ^{181}Hf als Sondenkern [6,8]. Die Hf-Messung wurde mit der Methode der gestörten Winkelkorrelation durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 7 diskutiert.

Bei der vorliegenden Messung von Np-NTA wurden Quelle und Absorber mit flüssigem Helium gekühlt (Aufbau II). Die Meßzeit betrug ca. 1 Woche. In Abbildung 22 ist das gemessene Spektrum wiedergegeben. Man erhält eine Quadrupolaufspaltung mit relativ breiten Resonanzlinien, so daß die einzelnen Anteile zum Spektrum nicht aufgelöst sind.

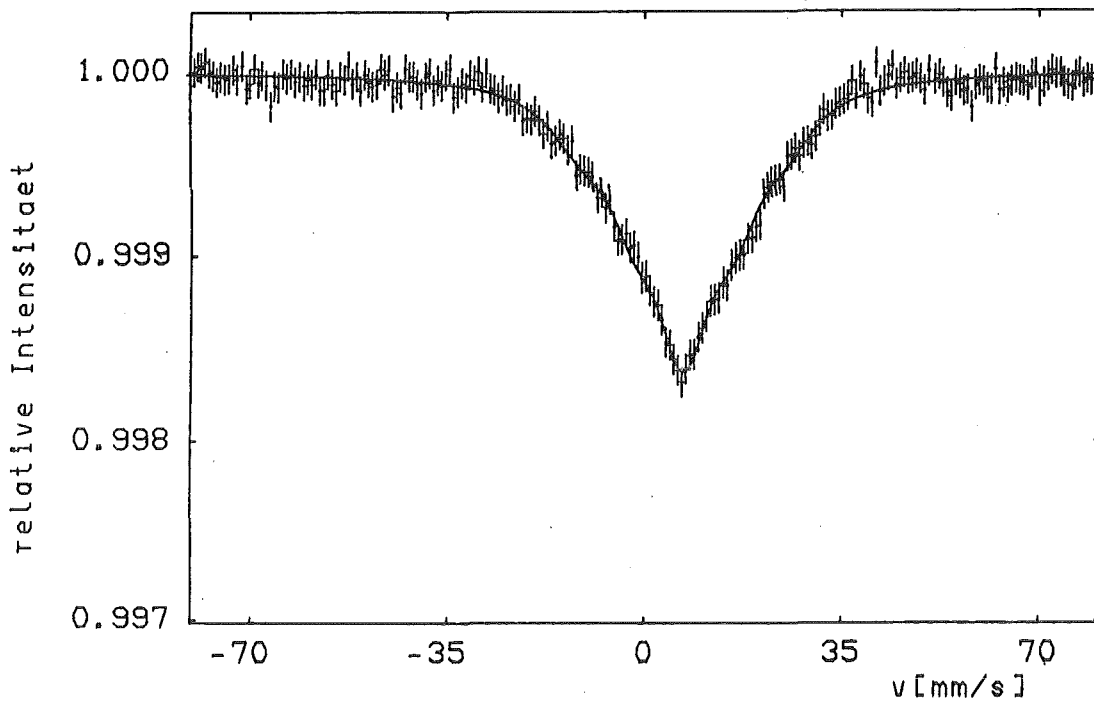


Abb. 22 : Np-NTA

Die Messung wurde nach der in Kapitel 3.12 beschriebenen Methode ausgewertet. Eine einzige Quadrupolaufspaltung genügt zur Beschreibung der Daten. In Tabelle VI sind die Ergebnisse der Anpassung zusammengestellt.

$1/4eQV_{zz}$ [mm/s]	δ [mm/s] /Am	η
15.13 ± 0.90	6.90 ± 0.22	0.06 ± 0.10

Tabelle VI : Ergebnisse Np-NTA

Aus der Tabelle VI ist zu entnehmen, daß innerhalb der Fehlergrenzen keine Abweichung von der Axialsymmetrie auftritt. Wie aus Abbildung 23

Kapitel 7 hervorgeht liegt die Isomeriewerschiebung von Np-NTA im Bereich von Substanzen mit hohem ionischen Anteil an der Bindung.

Aus der Quadrupolaufspaltung kann bei bekanntem Quadrupolmoment Q der Betrag des elektrischen Feldgradienten am Kernort bestimmt werden. Aus Tabelle I entnimmt man für Q den Wert 4.1 barn ($1\text{barn}=10^{-24}\text{cm}^2$). Damit erhält man für $|V_{zz}|$ den Wert :

$$|V_{zz}| = (27.6 \pm 1.7) 10^{17} \text{ V/cm}^2 \quad (6.9)$$

Daraus folgt mit $\eta=0$ und $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$

$$V_{xx} = V_{yy} = -V_{zz}/2$$

Bei ionischen Verbindungen besteht der Feldgradient im wesentlichen aus 2 Anteilen (siehe Kapitel 3.12). Der ionische Beitrag zum Feldgradienten (5f-Valenzelektronen) kann mit Hilfe von Gleichung (3.15) berechnet werden.

$$(V_{zz})_{\text{ion}} = 15.65 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

Unter Berücksichtigung der Sternheimerfaktoren $R=0.35$ [19] und $\chi_{\infty} = -102.11$ [50,51] ergibt sich damit aus dem gemessenen Wert V_{zz} der Gitteranteil :

$$(V_{zz})_{\text{Gitter}} = (1.7 \pm 0.1) \cdot 10^{16} \text{ V/cm}^2 \quad (6.10)$$

7. Diskussion der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Mößbauer-Methode verschiedene chemische Verbindungen mit Np als Zentralion untersucht. Das Ziel dieser Bemühungen war die Aufklärung von chemischen Strukturen, wobei Einzelheiten der chemischen Bindung und der chemischen Umgebung eine wichtige Rolle spielen. Die wesentlichen Beobachtungsgrößen in diesem Zusammenhang sind die Isomerieverschiebung δ und die Quadrupolaufspaltung eQV_{zz} . Zusammen mit einigen Eichmessungen (siehe Kapitel 6.1) wurden auch anorganische Verbindungen untersucht, so z. B. Substanzen mit magnetischer Umordnung.

Anhand der Isomerieverschiebung, die in allen Messungen beobachtet wurde, lassen sich systematische Betrachtungen über den Bindungscharakter anstellen.

Der Beitrag des quadratischen Dopplereffekts zur Isomerieverschiebung wurde in Kapitel 5.1 abgeschätzt. Er kann bei den hier gegebenen Fehlern vernachlässigt werden.

Die Isomerieverschiebungen von Np(IV)-Verbindungen liegen für ionische Np(IV)-Bindungen im Bereich um 0 cm/s (Abb. 4). Bei kovalenten Bindungen erhält man durch die Überlappung von Ligandenorbitalen mit den 5f-Orbitalen einen zusätzlichen Beitrag zur 5f-Elektronendichte. Dadurch wird die Abschirmung der 6s-Elektronen erhöht. Dies bewirkt eine positivere Isomerieverschiebung (s. Kap. 5.1).

In Abbildung 23 sind die Isomerieverschiebungen der gemessenen Np(IV)-Verbindungen zusammengestellt. Es ist ersichtlich, daß die ionischen Verbindungen negatives δ besitzen. Die organischen $(C_5H_5)^-$ -Komplexe zeigen dagegen einen sehr hohen kovalenten Anteil der Bindung. Dies ist auf die Np- $(C_5H_5)^-$ -Bindung zurückzuführen. (siehe z. B. [4,52]). Aus der Graphik ist zu entnehmen, daß die komplexe Verbindung $((C_2H_5)_4N)_4Np(SCN)_8$ eine schwache, negative Isomerieverschiebung besitzt. Das bedeutet, daß die Metall-Cyanato-Bindung einen geringen kovalenten Anteil enthält.

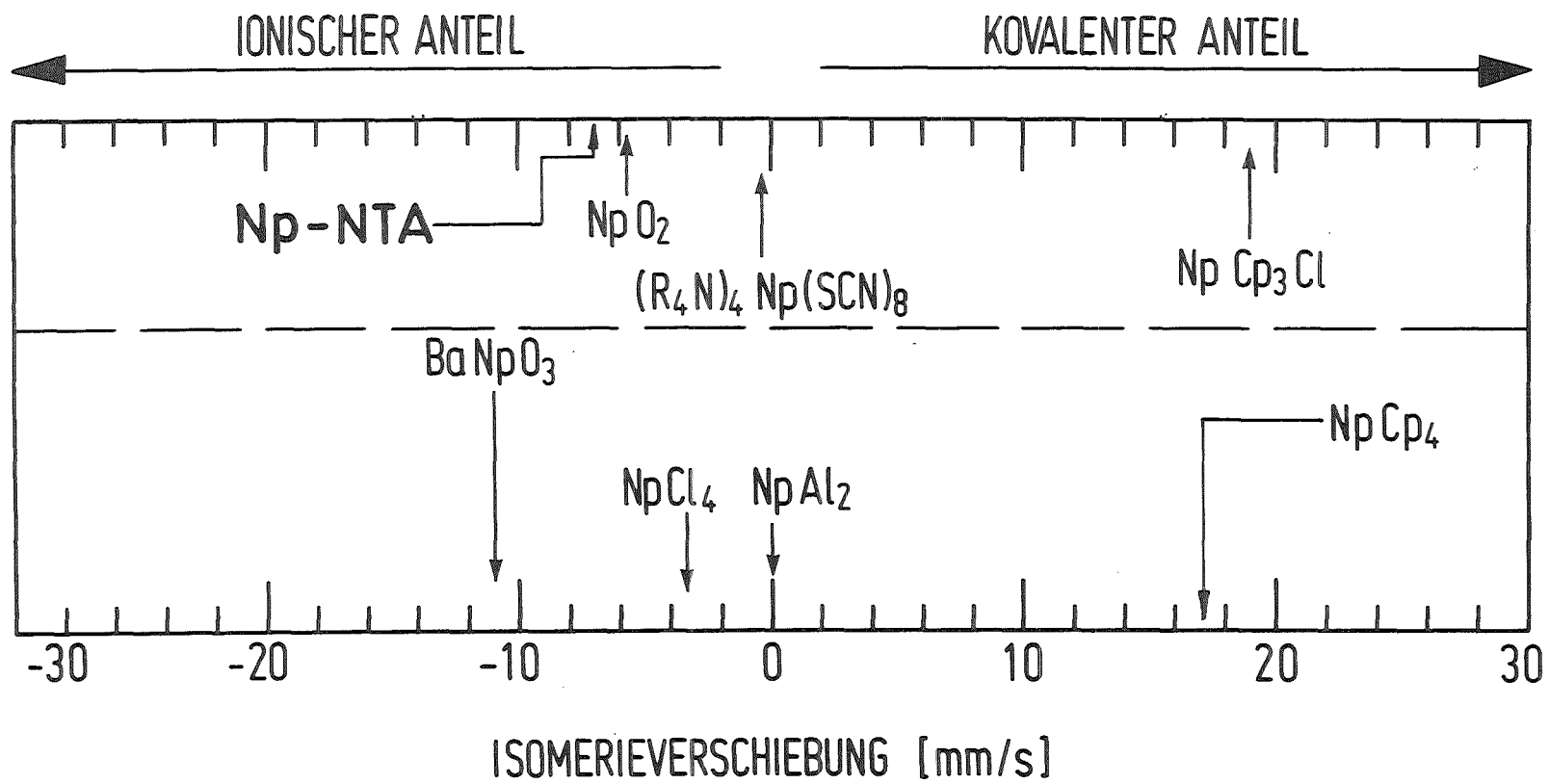


Abb. 23 : Zusammenstellung der Isomerieverschiebungen von verschiedenen Np(IV)- Verbindungen

Im Einzelnen lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen :

BaNpO₃ : Die Substanz zeigt bei 47 K (± 1 K) einen magnetischen Phasenübergang. Der Wert stimmt mit dem Resultat aus den Suszeptibilitätsmessungen von [53] überein, die eine Übergangstemperatur von 48 ± 1 K bestimmen, was wiederum die gute thermische Ankopplung der Absorber an das Wärmebad bestätigt.

Nach [53] besitzt BaNpO₃ eine perowskitsche Struktur, d. h. das Neptuniumion sieht eine kubische Umgebung. Die Ergebnisse zeigen jedoch eine geringe Quadrupolaufspaltung, die über den gesamten Temperaturbereich konstant ist. Dies bedeutet eine Abweichung von der exakt-kubischen Struktur, wie sie auch in [53] postuliert wurde.

NpCp₃Cl : Das Spektrum setzt sich aus 2 Linien zusammen, wobei die intensivere Linie eine relative Amplitude von $0.5 \cdot 10^{-3}$ besitzt. Es ist schwierig, daß gemessene Rohdatenspektrum von der durchgebogenen Grundlinie zu entfalten. Deshalb wurde in der Anpassungsfunktion das theoretische Modell der Resonanzlinien bereits berücksichtigt (siehe Anhang C). Aus einer Messung aus dem Jahre 1972 ergibt sich eine Einzellinie (ca. $2 \cdot 10^{-3}$ Effekt), die eine Breite von etwa 120 mm/s aufweist [54]. Aus diesem Spektrum wurde die Isomerieverschiebung bestimmt. Man erhält folgende Werte :

δ [mm/s] /NpAl ₂	18.84 \pm 1.0	diese Arbeit
	14.0 \pm 10.0	[54]

(7.1)

Die Ergebnisse stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Nach den hier gewonnenen Erfahrungen ist es jedoch stets problematisch, einen derartig kleinen Effekt von der Grundlinie zu trennen, ohne gleichzeitig das physikalische Modell zu berücksichtigen.

NpCp₄: In Tabelle VII sind die wesentlichen Ergebnisse zusammengefaßt. Sie werden mit den Resultaten anderer Autoren verglichen.

Die Ergebnisse einer Messung mit Hilfe der Methode der elektronischen paramagnetischen Resonanz (EPR) wurden auf der Basis einer isotropen Hyperfeinwechselwirkung interpretiert [55]. Der Hamiltonoperator ist dabei gegeben durch die Beziehung (3.1):

$$\hat{H} = g\mu_B \vec{H}\vec{S} + A\vec{I}\vec{S} \quad (7.2)$$

Für H=0 erhält man den gleichen Hamiltonoperator wie im Fall der paramagnetischen Relaxation (siehe z. B. [56]). Die Hyperfeinwechselwirkungskonstante A stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Resultat aus [55] überein (siehe Tabelle VII).

Meßmethode	δ [mm/s] /NpA ₁₂	eQV_{zz} [mm/s]	A [MHz]	Autor
ME	16.67±0.5	0	3392±68	diese Arbeit
EPR	—	0	3376	[55]
ME	7.2±0.2	66.4±0.8	—	[54]

Tabelle VII: Ergebnisse an NpCp₄ im Vergleich mit den Resultaten anderer Autoren.

Die beiden Messungen lassen auf eine kubische Kristallstruktur schließen. Eine weitere Messung mit Hilfe des Mößbauereffekts [54] zeigt eine Abweichung von der Kugelsymmetrie (Tabelle VII). Das entsprechende Spektrum unterscheidet sich außerdem vom Ergebnis dieser Arbeit drastisch in der Isomerieverschiebung (ca. 10 mm/s). Der hohe kovalente Anteil der Np-Cp- Bindung spricht jedoch für eine große Isomerieverschiebung, wie sie in dieser Arbeit gemessen wurde.

Np-NTA: Der Metall-Nitrilotriacetat-Komplex wurde in der Arbeitsgruppe mit Hilfe von zwei sich ergänzenden kernphysikalischen Meßmethoden untersucht. Neben der Mößbauerspektroskopie (ME) kam die Methode der zeitdifferenziellen Messung der gestörten Winkelkorrelation (TDPAC) zur Anwendung. Für die Mößbaueruntersuchungen dienten als Sondenkerne die Isotope ^{57}Fe und ^{237}Np . Die TDPAC-Gruppe benutzte das Hafniumisotop mit der Massenzahl 181. Beide Methoden machen sich die Hyperfeinwechselwirkung zunutze, die Aussagen über die chemische Bindung in metallorganischen Komplexen erlaubt.

In Tabelle VIII sind die wesentlichen Ergebnisse zusammengefaßt. Einige Vergleichsgrößen werden im folgenden kurz erläutert :

- Frequenzverbreiterung

Die relative Frequenzverbreiterung ist ein Maß für einen nicht-einheitlichen elektrischen Feldgradienten (EFG). Dieser EFG kann durch eine Störung der Gittersymmetrie erfolgen, hängt also stark von der Art der Präparation ab. Die Verbreiterung der Frequenz entspricht in der Mößbauerspektroskopie eine Verbreiterung der Linien. In der TDPAC-Theorie wird dieser Term üblicherweise mit δ bezeichnet. Zur Unterscheidung von der Isomerieverschiebung wird dieser Parameter δ^* genannt. Die Mößbauerergebnisse liefern einen äquivalenten Wert mit Hilfe der folgenden Beziehung :

$$\delta^* = (\Gamma - \Gamma_0) / eQV_{ZZ} * 100 \quad (7.3)$$

Die Größe Γ_0 bezeichnet die minimal meßbare Linienbreite.

- Elektrischer Feldgradient

Der ionische Beitrag zum elektrischen Feldgradienten läßt sich mit der Gleichung (3.15) berechnen. Für ^{57}Fe und für ^{181}Hf erhält man durch eine halb-bzw. vollbesetzte Schale eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung der Valenzelektronen. Dadurch verschwinden die entsprechenden ionischen Anteile (siehe z. B. [10,18]).

Die Frequenzverbreiterung ist bei allen drei Messungen $\geq 10\%$. Dies deutet daraufhin, daß die Gitterstruktur gestört ist. Die abweichenden Werte für δ^* sind durch die unterschiedlichen Präparationstechniken bedingt (siehe Anhang A2).

Unter Berücksichtigung der Sternheimerfaktoren ist es möglich, den Gitteranteil des elektrischen Feldgradienten zu bestimmen. Die $(V_{zz})_{\text{Gitter}}$ -Werte der Np-NTA und der Hf-NTA Messung stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Es ist jedoch zu beachten, daß die Sternheimerfaktoren mit einem großen Fehler behaftet sind. Die Fe-NTA Messung ergibt einen etwas größeren Wert für $(V_{zz})_{\text{Gitter}}$. Eine mögliche Ursache ist die unterschiedliche Wertigkeit bzw. Ladung des Eisenions.

Die Hf-NTA Messungen werden optimal mit zwei Frequenzen beschrieben. Es wird vermutet, daß der zweite Anteil (840 MHz) auf eine Metall-Hydroxid-Verbindung zurückzuführen ist [8]. Auf Grund der hohen Frequenzverbreiterung (ca. 13 mm/s), ist es bei der vorliegenden Mößbauermessung nicht möglich einen zweiten Anteil aufzulösen. Dies zeigt die folgende Abschätzung :

$$\Delta_{\text{TDPAC}} = \nu_1 - \nu_2 = 160 \text{ MHz} \triangleq \Delta_{\text{ME}} 5.6 \text{ mm/s} \quad (7.4)$$

Jedoch würde eine Änderung in der Isomerieverschiebung, die größer ist als die Linienbreite, eine Trennung der beiden Anteile ermöglichen.

Sondenkern	^{237}Np	^{181}Hf	^{57}Fe
Meßmethode	ME	TDPAC	ME
Ionenradius \AA	0.87	0.83	0.78 [57]
Wertigkeit	IV	IV	III
Elektronen- konfiguration	$5f^3$	$4f^{14}$	$3d^5$
Hund'scher- Grundzustand	$^4I_{9/2}$	1S_0	$^6S_{5/2}$
eQV_{zz}	60.5 ± 3.6 mm/s	679 ± 13 MHz	1.5 mm/s
δ^* [%]	17	10	33
η	0.06 ± 0.10	0.22 ± 0.04	
V_{zz} [V/cm^2]	$(27.6 \pm 1.7) 10^{17}$	$(11.2 \pm 0.2) 10^{17}$	3.6×10^{17}
R	0.35 [19]		
α_∞	-102.11 [51]	-69.12 [58]	-7.97 [51]
$(V_{zz})_{\text{Ion}}$	15.65×10^{17}	0	0
$(V_{zz})_{\text{Gitter}}$	$(1.7 \pm 0.1) 10^{16}$	$(1.6 \pm 0.1) 10^{16}$	$4. \times 10^{16}$
Autor	diese Arbeit	[8,59]	[6]

Tabelle VIII : Np-NTA-Resultate im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren

8. Schlußbemerkungen

Die vorliegende Arbeit reiht sich in eine Anzahl von Untersuchungen ein, die das Ziel haben, die chemische Bindung von Aktiniden und anderen Schwermetallen in organischen, insbesondere biologisch relevanten Molekülen aufzuklären. Als ein erster Schritt im Hinblick auf eine angewandte Strahlentoxikologie und Dekorporationstherapie an Säugtieren wird das Verständnis der Metall-Transferrin-Bindung angesehen. Die Arbeiten hierzu wurden bisher überwiegend an isolierten Molekülen *in vitro* durchgeführt. Die Metallbindung an das Transferrin ist dabei nicht direkt sondern über einen Zwischenkomplex zu erreichen. Als solcher wird bevorzugt Nitritotriacetat (NTA) verwendet. Dem Studium von Np-NTA kam daher in der vorliegenden Arbeit besondere Bedeutung zu.

Das dabei angewandte Meßverfahren der Mößbauerspektroskopie nutzt die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Kernmomenten und den am Ort der Kerne vorhandenen elektromagnetischen Feldern aus. Die Methode ist besonders empfindlich auf Einzelheiten der chemischen Bindung und deren Änderungen. In der Arbeit wurde gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aufgezeigt, die mit der Konkurrenzmethode der gestörten Winkelkorrelationen erhalten wurden. Die letztgenannte Methode gestattet in analoger Weise wie die Mößbauerspektroskopie die Messung von elektrischen und magnetischen Aufspaltungen, jedoch kann dort die Isomerieverschiebung nicht beobachtet werden. Während die Proben in der Mößbauerspektroskopie quasistabile Isotope enthalten, sind für die Anwendung der gestörten Winkelkorrelationen aktive Isotope nötig. Doch ist die für eine statistisch signifikante Messung notwendige Aktivität im allgemeinen gering. Sie kann zwischen 1 und 10 μCi liegen.

Schließlich ist eine Bemerkung zu Neptunium angebracht. Im Gegensatz zu Plutonium liegen relativ wenige Daten zu biologischen Einwirkungen oder gar zum Stoffwechsel von Neptunium vor. Doch sind insbesondere zwei Isotope, ^{237}Np (mit einer Halbwertszeit von $2.14 \cdot 10^6$ Jahren) und ^{239}Np (mit 2.35 Tagen) von strahlentoxikologischem Interesse, weil sie wichtige Bestandteile der Aktinidenphase in abgelagerten, abgebrannten Kernbrennstoffen bilden werden. Auf Grund der bekannten chemischen Eigenschaften kann man erwarten, daß der Stoffwechsel von Neptunium teils ähnlich, teils auch unterschiedlich zu Plutonium abläuft.

Im Prinzip besitzen alle Aktinide energetisch niedrigliegende Zustände. Man könnte daher annehmen, daß sie in größerer Anzahl der Mößbauer-spektroskopie zugänglich sind. Dies ist jedoch aus einer Reihe von Gründen nicht der Fall. Lediglich ^{237}Np erfüllt in beinahe idealer Weise die Vorbedingungen für Messungen nach der Mößbauermethode. Bei den anstehenden Fragen zum chemisch- biologischen Verhalten von Neptunium ist es daher lohnend, davon Gebrauch zu machen. Die vorliegende Arbeit ist hierzu ein Beitrag.

A Herstellung der Absorber

A1 Aufbau der Absorberfassung

^{237}Np ist ein α -Strahler, und zur Vermeidung einer Kontamination der Apparatur müssen die Proben vakuumdicht verpackt werden. Die Substanz wird mit Polyäthylen vermischt und anschließend zu einem Pellet ($\varnothing=13$ mm) gepreßt. Die Absorberfassung ist in Abbildung 24 dargestellt. Die Fassung wird nach Einbau des Absorbers zusätzlich noch verklebt. Um die Absorption der 60 keV γ -Strahlung möglichst gering zu halten, wurden Boden und Deckel der Absorberfassung auf 1/10 mm abgedreht. Für das hier verwendete Material Aluminium beträgt bei 60 keV γ -Strahlung der Absorptionskoeffizient :

$$\mu/\rho = 0.268 \text{ cm}^2/\text{g}$$

(A1)

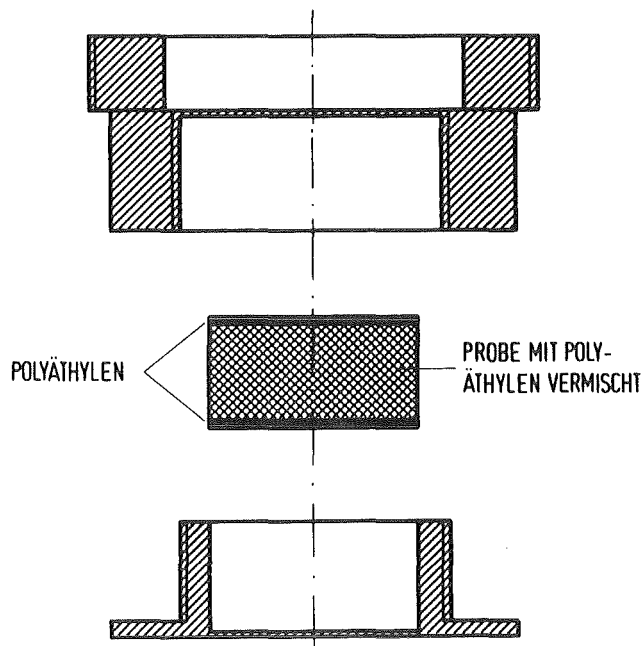


Abb. 24 : Absorberfassung (schematische Darstellung)

Die Absorption bewirkt einen exponentiellen Abfall der Intensität:

$$I(x) = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (A2)$$

mit $\rho_{Alu} = 2.7 \text{ g/cm}^3$

z. B. erhält man für 1 mm Aluminium eine Verminderung der Intensität um 7%.

Die Beimischung von Polyäthylen darf keinen Einfluß auf die Spektren haben. Dies wurde durch Messungen an $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ - Absorbern mit verschiedenen Anteilen von Polyäthylen (siehe Tabelle IX) bestätigt.

Proben Nr.	Absorber	Polyäthylen
1	82 mg	0 mg
2	82 mg	22.5 mg
3	82 mg	57.6 mg
4	82 mg	113.0 mg

Tabelle IX : Kaliumcyanoferrat- Absorber

Da Kaliumcyanoferrat diamagnetisch ist, erhält man eine einzelne Linie. In Abbildung 25 und 26 sind Isomerieverschiebung δ und Linienbreite Γ für die verschiedenen Absorber angegeben. Innerhalb der Fehler ergibt sich keine wesentliche Änderung der Parameter.

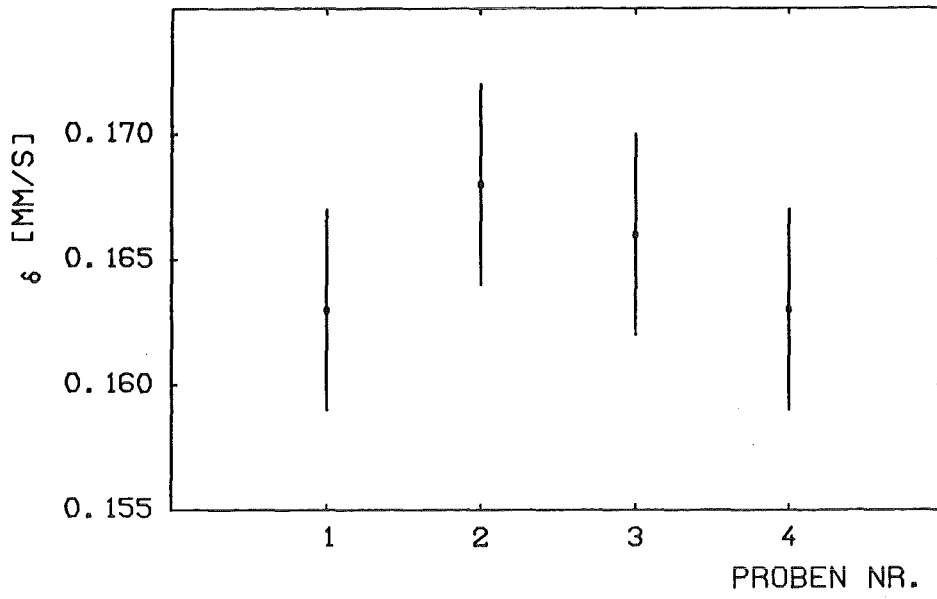


Abb. 25 : Isomerieverschiebung von verschiedenen Kaliumcyanoferrat-Proben

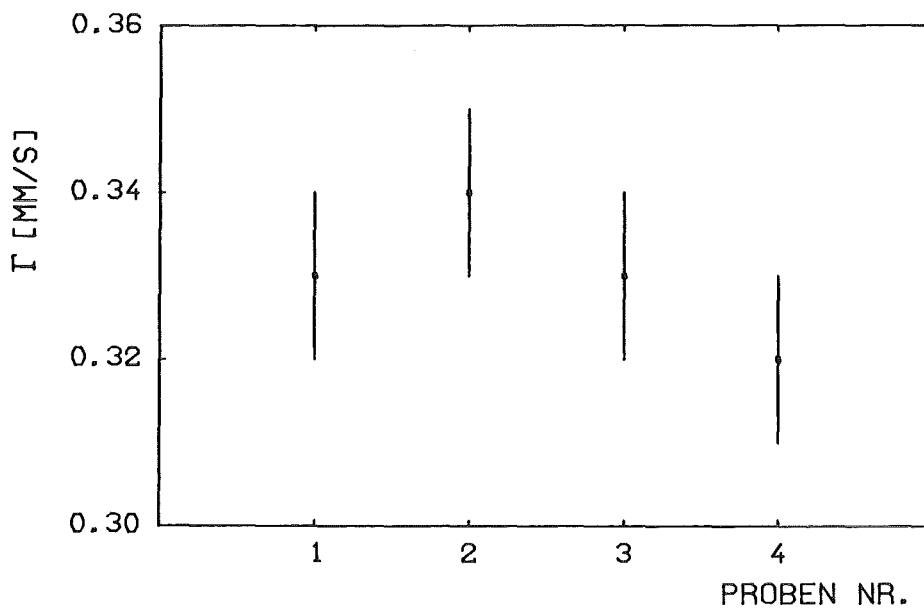
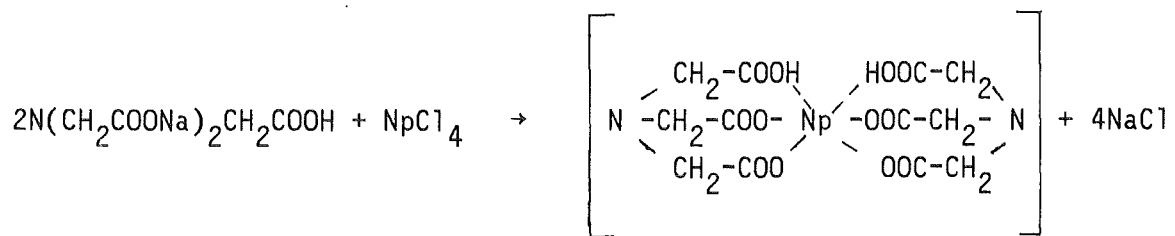


Abb. 26 : Linienbreiten von verschiedenen Kaliumcyanoferrat-Proben

A2 Präparation von Np-NTA

Als Ausgangssubstanz für die chemische Umsetzung diente Neptunium-tetrachlorid. Es wurden 344 mg NpCl_4 mit 427 mg Di-Na-nitrilotriacetat (Dinatriumsalz der Nitrilotri- Essigsäure) in H_2O gelöst. Die beiden Lösungen wurden vermischt und auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde fein gepulvert und mit Polyäthylen zu einer Tablette zusammengepreßt. Der Np-Gehalt betrug 27.9%.

Die Reaktion lautet :



Auf Grund der Koordinationszahl der vierwertigen Aktinide ist anzunehmen, daß das Np(IV) -Ion sechsfach koordiniert ist. In diesem Fall sind die -COOH Gruppen durch Wasserstoffbrücken mit dem vierwertigen Neptunium verbunden.

B Eichung der Spektren mit Hilfe eines Laser-Interferometers

Die Geschwindigkeitseichung wird mit einem Laser-Interferometer durchgeführt. In Abbildung 27 ist der prinzipielle Aufbau des Interferometers dargestellt.

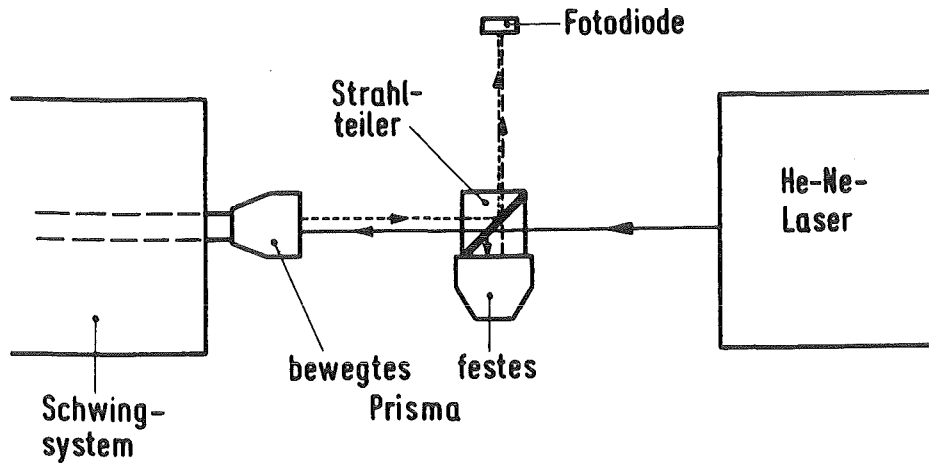


Abb. 27 : Laser-Interferometer

Das Prinzip der Messung beruht auf der Überlagerung zweier Wellen mit gleicher Frequenz und Amplitude, die sich nur durch eine Phasenverschiebung ϕ unterscheiden:

$$A_1 = A_0 \sin(kx - \omega t - \phi) \quad (B1)$$

$$A_2 = A_0 \sin(kx - \omega t) \quad (B2)$$

Die Überlagerung der beiden Wellen ergibt eine Welle, deren Amplitude mit $\cos(\phi/2)$ moduliert ist :

$$A = 2A_0 \cos(\phi/2) \sin(kx - \omega t - \phi/2) \quad (B3)$$

Die Amplitude ist maximal für $\phi = 2n\pi$, und null für $\phi = (n + \frac{1}{2}) * 2\pi$ ($n=0,1,2,\dots$). Da die Intensität proportional zum Quadrat der Amplitude ist, geht das Vorzeichen von $\cos(\phi/2)$ nicht in die Überlegungen ein. Bei einer Phasenverschiebung von π erreicht man eine maximale Intensitätsänderung (Abbildung 28).

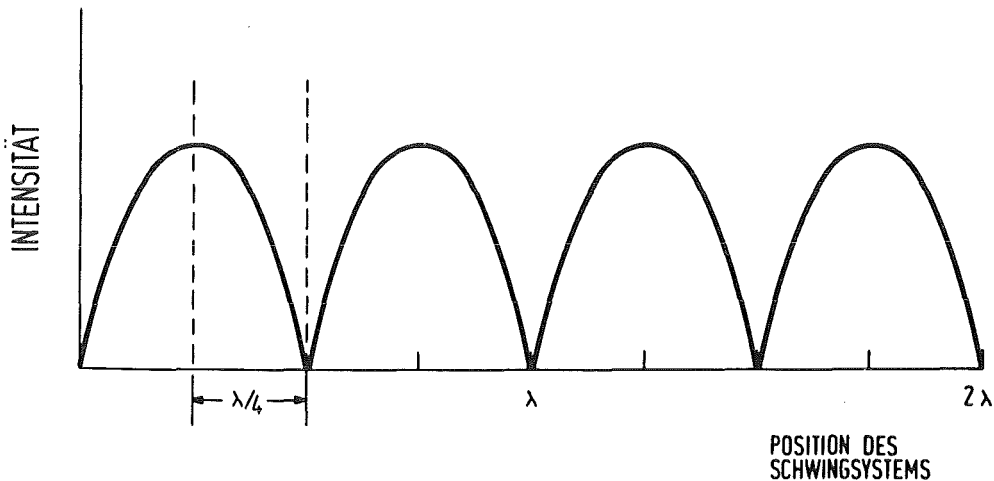


Abb. 28 : Intensität in Abhängigkeit vom Wegunterschied

Die Phasendifferenz ϕ wird vom zurückgelegten Weg der beiden Wellen bestimmt. Der eine Strahl trifft direkt auf die Photodiode, während der zweite Strahl von einem bewegten Prisma reflektiert wird. Bewegt sich das Schwingssystem um $\lambda/4$, so ist der Wegunterschied $\lambda/2$. Ein Wegunterschied von $\lambda/2$ entspricht einer Phasenverschiebung von π .

Die damit verbundene Intensitätsänderung wird von der nachgeschalteten Elektronik registriert. Für jeden Nulldurchgang wird ein Standardimpuls erzeugt. Die Frequenz dieser Signale ist proportional zur Geschwindigkeit des Schwingssystem. Es gilt folgender Zusammenhang :

$$v = 2v/\lambda \quad (B4)$$

$\lambda = 638$ nm Wellenlänge des He-Ne-Lasers

Die Signale werden wie bei der Messung der Mößbauerspektren in den Vielkanalanalysator einsortiert. Die Zählrate in Kanal n ist gegeben durch:

$$z_n = \nu m \Delta t \quad (B5)$$

ν Frequenz der Signale

m Anzahl der Zyklen

Δt Kanalöffnungszeit

Mit der Beziehung B4 ergibt sich die Geschwindigkeit v_n für den Kanal n zu :

$$v_n = \frac{z_n \lambda}{2m \Delta t} \quad (B6)$$

Aus B6 kann für jeden Kanal die Geschwindigkeit v berechnet werden.

In Abbildung 29 ist ein typisches Eichspektrum dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Interferometerdaten um $v=0$ keinen exakt linearen Verlauf zeigen. Dafür gibt es 2 Gründe :

- Bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten liegt die Auslenkung des Systems in der Größenordnung der Lichtwellenlänge.
- Die Rauschsignale der nachgeschalteten Elektronik erzeugen einen konstanten Untergrund.

Diese Effekte bewirken im geeichten Mößbauerspektrum eine Lücke um $v=0$. Die Eichspektren werden korrigiert, indem an die Daten eine Gerade anpaßt wird und die entsprechenden Punkte um $v=0$ durch die Anpassungswerte ersetzt werden (siehe Abbildung 29).

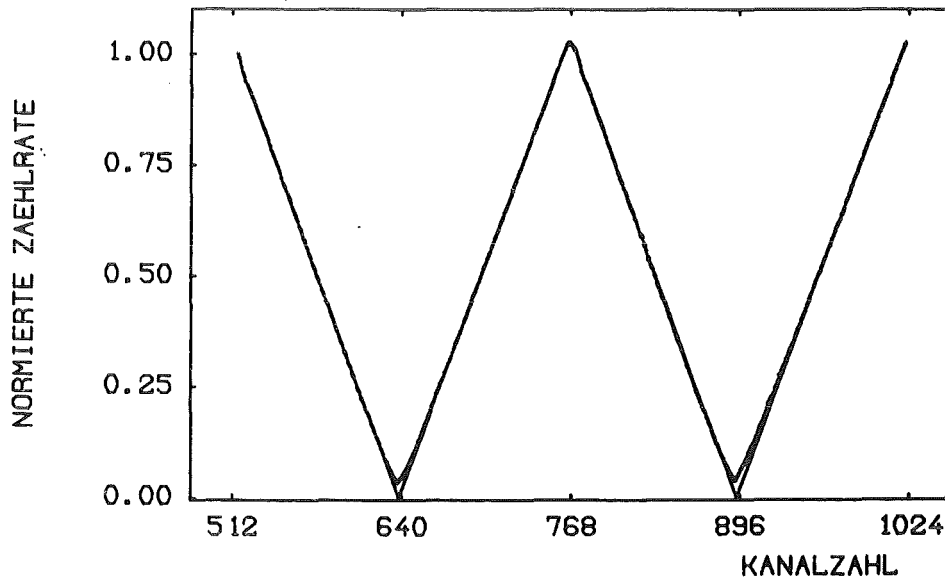


Abb. 29 : Eichspektrum

C Geometriekorrektur

Da die Quelle relativ zum Absorber bewegt wird, ist der Abstand Quelle- Detektor für jeden Meßpunkt verschieden. Bei maximaler Geschwindigkeit (Nulldurchgang der Membran) entspricht dies der Zählrate N_{∞} (kein Resonanzeffekt angenommen). In den Umkehrpunkten ($v=0$) nahe dem Detektor (und Absorber) erhält man eine höhere Zählrate als N_{∞} , in der anderen Richtung entsprechend eine kleinere Zählrate als N_{∞} . Die Zählrate pro Zeiteinheit verringert sich quadratisch mit dem Abstand r (Quelle-Detektor). Für maximale Geschwindigkeit ist $r=r_0$ (mittlere Position), dabei wird die Auslenkung aus r_0 als Δr bezeichnet. Es gilt :

$$N(r) = N_{\infty} / (r_0 + \Delta r)^2 \quad (C1)$$

Die Auslenkung Δr ist eine quadratische Funktion der Geschwindigkeit v :

$$\Delta r(v) = av^2 + bv + c \quad (C2)$$

Für $v=0$ gilt :

$$\Delta r(v=0) = c = \mp \Delta r_{\max} \quad (C3)$$

$-\Delta r_{\max}$ für minimalen Abstand Quelle -Detektor

$+\Delta r_{\max}$ für maximalen Abstand Quelle-Detektor

Die Schwingung verläuft symmetrisch um die Ruhelage, damit muß $b=0$ sein. Für maximale Geschwindigkeit ist die Auslenkung $\Delta r=0$. Man erhält :

$$\Delta r(r=r_{\max}) = av^2_{\max} \mp \Delta r_{\max} = 0$$

Daraus folgt : (C4)

$$a = \pm \Delta r_{\max} / v_{\max}^2$$

Aus C1,C2,C3,C4 ergibt sich für die Zählrate in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Ausdruck :

$$N(v) = \frac{N_{\infty}}{\left(r_0 \pm \frac{\Delta r_{\max}}{v_{\max}^2} v^2 \mp \Delta r_{\max} \right)^2} \quad (C5)$$

Durch Umformen erhält man :

$$N(v) = \frac{N_{\infty}}{r_0^2} \frac{1}{\left[1 \pm \frac{\Delta r_{\max}}{r_0} \left(\frac{v^2}{v_{\max}^2} - 1 \right) \right]^2} \quad (C6)$$

In erster Näherung resultiert für die Zählrate eine quadratische Abhängigkeit von der Geschwindigkeit v (siehe Abbildung 30). Dies zeigt die Entwicklung von $N(v)$ in eine Taylor Reihe :

$$N(v) = \frac{1}{(1 \pm v^2)^2} = 1 \mp 2 v^2 + \dots \quad (C7)$$

Die Geometriekorrektur erfolgt durch die Berücksichtigung einer Parabel (Ausdruck C6) in der Anpassungsfunktion.

Für die Grundlinie (kein Resonanzeffekt) benützt man folgendes theoretisches Modell :

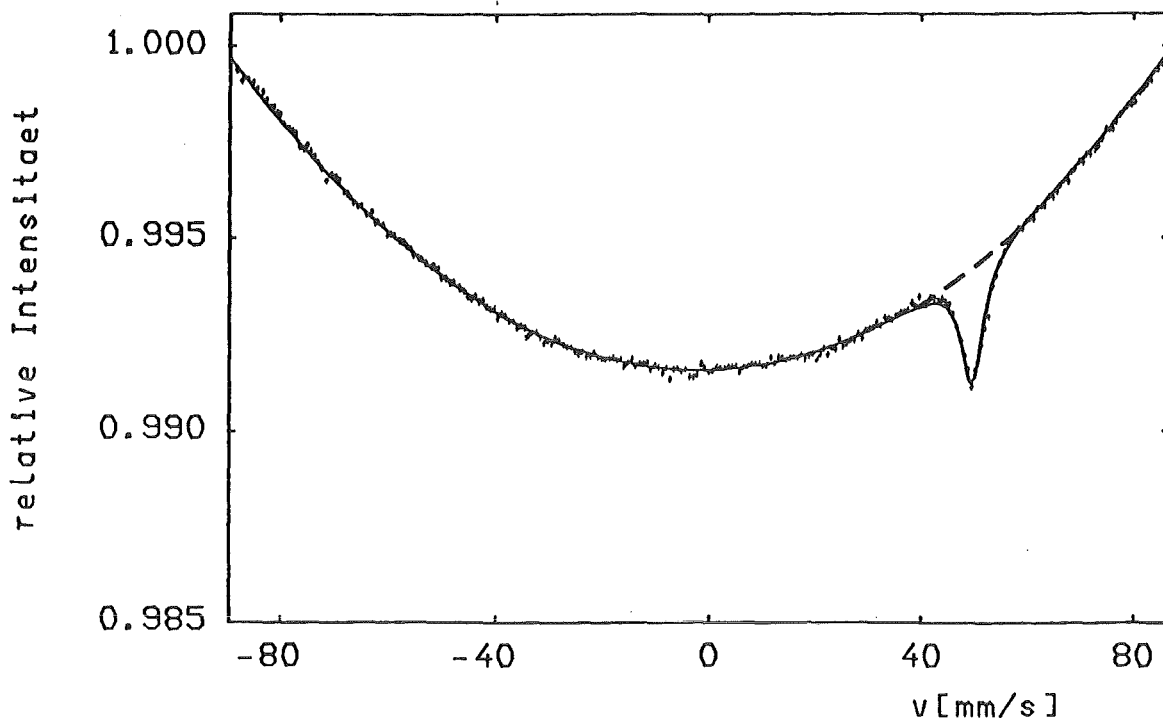


Abb. 30 : gemessenes Spektrum ($\text{NpCp}_3^*\text{THF}$)

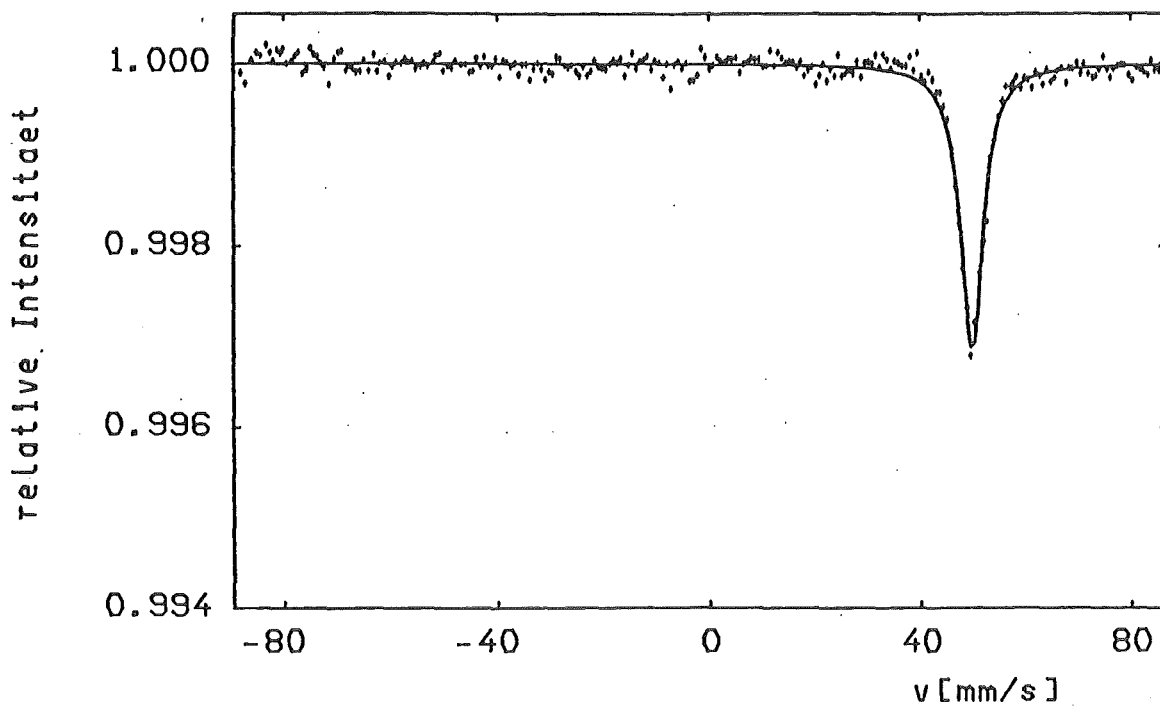


Abb. 31 : korrigiertes Spektrum ($\text{NpCp}_3^*\text{THF}$)

$$N(v) = \frac{X(1)}{\left[1 \pm X(2) \left\{ \left(\frac{v - X(3)}{X(4)} \right)^2 - 1 \right\} \right]^2} \quad (C8)$$

Bei dieser Anpassung gibt es maximal 4 freie Parameter :

X(1) : N_{∞} : Zählrate bei Resonanzverstimmung

X(2) : $\Delta r_{\max}/r_0$: entspricht der Parabelöffnung

X(3) : v_{null} :eventuell auftretene Verschiebung in der Geschwindigkeitseichung (durch einen konstanten Untergrund im Eichspektrum)

X(4) : v_{\max} : maximale Geschwindigkeit

Abbildung 31 zeigt ein korrigiertes Spektrum.

Im Prinzip besteht die Möglichkeit, die Grundlinie zu messen. Dies ist im Falle des ^{237}Np sehr einfach, da bei Raumtemperatur der Debye-Waller Faktor des Absorbers klein ist. Die Auswertung hat jedoch gezeigt, daß sich bei kleinen Resonanzeffekten ($\sim 10^{-4}$) der Fehler der Grundlinienmessung in der gleichen Größenordnung bewegt. Daher ist es bei den organischen Messungen (kleine Effekte) notwendig, die Parabel (Ausdruck C5) mitanzupassen.

D Simulationsprogramm für paramagnetische Spektren in kubischer Umgebung mit einem effektiven Elektronenspin von $s = \frac{1}{2}$

Das Frequenzspektrum ist gegeben durch die Beziehung (siehe Gleichungen 5.14, 5.15 und 5.16) :

$$I(\omega) = \operatorname{Re} \left[\frac{\sum_{j=1}^4 \frac{I_j}{p + \nu_{\text{rel}} + i\omega_j}}{1 - \nu_{\text{rel}} \sum_{j=1}^4 \frac{I_j}{p + \nu_{\text{rel}} + i\omega_j}} \right] \quad (\text{D1})$$

mit $p = \Gamma/2 - i\omega$

I_j relative Intensität des i -ten Übergangs

ν_{rel} Relaxationsfrequenz

Daraus folgt :

$$I(\omega) = \operatorname{Re} \left[\frac{\sum_{j=1}^4 \left(\frac{I_j A_0}{A_j} - i \frac{I_j B_j}{A_j} \right)}{1 - \nu_{\text{rel}} \sum_{j=1}^4 \frac{I_j A_0}{A_j} + i \nu_{\text{rel}} \sum_{j=1}^4 \frac{I_j B_j}{A_j}} \right] \quad (\text{D2})$$

mit

$$A_0 = \Gamma/2 + \nu_{\text{rel}}$$

$$B_j = (\omega_j - \omega)$$

$$A_j = A_0^2 + B_j^2$$

Die Gleichung D2 ist von der Form :

$$I(\omega) = \operatorname{Re} \left(\frac{a - ib}{c + id} \right) \quad (\text{D3})$$

mit

$$a = A_0 \sum_{j=1}^4 \frac{I_j}{A_j} \quad ; \quad b = \sum_{j=1}^4 \frac{I_j B_j}{A_j}$$

$$c = A_0 \cdot v_{rel} \sum_{j=1}^4 \frac{I_j}{A_j} \quad ; \quad d = v_{rel} \sum_{j=1}^4 \frac{I_j B_j}{A_j}$$

Für den Realteil erhält man den Wert :

$$I(\omega) = \frac{a \cdot c - b \cdot d}{c^2 + d^2} \quad (D4)$$

```
C ***** PROGRAMM ZUR SIMULATION VON MOSSBAUER-RELAXATIONSSPEKTREN *****
C *****PARAMAGNETISCHE RELAXATION IN KUBISCHER UMGEBUNG MIT S=1/2 *****
C ***** LETZTE AENDERUNG VOM 26.7.82 *****

PROGRAM LAX
DIMENSION W(801),F(801),G(801),X(3),A1(4),B1(4),X1(4),Y(4)
DIMENSION NTEXT(15),ZTEXT(5,5),XB(5),YB(5),NDIR(5),NSC(5)
REAL*4 NFX,NFY,NTEXT
DATA NFX/'F5.0'/,NFY/'F6.4'/
DATA INGR/1/
DATA ZTEXT(1,4)/'v(mm)/,ZTEXT(1,5)/'rela'/,ZTEXT(2,5)/'tive'/,
1ZTEXT(3,5)/' Int'/,ZTEXT(4,5)/'ensi'/,ZTEXT(5,5)/'taet'/,
2ZTEXT(2,4)/'/s )'/
COMMON/PLOT10/INGR
COMMON /BENSON/ NBMAX,NBACT,IPEN,LINW,NOTXT,NGITT
NBMAX=1
NBACT=1
NK1=801
IPEN=0
LINW=0
NOTXT=0
NGITT=0
NTT=5
YB(4)=-1.
XB(5)=-0.8
YB(5)=1.
NSC(4)=1
NSC(5)=1
NDIR(4)=2
NDIR(5)=1
IDPLOT=0
NXDUM1=1
NYDUM1=1
TYPE 1
1 FORMAT(' EINGABE:PLOTGROESSE (CM) ',)
ACCEPT 2,XDUM,YDUM
2 FORMAT(2F5.2)
XB(4)=XDUM-1.75
NT=2
INDZ=5
NP=9
NPG=1
NLGY=120
NLGX=120
NX=1
NY=1
INT=0
NYDUM2=1
TYPE 3
3 FORMAT(' AUSDRUCK ERWUENSCHT ? (Y/N) ',)
ACCEPT 4,TST
4 FORMAT(A1)
IF(TST.EQ.'N') GOTO 5
CALL ASSIGN(6,'DL1:LAX.DAT')
5 CONTINUE
IDPLOT=IDPLOT+1
INDZ=5
```

```
NT=2
XMIN=-100.
XA=-100.
XE=+100.
XMAX=+100.
DX=50.
YA=1.0025
YE=0.99
YMAX=1.0000
YMIN=0.991
DY=0.0025
A0=48.298
A2=1./A0
C **** EINGABE LINIENBREITE, HYPERFEINPARAMETER, RELAXATIONSFREQUENZ ****
TYPE 6
6  FORMAT(' EINGABE: LINIENBREITE, HYPERFEINPARAMETER, FREQUENZ (MHZ)
1  ',)
WRITE(6,6)
ACCEPT 7,(X(I),I=1,3)
7  FORMAT(3 F20.5)
WRITE(6,7) (X(I),I=1,3)
A1(1)=0.388887
A1(2)=0.555558
A1(3)=0.027778
A1(4)=0.027778
B1(1)=0.814*X(2)
B1(2)=-0.581*X(2)
B1(3)=-2.186*X(2)
B1(4)=+2.419*X(2)
X3=X(1)+X(3)
DO 8 I=1,NK1
W(I)=-101. + FLOAT(I)/4.
G(I)=W(I)*A0
DO 9 J=1,4
X1(J)=B1(J)-G(I)
Y(J)=X3**2+X1(J)**2
A=A+A1(J)*X3/Y(J)
B=B-A1(J)*X1(J)/Y(J)
C=C-X(3)*A1(J)*X3/Y(J)
D=D+X(3)*A1(J)*X1(J)/Y(J)
9  CONTINUE
C=C+1.
F(I)= 1. -(A*C+B*D)/(C**2+D**2)
A=0.
B=0.
C=0.
D=0.
8  CONTINUE
TYPE 10
10  FORMAT(' IST TEKTRONIX PLOT ERWUENSCHT ? (Y/N)',)
ACCEPT 4,TST
IF(TST.EQ.'N') GOTO 11
12  Y1=YMIN
Y2=YMAX
CALL PLOTA(W,F,NK1,NT,NP,NPG,INT,NPD,INDZ,XMAX,XMIN,XDUM,
1YMAX,YMIN,YDUM,NTEXT, IDPLOT,NLGX,XA,DX,XE,NFX,NXDUM1,NXDUM2,
```

```
2NXDUM3,NX,NLGY, YA, DY, YE, NFX, NYDUM1, NYDUM2, NYDUM3, NY, NTT,
3XB, YB, NDIR, NSC, ZTEXT)
  IF(Y1.NE.YMIN)GOTO 12
  IF(Y2.NE.YMAX)GOTO 12
11  TYPE 13
13  FORMAT(' IST BENSON PLOT ERWUENSCHT ? (Y/N)',]
    ACCEPT 4, TST
    IF(TST.EQ.'N') GOTO 14
    CALL PLOTB(W, F, NK1, NT, NP, NPG, INT, NPD, INDZ, XMAX, XMIN, XDUM,
1YMAX, YMIN, YDUM, NTEXT, IDPLOT, NLGX, XA, DX, XE, NFX, NXDUM1, NXDUM2,
2NXDUM3, NX, NLGY, YA, DY, YE, NFX, NYDUM1, NYDUM2, NYDUM3, NY, NTT,
3XB, YB, NDIR, NSC, ZTEXT)
    INDZ=-1
    NT=1
    CALL PLOTB(XMIN, YMAX, 1, NT, NP, NPG, INT, NPD, INDZ, XMAX, XMIN, XDUM,
1YMAX, YMIN, YDUM, NTEXT, IDPLOT, NLGX, XA, DX, XE, NFX, NXDUM1, NXDUM2,
2NXDUM3, NX, NLGY, YA, DY, YE, NFX, NYDUM1, NYDUM2, NYDUM3, NY, NTT,
3XB, YB, NDIR, NSC, ZTEXT)
14  TYPE 15
15  FORMAT(' SIND WEITERE RECHNUNGEN ERWUENSCHT ?(Y/N)',]
    ACCEPT 4, TST
    IF(TST.EQ.'Y') GOTO 5
    END
```

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Haffner, H.
Untersuchungen am TMV mit Hilfe des Mößbauereffekts an ^{129}J
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) KFK-Bericht 2335 (1976)
- [2] Pasternak, M., Simopoulos, A., Hazony, Y.
Mößbauer Effect in Molecular Iodine Crystals
Phys. Rev. 140 A, S.1892-1896 (1965)
- [3] Stone, J.A., Pillinger, W.L.
Recoilless Gamma-Ray Emission After Alpha Decay
Phys. Rev. Letters 13, S.200 (1964)
- [4] Karraker, D.G.
Mößbauer Spectroscopy of ^{237}Np Organometallic Compounds
Organometallics of the f-elements, Marks, T.J., Fischer, R.D.
D.Reidel: Dordrecht Holland, S. 395-417 (1979)
- [5] Aisen, P., Listowsky, I.
Iron Transport and Storage Proteins
Ann. Rev. Biochem. 49, S.357 (1980)
- [6] Adelski, S.
Mößbaueruntersuchungen an Transferrin
Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH) (1982)
- [7] Adelski, S., Appel, H., Haffner, H., Krüger, T., Taylor, D.M.
Mößbauer Spectra of ^{57}Fe in Human Transferrin
Int. Conf. on the Appl. of the Mößbauereffect, Jaipur,
Indien (1981)

- [8] Then, G.M.
Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Hafniumkomplexen mit
Hilfe der zeitdifferentiellen Beobachtung von gestörten
Winkelkorrelationen
Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH) (1982)
- [9] Stevens, J.G., Stevens, V.E.
Mößbauer Effect Data Index, Covering the 1976 Literature,
A. Hilger London, S.109 (1978)
- [10] Wegener, H.
Der Mößbauereffekt und seine Anwendung in Physik und Chemie
B. I. Taschenbuch 2/2a, Mannheim (1966)
- [11] Potzel, W., Asch, L., Kalvius, G.M., Fried, J.M., Spirlet, J.C.,
Rebizant, J., Müller, W.
Debye-Waller Factor of Am-Metal
Inst. Phys. Conf. Ser. 37, S.55-59 (1978)
- [12] Shirley, D.A.
Mößbauer Spectroscopy of the Heavy Elements
Chemical Applications of Mößbauer Spectroscopy
V.I. Goldanskii and R.H. Herber, Academic Press, New York (1968)
- [13] Shenoy, G.K., Wagner, F.E.
Mößbauer Isomer Shifts
North Holland, Amsterdam (1978)
- [14] Shirley, D.A.
Application and Interpretation of Isomer Shifts
Rev. Mod. Phys. 36, S.339-351 (1964)
- [15] Das, T.P., Hahn, E.L.
Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy
Solid State Phys. Suppl. 1, Academic Press New York (1958)

- [16] Wittek, P.
Untersuchungen am Tyrosin und seinem Derivat Acetyltyrosinamid
mit Hilfe des Mößbauereffekts an ^{129}J
Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH) (1979)
- [17] Sternheimer, R.M.
Shielding and Antishielding Effects for Various Ions and
Atomic Systems
Phys. Rev. 146, S.140 (1966)
- [18] Artman, J.O.
Electric-Field Gradient (EFG) Calculations in 'Ionic' Crystals
Mößb. Eff. Meth. Vol. 7, I.J. Gruvemann, Plenum Press
New York, S.187-211 (1971)
- [19] Dunlap, B.D., Kalvius, G.M.
Hyperfine Studies in the Actinide Series Using Mößbauer
Resonance and Angular Correlation Techniques
The Actinides, Electronic Structure and Related Properties
Vol. I, A.J. Freeman and J.B. Darby, Jr., Academic Press
New York (1974)
- [20] Bleaney, B.
Hyperfine Structure and Electron Paramagnetic Resonance
Hyperfine Interactions, A.J. Freeman and R.B. Frankel
Academic Press, New York S.1-52 (1967)
- [21] Elliott, R.J., Stevens, W.H.
The Theory of Magnetic Resonance Experiments on Salts of the
Rare-Earths
Proc. Roy. Soc. London A218, S.553-566 (1953)

- [22] Lewis, W.B., Mann, J.B., Liberman, D.A., Cromer, D.T.
Calculation of Spin-Orbit Coupling Constants and Other
Radial Parameters for the Actinide Ions Using Relativistic
Wavefunctions
J. Chem. Phys. 53, S.809-820 (1970)
- [23] Ofer, S., Nowik, I., Cohen, S.G.
The Mößbauer Effect in Rare Earths and Their Compounds
Chemical Applications of Mößbauer Spectroscopy
V.I. Goldanskii and R.H. Herber, Academic Press New York (1968)
- [24] Wickman, H.H., Wertheim, G.K.
Spin Relaxation in Solids and Aftereffects of Nuclear
Transformations
Chemical Applications of Mößbauer Spectroscopy,
V.I. Goldanskii and R.H. Herber, Academic Press New York
S. 548-621 (1968)
- [25] Wickman, H.H.
Mößbauer Paramagnetic Hyperfine Structure
Mößbauer Effect Methodology, Vol.2, I.J. Gruveman
Plenum Press New York, S.39-66 (1966)
- [26] Moser, J.
Hochdruck-Mößbauerspektroskopie an metallischen Neptunium-
verbindungen
Dissertation TU München (1982)
- [27] Pillinger, W.L., Stone, J.A.
Methodology of the ²³⁷Np Mößbauereffect
Mößb. Eff. Meth. Vol. 4, I.J. Gruveman, Plenum Press
New York, S.217-236 (1968)

- [28] Dunlap, B.D., Shenoy, G.K., Kalvius, G.M., Cohen, D., Mann, J.B.
Electron Densities and Isomer Shifts for Various Neptunium Ions
Hyperfine Interactions in Excited Nuclei, G. Goldring and
R. Kalish, Gordon and Breach New York S.709-717 (1971)
- [29] Shenoy, G.K., Dunlap, B.D.
Method for the Analysis of Pure Quadrupole Spectra in Nuclear
Gamma-Ray Resonance
Nucl. Instr. Meth. 71, S.285-291 (1969)
- [30] Dunlap, B.D., Shenoy, G.K., Asch, L.
Paramagnetic Relaxation Line Shape in the Mößbauer
Spectroscopy of $1/2 - 3/2$ Transition in Axial Symmetry
Phys. Rev. B, Vol. 13, S.18-23 (1976)
- [31] Chopin, C., Spanjaard, D., Hartmann-Boutron, F.
Relaxation Supermatrices and Relaxation Models in the
Interpretation of Mößbauer Paramagnetic Relaxation Spectra
J. Physique C6, Suppl.12. S.73-78 (1976)
- [32] Chopin, C .
Effets de la relaxation paramagnétique dans les études de
structure hyperfine par des méthodes radioactives
These de troisieme cycle, Orsay (1975)
- [33] Appel, H., Schopper, H.
Numerische Tabellen für die Berechnung von Winkelkorrelationen
In: Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Natur-
wissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe I, Band 3
Berlin, Heidelberg, New York:Springer Verlag (1968)
- [34] Scherer, C.
Gamma-Gamma Angular Correlation: A model for statistical
perturbation with any correlation time
Nucl. Phys. A157 ,S.81 (1970)

- [35] Blume, M.
Perturbed Angular Correlations: Perturbation Factor for Arbitrary
Correlation Time
Nucl. Phys. A167 ,S.81-86 (1971)
- [36] Hartmann-Boutron, F.
Théories de la Relaxation des Impuretés Radioactives dans les
Solides
Ann. de Phys. 9, S.285-356 (1975)
- [37] Stevens, J.G.,Gettys, W.L.
Isomer Shift Reference Scales
Int. Conf. on the Appl. of the Mößbauereffect,Jaipur,Indien(1981)
- [38] Stone, J.A.,Pillinger, W.L.
Nuclear Moment Ratios in ^{237}Np from Mößbauer Spectra
Phys. Rev. 165, S.1319-1326 (1968)
- [39] Keller, C.
Über die Reaktion von Neptuniumdioxid mit Erdalkalioxiden
Nukleonik 5, S.89-93 (1963)
- [40] Stollenwerk, A.H.
Zur elektronischen Konfiguration des vierwertigen Neptuniums
in einigen anorganischen und metallorganischen Komplexen
Dissertation Universität Heidelberg (1979)
- [41] Baumgärtner, F.,Fischer, E.O., Kanellakopulos, B.,Lauberau,P.
Tetrakis(cyclopentadienyl)neptunium(IV)
Angew. Chem. 80 , S.661 (1968)
- [42] Bethe, H.
Termaufspaltung in Kristallen
Ann. Phys. 3, S.133 (1929)

- [43] Baker, E.C., Halsted, G.W., Raymond, K.N.
The Structure and Bonding of 4f and 5f Series Organometallic
Compounds
Structure and Bonding 25, S.23-67 (1976)
- [44] Dunlap, B.D.
Electronic Structure of the Light Actinides
J. de Phys. C6, Suppl. 12, S.307-316 (1976)
- [45] Clauser, M.J.
Relaxation Effects in Spectra: Eigenvalue Treatment of Super-
operators
Phys. Rev. B, Vol. 3 Nr. 11, S.3748-3753 (1971)
- [46] Shenoy, G.K., Dunlap, B.D., Dattagupta, S., Asch, L.
Spin Relaxation Spectra of Γ_8 Quartet
J. de Phys. C6, Suppl. 12, S.85-88 (1976)
- [47] Sivardiere, J., Blume, M.
Paramagnetic Mößbauer Spectra of $^{161}\text{Dy}(\Gamma_6 \text{ or } \Gamma_7)$
and $^{166}\text{Er}(\Gamma_8)$ in Cubic Symmetry: Influence of
Relaxation
Hyperfine Interactions 1, S.283-294 (1975)
- [48] Meyer, C., Hartmann-Boutron, F., Spanjaard, D.
Mößbauer Spectra in the Presence of Electronic Relaxation
in a Quadruplet Γ_8 of Rare Earths
J. Phys. Coll. C6, Suppl. 12, S.79-84 (1976)
- [49] Kanellakopoulos, B., Dornberger, E.
persönliche Mitteilung
- [50] Gupta, R.P., Sen, S.K.
Sternheimer Shielding- Antishielding; Rare-Earth Ions
Phys. Rev. A7, S.850-858 (1973)

- [51] Gupta , R.P., Sen, S.K.
Sternheimer Shielding-Antishielding II
Phys. Rev. A8, S.1169-1172 (1973)
- [52] Karraker, D.G.
Covalency of Np(IV) Organometallics from ^{237}Np Spectra
Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications,
Stevens, Shenoy, Advances in Chemistry Series 194 (1981)
- [53] Kanellakopoulos, B., Keller, C., Klenze, R., Stollenwerk, A.H.
Magnetic Investigations on Alkaline Oxo-Neptunates(IV)
Physika 102B, S.221-225 (1981)
- [54] Karraker, D.G., Stone, J.A.
Mössbauer and Magnetic Suszeptibility Studies of U(III), U(IV),
Np(III) and Np(IV) Compounds with the Cyclopentadiene Ion
Inorganic Chemistry Vol. 11 Nr.8, S.1742-1746 (1972)
- [55] Klenze, R., Stollenwerk, A.H., Müller, J., Kanellakopoulos, B.
EPR Studies on Neptuniumtetracyclopentadienide
11 eme Journees des Actinides , Jesolo Lido(Venezia), Italien(1981)
- [56] Johnson, C.E.
Applications of the Mössbauer Effect in Biophysics
J. Appl. Phys. 42, S.1325-1331 (1971)
- [57] Shannon, R.D.
Revised Effective Ionic Radii and Systematic Distances
in Halides and Chalcogenides
Acta Cryst. A32, S.751-767 (1976)
- [58] Feiock, F.D., Johnson, W.R.
Atomic Suszeptibilities and Shielding Factors
Phys. Rev. Vol. 187, Nr.1, S.39-50 (1969)
- [59] Then, G.M.
persönliche Mitteilung