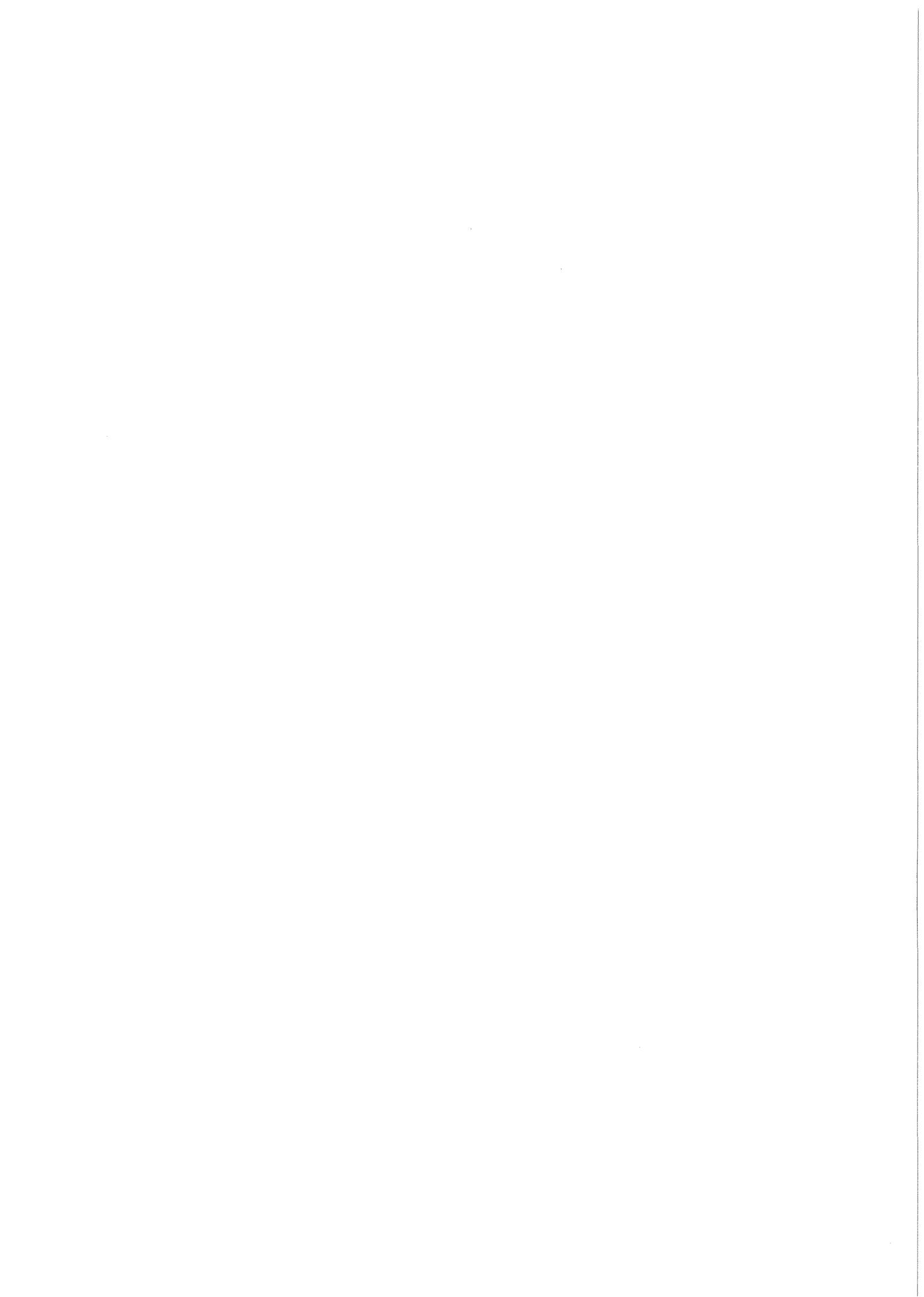


KfK 4356
Januar 1988

**Mößbauerspektroskopische
Untersuchungen zur
Molekülstruktur
organometallischer
²³⁷Np-Verbindungen
unter paramagnetischem
Relaxationseinfluß**

G. Adrian
Institut für Heiße Chemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

KfK 4356

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen zur Molekülstruktur
organometallischer ^{237}Np -Verbindungen unter paramagnetischem
Relaxationseinfluß ¹

Gabriele Adrian

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

¹ von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe genehmigte Dis-
sertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen zur Molekülstruktur organometallischer ^{237}Np -Verbindungen unter paramagnetischem Relaxationseinfluß

Abriß

Die Molekülstruktur organometallischer ^{237}Np -Verbindungen mit den allgemeinen chemischen Formeln

- $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X}$ (X = Halogenide, Pseudohalogenide, Alkyl- oder Acetylidreste, aromatische oder nicht-aromatische Ringsysteme),
- $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X}_2$ (X = NCCH_3 , NCS^-),
- $\text{Np}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ und
- $\text{Np}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_3*\text{B}$ (B = OC_4H_8 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)

wurde mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie untersucht, um das Verständnis für die kovalente chemische Bindung der Actinidionen zu vertiefen. Durch die Beobachtung der Hyperfeinwechselwirkungen (Isomerieverschiebung, Quadrupol-aufspaltung und paramagnetische Hyperfeinkopplung) der ^{237}Np -Kernzustände wurden Informationen über die Ladungs- und Spindichteverteilung in unmittelbarer Np-Nähe und über die Symmetrie des Moleküls gewonnen.

Für die Analyse der Spektren wurde ein Modell entwickelt, das die Aufspaltung der Kernzustände unter dem gleichzeitigen Auftreten einer asymmetrischen elektrischen Quadrupolwechselwirkung und einer anisotropen paramagnetischen Hyperfeinwechselwirkung beschreibt. Die Spektren sind durch paramagnetische Relaxationseffekte stark beeinflusst. Zur quantitativen Erfassung dieser Effekte wird die zugrunde liegende theoretische Behandlung des Mößbauerprofils unter Relaxationseinfluß von Hirst (1970) auf den speziellen Fall des ^{237}Np angewendet. Bei den Relaxationsfrequenzen kann eine mögliche Anisotropie ebenfalls erfaßt werden. Auf diese Weise wird der erwarteten niedrigen Molekülsymmetrie Rechnung getragen.

Mit Hilfe des entwickelten Modell gelang es, die Spektren fast aller untersuchten Verbindungen quantitativ zu beschreiben. Aus den ermittelten Hyperfeinkopplungsparametern werden Aussagen über die Ladungsdichteverteilung in der Np-X-Bindung und über die Molekülstruktur (Symmetrie, Bindungslängen) abgeleitet. Unterschiede zwischen den einzelnen chemisch ähnlichen Verbindungen können auf empfindliche Weise erfaßt werden. Die Ergebnisse werden unter Berücksichtigung von experimentellen Daten aus anderen Untersuchungsmethoden sowie von Molekülorbitalrechnungen diskutiert. Es zeigt sich dabei, daß die Methode geeignet ist, die Ergebnisse von Molekülorbitalrechnungen zu überprüfen.

Mössbauer effect studies on the molecular structure of some organometallic ^{237}Np compounds under paramagnetic relaxation

Abstract

The molecular structure of some organometallic ^{237}Np compounds with the general chemical formulae

- $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X}$ (X = halogenide, pseudo halogenide, alkyl or acetylde, aromatic or non-aromatic ring systems),
- $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X}_2$ (X = NCCH_3 , NCS^-),
- $\text{Np}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ and
- $\text{Np}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_3*\text{B}$ (B = OC_4H_8 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)

was investigated by using Mössbauer spectroscopy. The aim was to gain deeper understanding of the nature of the covalent bond of actinide ions. By observing the hyperfine interaction of the nuclear states of ^{237}Np (isomeric shift, quadrupole splitting and paramagnetic hyperfine coupling), information was obtained on the distribution of charge and spin density around the Np ion and on the symmetry of the molecule.

For a quantitative analysis of the spectra a model was developed which describes the splitting of the nuclear states by an asymmetric quadrupole splitting and an anisotropic paramagnetic hyperfine coupling, which are observed simultaneously. The spectra are highly influenced by paramagnetic relaxation effects. For a quantitative description of these effects, the theoretical treatment of the Mössbauer line shape under paramagnetic relaxation by Hirst (1970) was taken as a basis and applied to the special case of ^{237}Np . A possible anisotropy of the relaxation frequencies can also be considered. Thereby the expected low symmetry of the complexes is taken into account.

With the developed model, the spectra of most of the studied compounds could be described quantitatively. From the obtained hyperfine coupling parameters, conclusions are drawn on the distribution of the charge density in the Np-X-bond and on the molecular structure (symmetry, bond lengths). Differences between the chemically similar compounds can be conceived in a sensitive manner. The results are discussed under consideration of the findings achieved by other experimental methods and by molecular orbital calculations. It is demonstrated that the results of molecular orbital calculations can be checked by the method used in this work.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
2. Mößbauereffekt an ^{237}Np	5
2.1 Termschema und Eigenschaften des Mößbauernuklids ^{237}Np	5
2.2 Statische Hyperfeinwechselwirkungen	7
2.2.1 <i>Isomerieverschiebung</i>	8
2.2.2 <i>Quadrupolaufspaltung</i>	11
2.2.3 <i>Paramagnetische Hyperfeinwechselwirkung</i>	14
2.3 Relaxationseffekte	16
2.3.1 <i>Theoretische Beschreibung des Mößbauerprofils unter Relaxationseinfluß</i>	17
2.3.2 <i>Näherungen im Hirstschen Relaxationsmodell</i>	22
2.3.2.1 'White-noise-approximation'	22
2.3.2.2 Sphärische Relaxation	23
2.3.3 <i>Relaxationsmechanismen im Festkörper</i>	23
2.3.3.1 Spin-Gitter-Relaxation	24
2.3.3.2 Spin-Spin-Relaxation	25
2.3.3.3 Kreuz-Relaxation	26
3. Experimentelle Methode	27
3.1 Quelle und Absorber	27
3.2 Experimenteller Aufbau	29
3.2.1 <i>Der Kryostat</i>	29
3.2.2 <i>Antriebssystem für die Quelle und Laserinterferometer</i>	31
3.2.3 <i>Detektor und Datenaufnahme</i>	31
3.3 Behandlung der Rohdaten	33
3.4 Analyse der Spektren	36
3.4.1 <i>Das paramagnetische Relaxationsmodell</i>	36
3.4.2 <i>Numerische Realisierung</i>	41
3.4.3 <i>Signifikanz der Parameter</i>	46
4. Beschreibung und Diskussion der Spektren	51
4.1 NpCp_4	52
4.2 Verbindungen des NpCp_3^+ -Kations mit anorganischen und organischen Liganden	61

4.3 Verbindungen des NpCp_3^+ -Kations mit organischen Ringsystemen als Liganden	73
4.4 Verbindungen des NpCp_3^+ -Kations mit trigonal-bipyramidaler Symmetrie	79
4.5 $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$	83
4.6 $\text{Np}(\text{COT})_2$	89
4.7 Verbindungen des dreiwertigen Neptuniums	93
5. Diskussion der Molekülstruktur, des Bindungscharakters und der magnetischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen	99
5.1 Isomerieverschiebung und Bindungscharakter	99
5.2 Anisotropie der Hyperfeinkopplungsparameter und Molekülsymmetrie	105
5.3 Relaxationsverhalten und magnetische Kopplung der Elektronenhülle mit dem Festkörper	109
5.4 Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter	111
6. Zusammenfassung und Ausblick	117
Anhang A. Liste der untersuchten Substanzen	121
Anhang B. Messung und Eichung der Quellengeschwindigkeit	123
Anhang C. Grundlinienkorrektur	125
Anhang D. Matrixbelegung des Hamiltonoperators der paramagnetischen Hyperfeinwechselwirkung	127
Literaturverzeichnis	129

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.	Elektronenkonfiguration des freien Atoms bei der ersten Hälfte der Actiniden	1
Abbildung 2.	Termschema für Np-237 (Stevens, Stevens 1976)	6
Abbildung 3.	Isomerieverschiebungen für verschiedene Oxidationsstufen des Np (Dunlap, Kalvius 1985)	10
Abbildung 4.	Aufspaltungsschema und Mößbauerspektrum bei Quadrupolwechselwirkung (Dunlap, Kalvius 1985)	13
Abbildung 5.	Aufbau des Mößbauerspektrometers	28
Abbildung 6.	Aufbau der Temperierkapsel für den Absorber	30
Abbildung 7.	Blockschaltbild des Versuchsaufbaus	33
Abbildung 8.	Grundlinienkorrektur, gezeigt am Spektrum von $\text{NpCp}_3\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$	35
Abbildung 9.	Aufspaltungen der Kernzustände und Übergangsenergien für einige Parametersätze	39
Abbildung 10.	Simulierte Relaxationsspektren	45
Abbildung 11.	Signifikanz der Anpassungsparameter	47
Abbildung 12.	Mößbauerspektrum von NpCp_4	53
Abbildung 13.	Koordination des UCp_4 -Moleküls (Burns 1974).	56
Abbildung 14.	Orthorhombische Verzerrung der T_d -Molekül-Symmetrie von NpCp_4	58
Abbildung 15.	Mößbauerspektren der Verbindungen a) NpCp_3Cl , b) $-\text{Br}$, c) $-\text{I}$ und d) $(\text{NpCp}_3)_2\text{SO}_4$ bei 4.2 K.	62
Abbildung 16.	Spektren der Verbindung $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$ bei verschiedenen Temperaturen.	63
Abbildung 17.	Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter für $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$	66
Abbildung 18.	Spektren der Verbindungen a) NpCp_3CH_3 , b) $-\text{C}_2\text{H}_5$, c) $-\text{NCS}$ und d) $-\text{C}_2\text{H}$ bei 4.2 K.	67
Abbildung 19.	Koordination des UCp_3Cl -Moleküls (Wong, Yen und Lee 1965; in Übereinstimmung mit Rebizant (1984))	68
Abbildung 20.	Koordination des $\text{UCp}_3\text{C}_2\text{H}$ -Moleküls (Atwood et al. 1976)	72
Abbildung 21.	Mößbauerspektren der Verbindungen a) $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$, b) $-\text{NC}_4\text{H}_4$ (4.2 K) und c) $-\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ (1.5 K)	75
Abbildung 22.	Mößbauerspektren der Verbindungen a) $[\text{NpCp}_3(\text{NCS})_2]^-$ $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ und b) $[\text{NpCp}_3(\text{NCCH}_3)_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$ bei 1.5 K.	80
Abbildung 23.	Koordination des Moleküls $[\text{UCp}_3(\text{NCCH}_3)_2]^+$ $[\text{ThCpCl}_4(\text{NCCH}_3)]^-$ (Rebizant et al. 1987)	82

Abbildung 24. Mößbauerspektren der Verbindung $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen.	84
Abbildung 25. Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter für $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$	85
Abbildung 26. Koordination des $(\text{NpO}_2)_2^{2+}$ -Komplexes (Cousson et al. 1984)	89
Abbildung 27. Mößbauerspektren der Verbindung $\text{Np}(\text{COT})_2$ bei verschiedenen Temperaturen	90
Abbildung 28. Koordination des $\text{U}(\text{COT})_2$ -Moleküls (Zalkin und Raymond 1969)	91
Abbildung 29. Mößbauerspektren der $\text{Np}(\text{III})$ -Verbindungen a) $\text{NpCp}_3^*\text{THF}$ und b) $\text{NpCp}_3^*\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei 4.2 K	94
Abbildung 30. Koordination des UCp_3^*THF -Moleküls (Wasserman et al. 1983)	96
Abbildung 31. Radiale Verteilung der äußeren Elektronen bei U^{3+} (Elektronenkonfiguration $5f^3$) (Daten nach Cowan und Griffin 1976)	100
Abbildung 32. Zusammenstellung der Isomerieverschiebungen aller untersuchten Verbindungen bei 4.2 K	102
Abbildung 33. Elektronendichteverteilung in der $\text{Cp}_3\text{U}-\text{C}(\text{CH}_3)$ -Bindung und der $\text{Cp}_3\text{U}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PH}_3)$ -Bindung (Tatsumi und Nakamura 1986).	103
Abbildung 34. Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors für alle untersuchten Verbindungen bei 4.2 K	106
Abbildung 35. Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenzen von $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$ mit Hilfe des Modells von Dattagupta (1975)	115
Abbildung 36. Aufbau des Michelson-Interferometers zur Geschwindigkeitsmessung	124

1. EINLEITUNG

Die Actiniden bilden eine abgeschlossene Gruppe von Elementen mit speziellen chemischen Eigenschaften. Sie gehören zu den Übergangselementen, weil nach dem abgeschlossenen Radon-Rumpf und der 7s-Schale zunächst die 5f-Schale aufgefüllt wird (siehe Abbildung 1). Energetisch liegen die 5f-, 6d- und 7s-Schale jedoch so nahe beieinander, daß eine Entscheidung über die wahre Elektronenkonfiguration häufig nur schwer getroffen werden kann.

Z	89	90	91	92	93	94	95
Symbol	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
[Rn]							
5f	0	0	2	3	4	6	7
6d	1	2	1	1	1	0	0
7s	2	2	2	2	2	2	2

Abbildung 1. Elektronenkonfiguration des freien Atoms bei der ersten Hälfte der Actiniden

Eine weitere Besonderheit in der Elektronenkonfiguration eines Actinid-Ions liegt in der radialen Verteilung der Elektronen. Im Gegensatz zu den Lanthaniden, die die Gruppe der 4f-Übergangselemente bilden, besitzt die 5f-Schale eine große radiale Ausdehnung, so daß sie wesentlich an einer chemischen Bindung beteiligt ist. Die 5f-Elektronen haben darüber hinaus die Neigung zu delokalisieren und in intermetallischen Phasen Energiebänder auszubilden.

Eine geeignete Form, das Elektronensystem der Actiniden unter dem Einfluß einer chemischen Bindung zu beschreiben, ist der Formalismus der Kristallfeldtheorie. Das elektrostatische Potential der umliegenden, als punktförmig betrachteten Liganden beeinflusst die energetische Lage und die Zustandsfunktionen des gesamten Elektronensystems des Actinidions. Auch in dieser Beschreibung nehmen die Actiniden eine Sonderstellung in der Reihe der Übergangselemente ein: die Energien der Spin-Bahn-Kopplung und der Kri-

stallfeldaufspaltung liegen in derselben Größenordnung, so daß sie simultan berücksichtigt werden müssen, wenn Energieeigenwerte und Zustandsfunktionen des Elektronensystems berechnet werden sollen. Insbesondere führt diese Eigenschaft dazu, daß Linearkombinationen der Spin-Bahn-Kopplungs-Eigenfunktionen auftreten, so daß einfache Abschätzungen z.B. für den Temperaturverlauf des magnetischen Moments nicht mehr möglich sind.

Diese Effekte machen das Verständnis der chemischen Bindung von Actiniden schwierig.

In den letzten Jahren wurden besondere Anstrengungen unternommen, neben anorganischen Oxidverbindungen und intermetallischen Phasen auch die Bindungsverhältnisse und die Molekülstruktur von organometallischen Actinidverbindungen zu verstehen. Eine interessante Gruppe unter diesen Verbindungen bilden die Komplexe, die mit dem aromatischen Cyclopentadienylanion ($C_5H_5^- = Cp^-$) gebildet werden. Inzwischen ist eine ganze Reihe von Verbindungen des Typs $AnCp_3X$ bekannt, wobei durch die Variation des Liganden X versucht wird, ein tieferes Verständnis für den Bindungsmechanismus zu gewinnen.

Im Rahmen dieser Arbeiten werden als Untersuchungsmethoden spektroskopische Verfahren eingesetzt, von denen hier stellvertretend nur die optische und die (F)IR-Spektroskopie genannt sei. Sie vermitteln Einblick in die energetische Abfolge der Energieniveaus des Elektronensystems und anhand der beobachteten, symmetriestimmten Molekülschwingungen auch in die Molekülstruktur. Durch die Messung des effektiven magnetischen Moments bei tiefen Temperaturen können Informationen über die magnetischen Eigenschaften der tiefsten besetzten Kristallfeldzustände gewonnen werden. Die Temperaturabhängigkeit dieser Meßgröße gibt Auskunft über die Besetzung der entsprechenden Niveaus und damit über ihre energetische Lage. NMR- und ESR-Messungen vermitteln Einblick in die Hyperfeinkopplung der elektrischen und magnetischen Momente des Kerns und der Hülle und lassen für ESR eine Bestimmung der spektroskopischen g-Faktoren und der Hyperfeinkopplungskonstante und für NMR eine Ermittlung der s- und nicht-s-Elektronenspindichte am Ort des Ligandenkernes zu. Mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen kann schließlich die Symmetrie des Moleküls aufgeklärt und Informationen über die chemische Bindung aufgrund der Bindungslängen gewonnen werden.

Theoretische Arbeiten ergänzen diese experimentellen Methoden. Darunter sind im wesentlichen Ansätze des schon genannten Kristallfeldformalismus und der

Molekülorbitalrechnungen zu nennen. Kristallfeldrechnungen diagonalisieren den Hamiltonoperator des Elektronensystems, der neben den Wechselwirkungen der Elektronen untereinander und der Spins und Bahndrehimpulse miteinander auch das Kristallfeldpotential enthält. Mit Hilfe dieses Ansatzes können Ergebnisse der magnetischen Messungen, der ESR und der optischen Spektroskopie gedeutet werden. Molekülorbitalrechnungen können Erklärungen für beobachtete Ladungs- und Spindichteverteilungen und Informationen über Ladungs- und Spindichte-Übertragungsmechanismen geben.

Eine weitere, ergänzende experimentelle Methode ist die Mößbauerspektroskopie. Das der Methode zugängliche Isotop, ^{237}Np , gehört zu den am besten geeigneten unter allen Mößbauerisotopen, und es ist ein typischer Vertreter der Actiniden. Es läßt Studien in 5 Oxidationsstufen (Np^{3+} bis Np^{7+}) zu. Mit Hilfe der rückstoßfreien Kernresonanzspektroskopie können Informationen über die Ladungsdichteverteilung, über deren Abweichung von der Kugelsymmetrie und über die Kopplung der magnetischen Momente der Elektronenhülle mit dem Kernspin gewonnen werden. Effekte des Festkörpers, wie magnetische Ordnung oder strukturelle Phasenübergänge, sind genauso beobachtbar wie die Spindichteverteilung am Zentralatom selbst (und nicht an einem Liganden wie bei NMR). In weit mehr als hundert Arbeiten wurde die Methode an ^{237}Np -Verbindungen zur Aufklärung von chemischer Bindung und Festkörpereigenschaften angewendet.

Die organometallischen Np-Verbindungen sind in diesem Zusammenhang von besonderem Reiz. Karraker (1979) zeigte schon vor einiger Zeit, daß die Mößbauerspektren dieser paramagnetischen Verbindungen, bei denen bis zu tiefsten Temperaturen keine magnetische Ordnung zu erwarten ist, sehr komplex sind. Da die elektronischen Relaxationsfrequenzen innerhalb des zugänglichen Frequenzbereiches klein sind, kann die normalerweise zeitlich ausgemittelte paramagnetische Hyperfeinkopplung zwischen Kern- und Hüllenspin beobachtet werden. Jedoch ist die Relaxation nicht so langsam, daß scharfe, wohl separierte Resonanzlinien resultieren. Derartige Spektren können nur mit hohem theoretischen und numerischen Aufwand beschrieben werden, so daß ein Versuch in dieser Richtung bisher unterblieben ist.

Diese Aufgabe wurde in der vorliegenden Arbeit in Angriff genommen. Von einer Reihe von insgesamt 19 Verbindungen des Typs NpCp_3X und $\text{Np}(\text{COT})_2$ ($\text{COT} = \text{C}_8\text{H}_8^{2-}$) wurden Mößbauerspektren, z.T. temperaturabhängig, aufgenommen und die Beobachtung von Karraker bestätigt, daß bei den organometallischen Verbindungen des vierwertigen Np-Ions paramagnetische Relaxationseffekte auf-

treten. Basierend auf theoretischen Arbeiten von Blume, Clauser, Dattagupta und Hirst wurde ein Modell entwickelt, das gestattet, die anisotrope Hyperfeinkopplung des Kernspins mit dem magnetischen Moment der Elektronenhülle, die Kopplung des Kernquadrupolmoments mit einem nicht-axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten und die Elektronendichte am Kernort zu beschreiben. Eine Wechselwirkung des Elektronenspins mit zeitlich fluktuierenden Magnetfeldern im Festkörper wurde durch Verwendung des Relaxationsformalismus von Hirst (1974) berücksichtigt. Auch hier wurde Anisotropie zugelassen, weil die niedersymmetrischen Moleküle auf nichtkubischen Gitterplätzen ein hochsymmetrisches Verhalten nicht nahelegen.

Große Sorgfalt erforderte die Durchführung einer numerischen Näherung, um den Rechenzeitaufwand so klein zu halten, daß eine Analyse der Spektren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate möglich war.

Mit Hilfe des entwickelten Modells gelang es, die Spektren von 17 der insgesamt 19 untersuchten Verbindungen bei mindestens einer Temperatur zu beschreiben. Die ermittelten Parameter werden in Begriffen der Molekülsymmetrie, der durch den Charakter der Bindung bedingten Erhöhung oder Erniedrigung der s-Elektronendichte am Kernort, der isotropen und Dipol-Dipol-Kopplung des Elektronen- und Kernspins und der magnetischen Wechselwirkung des Elektronensystems mit den magnetischen Momenten des Festkörpers interpretiert. Die Ergebnisse werden mit denen aus anderen Untersuchungsmethoden verglichen, soweit diese verfügbar sind. Sofern theoretische Arbeiten vorliegen, werden auch diese herangezogen, um durch einen Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen ein weitergehendes Verständnis der Molekülstruktur und des Bindungscharakters zu erwerben. In vielen Fällen liefern die hier ermittelten Daten jedoch erst die Grundlage für zukünftige theoretische Arbeiten im Rahmen von Kristallfeld- und Molekülorbitalrechnungen, mit deren Hilfe differenzierte Aussagen erhalten werden können.

2. MÖßBAUEREFFEKT AN ^{237}Np

2.1 TERMSHEMA UND EIGENSCHAFTEN DES MÖßBAUERNUKLIDS ^{237}Np

Ein geeignetes Mößbauerisotop wird gekennzeichnet durch eine niedrige Energie des Mößbauerübergangs, einen kleinen Konversionskoeffizienten, eine vergleichsweise lange Lebensdauer (d.h. eine hohe Energieschärfe) des Mößbauerniveaus, große Hyperfeinaufspaltungen im Vergleich zur Linienbreite und eine gute Handhabbarkeit des Elternuklids. All diese Eigenschaften sind in ^{237}Np vereint.

Wie im Termschema in Abbildung 2 auf Seite 6 (Stevens, Stevens 1976) gezeigt, kann das Mößbauerniveau des Neptuniums über drei mögliche Zerfälle von Elternukliden bevölkert werden: durch den β^- - Zerfall von ^{237}U , den β^+ - Zerfall von ^{237}Pu und den α - Zerfall von ^{241}Am . ^{237}Pu und ^{237}U haben mit 44.63 bzw. 6.75 Tagen eine sehr kurze Halbwertszeit, so daß sie als Quellmaterial weniger vorteilhaft sind. Die Halbwertszeit von ^{241}Am beträgt 458 Jahre und erfüllt damit weit besser die Voraussetzungen. Außerdem werden beim Zerfall dieses Isotops fast nur γ -Quanten emittiert, deren Energie kleiner ist als die des Mößbauerübergangs. Dies erleichtert den Nachweis der Mößbauerquanten erheblich, denn statt eines Fensters muß nur eine untere Schwelle gesetzt werden. Der hohe Rückstoß von 100 keV, den der Kern beim α - Zerfall erfährt, zerstört in geeigneten Strukturen, wie der metallischen Phase, die Resonanzbedingung nicht, weil die Zeitdauer der Abbremsvorgänge weit kleiner ist als die Lebensdauer des angeregten Zustands von ^{237}Np (Asch et al. 1981).

Das Mößbauerniveau von ^{237}Np ist der angeregte Zustand $5/2^-$ bei 59.54 keV. Der Übergang zum Grundzustand $5/2^+$ besitzt die Multipolarität E1 und erfolgt mit einem Konversionskoeffizienten $\alpha_t = 1.12 \pm 0.12$. Der weitere Zerfall von ^{237}Np in ^{233}Pa beeinträchtigt wegen der langen Halbwertszeit von $T_{1/2} = 2.14 \times 10^6$ Jahren die Eignung des Isotops für Mößbaueruntersuchungen nicht, sofern sorgfältig darauf geachtet wird, daß die Zerfallswärme bei Tieftemperaturmessungen abgeführt wird. Das angeregte Niveau zerfällt mit einer Halbwertszeit von 68.3 ns, was einer Linienbreite von 0.067 mm/s entspricht. Tatsächlich gemessene Linienbreiten in üblichen Quellmaterialien sind um

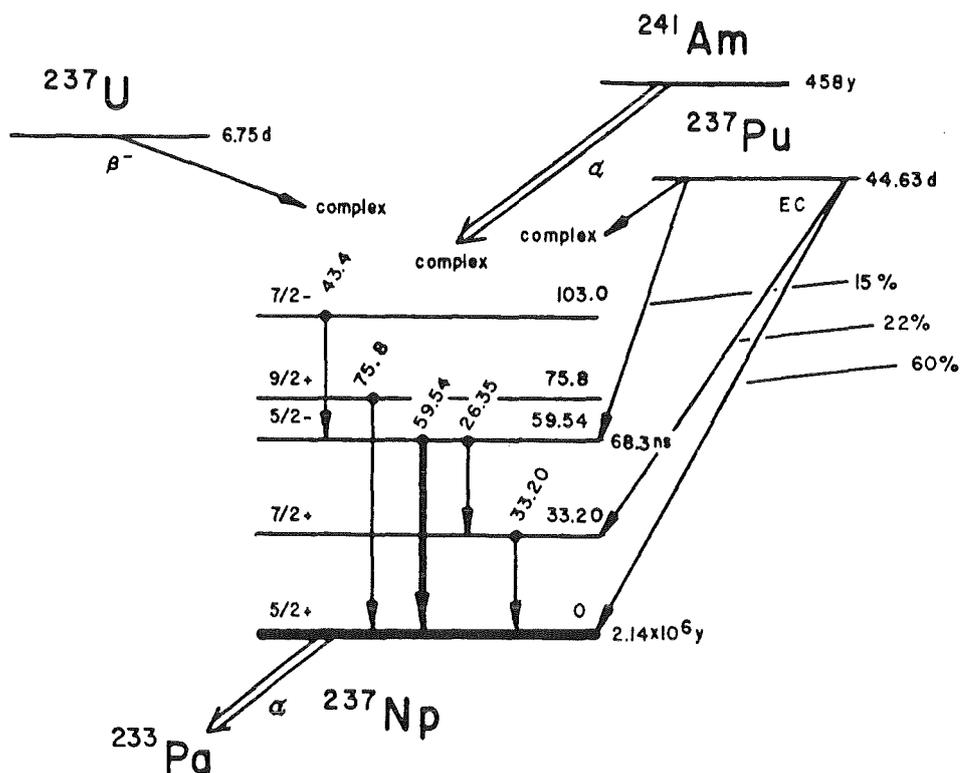


Abbildung 2. Termschema für Np-237 (Stevens, Stevens 1976)

mindestens einen Faktor 15 vergrößert. Über die Ursachen der Linienverbreiterung herrscht noch Unklarheit (Dunlap, Kalvius 1985). Die großen Hyperfeinaufspaltungen des ^{237}Np -Kerns erlauben es jedoch, trotz der starken Linienverbreiterung gut aufgelöste Spektren zu beobachten.

Der Anteil der rückstoßfrei emittierten bzw. absorbierten γ -Quanten, gegeben durch den Debye-Waller-Faktor f , ist wegen der niedrigen Debye-Temperatur von Np-Materialien sehr gering und nimmt mit steigender Temperatur gemäß $f \sim \exp(-(T/\theta_D)^2)$ stark ab. Bei 4.2 K liegen die gemessenen Werte für Am-Metall (Potzel et al. 1978) zwischen 1% und 8%. Für theoretische Berechnungen kann von einer Debye-Temperatur von ca. 120 K ausgegangen werden.

Einige wichtige kernspektroskopische Daten des Mößbauerisotops ^{237}Np sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Zusammenstellung einiger wichtiger Eigenschaften des Kerns von ^{237}Np (Conway 1986; Stevens, Stevens 1976)

Energie des Mößbauerniveaus	59.6 keV
Halbwertszeit des Mößbauerniveaus	68.3 ns
natürliche Linienbreite	0.067 mm/s
Konversionskoeffizient α	1.12 ± 0.12
charakteristische Röntgenstrahlung K_{α}	101 keV
Spin und Parität des Grundzustands	$5/2^{+}$
Spin und Parität des angeregten Zustands	$5/2^{-}$
magnetisches Moment des Grundzustands μ_g	$2.9 \mu_k$
magn. Moment des ang. Zustands μ_a	$0.535 \mu_g$
Quadrupolmoment des Grundzustandes Q_g	5.0 barn
Quadrupolmoment des angeregten Zustandes Q_a	$0.99 Q_g$
Debye-Waller-Faktor bei 4.2 K	<10 %

2.2 STATISCHE HYPERFEINWECHSELWIRKUNGEN

Das gekoppelte System aus Atomkern und Elektronenhülle des Mößbaueratoms kann durch den folgenden Hamilton-Operator beschrieben werden:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_{\text{FI}} + \hat{H}_{\text{CF}} + \hat{H}_{\text{n}} + \hat{H}_{\text{IS}} + \hat{H}_{\text{Q}} + \hat{H}_{\text{Hf}} + \hat{H}_{\text{M}} + \hat{H}_{\text{Z}} \quad (\text{Gl. 2-1})$$

Hierin bedeuten:

\hat{H}_{FI} = Hamilton-Operator der Elektronenschale im Zustand des freien Ions. Er berücksichtigt die Coulomb-Wechselwirkung mit dem als punktförmig gedachten Kern, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die Spin-Bahn-Kopplung und die Koordinationswechselwirkung zwischen Elektronenzuständen gleicher Parität. Die Eigenzustände von \hat{H}_{FI} werden als Basiszustände für die Beschreibung weiterer Wechselwirkungen benutzt.

\hat{H}_{CF} = Hamilton-Operator für die Beschreibung der Aufspaltung der FI-Zustände im elektrischen Kristallfeld. Bei Actiniden sind die Spin-Bahn-Kopplung und die Kristallfeldaufspaltung energetisch von gleicher Größenordnung. Daher

werden die Eigenzustände von $\hat{H}_{FI} + \hat{H}_{CF}$ durch Linearkombinationen der reinen J-Eigenzustände beschrieben. Das Kristallfeldpotential führt bei Kramers-Ionen (ungerade Elektronenzahl) zu einem Quartett oder Dublett als Grundzustand, bei nicht-Kramers-Ionen kann ein nicht-magnetisches Singulett der Grundzustand sein.

\hat{H}_n = Hamilton-Operator des Kerns, der die Kernzustände ohne die Wechselwirkung mit der Umgebung beschreibt.

\hat{H}_{IS} = Isomerieverschiebung der Kernniveaus. Sie wird erzeugt durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen der endlich ausgedehnten, als kugelförmig gedachten Kernladungsverteilung und der Hüllladung, die am Kernort eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt.

\hat{H}_Q = Wechselwirkung des Quadrupolmoments des Kerns mit einem elektrischen Feldgradienten am Kernort, der von nicht-s-Elektronen erzeugt wird.

\hat{H}_{Hf} = Hyperfeinkopplung des magnetischen Dipolmoments des Kerns mit dem Magnetfeld am Kernort, das durch die Spins und Bahndrehmomente der umgebenden Elektronen erzeugt wird.

\hat{H}_M und \hat{H}_Z = Kopplung von Kern- bzw. Hüllenspin an ein äußeres Magnetfeld (das bei ausreichender Stärke den Kern- vom Hüllenspin entkoppeln kann). Bei den durchgeführten Messungen wurde kein äußeres Magnetfeld angelegt; deswegen wird auf die Erörterung dieser Terme verzichtet.

Die elektrischen Hyperfeinwechselwirkungen werden in den Kapiteln 2.2.1. und 2.2.2. behandelt, der Kristallfeldgrundzustand und seine magnetische Wechselwirkung mit dem Kernspin in Kapitel 2.2.3.

2.2.1 Isomerieverschiebung

Elektronen, die eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im nicht punktförmigen Kern haben, verursachen über ihre Coulombwechselwirkung eine Verschiebung der Kernniveaus. Diese hat die Größe (Wegener 1966)

$$E_i = (4\pi\epsilon_0)^{-1} \frac{2\pi}{3} e |\Psi(0)|^2 \int \rho(r_i) r_i^2 dr =$$

$$= (4\pi\epsilon_0)^{-1} 2\pi/3 Z e^2 |\Psi(0)|^2 \langle R_i^2 \rangle \quad (\text{Gl. 2-2})$$

mit $Z e \langle R_i^2 \rangle = \int \rho_i(r) r_i^2 dr_i$

Dabei ist $|\Psi(0)|^2$ die Zustandsdichte der Elektronen im Koordinatenursprung. Sie wird als konstant angenommen über das Kernvolumen.

$\rho_i(r)$ ist die Kernladungsdichte und $\langle R_i^2 \rangle$ ist das mittlere Quadrat des Kernradius im angeregten bzw. Grundzustand. Für unterschiedliche Kernvolumina im angeregten bzw. Grundzustand ergibt sich damit eine Verschiebung der Übergangsenergie um

$$\Delta E = (4\pi\epsilon_0)^{-1} 2\pi/3 Ze^2 |\Psi(0)|^2 (\langle R_a^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle) \quad (\text{Gl. 2-3})$$

Für unterschiedliche Elektronendichten am Kernort in Quelle und Absorber erhält man die Isomerieverschiebung δ . Sie ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \delta &= \Delta E_A - \Delta E_Q = \\ &= (4\pi\epsilon_0)^{-1} 2\pi/3 Ze^2 (|\Psi(0)_A|^2 - |\Psi(0)_Q|^2) \times (\langle R_a^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-4})$$

Bei schweren Kernen muß eine relativistische Korrektur der Elektronendichte am Kernort berücksichtigt werden. Ihre Berechnung ist mit großen Unsicherheiten behaftet (Dunlap, Kalvius 1985). Der Korrekturfaktor wird bei Shirley (1964) mit $S(Z) = S(93) = 13.58$ angegeben. Die Isomerieverschiebung ergibt sich schließlich zu

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_Q = (4\pi\epsilon_0)^{-1} 2\pi/3 Ze^2 S(Z) (|\Psi(0)_A|^2 - |\Psi(0)_Q|^2) \times (\langle R_a^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle) \quad (\text{Gl. 2-5})$$

Die Differenz der mittleren Quadrate der Kernradien $(\langle R_a^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle)$ wurde bisher nur durch Mößbauereffektmessungen, nicht jedoch durch unabhängige Meßverfahren, ermittelt. Damit ist ihr Zahlenwert mit der gleichen Unsicherheit behaftet wie der der elektronischen Ladungsdichten am Kernort, die aufwendigen relativistischen Atommodellen entnommen werden müssen.

Dunlap und Kalvius (1985) geben für $\Delta \langle R^2 \rangle$ den Wert

$$\Delta \langle R^2 \rangle = \langle R_a^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle = -27 \times 10^{-3} \text{ fm}^2 \text{ an.}$$

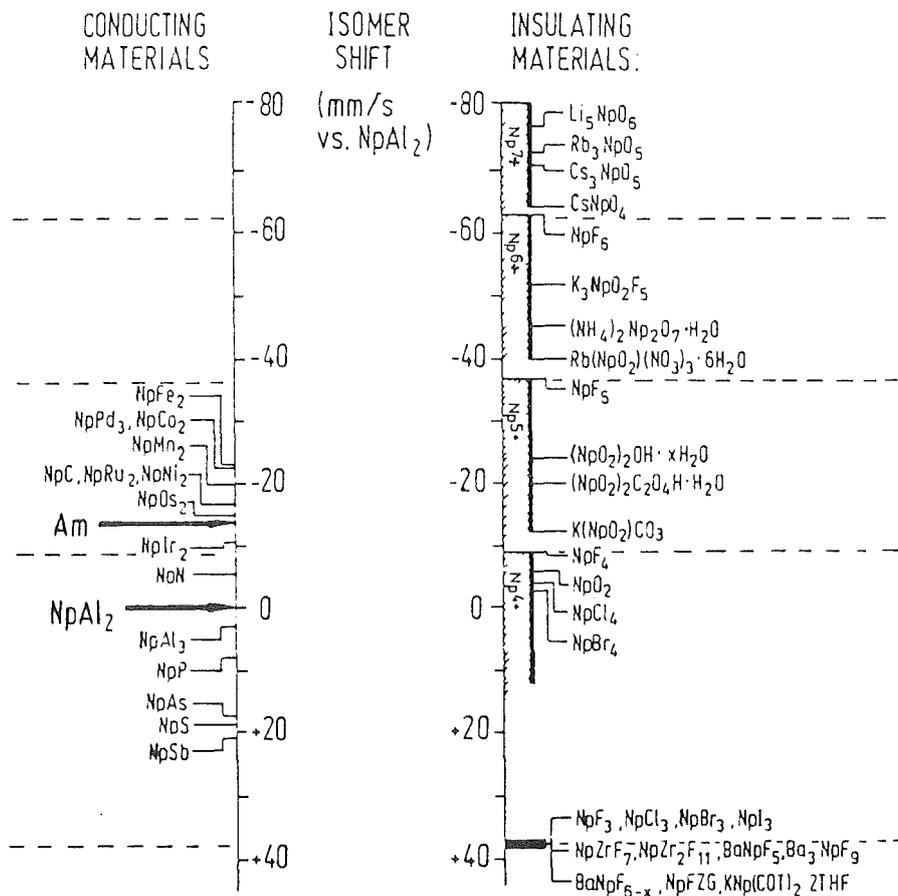


Abbildung 3. Isomerieverschiebungen für verschiedene Oxidationsstufen des Np (Dunlap, Kalvius 1985)

Eine weitere Verschiebung der Linie, die durch den quadratischen Dopplereffekt erzeugt wird, kann wegen der Kleinheit des Effekts vernachlässigt werden (Dunlap, Kalvius 1985; Krüger 1982).

Trotz der Schwierigkeiten, die eine quantitative Erfassung der Elektronendichte am Kernort aufwirft, ist die Isomerieverschiebung eine wertvolle Meßgröße zur Bestimmung der Wertigkeit und des Charakters der Bindung. Eine Änderung in der Valenzelektronenschale beeinflusst über Abschirmeffekte die s-Elektronendichte am Kernort. Daraus ist die Wertigkeit des Ions und innerhalb einer Wertigkeitsstufe der Kovalenzgrad der Bindung bestimmbar. Je höher die Ladungsdichte von p-, d- und f-Elektronen am Ort des Np-Ions ist, desto stärker ist die Abschirmwirkung dieser Elektronen, und desto kleiner

ist die s-Elektronendichte am Kernort. Die Differenz der Kernradiusquadrate ist jedoch negativ; damit führt eine verminderte s-Elektronendichte zu einer größeren Isomerieverschiebung. Die Isomerieverschiebung ist also um so größer, je niedriger die Wertigkeit des Ions und je kovalenter die Bindung ist. Abbildung 3 auf Seite 10 gibt einen Überblick über typische Isomerieverschiebungen für verschiedene Oxidationsstufen des ^{237}Np - Ions.

2.2.2 Quadrupolaufspaltung

Das elektrische Quadrupolmoment eines Kernes beschreibt die Abweichung seiner Ladungsverteilung von der Kugelsymmetrie. Die Wechselwirkung mit einem elektrischen Feldgradienten am Kernort, der von den umgebenden Ladungen (nicht aber von s-Elektronen) erzeugt wird, führt zu Aufspaltungen der Kernniveaus, die durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H}_Q = eQV_{zz} / 4I(2I-1) (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta/2 (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)) \quad (\text{Gl. 2-6})$$

mit

Q = Quadrupolmoment des Kernes

$V_{ij} = \partial^2 V / \partial i \partial j$, V = elektrostatisches Potential am Ort des Kernes

I = Kernspin

$\hat{I}_z, \hat{I}_+, \hat{I}_-$ = Kernspinoperatoren

η = Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten

beschrieben werden.

Der elektrische Feldgradient ist ein Tensor 2. Stufe mit den Diagonalelementen im Hauptachsensystem V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} . Die Spur des Tensors ist 0, da $\text{div}(\text{grad } V) = 0$. Daher genügt die Kenntnis zweier Größen zu seiner vollständigen Bestimmung. Konventionsgemäß ordnet man die Hauptdiagonalelemente nach ihrer Größe, so daß:

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$$

Die größte Komponente V_{zz} wird dann als elektrischer Feldgradient bezeichnet, und der Asymmetrieparameter wird so definiert, daß:

$$0 \leq \eta \leq 1: \quad \eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$$

V_{xx} und V_{yy} können dann als Funktion von η und V_{zz} ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} V_{xx} &= 1/2 (\eta - 1) V_{zz} \\ V_{yy} &= -1/2 (\eta + 1) V_{zz} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-7})$$

Im Falle des $5/2 \rightarrow 5/2$ -Übergangs bei ^{237}Np führt die elektrische Quadrupolwechselwirkung zu sieben (für $\eta = 0$) bzw. neun (für $\eta \neq 0$) möglichen Übergängen (siehe Abbildung 4 auf Seite 13). Für $\eta = 0$ sind die beiden Übergänge $\pm 5/2 \rightarrow \pm 1/2$ und $\pm 1/2 \rightarrow \pm 5/2$ wegen der für E1-Strahlung geltenden Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$ verboten. Für $\eta \neq 0$ ist der Hamilton-Operator hinsichtlich der magnetischen Eigenzustände nicht mehr diagonal. Dies führt zur Beimischung von Eigenfunktionen der Quantenzahlen ($m \pm 2$) und damit zur Aufhebung des strikten Übergangsverbots. Da die Quadrupolmomente des angeregten und des Grundzustandes nahezu gleich groß sind, fallen die Übergänge mit $\Delta m = 0$ energetisch zusammen, so daß schließlich ein Fünf- bzw. Siebenlinien-Spektrum beobachtet wird.

Um Lage und Intensität der Resonanzlinien zu berechnen, muß ein Diagonalisierungsverfahren durchgeführt werden. Zur Verkürzung von Rechenzeiten kann die Abhängigkeit der Linienlagen und -intensitäten von η durch ein Polynom approximiert werden (Shenoy, Dunlap 1969; Geggus 1986).

Bei als bekannt vorausgesetztem Quadrupolmoment des Kerns können mit Hilfe der Quadrupolaufspaltung Aussagen über Struktur und Symmetrie der Kernumgebung gemacht werden. Der am Kernort vorliegende effektive elektrische Feldgradient muß zweierlei Ursachen zugeordnet werden; er läßt sich wie folgt darstellen:

$$V_{zz}^{\text{eff}} = (1 - \gamma) V_{zz}^{\text{L}} + (1 - R) V_{zz}^{\text{i}} \quad (\text{Gl. 2-8})$$

V_{zz}^{L} ist der elektrische Feldgradient, der von den Ladungen des umgebenden Moleküls bzw. Kristallgitters erzeugt wird. Bei kubischer Molekülsymmetrie ist dieser Anteil gleich 0. Abweichungen von der kubischen Symmetrie führen zu endlichen Feldgradienten; für $\eta = 0$ liegt eine Symmetrie bezüglich einer mindestens dreizähligen Achse vor, $\eta \neq 0$ zeigt eine weitere Symmetrieebnung auf.

V_{zz}^{i} beschreibt den Feldgradienten, den die eigene, nicht kugelsymmetrische Elektronenhülle innerhalb eines Moleküls am Kernort bewirkt. Ionen mit abgeschlossenen Schalen besitzen keinen Anteil V_{zz}^{i} . Für diesen Anteil des

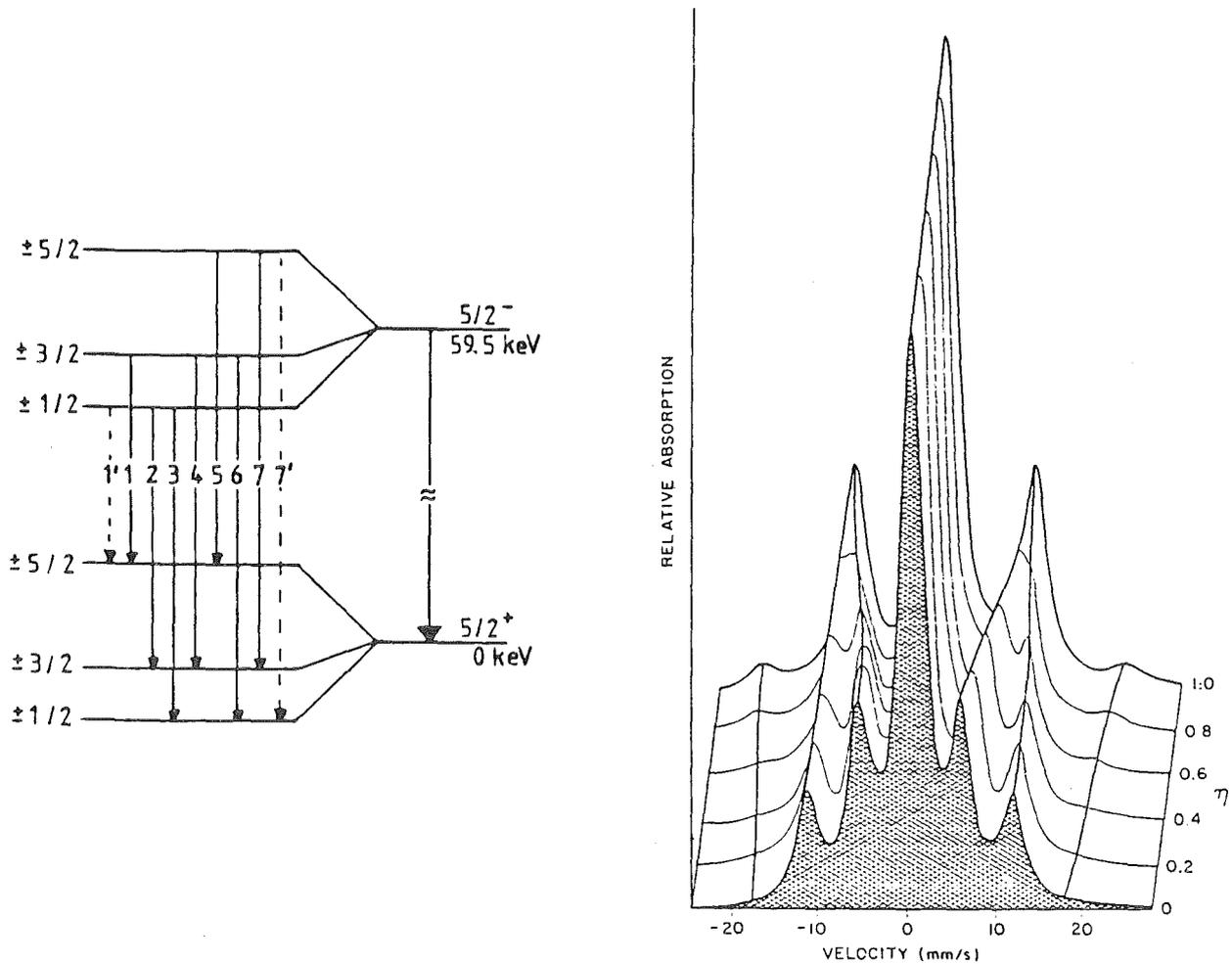


Abbildung 4. Aufspaltungsschema und Mößbauerspektrum bei Quadrupolwechselwirkung (Dunlap, Kalvius 1985)

elektrischen Feldgradienten liegen für verschiedene Wertigkeitsstufen Abschätzungen vor (Dunlap, Kalvius 1985).

Die sog. Sternheimerfaktoren χ und R in Gl. 2-8 beschreiben den Polarisierungseffekt beider Feldgradientenanteile auf die Rumpfelektronen. χ und R können aus geeigneten Atommodellen berechnet werden. Ihre Werte betragen:

$$\chi = -102.11 \text{ (Gupta, Sen 1973)}$$

$$R = 0.35 \pm 0.10 \text{ (Dunlap, Kalvius 1974)}$$

Wegen ihrer Abhängigkeit vom gewählten Atommodell sind die angegebenen Werte nicht sehr zuverlässig. Bei Atommodellen, die neben den Valenz- auch die Rumpfelektronen berücksichtigen, kann auf Sternheimerfaktoren ganz verzichtet werden (Pyykkö 1987).

2.2.3 Paramagnetische Hyperfeinwechselwirkung

Unter der paramagnetischen Hyperfeinwechselwirkung versteht man die Kopplung des Kernspins an Magnetfelder am Kernort, die von umliegenden Elektronen erzeugt werden. Im Gegensatz zu einer magnetisch geordneten Phase, in der alle Magnetfeld-erzeugenden Elektronenspins entlang bestimmter Achsen ausgerichtet sind, sind die Bahndrehimpulse und Elektronenspins im Paramagneten beliebig gerichtet. Die Kopplung des Kernspins an das so erzeugte Magnetfeld am Kernort besitzt Tensoreigenschaften; die Axialsymmetrie der magnetisch geordneten Phase ist ein Spezialfall in dieser Beschreibung. Der Hamilton-Operator, der die Kopplung des Kernspins an die magnetischen Bahndrehmomente und Spin-Momente der Elektronen beschreibt, lautet (Fermi 1930):

$$\hat{H}_{\text{Hf}} = \sum_{i=\text{Elektronen}} \left[2 \mu \mu_K \mu_n r_i^{-3} \{ \vec{l}_i - \vec{s}_i + r_i^{-2} (3\vec{r}_i(\vec{r}_i \vec{s}_i)) \} \vec{I}/I + \right. \\ \left. + 4/3 (\mu \mu_K \mu_n)/I r_i^{-3} \delta(\vec{r}_i) (\vec{s}_i \vec{I}) \right] \quad (\text{Gl. 2-9})$$

Hierin bedeuten:

$\vec{l}_i, \vec{s}_i, \vec{r}_i$ = Bahndrehimpuls, Spin und Ortsvektor des i-ten Elektrons

I = Kernspin

μ = Bohrsches Magneton

μ_K = Bohrsches Kernmagneton

μ_n = Magnetisches Moment des Kerns in Einheiten des Kernmagnetons

Der erste Term gibt die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen dem Bahndrehimpuls bzw. dem Spin von nicht-s-Elektronen und dem Kernspin an, der zweite Term ist die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment der s-Elektronen am Kernort und dem Kernspin.

Eine ausführliche Interpretation der paramagnetischen Hyperfeinwechselwirkung ist bei Bleaney zu finden (Bleaney, Stevens 1953; Bleaney, Trenam 1954; Baker, Bleaney und Hayes 1958; Bleaney 1959; Bleaney 1964). Die Elektronenzustände eines Actinid-Ions in einem Kristallfeld sind Linearkombinationen der J-Eigenzustände, wobei J der gekoppelte Spin-Bahn-Drehimpuls ist. In ihrem Transformationsverhalten geben sie die Symmetrie des Kristallfeldes wieder. Der Entartungsgrad eines Kristallfeldzustandes wird vom Kramers-Theorem gegeben: bei Ionen mit ungerader Elektronenzahl ist ein Kristallfeldzustand mindestens zweifach entartet; die Entartung kann nur durch eine magnetische Wechselwirkung aufgehoben werden. Nicht-Kramers-Ionen mit gera-

der Elektronenzahl können dagegen nicht-magnetische Singulett-Zustände besitzen.

Zur Vereinfachung der Schreibweise wird für die Kristallfeldzustände der Spin-Hamiltonian-Formalismus eingeführt. Den Zuständen wird entsprechend ihrem Entartungsgrad ein effektiver Gesamtspin zugeordnet (Singulett: $S = 0$, Dublett: $S = 1/2$, Triplett: $S = 1$ usw.). Wird dem Kristallfeld ein magnetisches Feld überlagert, so hängt das Aufspaltungsverhalten der Kristallfeldzustände von der relativen Ausrichtung zwischen Kristallfeld und magnetischem Feld ab. In der Schreibweise des effektiven Spins muß dies berücksichtigt werden durch die Einführung anisotroper g -Faktoren. Im Hauptachsensystem des Kristallfeldes ist dies ein diagonaler Tensor mit den Diagonalelementen (Elliott, Stevens 1953)

$$\begin{aligned} g_z &= 2 \langle + | L_z + 2S_z | + \rangle \\ g_x &= 2 \langle + | L_x + 2S_x | - \rangle \\ g_y &= 2 \langle + | L_y + 2S_y | - \rangle, \end{aligned} \quad (Gl. 2-10)$$

so daß gilt: $\hat{H} = \mu \vec{H} (\vec{L} + 2\vec{S}) = \mu \vec{S}_{\text{eff}} \vec{g} \vec{H}$.

Die g -Faktoren drücken damit die Symmetrie des Kristallfeldes aus.

In analoger Weise wird auch die paramagnetische Hyperfeinkopplung durch die Einführung des effektiven Elektronenspins in ihrer Schreibweise vereinfacht. Es werden die Matrixelemente A_z , A_x und A_y eines paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors definiert durch die Größen N_1 und N_2 (Abragam, Pryce 1951; Elliott, Stevens 1953):

$$\begin{aligned} N_1 &= 1/2 \overline{(r^{-3})} (4\mu\mu_K\mu_n) / I \sum_i \{ \vec{l}_i - \vec{s}_i + \vec{r}_i^{-2} (3(\vec{r}_i\vec{s}_i)\vec{r}_i) \} \\ N_2 &= 1/3 \overline{(r^{-3})} (4\mu\mu_K\mu_n) / I \sum_i \{ \delta(\vec{r}_i) \vec{s}_i \} \end{aligned} \quad (Gl. 2-11)$$

$$\begin{aligned} A_z &= \langle + | (N_1 + N_2)_z | + \rangle, \\ A_x &= \langle + | (N_1 + N_2)_x | - \rangle, \\ A_y &= \langle + | (N_1 + N_2)_y | - \rangle, \end{aligned} \quad (Gl. 2-12)$$

Damit lautet der paramagnetische Hyperfeinkopplungs-Operator:

$$H_{\text{Hf}} = \vec{S} \vec{A} \vec{I} = \sum_{i=x,y,z} S_i A_i I_i \quad (Gl. 2-13)$$

Bei Ionen, in denen die Kristallfeldzustände reine J -Eigenzustände sind, kann eine Proportionalität zwischen A_i und g_i abgeleitet werden (Elliott,

Stevens 1953). In der Reihe der Actiniden ist das Kristallfeld jedoch so stark, daß die Mischung der J-Eigenzustände nicht mehr vernachlässigt werden kann; daher gilt diese Relation nur näherungsweise. Innerhalb dieser Näherung kann aus der Symmetrie des A-Tensors auf die Symmetrie des Kristallfeldes geschlossen werden.

Eine weitergehende Interpretation des Hyperfeinkopplungstensors liefert die folgende Betrachtung der Einzelterme:

Der Fermi-Kontakt-Term beschreibt die direkte Wechselwirkung des Kernspins mit dem magnetischen Moment der Elektronen, die eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern besitzen. Hierfür reicht der Näherungsansatz mit weit entfernten Dipolen nicht mehr aus. Im wesentlichen tragen s-Elektronen dazu bei; da sie keinen Bahndrehimpuls besitzen, erzeugt allein ihr Spin das Magnetfeld. Der Fermi-Kontakt-Term beschreibt daher die netto Spin-Polarisation am Kernort. Unterschiede in der Spindichte verschiedener Polarisationen können durch die Rumpfpolarisation durch Valenzelektronen, durch Hybridisierung von nicht-s-Elektronen in s-artigen Orbitalen und durch Leitungselektronen erzeugt werden. Insbesondere die Hybridisierung führt zu erheblichen Elektronenspindichten am Ort des Kerns. Das erzeugte Magnetfeld ist gegeben durch (Srivastava et al. 1983)

$$B(0) = -8\pi/3 g_L \mu_S \sum_n \{ |\Psi_{n\uparrow}(0)|^2 - |\Psi_{n\downarrow}(0)|^2 \}, g_L \sim 2 \quad (\text{Gl. 2-14})$$

Der Fermi-Kontakt-Term ist in allen Fällen isotrop. Anisotrope Beiträge zum gesamten paramagnetischen Hyperfeinwechselwirkungstensor werden von den Dipol-Dipol-Kopplungstermen zwischen Elektronenbahndrehimpuls bzw. Elektronenspin und Kernspin beigesteuert. Eine stark anisotrope paramagnetische Hyperfeinkopplung weist damit auf eine große Dichte von Elektronen, möglicherweise in ungepaarten Spinzuständen, in p-, d- und f-Orbitalen hin.

2.3 RELAXATIONEFFEKTE

Werden die genannten Hyperfeinkopplungsarten zeitabhängig, spricht man in der Mößbauerspektroskopie von Relaxationseffekten. Es ist zu unterscheiden zwischen paramagnetischer Relaxation, die eine thermische Umbesetzung der

Elektronenniveaus und damit die Zeitabhängigkeit der magnetischen Momente beinhaltet, und gitterdynamischen Effekten, die im wesentlichen einen zeitabhängigen elektrischen Feldgradienten zur Folge haben. Weil für die untersuchten Verbindungen keine gitterdynamischen Effekte zu erwarten sind, wird im folgenden nur die paramagnetische Relaxation behandelt.

2.3.1 Theoretische Beschreibung des Mößbauerprofils unter Relaxationseinfluß

In einem Paramagneten sind die Größen und Ausrichtungen der magnetischen Momente der Elektronenhüllen thermischen Schwankungen unterworfen, da ständig Umbesetzungsprozesse in den besetzten Niveaus ablaufen. Die Superposition aller fluktuierender Spins bewirkt das zeitlich veränderliche Magnetfeld am Ort des Sondenatoms. Zeitlich gemittelt ist dieses Magnetfeld = 0. Das Elektronensystem des Sondenatoms ist einerseits selbst den thermischen Umbesetzungen seiner Zustände unterworfen, andererseits ist es über seine g-Faktoren an das fluktuierende Feld im Festkörper gekoppelt, das damit zu zeitlich abhängigen Aufspaltungen der entarteten Kristallfeldzustände führt. Der Frequenzbereich, in dem das Mößbauerspektrum auf die Magnetfeldfluktuationen reagiert, wird gegeben durch die Kernlarmorfrequenz. Im Falle des ^{237}Np liegt er bei $10^6 - 10^{12}\text{Hz}$. Frequenzen $< 10^6\text{ Hz}$ erzeugen ein scheinbar statisches, durch alle behandelten Hyperfeinkopplungen aufgespaltenes Spektrum, für Frequenzen $> 10^{12}\text{ Hz}$ wird die paramagnetische Hyperfeinkopplung ausgemittelt; Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung bestimmen das Spektrum allein.

Für vierwertiges Neptunium in magnetisch ungeordneten Verbindungen ergibt sich damit folgendes Bild für den Relaxationsprozeß: Np^{4+} besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}]5f^3$. In einem Kristallfeld mit geringerer als kubischer Symmetrie ist der Grundzustand ein Kramers-Dublett. Der erste angeregte Zustand liegt energetisch so hoch, daß er bei den vorliegenden Meßtemperaturen von $< 40\text{ K}$ nur unwesentlich besetzt ist. Damit kann die Elektronenhülle mit einem effektiven Spin $S = 1/2$ beschrieben werden. Das Kramers-Dublett unterliegt einerseits der Wechselwirkung mit dem Kernmoment und einem möglichen äußeren Feld \vec{H}_Z , gegeben durch $\hat{H}_{\text{Hf}} = \vec{S} \overset{\leftrightarrow}{A} \vec{I}$ und $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{Hf}} + \hat{H}_Z$, andererseits der Wechselwirkung mit dem fluktuierenden Magnetfeld des Festkörpers, gegeben durch $\hat{H}_R = \mu \overset{\leftrightarrow}{g} \vec{H}(t) \vec{S}$. Außerdem ist eine thermische

Umsetzung innerhalb der Unterzustände des Kramers-Dubletts möglich, da Energie und Drehimpuls an das Bad, das der Festkörper bildet, abgegeben werden können. Es wird beschrieben durch den Hamilton-Operator \hat{H}_B . Im Falle $\hat{H}_Z < \hat{H}_{Hf}$ wird die Aufspaltung des Kramers-Dubletts durch die Größenordnung der paramagnetischen Hyperfeinwechselwirkung gegeben und liegt damit bei 0.3 ... 0.03 K. Der Fall des von außen angelegten, starken Magnetfeldes wird durch $\hat{H}_Z \gg \hat{H}_{Hf}$ beschrieben; er wird hier nicht behandelt.

Das Mößbauerspektrum, das ja eine Fourieranalyse des zeitabhängigen Kernübergangs ist, wird beschrieben durch (Gonzalez-Jimenez, Imbert und Hartmann-Boutron 1974):

$$I(\omega) = \text{Re} (F(p)) = \text{Re} \left(\int_0^{\infty} dt e^{-pt} \left\{ \text{Tr} \left(\sum_M \hat{M}_{LM}^+(0) \hat{\sigma} \hat{M}_{LM}(t) \right) \right\}_{av} \right)$$

mit $p = \Gamma/2 - i\omega$ (Gl. 2-15)

Γ ist die natürliche Linienbreite des angeregten Kernzustandes. \hat{M}_{LM} ist der Multipoloperator, der den elektromagnetischen Kernübergang der Multipolarität L und der Polarisation M beschreibt, und $\hat{M}_{LM}(t)$ ist derselbe Operator im Heisenbergbild. Die Spur wird gebildet über alle Atomvariablen, während der Mittelwert über alle Badvariablen gebildet wird. $\hat{\sigma}$ ist die Dichtematrix des Atoms. Im Absorptionsexperiment beschreibt sie die Boltzmann-Verteilung der Zustandsbesetzung. Bei hohen Temperaturen, verglichen mit der Aufspaltungsenergie H_0 der Zustände, ist sie mit der Einheitsmatrix identisch.

Der zeitabhängige Multipoloperator $M_{LM}(t)$ wird im Heisenbergbild gegeben durch

$$\begin{aligned} \hat{M}_{LM}(t) &= e^{i/\hbar(\hat{H}_O + \hat{H}_R + \hat{H}_B)t} M_{LM} e^{-i/\hbar(\hat{H}_O + \hat{H}_R + \hat{H}_B)t} = \\ &= \hat{U}^+(t) \hat{M}_{LM} \hat{U}(t) \end{aligned}$$
(Gl. 2-16)

Hierbei bedeuten \hat{H}_O die magnetische Wechselwirkung, die zur Aufspaltung des Kramers-Dubletts führt, \hat{H}_B ist der Hamilton-Operator des Festkörperbades, und \hat{H}_R beschreibt die Ankopplung des Atoms an den Festkörper.

Anstelle der Operatoren $\hat{U}(t)$ und $\hat{U}^+(t)$ wird ein sog. Liouville-Operator eingeführt, der folgende Eigenschaften hat:

$$\hat{H} \times \hat{M} = \hat{H} \hat{M} - \hat{M} \hat{H} = [\hat{H}, \hat{M}], \quad e^{i\hat{H} \times \hat{M}} = e^{i\hat{H} \hat{M}} e^{-i\hat{H}}$$
(Gl. 2-17)

Der dem Operator $\hat{H} = \hat{H}_O + \hat{H}_R + \hat{H}_B$ zugeordnete Liouville-Operator wird mit \hat{H}^x bezeichnet. Mit Hilfe dieses Liouville-Operators wird aus den Entwicklungsoperatoren $\hat{U}(t)$ und $\hat{U}^+(t)$ der Superoperator $U(t)$ erzeugt, so daß $\hat{M}_{LM}(t)$ nun geschrieben werden kann als

$$\hat{M}_{LM}(t) = e^{(i/\hbar)\hat{H}^x t} \hat{M}_{LM}(0) = U(t)\hat{M}_{LM}(0). \quad (\text{Gl. 2-18})$$

In dieser Schreibweise wird das Mößbauerprofil (Gl. 2-15) gegeben durch

$$I(\omega) = \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{-pt} \text{Tr}\{\hat{M}_{LM}^+ \hat{\sigma} (U(t))_{av} \hat{M}_{LM}\} \quad (\text{Gl. 2-19})$$

Durch Einführung der Laplace-Transformierten $(U(p))_{av}$ vereinfacht sich der Ausdruck weiter zu

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \text{Re} \{ \text{Tr}[\hat{M}_{LM}^+ \hat{\sigma} (U(p))_{av} \hat{M}_{LM}] \} = & (\text{Gl. 2-20}) \\ &= \text{Re} \sum_M \langle f | \hat{M}_{LM}^+ | i \rangle (\langle i | U(p) | i' f' \rangle)_{av} \langle i' | \hat{M}_{LM} | f' \rangle \text{ mit } \hat{\sigma} = \text{Einheitsmatrix.} \end{aligned}$$

Zur Berechnung des Mößbauerprofils müssen also die Matrixelemente des Superoperators $(U(p))_{av}$ bestimmt werden. Dazu verwendet man die Heisenbergsche Bewegungsgleichung für $\hat{M}_{LM}(t)$:

$$d\hat{M}_{LM} / dt = (U(t))_{av} \hat{M}_{LM}(0) = \exp \{ [(i/\hbar)\hat{H}_O^x + \hat{R}]t \} \hat{M}_{LM}(0) \quad (\text{Gl. 2-21})$$

Die Supermatrix \hat{R} beschreibt den Einfluß der Relaxation und des Bades nach der Mittelung über alle Badvariablen auf das Atom und muß im folgenden noch bestimmt werden. Aus dieser Beziehung gewinnt man für die Laplace-Transformierte $(U(p))_{av}$ des Entwicklungssuperoperators den Ausdruck

$$(U(p))_{av} = (p - (i/\hbar)\hat{H}_O^x - \hat{R})^{-1} \quad (\text{Gl. 2-22})$$

Zur Berechnung des Mößbauerprofils müssen die Superoperatoren \hat{H}_O^x und \hat{R} gefunden werden. Daraus muß die Matrix $(U(p))_{av}$ durch Inversion an jedem Punkt des Spektrums berechnet werden, da die Laufvariable ω in die Matrix eingeht.

Die Matrixelemente des Superoperators \hat{H}_O^x werden gegeben durch (Blume 1968):

$$\langle m\mu n\nu | \hat{H}_O^{\times} | m'\mu'n'\nu' \rangle = \delta_{nn'}\delta_{\nu\nu'} \langle m\mu | \hat{H}_O | m'\mu' \rangle - \delta_{mm'}\delta_{\mu\mu'} \langle n'\nu' | \hat{H}_O | n\nu \rangle \quad (\text{Gl. 2-23})$$

$m\mu$ bezeichnet einen gekoppelten Zustand des Kerns im Grundzustand mit dem Elektronensystem. m ist die magnetische Quantenzahl des Kerns, μ die z-Komponente des Elektronenspins. $n\nu$ bedeutet dasselbe für den angeregten Kernzustand. Die angegebene Matrix besitzt für ^{237}Np mit $S = 1/2$ die Dimension $(2S+1) \times (2I_g+1) \times (2S+1) \times (2I_a+1) = 144$; ihre Eigenwerte sind die Energien aller möglichen Kernübergänge.

Für die Berechnung der Relaxations-Supermatrix \hat{R} gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze:

Hirst (1970; 1974) löst die oben angeführte Bewegungsgleichung für $\hat{M}_{LM}(t)$

$$d(\hat{\rho} \hat{M}_{LM}) / dt = i/\hbar [\hat{H}_O + \hat{H}_R + \hat{H}_B, \hat{\rho} \hat{M}_{LM}] \quad (\text{Gl. 2-24})$$

mit der Annahme, daß der Relaxationseinfluß gegenüber den anderen Wechselwirkungen klein ist, indem er die Boltzmann-Dichte-Matrix $\hat{\rho}$ für das Gitter einführt und die Mittelung über alle Badvariablen ausführt. Die Matrixelemente von \hat{R} nehmen dann die Form

$$R_{m\mu n\nu m'\mu' n'\nu'} = \sum_{a,q} r_a J_q(\omega_a, T) \quad \text{an}, \quad (\text{Gl. 2-25})$$

wobei ω_a die Differenzen der Eigenwerte des Hamiltonians \hat{H}_O darstellt, d.h. es sind Linearkombinationen der Funktionen $J_q(\omega_a, T)$. Diese sind die Fouriertransformierten der Korrelationsfunktionen der Badoperatoren \hat{F}^q , und als solche gegeben durch

$$J_q(\omega, T) = 1/\hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} (\hat{F}^{q'}(0) \hat{F}^q(\tau))_{av} \quad \text{mit } q' = -q. \quad (\text{Gl. 2-26})$$

Nimmt man weiter an, daß die Kopplung zwischen Festkörper und Atom durch den Hamilton-Operator $\hat{H}_R = \vec{g} \mu \vec{S} \vec{H}$ gegeben wird, und daß die Funktionen $J_q(\omega_a, T)$ unabhängig von den Energieunterschieden ω_a sind, erhält man als Matrixelemente der Supermatrix \hat{R} schließlich

$$\begin{aligned}
 & \langle \mu m \nu n | \hat{R} | \mu' m' \nu' n' \rangle = \\
 & = \delta_{mm'} \delta_{nn'} \{ \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} [\lambda_z (2 \langle \nu | \hat{S}_z | \nu' \rangle \langle \mu' | \hat{S}_z | \mu \rangle - 1/2) - 1/2 (\lambda_x + \lambda_y)] + \\
 & + 1/2 (\lambda_x + \lambda_y) (\langle \nu | \hat{S}_+ | \nu' \rangle \langle \mu' | \hat{S}_- | \mu \rangle + \langle \nu | \hat{S}_- | \nu' \rangle \langle \mu' | \hat{S}_+ | \mu \rangle) + \\
 & + 1/2 (\lambda_x - \lambda_y) (\langle \nu | \hat{S}_+ | \nu' \rangle \langle \mu' | \hat{S}_+ | \mu \rangle + \langle \nu | \hat{S}_- | \nu' \rangle \langle \mu' | \hat{S}_- | \mu \rangle) \} \\
 & \hspace{15em} (G1. 2-27)
 \end{aligned}$$

mit $\lambda_i = 1/2 \mu^2 g_i^2 J_i(T)$, $i = x, y, z$. Die Badvariablen $\hat{F}^q(t)$ sind in diesem Fall die Magnetfeldkomponenten $H_i(t)$.

Der zweite Ansatz zur Berechnung der Relaxationssupermatrix R stammt von Blume und Clauser (Blume 1968; Clauser und Blume 1971; Sivardière und Blume 1975; Sivardière, Blume und Clauser 1975). Es wird angenommen, daß das relaxierende System von einer Folge von stochastisch verteilten, voneinander unabhängigen Stößen angetrieben wird. Der Relaxationsoperator lautet hier:

$$\hat{H}_R(t) = \hbar \sum_i \hat{V}_i \delta(t - t_i) \quad (G1. 2-28)$$

Die Folge eines Stoßes wird durch den Übergangoperator $\hat{T}_i = e^{-i\hat{V}_i}$ beschrieben. Es wird über die Art der Stöße gemittelt durch Einführung von

$$\hat{T}_{av} = (e^{-i\hat{V}_i^x})_{av} \quad (G1. 2-29)$$

und eine Relaxationssupermatrix definiert :

$$\hat{W} = \lambda (\hat{T}_{av} - 1) \quad (G1. 2-30)$$

Der Formalismus führt zu demselben Ausdruck für den Superoperator $(U(p))_{av}$, und für die Annahme isotrop verteilter Stöße (bzw. isotrope Relaxation im Hirstschen Bild) mit $S = 1/2$ erhält man auch dieselbe Relaxationssupermatrix wie die der Hirstschen Theorie.

Im folgenden wird mit der Hirstschen Theorie weitergearbeitet, weil sie die Wechselwirkungen zwischen dem Festkörper und dem Sondenatom weitergehend beschreibt als der stochastische Ansatz von Clauser und Blume. Die wesentlichen Annahmen, Einschränkungen und Näherungen, die gemacht worden sind, um zum vorliegenden Ausdruck für die Relaxationssupermatrix zu kommen, wer-

den im nächsten Kapitel zusammengestellt, da sie für eine Interpretation der Daten wichtig werden können.

2.3.2 Näherungen im Hirstschen Relaxationsmodell

2.3.2.1 'White-noise-approximation'

(Shenoy et al. 1976; Dattagupta et al. 1977)

Die Voraussetzung für die Gültigkeit der Hirstschen Störungsrechnung ist, daß der Relaxations-Hamilton-Operator klein genug ist, um, verglichen mit den anderen Wechselwirkungen, als Störung betrachtet werden zu können. Dies bedeutet hier, daß die Matrixelemente der Relaxationsmatrix, die im wesentlichen durch die Relaxationsfrequenzen gegeben sind, klein sein müssen gegenüber typischen Fluktuationsfrequenzen τ_c^{-1} im Gitter. Da die Relaxationsfrequenzen, die für die Beschreibung von Mößbauerspektren von Interesse sind, in der Größenordnung

$$1/10 \hat{H}_0/\hbar \leq \lambda_i \leq 10 \hat{H}_0/\hbar \quad (\text{Gl. 2-31})$$

liegen, gilt auch die Abschätzung

$$\hat{H}_0/\hbar \ll 1/\tau_c \quad (\text{Gl. 2-32})$$

Eine Hyperfeinwechselwirkung der Größenordnung $H_0 = 100 \text{ mm/s}$ liefert damit eine Relaxationszeit von $2 \times 10^{-10} \text{ sec}$. Typische Korrelationszeiten für die Badfluktuationen sind nach Gonzalez-Jimenez et al. (1974) 10^{-12} sec , nach Shenoy et al. (1976) jedoch $5 \times 10^{-10} \text{ sec}$, so daß es fraglich ist, ob die genannte Bedingung in jedem Fall erfüllt wird. Die Frequenzabhängigkeit der Fouriertransformierten der Korrelationsfunktionen der Badvariablen im Bereich der Hyperfeinfrequenzen darf dann nicht mehr vernachlässigt werden. Als Folge davon hängen die Elemente der Relaxationsmatrix nicht nur von den Relaxationsfrequenzen, sondern auch von den Differenzen der Hyperfeinenergien ab, und die Laufvariable ω geht auf komplizierte Weise in die Nebendiagonalelemente der Relaxationssupermatrix ein. Wie in Kap. 3.4 erläutert

wird, erschwert dies die numerische Behandlung ganz erheblich und macht eine Anwendung der Theorie im Falle des ^{237}Np nahezu unmöglich.

2.3.2.2 Sphärische Relaxation

Als weitere Vereinfachung der Theorie kann man fordern, daß die Fluktuationen der Badvariablen isotrop erfolgen sollen, daß also keine Vorzugsrichtung im Festkörper ausgewiesen sein soll. Dann werden die Fouriertransformierten der Korrelationsfunktionen der Badvariablen unabhängig von den Ortskoordinaten q , und eine mögliche Anisotropie in den Relaxationsfrequenzen ist allein zurückzuführen auf eine anisotrope Ankopplung des Atoms an das fluktuierende Magnetfeld. Dies bedeutet, daß sich eine Anisotropie der g -Faktoren in der Anisotropie der Relaxationsfrequenzen widerspiegeln müßte. Unter dieser Voraussetzung sind die Relaxationsfrequenzen mit der longitudinalen und transversalen Relaxationszeit verknüpft (Gonzalez-Jimenez et al. 1974) :

$$\begin{aligned} 1/T_1 &= \lambda_x + \lambda_y && \text{Spin-Gitter-Relaxation} \\ 1/T_2 &= \lambda_z + 1/2 (\lambda_x + \lambda_y) && \text{Spin-Spin-Relaxation} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-33})$$

Auf die Kopplungsmechanismen der verschiedenen Relaxationsarten im Festkörper wird im nächsten Kapitel eingegangen.

2.3.3 Relaxationsmechanismen im Festkörper

Drei Relaxationsprozesse spielen im nichtleitenden Paramagneten eine Rolle: die Spin-Gitter-Relaxation, die Spin-Spin-Relaxation und die Kreuzrelaxation.

2.3.3.1 Spin-Gitter-Relaxation

Betrachtet wird ein isoliert liegendes Kramers-Dublett, das unter magnetischer Wechselwirkung aufgespalten wird. Unter Relaxation versteht man Übergänge innerhalb dieses Dubletts. Aus Gründen der Energie- und Drehimpulserhaltung sind diese nur möglich, wenn das System an das Phononenbad des Festkörpers angekoppelt ist. Damit hängt die Übergangswahrscheinlichkeit von der Größe der übertragenen Energie und von der Zustandsdichte der Phononen, d.h. von der Stärke des Magnetfelds und der Temperatur des Festkörpers ab.

Drei verschiedene Prozesse tragen zur Spin-Gitter-Relaxationsfrequenz bei (z.B. Hellwege 1981; Orbach 1961; Scott und Jeffries 1962):

a) Direkt-Prozeß

Der Übergang erfolgt von einem Zustand des Kramers-Dubletts zum anderen mit dem Energieübertrag von $\Delta E = \mu_2 S H_{\text{eff}}$ an das Phononensystem. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist gegeben durch

$$1/\tau_D = K(\delta) \coth(\delta/2kT) \quad (\text{Gl. 2-34})$$

δ ist die Aufspaltungsenergie der Kramers-Dubletts im Magnetfeld, K ist eine temperaturunabhängige, von der Aufspaltungsenergie abhängige, im wesentlichen experimentell zu bestimmende Größe. Für kleine Aufspaltungen ($\delta \ll 2kT$) ist die Relaxationsfrequenz linear abhängig von der Temperatur:

$$1/\tau_D \sim A(\delta)T, \quad A(\delta) \rightarrow 0 \text{ für } \delta \rightarrow 0 \quad (\text{Gl. 2-35})$$

b) Raman-Prozeß

Der Übergang erfolgt hier über einen virtuellen, höher liegenden Zwischenzustand. Für Kramers-Ionen liefert die Theorie die Übergangswahrscheinlichkeit

$$1/\tau_R \sim T^9 \quad (\text{Gl. 2-36})$$

c) Orbach-Prozeß

Durch Phononenabsorption wird ein höher liegendes Kristallfeldniveau besetzt. Der Übergang von dort erfolgt dann zu einem Zustand des Grund-Kramers-Dubletts, der im Ausgangszustand nicht besetzt war. Die Wahrscheinlichkeit für den Orbach-Prozeß ist exponentiell von der Temperatur abhängig,

da eine merkliche Besetzung des nächsthöheren Kristallfeldzustands möglich sein muß.

$$1/\tau_0 \sim 1/(e^{\Delta/kT} - 1) \sim e^{-\Delta/kT} \text{ für } kT \ll \Delta \quad (\text{Gl. 2-37})$$

Δ ist die Energiedifferenz zum nächsthöheren Kristallfeldzustand.

Die Gesamt-Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich aus der Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten:

$$1/\tau_{SG} = 1/\tau_D + 1/\tau_R + 1/\tau_0 \quad (\text{Gl. 2-38})$$

Bei tiefen Temperaturen ist der Direktprozeß der wahrscheinlichste Spin-Gitter-Relaxationsprozeß, für sehr kleine magnetische Aufspaltungen wird seine Wahrscheinlichkeit jedoch auch gering. Mit steigender Temperatur wachsen die Spin-Gitter-Relaxationsfrequenzen stark an, weil auch die beiden anderen Prozesse wichtig werden.

2.3.3.2 Spin-Spin-Relaxation

Bei der Spin-Spin-Relaxation tauschen die Spins benachbarter Ionen Energie und Drehimpuls über die Dipol-Dipol-Kopplung miteinander aus. Es soll sich dabei um 'ähnliche' Spins handeln, d.h. daß alle beteiligten Ionen chemisch identisch sind und sich in demselben Kristallfeldzustand befinden. Energie- und Drehimpulserhaltung müssen nicht exakt erfüllt sein, da das Kristallgitter als nahezu unendlich großes Reservoir zur Verfügung steht. Die Dipol-Dipol-Kopplung des Spins \vec{S} mit dem benachbarten Spin \vec{S}_j wird gegeben durch (Abragam 1961)

$$\hat{H}_{d-d} = g_L^2 \mu^2 \sum_j 1/r_j^3 ((\vec{S} \vec{S}_j) - 3(\vec{S} \vec{r}_j)(\vec{S}_j \vec{r}_j)) \quad (\text{Gl. 2-39})$$

\vec{r}_j = Abstandsvektor zwischen dem Spin S und dem j-ten benachbarten Spin.

Die Spin-Spin-Relaxation ist damit stark konzentrationsabhängig. Durch diamagnetische Verdünnung der paramagnetischen Substanz können die Relaxationsraten herabgesetzt werden. Eine Temperaturabhängigkeit ist indirekt über die Besetzungswahrscheinlichkeit der beteiligten Niveaus zu erwarten.

Sie wird in Arbeiten von Blume (Blume 1965; Blume 1967) und Dattagupta (1975) behandelt, auf die später noch zurückgegriffen wird. Wie dort erläutert wird, können temperaturbedingte Umbesetzungen von Kristallfeldzuständen zu einer Abnahme der Relaxationsrate mit steigender Temperatur führen, wenn für höher liegende Kristallfeldniveaus der Relaxationsprozeß aufgrund der Drehimpulserhaltung weniger wahrscheinlich ist.

2.3.3.3 Kreuz-Relaxation

Im Gegensatz zu der unter 2.3.3.2 besprochenen Spin-Spin-Relaxation, bei der Wechselwirkungen zwischen 'ähnlichen' Spins auftreten, besteht die Dipol-Dipol-Kopplung bei der Kreuz-Relaxation zwischen 'unähnlichen' Spins, d.h. zwischen Spins chemisch verschiedener Ionenarten oder Kristallfeldzuständen. Aus Energieerhaltungsgründen müssen die Energieabstände der Zustandspaare, zwischen denen der Relaxationsprozeß abläuft, bei den verschiedenen Ionen innerhalb der Linienbreite gleich sein. Außerdem zeigt die Kreuz-Relaxation wegen ihrer Dipol-Dipol-Wechselwirkungsnatur auch eine Konzentrationsabhängigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Kreuzrelaxation aufgrund der unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände wird ebenfalls in den Arbeiten von Blume (1967; 1965) und Dattagupta (1975) eingehend behandelt.

3. EXPERIMENTELLE METHODE

3.1 QUELLE UND ABSORBER

Der angeregte Zustand $5/2^-$ des ^{237}Np kann, wie in Abbildung 2 auf Seite 6 dargestellt, durch die Zerfälle dreier verschiedener Elternnuklide bevölkert werden. In der vorliegenden Arbeit diente ^{241}Am in metallischer Form als Quellmaterial. Die Quelle mit einer Aktivität von 300 mCi wurde im Institut für Transurane (EURATOM) hergestellt und in eine Stahlkapsel dicht verpackt. In Strahlrichtung ist der Stahlmantel zu einem dünnen Fenster reduziert. Dadurch ist gewährleistet, daß der Austrittswinkel der γ -Strahlung eng begrenzt ist; dies erleichtert die Handhabung der Quelle mit recht hoher Aktivität.

Die Quelle wurde auf ihre Eignung als Ein-Linien-Quelle überprüft (Potzel 1984). Diese Überprüfung ergab eine minimale Linienbreite von $\Gamma_Q = 1.065$ mm/s. Bei ausreichend dünnen Absorbern ist mit einer minimalen Linienbreite im Mößbauerspektrum von $\Gamma = 2.11$ mm/s zu rechnen.

Als Absorber dienten die zu messenden metallorganischen Verbindungen des ^{237}Np . Eine Liste aller untersuchten Substanzen findet sich in Anhang A. Eine Menge der analysenreinen, polykristallinen Substanz mit ungefähr 100 mg ^{237}Np -Gehalt wurde mit feinpulvrigen Polyäthylen unter Schutzgas innig vermischt und zu einer Tablette gepreßt. Wegen der hohen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen mußte dabei sorgfältig jeder Luftkontakt vermieden werden. Die Tabletten wurden während des Preßvorgangs mit zwei dünnen Scheiben aus reinem Polyäthylen umgeben. Dadurch blieb die Substanz weitgehend vor Luft und Feuchtigkeit geschützt. Die Tablette wurde dann in eine mit feuchtigkeits- und luftfreiem Kontaktfett bestrichene Aluminiumkapsel eingebettet. Die Kapsel wurde kontaminationsfrei verschraubt und α -dicht verklebt. Die Dichtigkeit wurde durch einen Helium-Leck-Test nach den Strahlenschutzbestimmungen geprüft. In dieser Form gelangten die Substanzen als Absorber in dem Kryostaten zur Messung.

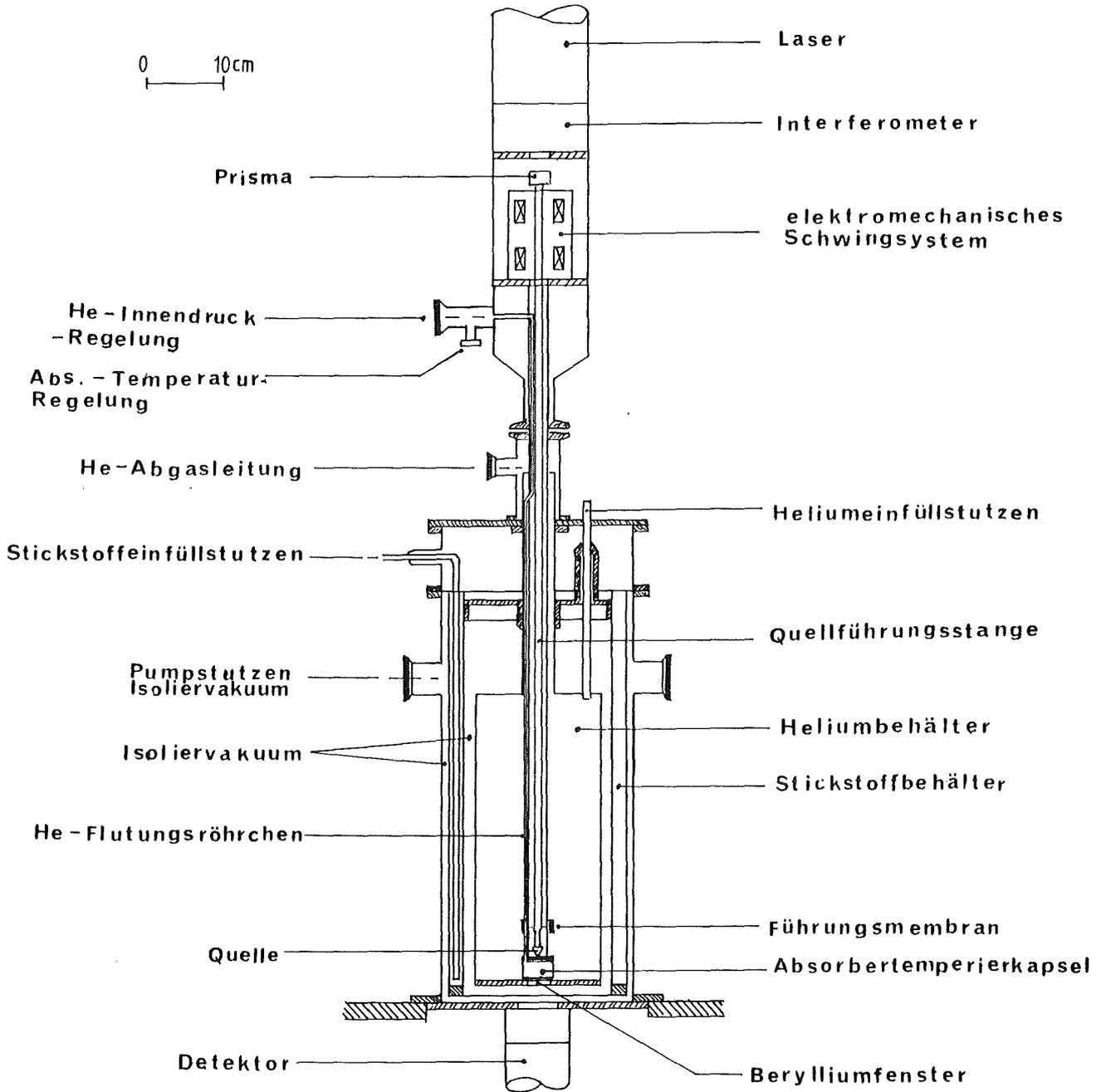


Abbildung 5. Aufbau des Mößbauerspektrometers

3.2 EXPERIMENTELLER AUFBAU

Die Aufnahme des Mößbauerspektrums erfolgte in Transmissionsgeometrie. Der Aufbau des Experiments ist in Abbildung 5 auf Seite 28 dargestellt. Die wesentlichen Bauteile sind der Kryostat mit Quelle und Absorber, der Quellantrieb mit dem Laserinterferometer zur Geschwindigkeitsmessung, der Detektor mit einem Schwellendiskriminator und zwei Vielkanalanalysatoren zur Datenaufnahme. Die Bauteile werden im folgenden einzeln besprochen.

3.2.1 Der Kryostat

Wie in Kapitel 2.1. erläutert, ist es wegen des niedrigen Debye-Waller-Faktors von Neptunium-Verbindungen notwendig, sowohl Quelle als auch Absorber auf möglichst niedrigen Temperaturen zu halten. Bei den vorliegenden Substanzen kommt noch erschwerend hinzu, daß die Absorption innerhalb eines sehr großen Geschwindigkeitsintervalls erfolgt, so daß die Intensität der Spektren äußerst gering ist. Daher muß auch die Geometrie des Aufbaus optimal gestaltet werden, um möglichst hohe Absorptionsintensitäten zu erzielen. Dies erfordert einen gedrängten Aufbau von Quelle, Absorber und Detektor. Um den höheren Debye-Waller-Faktor bei niedrigen Temperaturen für die Quelle weiterhin ausnutzen zu können, andererseits aber die Temperatur des Absorbers variabel zu machen, wird der Absorber in eine Temperierkapsel eingebaut, die in das Heliumbad eingebracht wird, während die Quelle von flüssigem Helium umspült wird. Den detaillierten Aufbau der Kapsel zeigt Abbildung 6 auf Seite 30.

Die Aluminiumhülle des Absorbers sitzt paßgenau in einem Kupferblock, der mit einer Heizwicklung umgeben ist. Die Wärmeleitung zwischen der Stahlaußenhülle der Temperierkapsel und dem Kupferblock wird durch Teflonscheiben unterbrochen. In den Kupferblock ist ein Germaniumwiderstand zur Temperaturmessung eingebettet. Der gute Wärmekontakt zum Kupferblock wird durch Silikonfett sichergestellt. Die Temperierkapsel wird mit Heliumgas geflutet; der Helium-Innendruck kann beliebig variiert und eingestellt werden. Über eine Heizstromregelung der Firma Leybold-Heraeus (Typ HR1) und den He-Innendruck in der Kapsel kann jede beliebige Temperatur zwischen 4.2 K

und ca. 40 K eingestellt und mit einer Abweichung von $< \pm 1\%$ über mehr als 25 Stunden Meßzeit konstant gehalten werden. Geeignete Heizleistungen sind hier einige zehn bis hundert mW, geeignete He-Innendrucke $\sim 3 \times 10^{-2}$ mbar. Das Magnetfeld, das die Heizspule in der Bohrung des Kupferblocks erzeugt, wurde gemessen und liegt bei $B = 0.032 \pm 0.012$ Gauß. Es muß damit bei der Auswertung der Spektren nicht berücksichtigt werden.

Durch Abpumpen des Heliumgases über dem Bad am Abgasstutzen des Heliumbehälters konnten für Absorber und Quelle Temperaturen bis zu 1.4 K erreicht werden.

In diesem Aufbau beträgt der Abstand zwischen Quelle und Absorber ca. 2 cm, der Abstand zwischen Quelle und Detektor ca. 7 cm. Das gesamte Innenteil des Kryostaten, d.h. die Führungsstange der Quelle und das Halterrohr, an das die Temperierkapsel angebracht ist, kann zum Absorberwechsel aus dem Kryostaten entfernt werden.

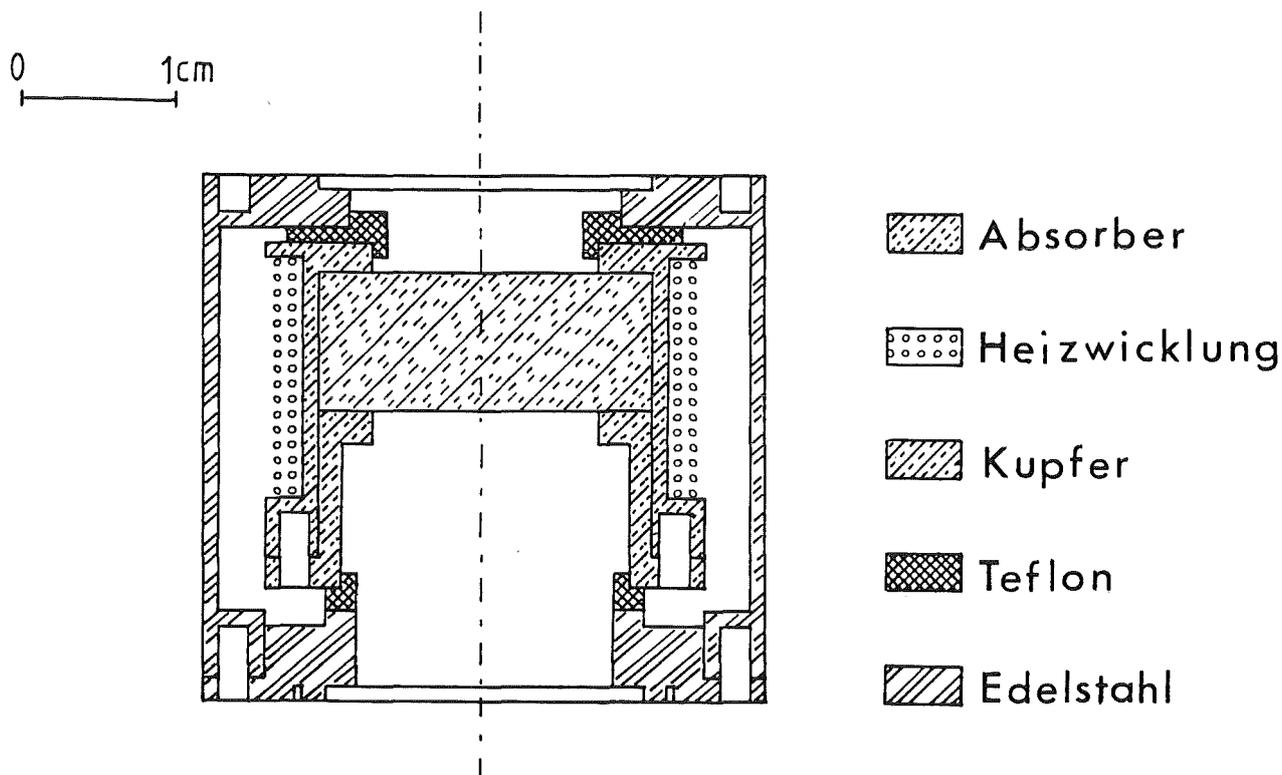


Abbildung 6. Aufbau der Temperierkapsel für den Absorber

3.2.2 Antriebssystem für die Quelle und Laserinterferometer

Die Dopplergeschwindigkeiten, mit denen die Quelle bewegt wird, werden durch ein elektromagnetisches Schwingsystem der Firma WISSEL erzeugt. Ein vorzuzählendes Geschwindigkeitsintervall wird sinusförmig durchfahren. Die Übertragungsstange, an deren unterem Ende die Quelle befestigt ist, wird durch eine Membran geführt, so daß ein seitliches Ausbrechen vermindert wird.

Am oberen Ende der Antriebsstange ist ein Prisma befestigt, das als Teil eines Michelson-Interferometers zur Geschwindigkeitsmessung dient. Über die Zahl der Nulldurchgänge der Interferenzintensität wird die Ortsänderung des Prismas in einem gegebenen Zeitintervall und damit die mittlere Geschwindigkeit in diesem Zeitintervall gemessen. Einzelheiten des Meßprinzips sind im Anhang B erläutert.

3.2.3 Detektor und Datenaufnahme

Die durch den Absorber transmittierte γ -Strahlung der Quelle wird in einem bleidotierten Plastiksziintillator (Bleidotierung 5%, Maße 2"×50 mm) nachgewiesen. Die Schnelligkeit von Plastiksziintillatoren gestattet die Verarbeitung sehr hoher Zählraten; auf eine gute Energieauflösung hingegen kann im Falle der ^{241}Am -Quelle verzichtet werden. Die Signale des Plastiksziintillators werden in einem Photomultiplier des Typs XP2020 der Firma Valvo verstärkt, der bei einer Spannung von ca. 2.3 kV betrieben wird. Es wird das Anodensignal weiterverarbeitet.

Das Energiespektrum der ^{241}Am -Quelle erlaubt es, zur Diskriminierung nur eine untere Schwelle zu setzen, da höherenergetische γ -Quanten als die des Mößbauerübergangs keinen wesentlichen Beitrag zum Spektrum mehr leisten. Daher wird mit einem Constant-Fraction-Diskriminator eine untere Schwelle so gesetzt, daß das Linienintensitäts- zu Zählraten-Verhältnis optimal ist. Niederenergetische γ -Quanten der anderen Kernübergänge werden damit verworfen.

Die Zählraten aus dem Constant-Fraction-Diskriminator werden in einen Vielkanalanalysator der Firma WISSEL, der im Multiscaling-Betrieb arbeitet,

eingelassen. In einen zweiten Vielkanalanalysator werden die Zählraten des Laserinterferometers zur Geschwindigkeitsmessung gespeichert. Die Kanalfortschaltung und die Synchronisation beider Vielkanalanalysatoren wird durch den Funktionsgenerator des Quellenantriebes gesteuert. Die Vielkanalanalysatoren arbeiten mit 4096 Kanälen und einer Kanalfortschaltzeit von 16 μ s bei einer Durchlauffrequenz von 15 Hz.

Über eine Schnittstelle sind beide Vielkanalanalysatoren mit einem Rechner des Typs PDP 11/34 verbunden; dort wird eine Rohbearbeitung der Daten durchgeführt. Die endgültige Auswertung der Daten erfolgt auf einem Großrechner des Typs IBM 3090 bzw. Siemens 7890 des Kernforschungszentrums.

Ein Blockschaltbild des Versuchsaufbaus zeigt Abbildung 7.

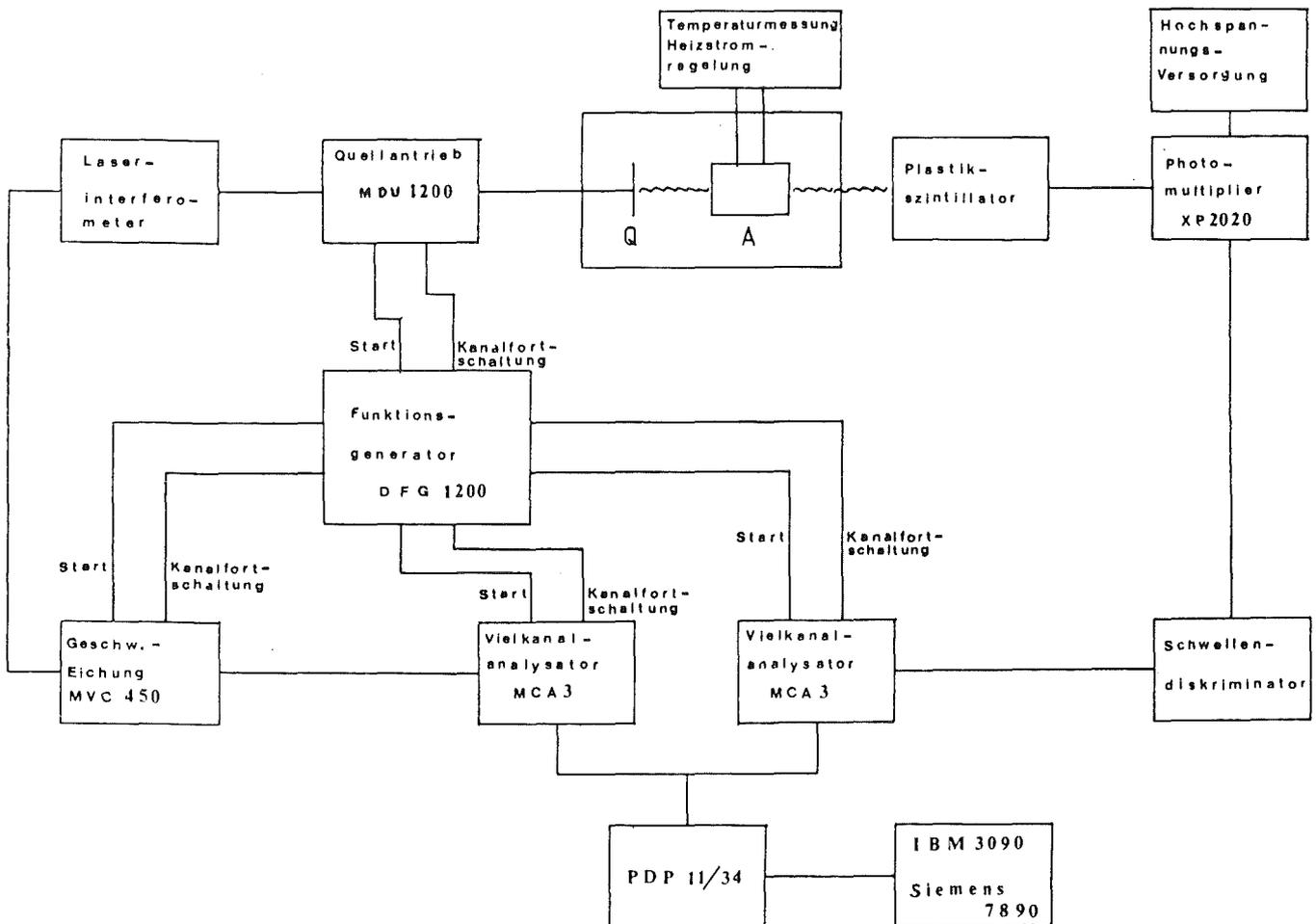


Abbildung 7. Blockschaltbild des Versuchsaufbaus

3.3 BEHANDLUNG DER ROHDATEN

In den 4096 Kanälen des Vielkanalanalysators liegt das Mößbauerspektrum zweimal vor, da der Geschwindigkeitsbereich zwischen $+v_{\max}$ und $-v_{\max}$ zweimal, in verschiedener Richtung, durchlaufen wird. Dem Mößbauereffekt überlagert ist ein Geometrieeffekt, da die Quelle während des Geschwindigkeitsdurchlaufs ihre Position relativ zum Detektor ändert und damit der Nachweiswinkel variiert wird. Die räumliche Amplitude Δr der Quelle, und damit der Geometrieeffekt, ist umso größer, je größer die gewählte Maximalgeschwindigkeit und je kleiner die Durchlauffrequenz ist, da gilt $\Delta r = v_{\max}/\omega$. Ist außerdem die gesamte absorbierte Intensität auf einen breiten Geschwindigkeitsbereich verteilt und als Folge die Linientiefe gering, wie es bei organometallischen ^{237}Np - Verbindungen als Absorber der Fall ist, kann der Geometrieeffekt gleich groß oder sogar größer sein als der Mößbauereffekt.

Weiterhin machen sich auch Abweichungen von der reinen Sinusform des Geschwindigkeitsspektrums schon bemerkbar; es reicht z.B. aus, daß der Ort des Geschwindigkeits-Nulldurchgangs von einem Durchgang zum anderen um $3.5 \mu\text{m}$ versetzt wird, um in der Zählrate des Mößbauerspektrums eine Abweichung von 10^{-4} zu erzeugen. In derselben Größenordnung liegen aber die Linientiefen des Mößbauerspektrums. Die Genauigkeit des Systems ist mit $0.5 \text{ }^\circ/\text{oo}$ spezifiziert; dies entspricht bei einer Maximalgeschwindigkeit von 150 mm/s und einer Durchlauffrequenz von 15 Hz einem möglichen Versatz von $5 \mu\text{m}$, so daß die genannten Effekte aufgrund der geringen Linientiefe der Spektren eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen.

Zur Korrektur dieser Effekte wurden zwei Schritte unternommen: das Rohdatenspektrum wurde gefaltet und je vier gefaltete Kanäle zusammengefaßt (Haffner 1984), um die beiden spiegelbildlichen Mößbauerspektren zu einem zu reduzieren und den Geometrieeffekt in erster Ordnung zu korrigieren. Das gefaltete Geschwindigkeitsspektrum wurde dann durch eine Fourierreihe approximiert, um die Abweichung vom exakt sinusförmigen Verlauf zu erfassen. Aus der ermittelten Funktion für $v(t)$ wird die Ortsfunktion der Quelle berechnet, und daraus die Zählrate $Z(t) \sim 1/(r(t))^2$. Mit dieser Funktion wird die Grundlinie des Mößbauerspektrums korrigiert. Eine ausführliche Be-

schreibung des Verfahrens befindet sich im Anhang C. In Abbildung 8 auf Seite 35 wird ein Mößbauerspektrum vor und nach der Grundlinienkorrektur gezeigt.

Nach erfolgter Grundlinienkorrektur werden die so vorbereiteten Daten auf den Großrechner IBM 3090/Siemens 7890 übertragen und dort ausgewertet. Wegen der aufwendigen numerischen Verfahren zur Beschreibung der Spektren der organometallischen Neptuniumverbindungen, die sehr viel Rechenzeit benötigen, war eine Auswertung auf dem Laborrechner PDP 11/34 nicht mehr möglich.

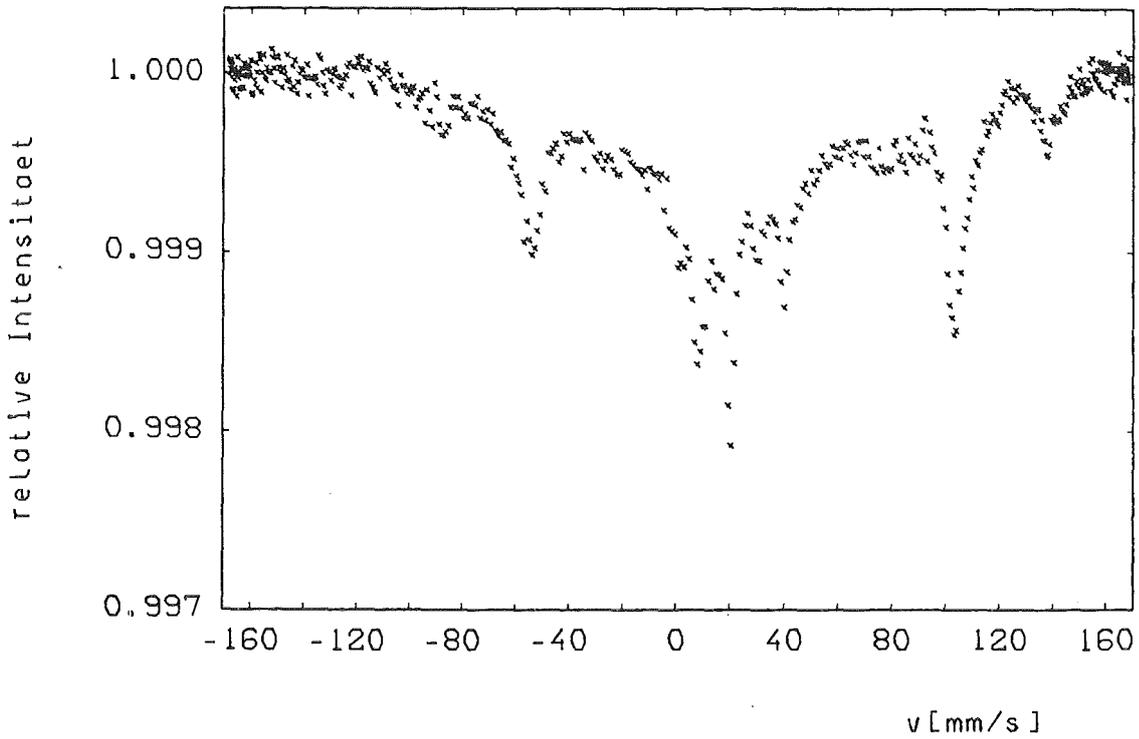
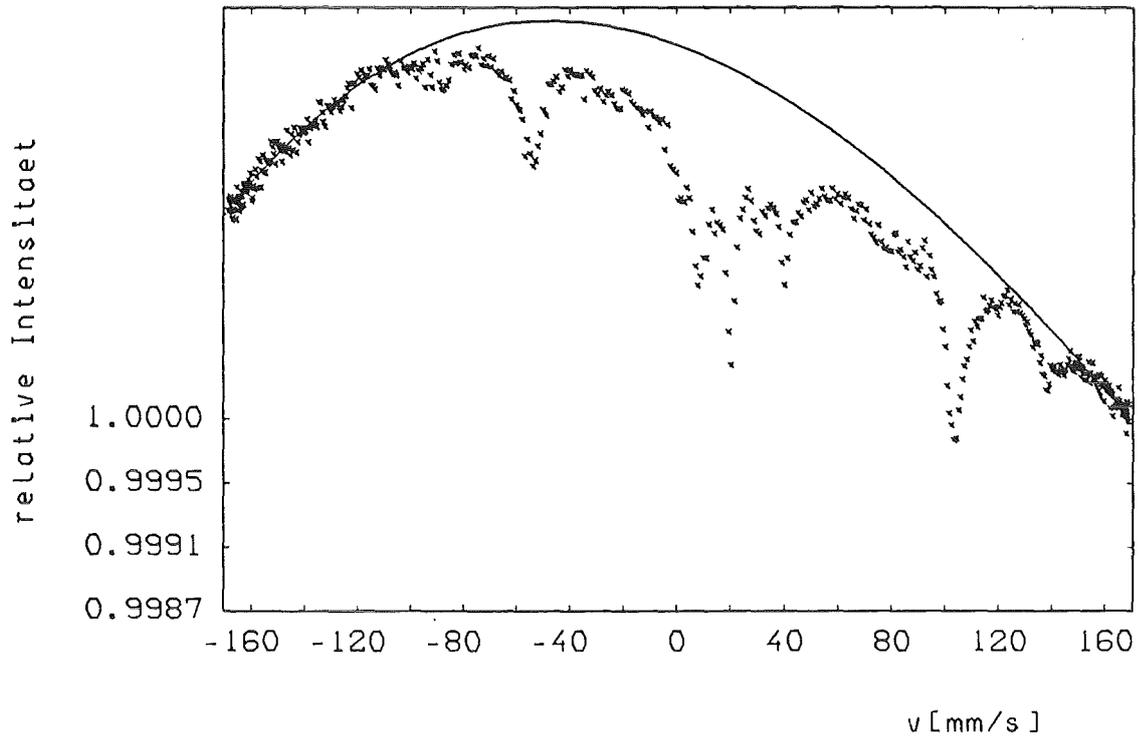


Abbildung 8. Grundlinienkorrektur, gezeigt am Spektrum von $\text{NpCp}_3\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$.

3.4 ANALYSE DER SPEKTREN

3.4.1 Das paramagnetische Relaxationsmodell

Wie in Kapitel 2.3 erläutert wurde, wird das Mößbauerspektrum einer $^{237}\text{Np}^{4+}$ -Verbindung unter paramagnetischem Relaxationseinfluß durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\begin{aligned}
 I(p) &= \text{Re} \sum_M \hat{M}_{LM}^+ (U(p))_{av} \hat{M}_{LM} = \\
 &= \text{Re} \sum_M \hat{M}_{LM}^+ (p - i/\hbar \hat{H}_O^x - \hat{R})^{-1} \hat{M}_{LM}, \quad p = \Gamma/2 - i\omega \quad (\text{Gl. 3-1})
 \end{aligned}$$

Hierin sind \hat{M}_{LM} und \hat{M}_{LM}^+ Multipoloperatoren, die den elektromagnetischen Kernübergang der Multipolarität L und der Polarisierung M beschreiben. Γ ist die natürliche Linienbreite des Mößbauerniveaus, ω ist die Frequenzverschiebung der γ -Strahlung aufgrund des Dopplereffekts, \hat{H}_O^x ist der dem Hyperfeinkopplungsoperator zugeordnete Liouville-Operator, und \hat{R} ist die Relaxationssupermatrix, die alle physikalische Information über den Relaxationsvorgang enthält.

Eine grundlegende Modellvorstellung für die Beschreibung der Spektren ist die, daß der Kristallfeldgrundzustand für die Elektronenkonfiguration $5f^3$ ($^4I_{9/2}$) des vierwertigen Neptuniums ein zweifach entartetes Kramers-Dublett ist. Außerdem soll der erste angeregte Elektronenzustand energetisch so hoch liegen, daß er bei den vorliegenden Meßtemperaturen thermisch nahezu unbesetzt ist. Beide Annahmen werden durch die Messung des magnetischen Moments einer Vielzahl von organometallischen Np^{4+} -Verbindungen unterstützt (Klenze 1985; Bohlander 1986). So wurde z.B. der erste angeregte Zustand für $\text{Np}(\text{COT})_2$ bei 400 K nachgewiesen.

Der Operator $(U(p))_{av}^{-1}$ ist ein Superoperator, dessen Eigenwerte die Energien und die Linienbreiten aller möglichen Übergänge zwischen dem Mößbauerniveau und dem Grundzustand des Kerns enthalten. Der Operator \hat{H}_O^x kann aus dem Hyperfeinkopplungsoperator \hat{H}_O gemäß Gl. 2-23 berechnet werden, und der Superoperator \hat{R} in der hier verwendeten Form ist durch Gl. 2-27 gegeben. Im folgenden sollen die Symbole μm , $\mu' m'$ die Anfangszustände (μ = Elektronenzustand, m = Kernquantenzahl) und νn , $\nu' n'$ die Endzustände kennzeichnen. Als

Hamilton-Operator für die Hyperfeinwechselwirkung \hat{H}_O wurde folgender Operator zugrunde gelegt:

$$\begin{aligned} \hat{H}_O &= \sum_{i=x,y,z} A_i \hat{I}_i \hat{S}_i + eQV_{z,z}/4I(2I-1) (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta'(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)) = \\ &= A_z \hat{I}_z \hat{S}_z + (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) (A_x + A_y)/4 + (\hat{S}_+ \hat{I}_+ + \hat{S}_- \hat{I}_-) (A_x - A_y)/4 + \\ &+ eQV_{z,z}/4I(2I-1) (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta'/2 (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)) \quad (Gl. 3-2) \end{aligned}$$

$\hat{S}_z, \hat{S}_+, \hat{S}_-; \hat{I}_z, \hat{I}_+, \hat{I}_-$ sind Drehimpulsoperatoren. Die Belegung der Matrix $\langle \mu m | \hat{A} \hat{S} | \mu' m' \rangle$ ist im Anhang D gegeben.

Die Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors im angeregten wie im Grundzustand verhalten sich wie die magnetischen Momente der entsprechenden Zustände, also $A_{i,a}/A_{i,g} = \mu_a/\mu_g = 0.535$. Dies folgt aus Gl. 2-11. Für das Verhältnis des Quadrupolmoments von angeregtem und Grundzustand wurde $Q_a/Q_g = 0.99$ verwendet (siehe Tabelle 1).

Dieser Hamiltonoperator enthält keine Einschränkungen bezüglich der niedrigsten erlaubten Symmetrie bzw. bezüglich der Deckung der Hauptachsensysteme der Tensoren A_i bzw. V_{ii} . Für den paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensor ist auch der völlig anisotrope Fall $A_z \neq A_x \neq A_y$ zugelassen. Aus praktischen Gründen wurde A_z jedoch als größte der drei Komponenten festgesetzt. Der elektrische Feldgradient ist in seinem Hauptachsensystem $x'y'z'$ gegeben. Dort sind V_{zz} und η gemäß Gl. 2-7 definiert. Das Koordinatensystem $x'y'z'$ kann mit Hilfe der drei Eulerschen Winkel α, β und γ in das System xyz übergeführt werden. Die Matrixelemente für die elektrische Quadrupolwechselwirkung, projiziert auf das System xyz lauten dann (Matthias, Schneider, Steffen 1963):

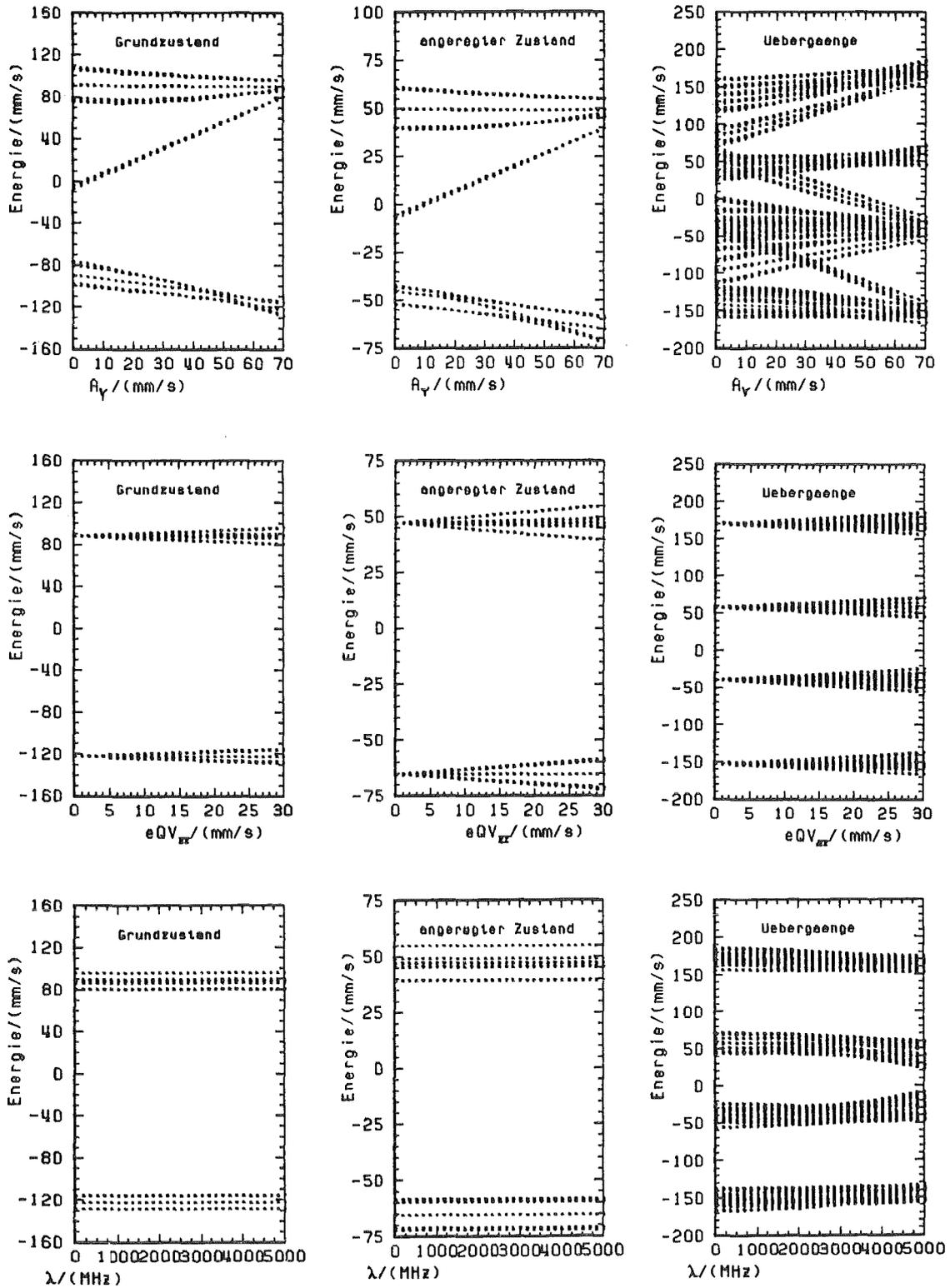
$$\begin{aligned} \langle \text{Im} | \hat{H}_Q | \text{Im} \rangle &= 1/2 eQV_{z,z}/4I(2I-1) \{ (3\cos^2\beta - 1 + \eta'\sin^2\beta\cos 2\alpha) \times \\ &\quad \times (3m^2 - I(I+1)) \} \\ \langle \text{Im} | \hat{H}_Q | \text{Im} \pm 1 \rangle &= 3/2 eQV_{z,z}/4I(2I-1) \sin\beta \{ \cos\beta \mp \eta'/6 [(1 \pm \cos\beta) e^{2i\alpha} + \\ &\quad - (1 \mp \cos\beta) e^{-2i\alpha}] \} e^{\pm i\gamma} (2m \pm 1) [(I \mp m)(I \pm m + 1)]^{1/2} \\ \langle \text{Im} | \hat{H}_Q | \text{Im} \pm 2 \rangle &= 3/4 eQV_{z,z}/4I(2I-1) \{ \sin^2\beta + \eta'/6 [(1 \pm \cos\beta)^2 e^{2i\alpha} + \\ &\quad + (1 \mp \cos\beta)^2 e^{-2i\alpha}] \} e^{\pm 2i\gamma} [(I \pm m + 2)(I \pm m + 1)(I \mp m)(I \mp m - 1)]^{1/2} \end{aligned} \quad (Gl. 3-3)$$

Unter dem angegebenen Hamilton-Operator spalten der angeregte und der Grundzustand des Kerns in je 12 Unterzustände auf $((2S+1) \times (2I+1))=12$ mit $S=1/2$, $I=5/2$). Wegen der allgemeinen Form des Hamiltonoperators sind alle Zustände Linearkombinationen der reinen I_z -Wellenfunktionen; daher werden insgesamt $12 \times 12 = 144$ Übergänge möglich. Die Aufspaltung des angeregten und des Grundzustandes sowie die Energien der 144 Übergänge werden anhand einiger beispielhafter Parameter-Sätze der Hyperfeinkopplungsgrößen in Abbildung 9 auf Seite 39/40 gezeigt.

Auch für die Relaxationssupermatrix wurde eine möglichst allgemeine Formulierung gewählt. Selbst mit der Annahme sphärischer Relaxation konnte nicht von einem isotropen Relaxationsverhalten ausgegangen werden, weil bei den vorliegenden Verbindungen zum Teil mit einer sehr niedrigen Kristallfeldsymmetrie zu rechnen war. Daher wurde die von Shenoy et al. (1976) gegebene Relaxationssupermatrix (Gl. 2-27) in ihrer allgemeinsten Form zur Beschreibung des Relaxationseinflusses verwendet. λ_x , λ_y und λ_z sind die Relaxationsraten entlang der x-, y- und z-Richtung. Innerhalb der 'white-noise-approximation' sind sie gegeben durch:

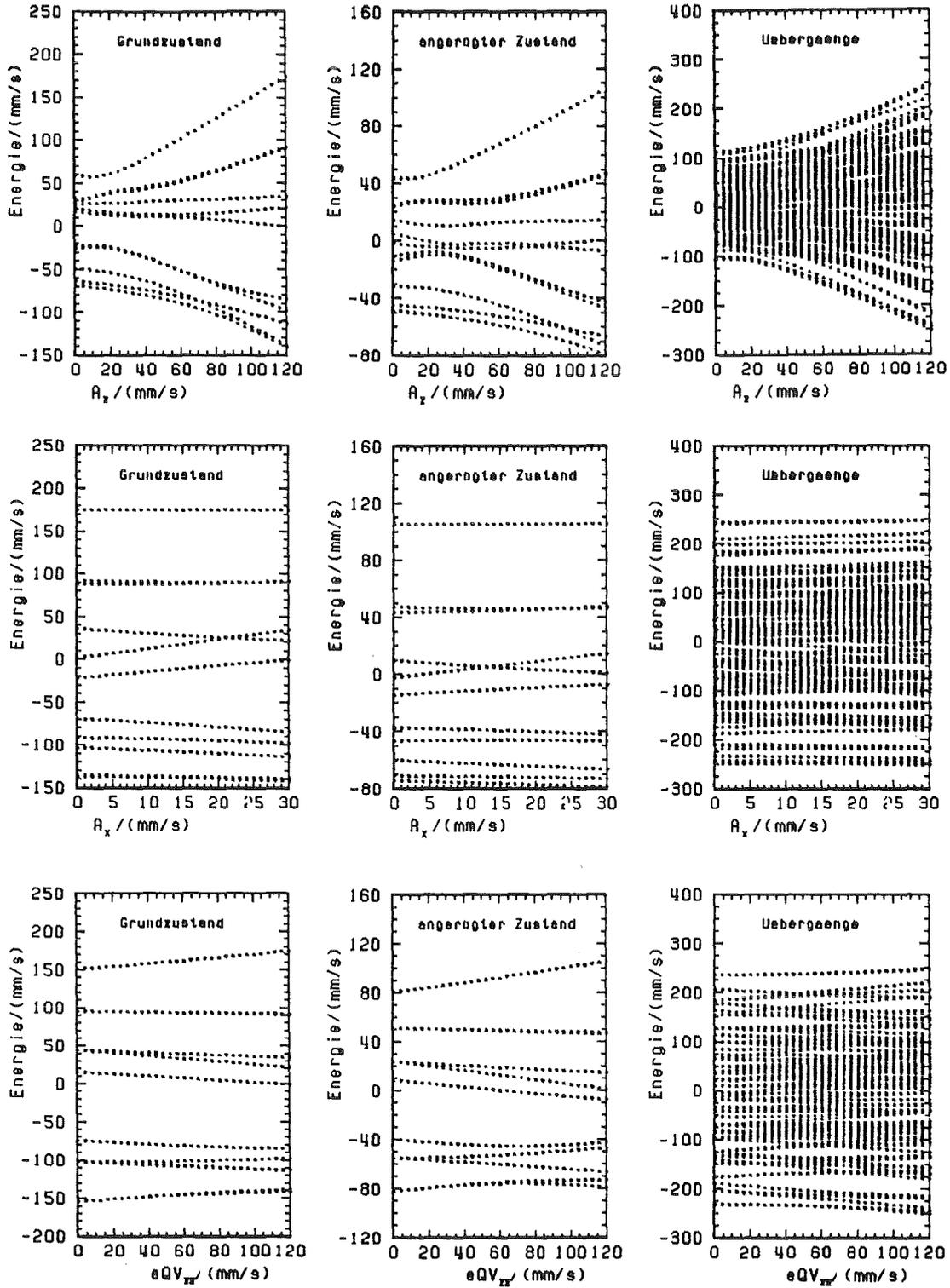
$$\lambda_q = 1/2 g_q^2 \mu^2 J_q(T), \quad q=x,y,z \quad (\text{Gl. 3-4})$$

Aus den Matrixelementen der Einzeloperatoren können die Matrixelemente des Superoperators $\langle \mu' m' v' n' | (p - (1/\hbar) \hat{H}_O^x - \hat{R}) | \mu m v n \rangle$ berechnet werden. Diese Matrix ist in der verwendeten Form komplex, nicht-hermitesch und nicht-normal ($\hat{U} \hat{U}^\dagger \neq \hat{U}^\dagger \hat{U}$), d.h. nicht analytisch diagonalisierbar. Im folgenden Schritt muß diese Matrix invertiert werden, um daraus das Mößbauerspektrum zu berechnen. Es gibt keine Möglichkeit, die Matrix, etwa durch Faktorisierung in Untermatrizen, so zu vereinfachen, daß sie leichter handhabbar wird.



$A_z = A_x = 70 \text{ mm/s}$, $A_y = 0 \dots 70 \text{ mm/s}$, $eQV_{zz} = 0 \dots 30 \text{ mm/s}$,
 $\eta = 1$, $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 0 \dots 5000 \text{ MHz}$, $\alpha = \gamma = 0$, $\beta = 90^\circ$

Abbildung 9. Aufspaltungen der Kernzustände und Übergangsenergien für einige Parametersätze (die Parameterwerte sind im Bild gegeben); Fortsetzung siehe nächste Seite



$A_z = 0 \dots 120 \text{ mm/s}$, $A_x = 0 \dots 30 \text{ mm/s}$, $A_y = 30 \text{ mm/s}$, $eQV_{zz} = 0 \dots 120 \text{ mm/s}$,
 $\alpha = \beta = 0$, $\beta = 30^\circ$, $\eta = 0.5$, $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 0$

Abbildung 9, Fortsetzung

3.4.2 Numerische Realisierung

Zur Berechnung des Linienprofils muß das Matrixprodukt $\hat{M}_{LM}^+ (U(p))_{av} \hat{M}_{LM}$ bestimmt werden. Dazu muß die inzwischen bekannte Matrix $(p - (i/\hbar)\hat{H}_0^x - \hat{R})$ invertiert werden, um $(U(p))_{av}$ zu berechnen. Da $(U(p))_{av} = (p - (i/\hbar)\hat{H}_0^x - \hat{R})^{-1}$ von der Laufvariablen ω abhängt, muß die erforderliche Inversion der Matrix an jedem Spektrumspunkt, also 512 mal, ausgeführt werden, um ein Spektrum zu berechnen. An einem Großrechner des Typs Siemens 7890 benötigt diese Prozedur mit einer Standardroutine für die Inversion einer komplexen, nicht-hermiteschen Matrix der Dimension 144×144 (Programm MA23B der Harwell-Unterprogramm-Bibliothek) etwa 25 min Rechenzeit. Eine Spektrumsanpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ist damit in der Praxis nicht durchführbar.

Shenoy und Dunlap (1976) sowie Price (1976) und Clauser (1971) zeigen jedoch einen Ausweg. Innerhalb der 'white-noise-approximation' erscheint die Laufvariable ω nur in der Hauptdiagonalen (Shenoy et al. 1976). Damit kann eine Matrix $\hat{U} = (p - (i/\hbar)\hat{H}_0^x - \hat{R}) + i\omega$ berechnet werden, die von ω unabhängig ist. Diese wird mit einem üblichen Diagonalisierungsverfahren einmal diagonalisiert, und es gilt dann

$$(U(p))_{av} = (\hat{U} - i\omega)^{-1} = (\hat{V}^+ \hat{\lambda} \hat{V} - i\omega)^{-1} = (\hat{V}^+ (\hat{\lambda} - i\omega) \hat{V})^{-1} \quad (\text{Gl. 3-5})$$

wobei $\hat{\lambda}$ die Diagonalform der Matrix \hat{U} ist, und \hat{V} die Transformationsmatrizen der Diagonalisierung sind, die als Spaltenvektoren die Eigenvektoren von \hat{U} enthalten. $\hat{\lambda}$ ist die Matrix der Eigenwerte von \hat{U} . Jetzt ist an jedem Spektrumspunkt nur noch die Inversion einer Diagonalmatrix zu bewältigen, was schnell und einfach durchgeführt werden kann.

Zur Diagonalisierung der Matrix \hat{U} wurde ebenfalls ein Standard-Unterprogramm benützt (IMSL-Programm-Bibliothek, Unterprogramm EIGCC). Es verwendet den QR- bzw. LR-Algorithmus. Die mathematischen Grundlagen sind bei Peters und Wilkinson (1970), Martin und Wilkinson (1968) und Parlett und Reinsch (1969) dargestellt.

Wie zuvor schon erwähnt, ist die Matrix \hat{U} nicht exakt diagonalisierbar. Das Diagonalisierungsverfahren sucht daher eine Matrix \hat{U}' , die diagonalisierbar ist und nur um eine möglichst kleine Differenz $\hat{\epsilon}$ von \hat{U} abweicht. Es liefert dann die Eigenwerte und Eigenvektoren dieser Näherungsmatrix; diese weichen um eine Differenz $\hat{\epsilon}'$ von den 'echten' Eigenwerten und Eigenvektoren ab. Die Überprüfung der Näherung an vielen Beispielen ergibt, daß die Abweichung der durch Diagonalisierung genäherten Spektren von den durch Matrixinversion an jedem Spektrumspunkt exakt berechneten Spektren sehr gering ist, so daß sie für die Auswertung gemessener Spektren mit statistischen Fehlern nicht berücksichtigt werden muß. Insbesondere liefert auch die Näherung durch Diagonalisierung stetige Abhängigkeiten der Übergangsenergien von den Aufspaltungsparametern. In der Vielzahl der Parametersätze, aus denen zur Prüfung der Methode ein Mößbauerspektrum berechnet wurde, werden für die Übergangsintensitäten vereinzelt Streuungen beobachtet, die jedoch so selten sind, daß das Näherungsverfahren benutzt werden kann. Beispiele für die so berechnete Abhängigkeit der Übergangsenergien von den Aufspaltungsparametern zeigt Abbildung 9 auf Seite 39/40.

Ist $\hat{\lambda}$ die diagonalisierte Form der Matrix \hat{U} und sind \hat{V}^+ und \hat{V} die Transformationsmatrizen, dann wird das Mößbauerspektrum nun gegeben durch den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 I(\omega) &= \text{Re} \sum_M (\hat{M}_{LM}^+ [\hat{V}^+ (\hat{\lambda} - i\omega) \hat{V}]^{-1} \hat{M}_{LM}) \\
 &= \text{Re} \sum_M (\hat{M}_{LM}^+ \hat{V} (\hat{\lambda} - i\omega)^{-1} \hat{V}^+ \hat{M}_{LM}), \quad (\text{Gl. 3-6})
 \end{aligned}$$

da die Rotationsmatrix \hat{V} , die die Eigenvektoren enthält, unitär ist: $\hat{V}^+ \hat{V} = 1$; $\hat{V}^+ = \hat{V}^{-1}$.

Die Eigenwerte $\hat{\lambda}$ enthalten die Übergangsenergien des Systems und die Information über die Linienbreite der Übergänge, während die Eigenvektoren zur Bestimmung der Übergangsintensitäten beitragen. Die i-te Spalte der Matrix \hat{V} enthält die Koeffizienten der Linearkombination der Basisvektoren, die den Übergang beschreiben, zum i-ten Eigenwert. Nach Wegener (1966) ist die Intensität eines Mößbauerübergangs gegeben durch

$$I_i = \sum_{(m-n)=+1,0,-1} \left| \sum_{\substack{m,n,(m-n)=\text{konst.} \\ \mu,\nu}} M_{\mu m \nu n}(\theta, \phi) a_i(\mu m \nu n) \right|^2 \quad (\text{Gl. 3-7})$$

Dabei sind $a_i(\mu m \nu n)$ die Koeffizienten der Linearkombinationen der Basiszustände des i-ten Übergangs $\mu m \rightarrow \nu n$, und $M_{\mu m \nu n}(\theta, \phi)$ enthält das 3-j-Symbol

$$\begin{pmatrix} I_g & L & I_a \\ -m & -q & n \end{pmatrix}, \quad q = n - m$$

das in Tabellen nachgeschlagen werden kann (z.B. Appel, Schopper 1968).

$M_{\mu\nu n}$ wird damit berechnet nach

$$M_{\mu\nu n}(\theta, \phi) = (-1)^{5/2-m} \begin{pmatrix} 5/2 & 1 & 5/2 \\ -m & -q & n \end{pmatrix} \delta_{\mu\nu} Y_{1,q}(\theta, \phi), \quad Y_{LM} = \text{Kugelfunktionen} \quad (\text{Gl. 3-8})$$

Da polykristallines Material vorliegt, ist die Richtung der emittierten bzw. absorbierten Strahlung bezüglich der Wechselwirkungsrichtungen des inneren Systems nicht ausgezeichnet. Dies wird berücksichtigt durch die Integration über alle Raumrichtungen (θ, ϕ) der Größe $M_{\mu\nu n}$, die für alle Polarisierungen den konstanten Faktor $1/3$ liefert. Dieser geht in eine Normierungsgröße ein. \hat{M}_{LM} und \hat{M}_{LM}^+ sind in dieser Darstellung Vektoren, deren Komponenten durch die Größen $M_{\mu\nu n}$ gegeben sind.

Das Linienprofil des Mößbauerspektrums ergibt sich schließlich zu

$$I(\omega) = Z_{\infty} - N \sum_{j=1}^{144} (I_j \operatorname{Re}(\lambda_j - i(\omega - \delta))^{-1}) \quad (\text{Gl. 3-9})$$

N ist hierin eine Normierungsgröße, in die experimentelle Parameter wie die spezifische Aktivität der Quelle, Absorbermasse, Effektivität des Detektors, Geometrie des Aufbaus, Debye-Waller-Faktor des Materials usw. eingehen.

Einige simulierte Relaxationsspektren mit isotropen Relaxationsfrequenzen sind in Abbildung 10 auf Seite 45 dargestellt. Die Vergrößerung der Relaxationsfrequenzen allein bewirkt, daß sich die Mößbauerspektren von Viellinienspektren mit schmalen Linien zu einer lorentzförmigen Einzellinie bzw. zu einer kleinen, nicht mehr aufgelösten Quadrupolaufspaltung verändern.

Unter Benutzung des Diagonalisierungsverfahrens kann die benötigte Rechenzeit auf ca. 8 s pro Spektrum reduziert werden. Damit ist es möglich, zur Beschreibung der Spektren ein Anpassungsverfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu verwenden. In diesem Least-squares-fit-Programm kann eine Überlagerung von maximal 2 Relaxationsspektren, 2 Quadrupolaufspaltungen und zwei lorentzförmigen Einzellinien an ein gemessenes Spektrum angepaßt werden. Für die Einzellinien wurden dafür Funktionen des Typs

$$F(\omega) = Z_{\infty} - I(\Gamma/2)^2 / ((\omega - \delta)^2 + \Gamma^2/4) \quad (\text{Gl. 3-10})$$

verwendet. Die Quadrupolaufspaltungen werden nach der Methode von Geggus (1986) beschrieben, indem die Abhängigkeit der Energieeigenwerte und der Übergangsintensitäten von η durch Polynome 5. Ordnung approximiert werden. Anpassungsparameter sind damit die folgenden Größen:

Je Relaxationsspektrum

- die Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors A_z , A_x und A_y ,
- die Quadrupolkopplungskonstante eQV_{zz} , η und die Eulerschen Winkel α , β und γ ,
- die anisotropen Relaxationsfrequenzen λ_x , λ_y und λ_z und die Linienbreite Γ ,
- die Isomeriewerschiebung δ ,
- die Normierungsgröße für die Absorptionsintensität N ,

je Quadrupolaufspaltung

- Intensität, Linienbreite Γ , Isomeriewerschiebung δ , Quadrupolkopplungskonstante eQV_{zz} und η ,

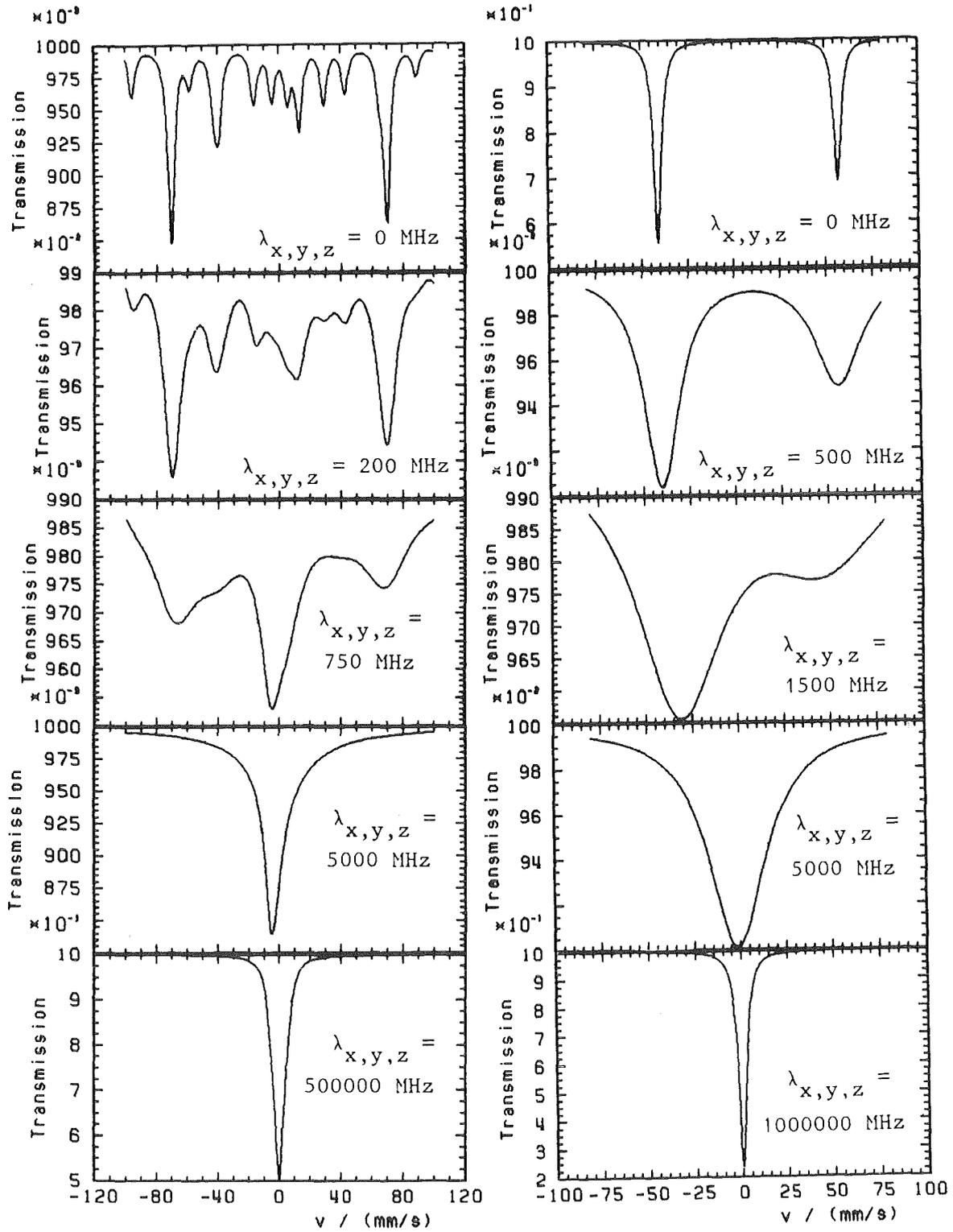
und je Einzellinie

- Intensität, Linienbreite Γ und Isomeriewerschiebung δ .

Außerdem wird die Zählrate bei völliger Resonanzverstimmung Z_∞ angepaßt.

In jedem Iterationsschritt des Anpassungsverfahrens ist es nötig, ausgehend von den aktuellen Werten der Aufspaltungsparameter die Matrix $(\hat{U}-i\omega)$ zu belegen, sie zu diagonalisieren, aus Eigenwerten und Eigenvektoren das Spektrum zu berechnen, die Überlagerung mit möglichen weiteren Spektrumskomponenten zu bilden, und die Ableitung der Spektrumsfunktion nach dem vollen Satz der zu variierenden Parameter numerisch zu berechnen.

Mit einer Rechenzeit von nunmehr 8 s pro Relaxationsspektrum benötigt das gewählte Least-squares-fit-Verfahren (ZXSSQ, IMSL-Unterprogramm-Bibliothek) für die Anpassung eines Spektrums typischerweise zwischen 15 und 100 min Rechenzeit (3 bis 20 Iterationsschritte).



$A_z = 120 \text{ mm/s}, A_x = A_y = 12 \text{ mm/s}$
 $eQV_{zz} = -20 \text{ mm/s}, \alpha = \beta = \gamma = \eta = 0$

$A_z = A_x = A_y = 70 \text{ mm/s}$
 $eQV_{zz} = 0$

Abbildung 10. Simulierte Relaxationsspektren: Die Werte der Simulationsparameter sind in den Spektren angegeben.

3.4.3 Signifikanz der Parameter

Das vorgestellte Verfahren der Anpassung einer Modellfunktion an ein gemessenes Spektrum mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate benutzt numerische Ableitungen der Modellfunktion nach den Anpassungsparametern, um durch die entsprechende Variation der Parameter die Anpassungsgüte zu verbessern. Die Genauigkeit der Berechnung der partiellen Ableitungen bestimmt das Konvergenzverhalten des Verfahrens ganz wesentlich. Bei der Berechnung der Ableitungen muß jedoch auch die Matrixdiagonalisierung durchgeführt werden, die aus genannten Gründen mit Fehlern belastet sein kann. Zur Beurteilung der Qualität der Anpassung muß also die Signifikanz der Parameter, d.h. die Variationsbreite eines Parameters innerhalb einer bestimmten Anpassungsgüte, berücksichtigt werden. Daraus kann ein Bild über die Zuverlässigkeit der ermittelten Werte gewonnen werden.

Als Maß für die Anpassungsgüte wird die normierte Summe der Abweichungsquadrate χ^2 benutzt:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N (Z_{\text{theo}}(v_i) - Z_{\text{ex}}(v_i))^2 / \{(N_p - N_{\text{Par}})Z_{\text{ex}}(v_i)\} \quad (\text{Gl. 3-11})$$

Dabei ist Z_{theo} die berechnete Zählrate bei der Geschwindigkeit v_i , Z_{ex} ist die gemessene Zählrate, N_p ist die Zahl der Spektrumspunkte und N_{Par} ist die Zahl der frei zu variierenden Parameter. Ein ermittelter Wert für einen Anpassungsparameter ist dann signifikant, wenn an dieser Stelle χ^2 durch ein Minimum geht. Als Fehler der Anpassungsparameter wird die Differenz zu den Werten angegeben, bei denen χ^2 um 1% über dem Minimalwert liegt. Abbildung 11 auf Seite 47/48 zeigt das Verhalten des normierten Abweichungsquadrats als Funktion der Fitparameter am Beispiel des Spektrums von NpCp_4 . Wie man sieht, kann für fast alle Anpassungsparameter ein signifikantes Minimum für χ^2 gefunden werden. Unter solchen Voraussetzungen wurden die ermittelten Fitparameter als aussagekräftig akzeptiert.

Folgende Effekte und modellbedingte Einschränkungen können zu Abweichungen zwischen der Modellfunktion und dem experimentellen Spektrum führen und damit die Anpassung verschlechtern:

- *Cosinuseffekt*: bei endlich ausgedehnten, ebenen Absorbern macht sich der Öffnungswinkel der Quelle bemerkbar. So variiert die Energie der transmit-

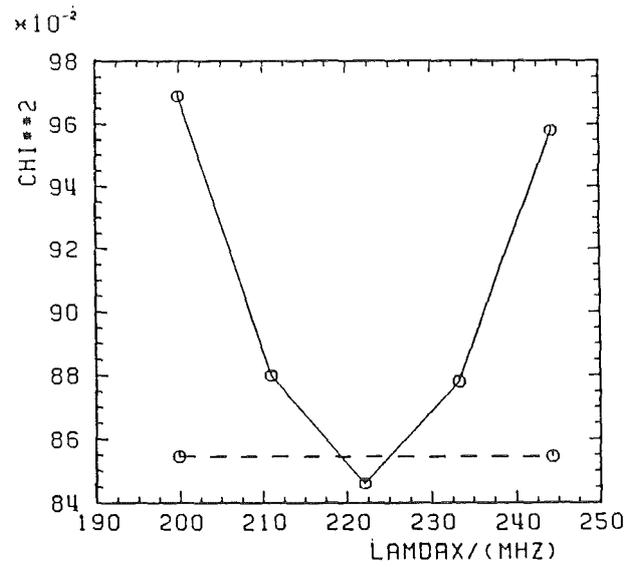
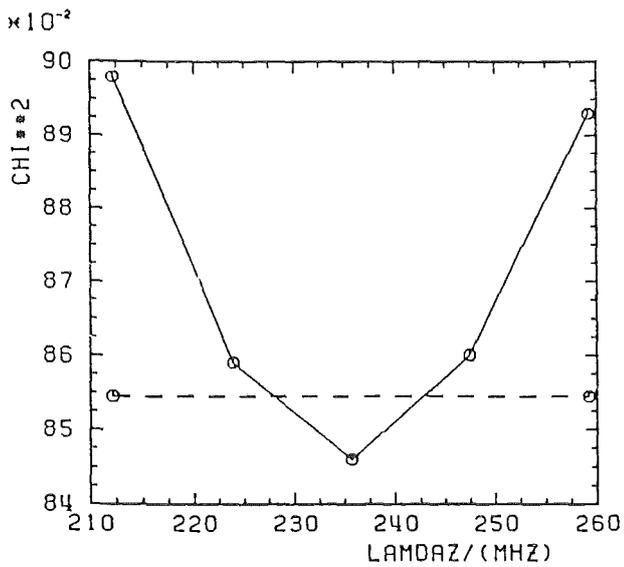
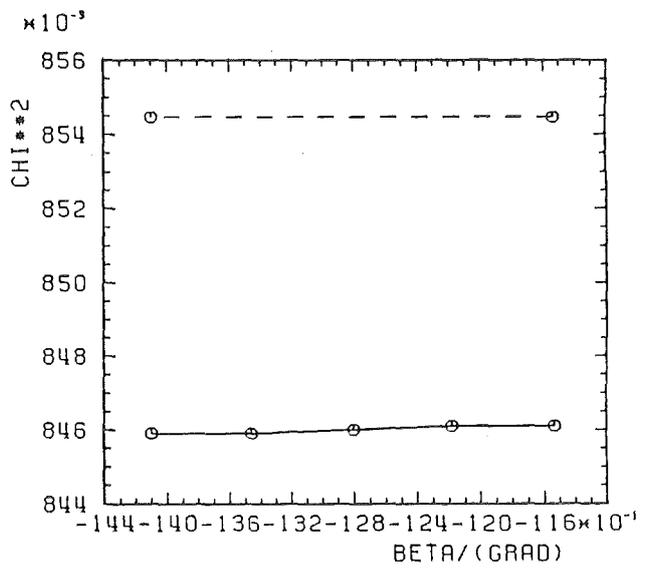
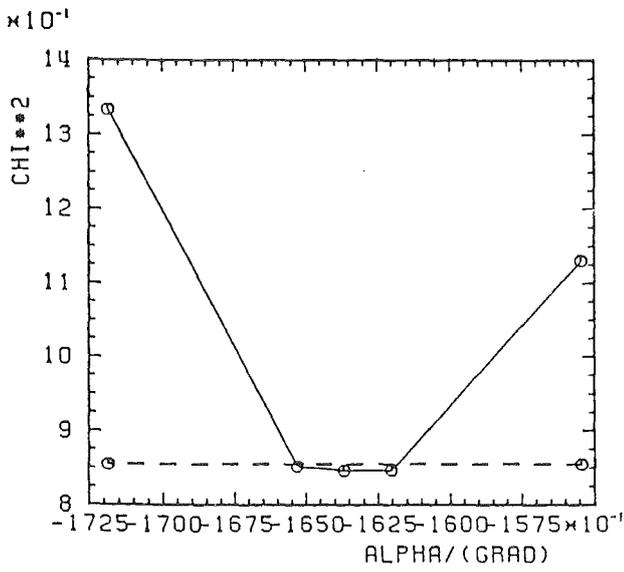
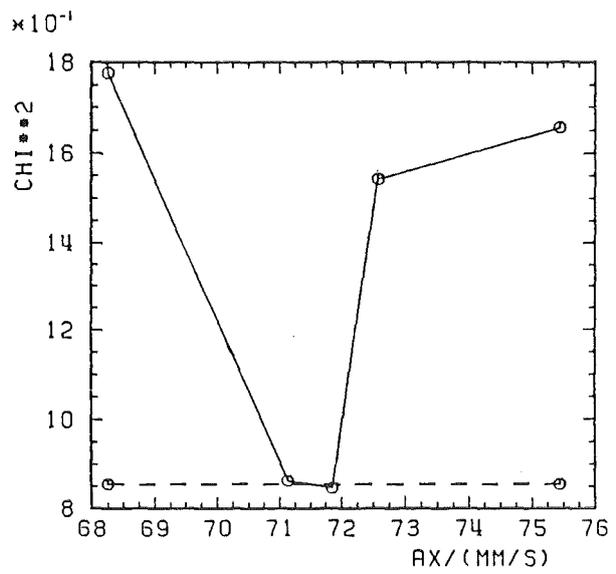
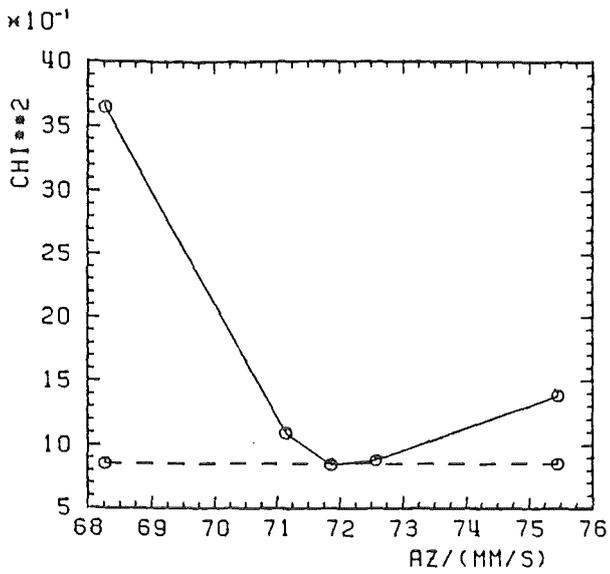


Abbildung 11. Signifikanz der Anpassungsparameter am Beispiel des Spektrums von NpCp_4 . Dargestellt ist die Variation des χ^2 mit den Parametern. Die unterbrochene Linie liegt bei $\chi_{\min}^2 \times 1.01$ (Fortsetzung siehe nächste Seite).

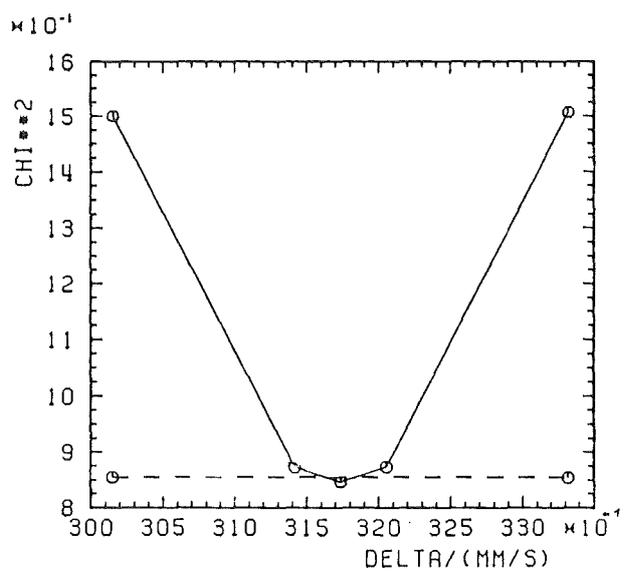
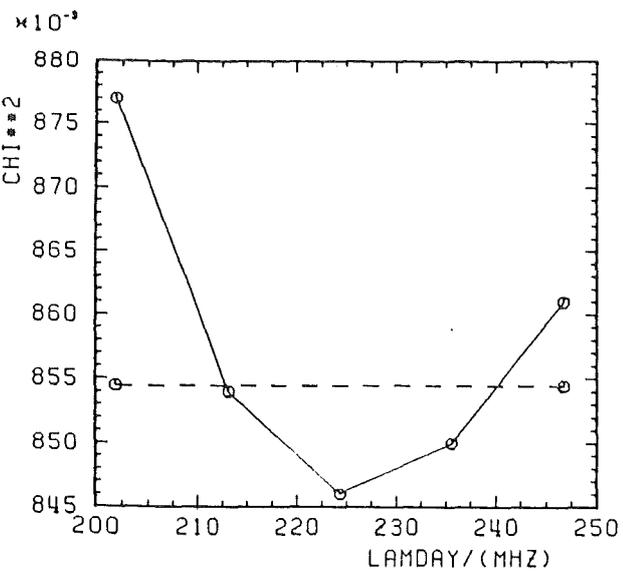
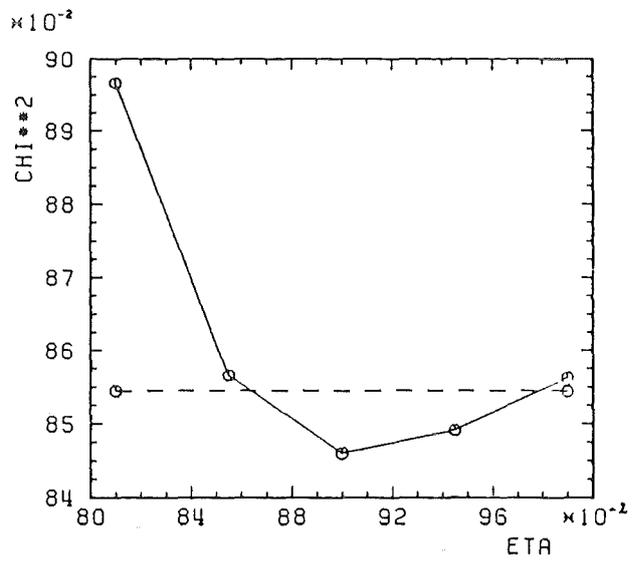
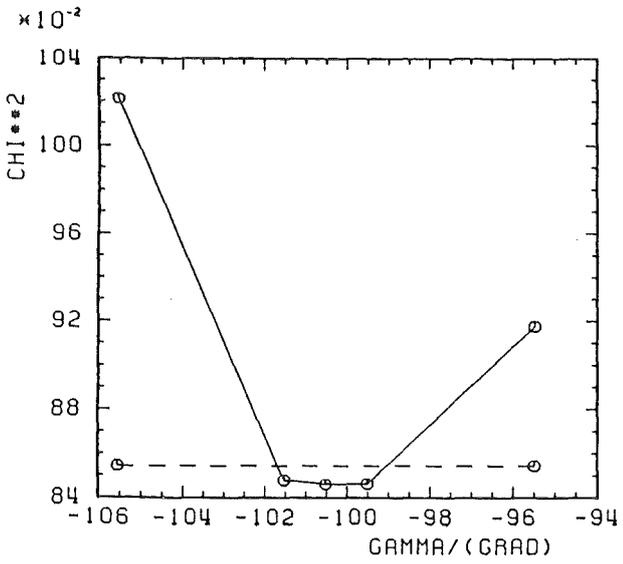
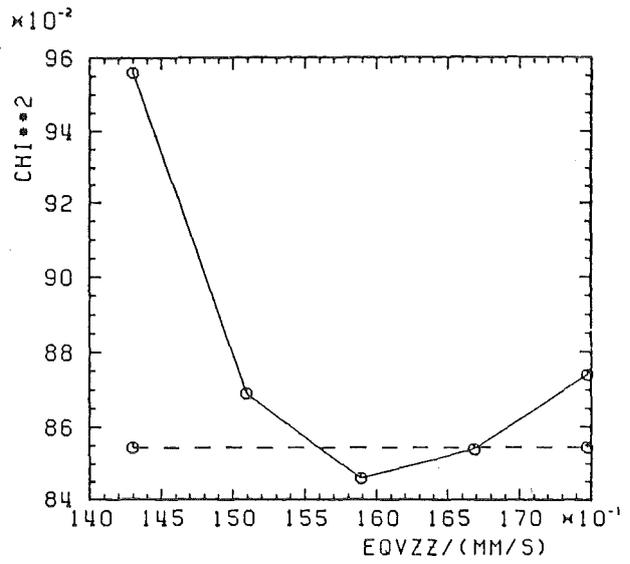
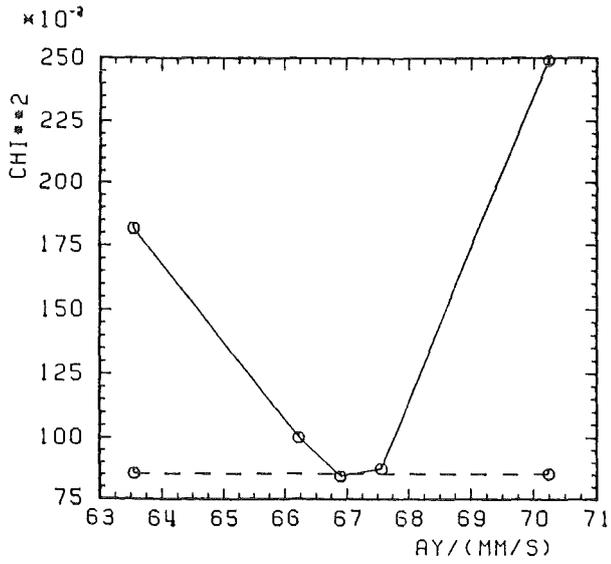


Abbildung 11, Fortsetzung

tierenden γ -Quanten mit dem Einfallswinkel θ und führt zu Deformationen des lorentzförmigen Linienprofils. Der Effekt wird mit wachsender Geschwindigkeit und mit wachsendem Einfallswinkel größer.

- *Dispersionseffekt*: Zweierlei Interferenzeffekte führen zu Abweichungen des Linienprofils von der Lorentzform: a) Interferenz zwischen Konversionselektronen, die dem Kernübergang nachfolgen, und Photoelektronen, die nach nicht-resonanter Absorption der γ -Strahlung emittiert werden, und b) Interferenz zwischen der am Kern resonant gestreuten γ -Strahlung und γ -Strahlung, die Rayleigh-Streuung an der Elektronenschale erfahren hat (Asch et al. 1978). Der Effekt ist besonders ausgeprägt für E1-Strahlung, da auch Rayleigh-Streuung und Photoelektronen elektrischen Dipol-Charakter besitzen. Beide Effekte führen zur Absenkung der Zählrate an der einen und zu Überhöhung der Zählrate an der anderen Flanke der Linie.

- *Goldanskii-Karyagin-Effekt*: Eine mögliche Anisotropie des Debye-Waller-Faktors im Kristallgitter nimmt Einfluß auf die relative Intensität der Übergänge verschiedener Polarisierung.

- *Textureffekte*: Wenn das Absorbermaterial nicht polykristallin ist, sondern durch seine Vorbehandlung eine Richtungsauszeichnung erfahren hat, dann ist die Integration der Intensitätsverteilung der γ -Strahlung über alle Richtungen nicht mehr erlaubt. Hier werden ebenfalls die Intensitätsverhältnisse von Übergängen verschiedener Polarisierung beeinflusst. Ein Textureffekt kann z.B. zustande kommen, wenn Kristallnadeln nicht ausreichend zerstoßen werden und sich beim Pressen der Absorbiertablette parallel ausrichten.

- *modellbedingte Einschränkungen*: die einschneidendste Annahme in dem vorgestellten Modell zur Beschreibung paramagnetischer Relaxationsspektren ist die 'white-noise-approximation' (WNA). Sie erfordert, daß die Fluktationsfrequenzen des Festkörpersbades, in dem sich das Mößbaueratom befindet, so weit oberhalb der Relaxationsfrequenzen liegen, daß sie vom resonanzfähigen System nur noch als 'weißes Rauschen' zur Kenntnis genommen werden. Damit entfällt die Frequenzabhängigkeit für die antreibenden Mechanismen. Nach Shenoy et al. (1976) sind die Korrelationszeiten der Badvariablen bei Zwei-Phonon-Prozessen noch kurz genug, nicht aber diejenigen bei Dipol-Dipol-Kopplungen. Für anorganische Salze und intermetallische Phasen der Actiniden wird ein Versagen der WNA vorausgesagt. Ohne die WNA ist es jedoch nicht mehr möglich, die Computerzeit zur Berechnung eines Spektrums zu verkürzen, indem man die Supermatrix diagonalisiert, weil dann die Laufvariable ω auf kom-

plizierte Weise in Nebendiagonalelemente der Matrix eingeht. Andererseits ist über Mechanismen in organometallischen Verbindungen des Neptuniums, die die Relaxation antreiben, nichts bekannt. Daher wurde die 'white-noise-approximation' nicht fallengelassen, auch wenn dafür in Kauf genommen werden muß, nicht alle Spektren im Detail beschreiben zu können.

- *numerische Einschränkungen* werden durch das Diagonalisierungsverfahren eingeführt. Es soll nochmals betont werden, daß die zu invertierende Matrix $(\hat{U}-i\omega)$ analytisch nicht diagonalisierbar ist, und daß das verwendete numerische Verfahren nur die Diagonalisierung einer genäherten Matrix liefern kann. Dies kann dazu führen, daß Linien, die zusammenfallen sollten, geringfügig unterschiedliche Übergangsenergien besitzen, und daß insbesondere die Koeffizienten der Linearkombinationen, die die Eigenvektoren geben, fehlerbehaftet sein können; dies äußert sich in falsch berechneten Linienintensitäten.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Erfassung der Intensitätsverteilung eines Spektrums durch ein geeignetes Modell aus den genannten Gründen weit schwieriger ist als die Berechnung der Linienlagen allein.

Dennoch ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, eine Vielzahl von Spektren befriedigend zu beschreiben; eine wesentliche Verbesserung gegenüber in der Literatur vorliegenden Modellen war dabei die Einführung anisotroper Relaxationsfrequenzen.

Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Verbindungen mit ihren Spektren dargestellt und diskutiert.

4. BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER SPEKTREN

Die als Absorber untersuchten Verbindungen werden aufgrund der chemischen Eigenschaften des jeweiligen Liganden in Gruppen eingeteilt und einzeln behandelt. Nach der Darstellung der Ergebnisse für die Anpassung der Spektren werden die Aufspaltungsparameter im Rahmen der aus der Literatur entnommenen Informationen über die entsprechende Verbindung diskutiert. Folgende Verbindungsgruppen wurden gebildet:

- 1) NpCp_4 , $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$
- 2) NpCp_3X und NpCp_3R , $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{Br}^-, (\text{SO}_4)_{1/2}^-, \text{AlCl}_4^-, \text{NCS}^-$; $\text{R} = \text{CH}_3^-, \text{C}_2\text{H}_5^-, \text{HC}\equiv\text{C}^-$
- 3) NpCp_3 -Ring, Ring = $(\text{C}_6\text{H}_5)^-, (\text{pyrrolyl}, \text{NC}_4\text{H}_4^-)$, $(\text{pyrazoly}, \text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3^-)$
- 4) $\text{NpCp}_3^+\text{X}_2$, $\text{X} = \text{NCS}^-, \text{NCCH}_3$
- 5) $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$
- 6) $\text{Np}(\text{COT})_2$, $\text{COT} = (\text{C}_8\text{H}_8)^{2-}$
- 7) $\text{Np}^{\text{III}}\text{Cp}_3^*\text{B}$, $\text{B} = (\text{THF}, \text{OC}_4\text{H}_8), \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Die Fehlerangaben in den Tabellen kommen folgendermaßen zustande: aus dem Signifikanz-Test (vgl. Abbildung 11 auf Seite 47/48) werden die Werte für die Anpassungsparameter abgeschätzt, für die sich das normierte Abweichungsquadrat gegenüber dem Minimalwert um 1% vergrößert hat. Der Fehler wird als Differenz zum Fit-Ergebnis bestimmt. Es handelt sich bei den Angaben also um Vertrauensgrenzen für die Anpassungsgüte, und nicht um statistische oder systematische Fehler. Findet die Anpassungsprozedur kein Minimum des χ^2 bei diesem Parameter, wird die Vertrauensgrenze auf $\pm\infty$ gesetzt. Es ist außerdem zu beachten, daß bei einem Geschwindigkeitsbereich von ± 180 mm/s die mittlere Kanalauflösung bei 0.7 mm/s liegt, was in etwa die Größenordnung des wahren Fehlers sein dürfte.

Zur Isomerieverschiebung ist schließlich noch zu sagen, daß darauf verzichtet wurde, den ermittelten Wert auf NpAl_2 als Referenzquelle umzurechnen, weil eine eigene Eichung der Am-Quelle mit einem NpAl_2 -Absorber nicht durchgeführt werden konnte. Mit Hilfe von Literaturwerten ergibt sich die Isomerieverschiebung gegen NpAl_2 wie folgt (Stevens, Gettys 1981):

$$\delta(\text{gegen NpAl}_2) = \delta(\text{gegen Am-Metall}) - 13.85 \text{ mm/s}$$

4.1 NpCp₄

Das Mößbauerspektrum der hochsymmetrischen Verbindung NpCp₄ besteht im wesentlichen aus zwei stark verbreiterten Linien unterschiedlicher Intensität (Abbildung 12 auf Seite 53). Eine weitere breite Linie ist sehr schwach und hebt sich kaum aus der statistischen Streuung der Zählraten ab. Eine Vielzahl weiterer, schmaler Linien mit geringer Intensität werden aufgrund der Linienbreite anderen Verbindungen zugeordnet, die als Verunreinigungen vorhanden sind, und können durch die Superposition zweier Quadrupolaufspaltungen beschrieben werden. Von der Substanz lagen zwei Proben aus unterschiedlichen Extraktionen vor: Probe 1 wurde mit Benzol extrahiert, Probe 2 mit Pentan. Den Unterschied zwischen beiden Proben zeigt Abbildung 12 auf Seite 53: Die Intensitätsanteile des breiten Relaxationsspektrums und der Quadrupolspektren ändern sich von etwa 90%/10% zu 50%/50%.

Das Relaxationsspektrum ähnelt einem Spektrum, das durch einen isotropen paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensor erzeugt wurde (vgl. Abbildung 10 auf Seite 45). Das Intensitätsverhältnis der beiden Hauptlinien, ihre unterschiedliche Linienbreite und ihre Abweichung von der Lorentzform lassen aber auf eine geringfügige Anisotropie schließen. Die Anpassung des Spektrums mit dem vorgestellten Modell bestätigt diese Beobachtung; die Anpassungsparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Signifikanz der Parameter, d.h. die Abhängigkeit der Anpassungsgüte von den Anpassungsparametern, wurde exemplarisch in Abbildung 11 auf Seite 47 dargestellt. In Abbildung 12 auf Seite 53 wird eine Simulation gezeigt, die isotrope paramagnetische Hyperfeinkopplung und einen verschwindenden Feldgradienten voraussetzt. Die Abweichung von der kubischen Umgebungssymmetrie äußert sich vor allem im Intensitätsverhältnis der beiden Hauptlinien. Die Parameter kennzeichnen eine axialsymmetrische Störung der kubischen Umgebung des Np-Platzes. Die Anisotropie ist mit $\sim 7\%$ noch recht gering. Der elektrische Feldgradient ist mit $\eta = 0.9$ stark asymmetrisch, und zwar ist $|V_{xx}| \ll |V_{zz}| \approx |V_{yy}|$ (siehe Gl 2-7). Der elektrische Feldgradient besitzt daher ebenfalls annähernd Rotationssymmetrie bezüglich der kleinsten Achse. Der Winkel zwischen den z-Achsen der Wechselwirkungstensoren, β , ist nicht eindeutig zu bestimmen. Die Anpassung verschlechtert sich nicht, wenn er auf 0 gesetzt und festgehalten wird. Die Hauptachsensysteme des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors und des elektrischen Feldgradienten sind daher in

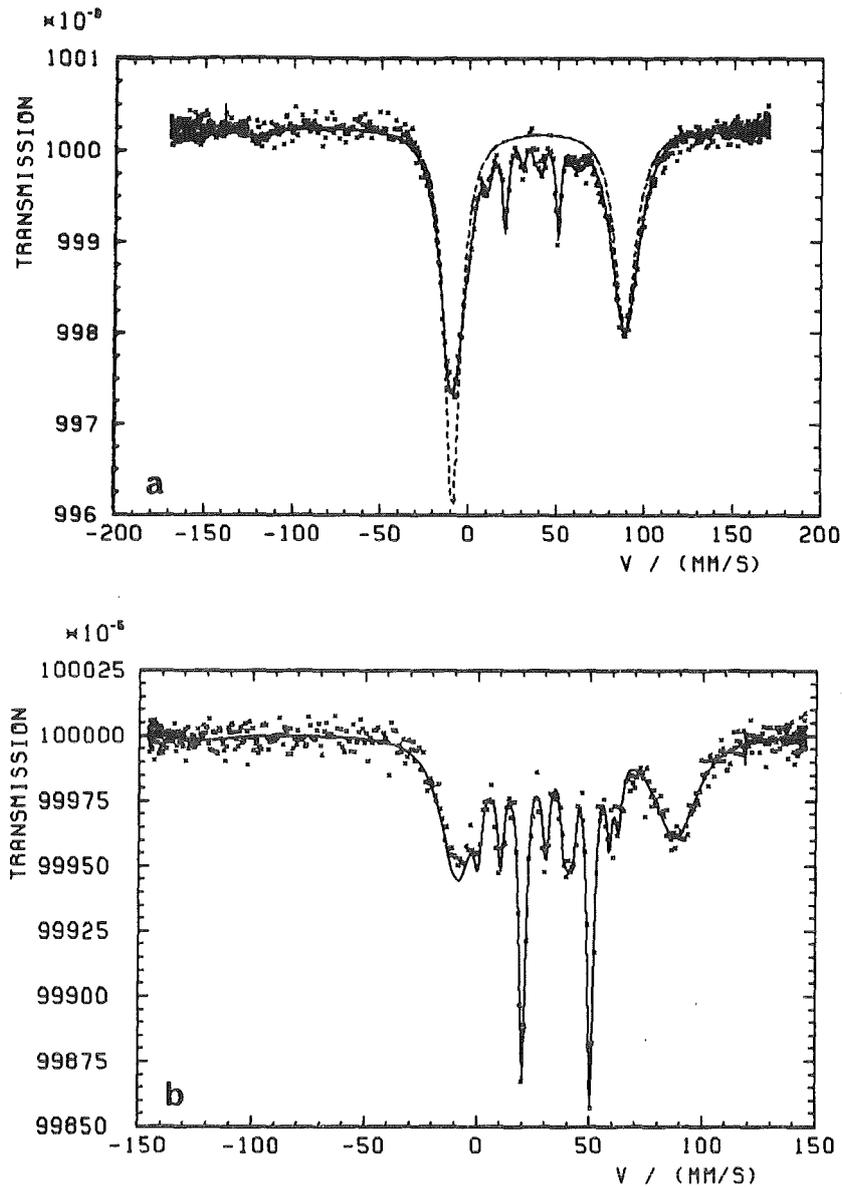


Abbildung 12. Mößbauerspektrum von NpCp_4 : Abb. a) zeigt das Spektrum einer Probe, die mit Benzol extrahiert wurde, bei 4.2 K. Die durchgezogene Linie ist die Anpassung mit dem Modell, die unterbrochene Linie zeigt eine Simulation mit den Parametern $A_z = A_x = A_y = 70.2$ mm/s, $eQV_{z',z'} = 0$, $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 225$ MHz. In Abb. b) ist das Spektrum einer mit Pentan extrahierten Probe mit seiner Anpassung bei 1.4 K gezeigt. Man erkennt, daß sich die Intensitätsverhältnisse zwischen dem Relaxationsspektrum und den Quadrupolspektren deutlich ändern.

Tabelle 2: Anpassungsparameter für NpCp₄

Relaxationsspektren

T /(K)	A _z /(mm/s)	A _x /(mm/s)	A _y /(mm/s)	eQV _{zz} /(mm/s)	α /(°)	β /(°)	γ /(°)	η	λ _z /(MHz)	λ _x /(MHz)	λ _y /(MHz)	Γ /(mm/s)	δ /(mm/s)
4.2 (Benzol)	71.86 ± 0.05	71.85 ± 0.05	66.89 ± 0.05	15.9 ± 0.2	-164. ± 2.	-14. ± ∞	-101. ± 1.	0.900 ± 0.045	235. ± 5.	222. ± 1.	224. ± 11.	2.6	31.74 ± 0.05
4.2 (Pentan)	73.4 ± 0.5	70.1 ± 0.8	64.0 ± 0.2	31.9 ± 3.5	-189. +12. -3.3	-11. ± ∞	-129. +14. -4.	0.813 ± 0.03	153. +25. -62.	176. ± 35.	162. ± 50.	2.5	31.9 ± 0.3
1.45 ± 0.03 (Pentan)	71.76 ± 0.05	71.36 ± 0.05	65.4 ± 0.1	17.58 ± 0.25	-160.0 ± 0.5	-43.5 ± 0.7	-99. ± 0.2	0.710 ± 0.015	246. ± 3.	257. ± 3.	267. ± 4.	3.67	31.5 ± 0.1

Quadrupolspektren

1. Quadrupolspektrum					2. Quadrupolspektrum			
T /(K)	Γ /(mm/s)	δ /(mm/s)	eQV _{zz} /(mm/s)	η	Γ /(mm/s)	δ /(mm/s)	eQV _{zz} /(mm/s)	η
4.2 (Benzol)	3.37	20.41	65.07	0.143	3.30	50.39	46.48	0.577
4.2 (Pentan)	3.82	20.31	66.85	0.105	3.46	50.47	44.25	0.497
1.45 ± 0.03 (Pentan)	3.69	20.25	66.65	0.033	3.32	50.43	42.99	0.517

der xy-Ebene um $\alpha + \gamma \sim 270^\circ$ gegeneinander gedreht, so daß die jeweils kleinsten Komponenten, A_y und V_{xx} , zusammenfallen. Bezüglich dieser Achse liegt in dem Molekül Rotationssymmetrie vor.

Die Relaxationsfrequenzen sind innerhalb der Fehlergrenzen annähernd isotrop und verhältnismäßig klein, so daß das Spektrum deutlich strukturiert bleibt.

Auf die beiden Quadrupolaufspaltungen entfällt bei der Benzol-extrahierten Probe etwa 10%, bei der Pentan-extrahierten Probe etwa 50% der Gesamtintensität. Aufgrund der Isomerieverschiebung können die die Quadrupolspektren erzeugenden Substanzen als Verbindungen des vierwertigen (1. Spektrum) und des dreiwertigen Neptuniums (2. Spektrum) eingeordnet werden. Dieselben Quadrupolaufspaltungen sind in den Spektren weiterer Verbindungen zu finden. Es wird angenommen, daß es sich um Nebenprodukte handelt, die nach der Präparation während der weiteren Bearbeitung durch Luftkontakt entstehen.

Die Actinidenverbindungen $An^{IV}Cp_4$ wurden auf vielfältige Weise bereits untersucht. Messungen des Dipolmoments an UCp_4 (Fischer, Hristidu 1962) ergeben einen sehr kleinen Wert und weisen damit auf eine hochsymmetrische Verbindung hin. Die hohe Symmetrie wird durch NMR-Messungen, die eine ausgeprägte Isotropie für die Hyperfeinkopplungskonstante ergeben (von Ammon, Kanellakopulos und Fischer 1968; von Ammon, Kanellakopulos und Fischer 1970), bestätigt. NMR-Messungen an $NpCp_4$ (Kanellakopulos et al. 1980) führen zu vergleichbaren Ergebnissen. Eine Röntgenstrukturanalyse an UCp_4 (Burns 1974) ergab schließlich eine tetraedrische Struktur des Moleküls mit S_4 -Symmetrie. Die Koordination des UCp_4 -Moleküls zeigt Abbildung 13 auf Seite 56.

Der isostrukturelle Aufbau des $NpCp_4$ wurde durch Röntgenbeugung an Pulver (Karraker und Stone 1972) und durch IR-Spektroskopie (Stollenwerk 1979) nachgewiesen. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an $U(C_5H_4CH_3)_4$ (Bursten et al. 1985) finden S_4 -Symmetrie für die Verbindung, aber für die äußeren Molekülorbitale eine energetische Gruppierung, als läge T_d -Symmetrie vor. Für die energetische Lage der Zustände liefern Berechnungen für S_4 -, T_d - und D_{2d} -Symmetrien äquivalente Werte.

Amberger versuchte, die Temperaturabhängigkeit der magnetische Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Moments des UCp_4 mit Hilfe eines Kristallfeldmodells zu beschreiben (Amberger, Fischer und Kanellakopulos 1976) und fand eine Symmetrierniedrigung von T_d nach D_{2d} , nicht jedoch nach S_4 ,

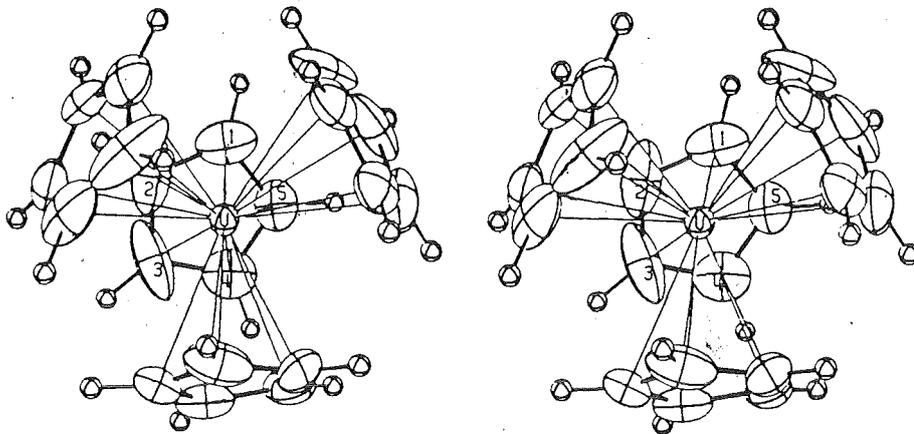


Abbildung 13. Koordination des UCp_4 -Moleküls (Burns 1974).

als günstigste Voraussetzung zur Beschreibung der Daten. Klenze (1985) beobachtet für $NpCp_4$, daß die magnetischen Daten durch die Annahme kubischer Kristallfeldparameter nicht beschrieben werden können, und führt eine Symmetrierniedrigung nach D_{2d} ein, beschränkt die Anisotropie der g-Faktoren allerdings auf $(g_{\perp} - g_{\parallel})/g_{\perp} < 3.5\%$. Damit gelingt eine recht gute Beschreibung der Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Moments. Mit Hilfe der gegebenen Kristallfeldparameter läßt sich voraussagen, daß der Grundzustand ein Kramers-Dublett ist, und daß der erste angeregte Zustand bei etwa 426 cm^{-1} liegt. ESR-Messungen von Klenze (1985) an einer unverdünnten Pulverprobe von $NpCp_4$ geben breite, in der Linienform geringfügig gestörte Signale. Der Hyperfeinkopplungsparameter wird als isotrop angenommen; mit dieser Voraussetzung wird der Wert $A_{\perp} = 3.376 \text{ GHz} = 70.23 \text{ mm/s}$ ermittelt. Aus der Deformation der Linienform wird eine Anisotropie $\leq 2\%$ abgeschätzt. Bohlander (1986) gelingt es, ein hochaufgelöstes ESR-Spektrum von diamagnetisch verdünntem, pulverförmigem $NpCp_4$ aufzunehmen. Die Vielzahl der Resonanzen deutet auf eine Abweichung von der kubischen Symmetrie hin.

Schließlich wurden auch Mößbauermessungen an $NpCp_4$ durchgeführt, die zu sehr widersprüchlichen Ergebnissen kommen. Karraker und Stone (1972) finden eine Quadrupolaufspaltung mit $\delta = 7.2 \pm 0.2 \text{ mm/s}$ (gegen $NpAl_2$) und $eQV_{zz} = 66.4 \pm 0.8 \text{ mm/s}$, $\eta \leq 0.11$, während Krüger (1982) ein mit dem hier gezeigten

Spektrum identisches Spektrum findet, es quantitativ jedoch nicht ausgewertet. Er gibt als Abschätzung für eine als isotrop angenommene paramagnetische Hyperfeinkopplung $A = 3392 \pm 68 \text{ MHz} = 70.6 \pm 1.4 \text{ mm/s}$ und als Isomeriever-schiebung $\delta = 30.34 \pm 0.07 \text{ mm/s}$ (gegen Am-Metall) an.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse werden von den zusam-mengestellten Literaturdaten sehr gut unterstützt. Der gemittelte Wert für den paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensor von $A = 70.20 \pm 0.03 \text{ mm/s}$ zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit dem von Klenze anhand von ESR-Mes-sungen ermittelten Wert. Die Anisotropie liegt allerdings mit 7.4% deutlich höher als bei Klenze angenommen.

Die Aussagen über Größenordnung und Anisotropie des paramagnetischen Hyper-feinkopplungstensors bei NpCp_4 werden durch entsprechende Daten bekräftigt, die aus unabhängigen ESR-Messungen an der ebenfalls pseudotetraedrischen Verbindung $\text{Np}(\text{BH}_3\text{CH}_3)_4$ durchgeführt wurden (Gamp, Edelstein 1984). Aus dem ESR-Spektrum, gemessen an einem diamagnetisch verdünnten Einkristall, werden die Werte $A_x = 0.1079 \text{ cm}^{-1} = 67.49 \text{ mm/s}$, $A_y = 0.1153 \text{ cm}^{-1} = 72.13 \text{ mm/s}$ und $A_z = 0.1135 \text{ cm}^{-1} = 71.003 \text{ mm/s}$ ermittelt. Die Abweichung von der Isotropie wird auf eine Reduktion der Symmetrie von T_d auf D_{2d} zurückgeführt, die durch orthorhombische Verzerrung des Tetraeders bewirkt wird. Mit Hilfe eines Kristallfeld-Hamiltonoperators, der die orthorhombische Störung berücksich-tigt, kann die gemessene Anisotropie der g-Faktoren berechnet werden, wenn sich die Liganden des Np um ca. 1.5° aus ihren kubischen Positionen drehen (siehe Abbildung 14 auf Seite 58).

Dieser Gedanke wurde für Punkt-Gitter-Rechnungen aufgegriffen und der elek-trische Feldgradient für eine solche orthorhombische Störung berechnet. In der Punkt-Gitter-Rechnung (Computerprogramm nach Heidinger (1987)) wird angenommen, daß die Ladungsverteilung der Cp-Ringe in eine Punktladung im Zentrum des Rings zusammenfällt. Der mittlere Np-Zentrum(Cp)-Abstand wird röntgenkristallographischen Untersuchungen von Burns (1974) am UCp_4 entnom-men und beträgt 294 pm. Zunächst wird damit ein Tetraeder konstruiert (siehe Abbildung 14 auf Seite 58). Eine orthorhombische Verzerrung wird eingeführt, indem die beiden Cp-Ringpaare auf der Ober- bzw. Unterseite des Koordina-tionskubus um einen Winkel α gegeneinander gedreht werden. Der dann exi-stierende Feldgradient am Ort des Np-Kerns wird verglichen mit dem Gitter-anteil des gemessenen Feldgradienten. Dieser kann aus Gl. 2-8:

$$V_{zz} = (1-R)V_{zz}^i + (1-\chi)V_{zz}^L$$

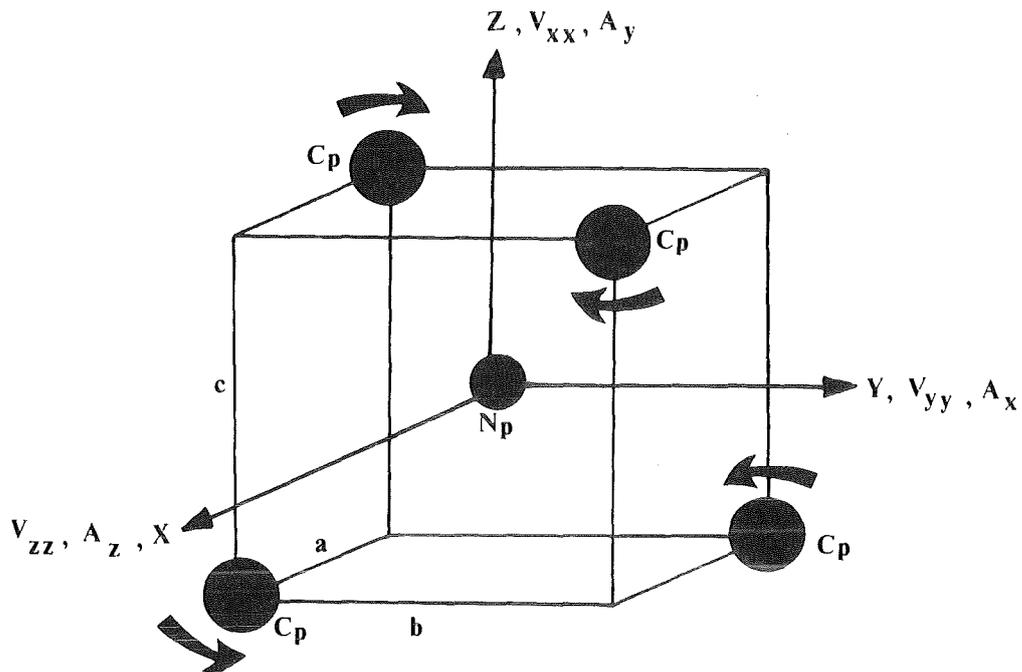


Abbildung 14. Orthorhombische Verzerrung der T_d -Molekül-Symmetrie von $NpCp_4$

berechnet werden. Mit $R = 0.35$, $\gamma = -102.11$, $Q = 5.0$ barn und der Abschätzung für $V_{ZZ}^i(Np^{4+}) = 1.565 \times 10^{18}$ V/cm² (Dunlap, Kalvius 1985) erhält man damit

$$V_{ZZ}^L = -3.74 \times 10^{15} \text{ V/cm}^2$$

Die Punkt-Gitter-Rechnung ergibt, daß die beiden Cp-Ringpaare um ca. 3° gegeneinander gedreht werden müssen, um den gemessenen Feldgradienten zu erzeugen. Der berechnete Asymmetrieparameter liegt bei $\eta = 0.98$ und deckt sich damit gut mit dem gemessenen Wert, in den allerdings noch die Verzerrung der Np-Elektronenhülle eingeht. Die orthorhombischen Achsen haben dann die Länge $(a,b,c) = (309.4, 278.6, 294)$ pm. Die z-Komponente des berechneten Feldgradienten weist in Richtung der a-Achse, die x-Komponente weist in Richtung der c-Achse. Die Anpassungsparameter des Mößbauerspektrums zeigen, daß die z-Komponenten von A und V zusammenfallen, während die x- und y-Achsen der beiden Hauptachsensysteme miteinander vertauscht sind. Damit zeigen die Symmetrieachsen beider Wechselwirkungstensoren in Richtung der Drehachse der orthorhombischen Verzerrung, und damit entlang einer D_{2d} -Achse des Moleküls.

Eine ähnliche Betrachtung auf der Grundlage der Koordinaten, die Burns im Rahmen einer S_4 -Symmetrie für UCp_4 ermittelt hat, führt zu keiner Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Feldgradienten, so daß eine D_{2d} -Symmetrie des Moleküls gefolgert werden muß.

Das nahezu isotrope Verhalten der Hyperfeinkopplungsparameter deckt sich mit der Isotropie in den Relaxationsfrequenzen. Innerhalb der Fehlergrenzen ist keine Richtungsabhängigkeit zu erkennen; da die g-Faktoren ebenfalls nahezu isotrop sind (Klenze 1985), ist daraus zu schließen, daß das Modell sphärischer Relaxation den hier vorliegenden Fall sehr gut beschreibt. Aus der guten Qualität der Anpassung ist weiterhin zu folgern, daß die 'white-noise-approximation' Gültigkeit besitzt, so daß Relaxationsprozesse in Betracht gezogen werden müssen, deren Korrelationszeiten kürzer sind als die Relaxationszeiten. Eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenzen ist bei den beiden Temperaturwerten 4.2 K und 1.45 K nicht zu beobachten, zumal die Werte aus den unterschiedlichen Präparationen für 4.2 K voneinander abweichen. Dies wird auf die geringe Intensität der Relaxationslinien im Spektrum der mit Pentan extrahierten Probe zurückgeführt, die die Anpassung unsicherer macht. Die fehlende Temperaturabhängigkeit, zusammen mit der Konzentrationsabhängigkeit, die z.B. bei ESR-Messungen festgestellt worden ist, läßt darauf schließen, daß Spin-Spin-Kopplung der wesentliche Mechanismus der Relaxationsvorgänge ist, und daß der erste angeregte Zustand energetisch so hoch liegt, daß Kreuzrelaxation oder eine merkliche Population höherliegender Niveaus keine Rolle spielt.

Die Isomerieverschiebung schließlich nimmt mit ~ 32 mm/s einen für eine Np(IV)-Verbindung sehr hohen Wert an. Die Isomerieverschiebungen der Fluor-Verbindungen des Np(III) und Np(IV), die als die ionischsten angesehen werden und die kleinsten Werte für δ innerhalb derselben Oxidationsstufe liefern, liegen bei $\delta(NpF_3) = 48 \pm 1$ mm/s und $\delta(NpF_4) = 5 \pm 1$ mm/s (Dunlap 1978), jeweils gegen Am-Metall gemessen. Daraus ist zu entnehmen, daß die effektive Ladung des Zentralions in $NpCp_4$ deutlich verkleinert ist. Dies muß auf einen stark kovalenten Charakter der Bindung zurückgeführt werden.

Schließlich müssen noch die Quadrupolspektren diskutiert werden, die im Gesamtspektrum nach der vorliegenden Interpretation zwischen den beiden verbreiterten Hauptlinien liegen. Es handelt sich um zwei Quadrupolaufspaltungen, die entsprechend ihrer Isomerieverschiebung jeweils einer Verbindung des vierwertigen und des dreiwertigen Neptuniums zuzuordnen sind. Bei beiden Spektren sind keine Anzeichen einer magnetischen Wechselwirkung zu beobach-

ten. Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß die Relaxationsprozesse so schnell ablaufen, daß das effektive magnetische Feld am Kernort ausgemittelt wird. Bei der Verbindung des dreiwertigen Neptuniums ist eine Vergrößerung der Relaxationsfrequenz denkbar durch dichter liegende Elektronenzustände, die dann Spin-Gitter-Relaxationsprozesse ermöglichen. Die hohe Asymmetrie der Quadrupolwechselwirkung deutet auf eine wenig symmetrische Verbindung hin, wie sie etwa in NpCp_3 vorliegt.

Sofern die Verbindung des vierwertigen Neptuniums der Gruppe der metallorganischen Verbindungen zuzurechnen ist, fällt hier die Erklärung schwerer. Es wird jedoch auf das Mößbauerspektrum der Verbindung $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$ verwiesen, das ebenfalls eine, wenn auch gestörte, Quadrupolaufspaltung mit sehr ähnlichen Aufspaltungsparametern zeigt. Man kann spekulieren, daß es sich bei der hier vorliegenden Substanz um eine ähnlich verbrückte Verbindung handelt, bei der der kurze Np-Np-Abstand zu einer magnetischen Ordnung mit einem Phasenübergang unterhalb von 1.4 K führt, oder daß er schnelle Relaxation ermöglicht, die die paramagnetische Hyperfeinaufspaltung zeitlich ausmittelt. Möglicherweise wird die Brücke durch ein Sauerstoffatom gebildet, so daß die ursprüngliche Substanz durch Luftkontakt bei der Abfüllung oxidiert wurde. Es bleibt zu bemerken, daß die Aufspaltungsparameter des Quadrupolspektrums der vierwertigen Verbindung recht gut mit den Parametern übereinstimmen, die Karraker und Stone (1972) für NpCp_4 gefunden zu haben behaupten. Der Vergleich ergibt im einzelnen:

	δ gegen NpAl_2	eQV_{zz}	η
diese Arbeit	6.56 ± 0.2 mm/s	66.19 mm/s	0.143
Karraker, Stone (1972)	7.2 ± 0.2 mm/s	66.4 ± 0.8 mm/s	≤ 0.11

Wegen der hohen Quadrupolaufspaltung erscheint es äußerst unwahrscheinlich, daß es sich bei der von Karraker gemessenen Verbindung wirklich um das nahezu tetraedrisch koordinierte NpCp_4 handelt. Es wird vermutet, daß auch dort die Substanz teilweise oxidiert bzw. zersetzt wurde, zumal während der Präparation eine Sublimation bei relativ hohen Temperaturen durchgeführt wurde.

4.2 VERBINDUNGEN DES NpCp_3^+ -KATIONS MIT ANORGANISCHEN UND ORGANISCHEN LIGANDEN

Bei der Gruppe der hier zusammengefaßten Liganden - Cl^- , I^- , Br^- , $(\text{SO}_4)_{1/2}^-$, AlCl_4^- , NCS^- , CH_3^- , C_2H_5^- und C_2H^- - handelt es sich um Halogenide und Pseudohalogenide und um organische Alkyl- bzw. Acetylidreste. Sie sind kugelförmig oder bilden langgestreckte Ketten.

Das charakteristische Merkmal der Mößbauerspektren der Halogenid- und Pseudohalogenidverbindungen ist eine wenig strukturierte Intensitätsverteilung über einen Geschwindigkeitsbereich von etwa 250 mm/s (Abbildung 15 auf Seite 62). Eine Ausnahme macht das Spektrum von $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$, das eine verbreiterte, nicht lorentzförmige, temperaturabhängige Einzellinie zeigt (Abbildung 16 auf Seite 63). In einigen Spektren sind wiederum zusätzliche Quadrupol- bzw. Einzellinienspektren vorhanden, die aufgrund der Isomerieverschiebung, der Quadrupolaufspaltung und des Asymmetrieparameters mit den Verunreinigungen im Spektrum des NpCp_4 identifiziert werden können.

Die Ermittlung der Aufspaltungsparameter ist wegen der fehlenden Struktur der Spektren recht unsicher. Dies drückt sich darin aus, daß für Parameter, die nur wenig Einfluß auf die Lage und die Intensität der Linien haben, kein signifikantes Minimum gefunden werden konnte. Dies gilt vor allem für die Eulerschen Winkel und für η bei kleinem elektrischem Feldgradienten. In der Tabelle der Anpassungsparameter (Tabelle 3) wird dann der Fehler dieser Parameter mit $\pm\infty$ angegeben.

Für die Verbindungen NpCp_3Cl , NpCp_3I und $(\text{NpCp}_3)_2\text{SO}_4$ ist der Hyperfeinkopplungstensor annähernd rotationssymmetrisch zur y-Achse, d.h. es liegt Axialsymmetrie vor. Die Anisotropie ist hier jedoch viel stärker ausgeprägt als bei NpCp_4 , da die y-Komponente in der Größenordnung von 5% bis 20% der z-Komponente liegt. Außerdem ist die Abweichung von der Axialsymmetrie größer, d. h. die z- und x-Komponenten weisen größere Differenzen auf als bei NpCp_4 . Beide Beobachtungen weisen auf eine deutliche Symmetrierniedrigung des Hyperfeinkopplungstensors gegenüber der pseudo-tetraedrischen Verbindung NpCp_4 hin.

Alle Anpassungsparameter des Spektrums von $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$ weichen von denen der anderen Halogenid- und Pseudohalogenid-Verbindungen ab. Bei dem Hyperfein-

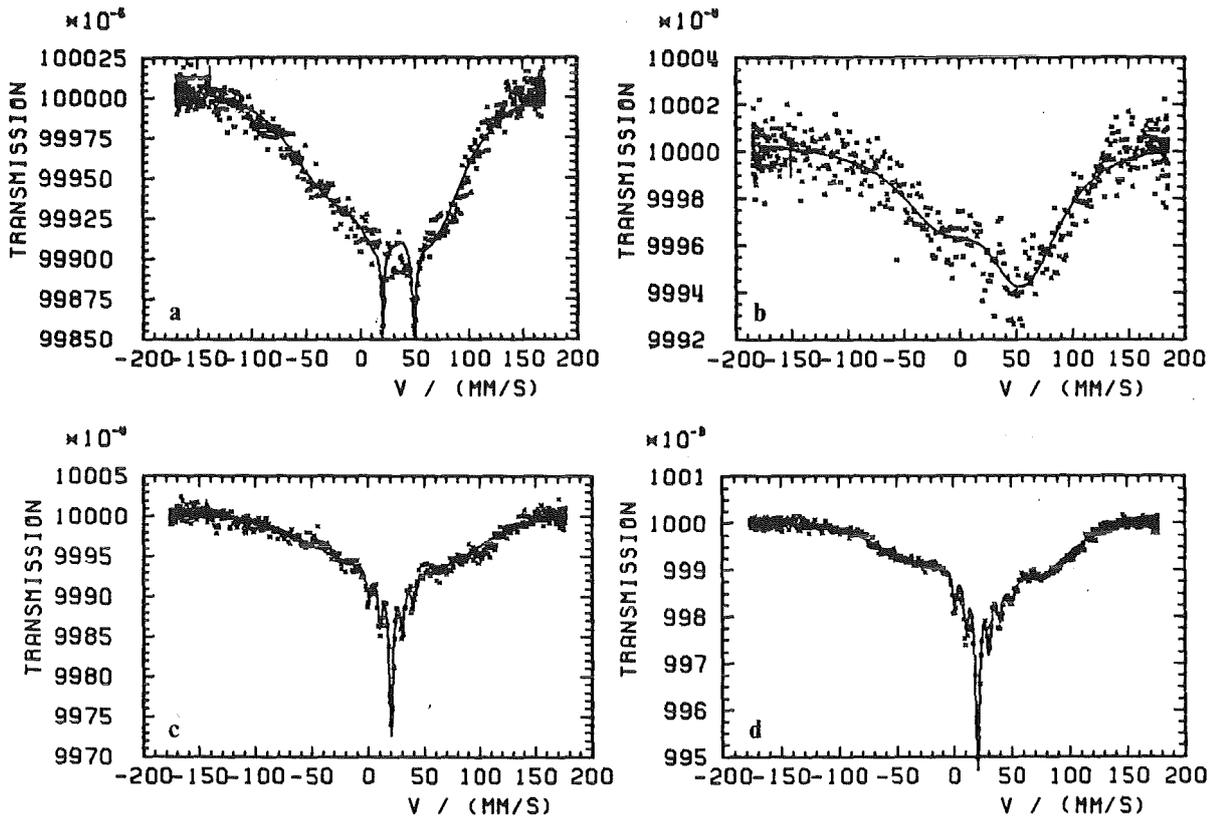


Abbildung 15. Mößbauerspektren der Verbindungen a) NpCp_3Cl , b) $-\text{Br}$, c) $-\text{I}$ und d) $(\text{NpCp}_3)_2\text{SO}_4$ bei 4.2 K.

kopplungstensor ist auch eine Axialsymmetrie nicht mehr zu erkennen. Der elektrische Feldgradient ist relativ klein; dies schränkt die Möglichkeiten zur Bestimmung der Eulerschen Winkel und des Asymmetrieparameters weiter ein. Die von den anderen Halogenidspektren abweichende Spektrumsform ist auf die ermittelten, hohen Relaxationsfrequenzen zurückzuführen. Die paramagnetische Hyperfeinkopplung ist durch schnelle Relaxation schon weitgehend ausgemittelt, so daß eine breite, nicht lorentzförmige Einzellinie erscheint, die bei noch höheren Relaxationsfrequenzen zu einer reinen Quadrupolaufspaltung werden würde. Die Isomeriewerschiebung liegt mit $\delta = 22.6 \pm 0.1$ mm/s in der Nähe des Wertes, der für NpCp_3Cl bestimmt worden ist. Die Abhängigkeit der signifikanten Parameter von der Temperatur ist in Abbildung 17 auf Seite 66 gezeigt. Bemerkenswert ist die Abnahme der Relaxationsfrequenzen mit steigender Temperatur, die durch Spin-Gitter-Relaxation nicht erklärt werden kann (siehe Kap. 2.3.3.1).

Die relativ ausgeprägte Struktur der Verbindung NpCp_3NCS ist im wesentlichen auf die extreme Anisotropie in den Relaxationsfrequenzen zurückzuführen (siehe Abbildung 18 auf Seite 67). Nur die λ_x -Komponente ist signifikant von

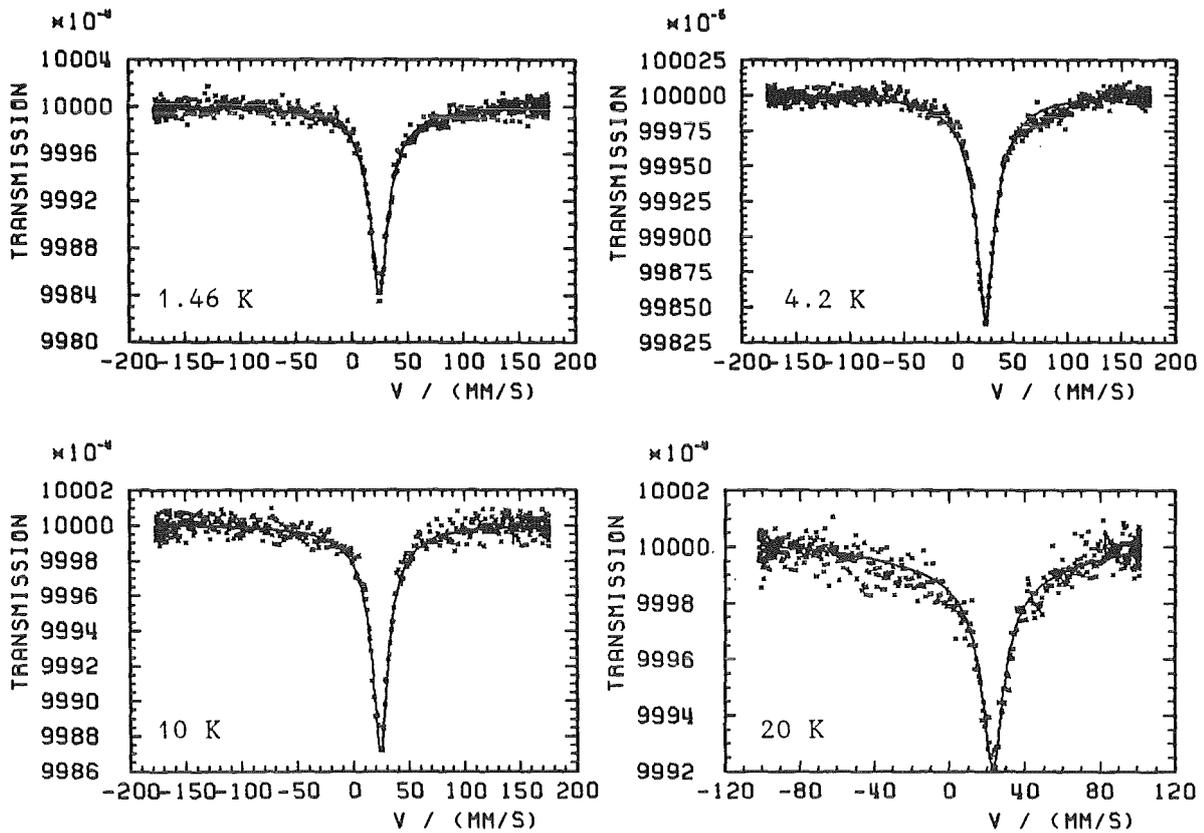


Abbildung 16. Spektren der Verbindung $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$ bei verschiedenen Temperaturen.

null verschieden und liegt bei 730 MHz (bei 4.2 K). Die übrigen Aufspaltungspareparameter reproduzieren das Bild eines zur kleinsten Achse rotations-symmetrischen paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors und eines nicht-axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten, wie es schon von den Halogenidverbindungen her bekannt ist.

Die Spektren der Alkyl-Verbindungen NpCp_3CH_3 und $-\text{C}_2\text{H}_5$ fügen sich in die Reihe der Halogenid-Verbindungen ein. Sie sind nur schwach strukturiert (siehe Abbildung 18 auf Seite 67), und die Komponenten der paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors zeigen im Falle des NpCp_3CH_3 die schon bekannte Axialsymmetrie bezüglich der kleinsten, d.h. der y-Achse. Für $\text{NpCp}_3\text{C}_2\text{H}_5$ gelang bisher keine befriedigende Anpassung.

$\text{NpCp}_3\text{C}_2\text{H}$ zeigt, ähnlich wie $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$, einen stark anisotropen paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensor, der keine Symmetrie bezüglich einer Achse erkennen lässt. Die Relaxationsfrequenzen sind hier kleiner als in den übrigen Verbindungen, so daß das Spektrum eine deutlichere Struktur aufweist (Abbildung 18 auf Seite 67).

Tabelle 3: Anpassungsparameter für die Spektren der Verbindungen des NpCp_3^+ -Kations mit anorganischen und organischen Liganden

Relaxationsspektren

Verbindung	T /(K)	A_z /(mm/s)	A_x /(mm/s)	A_y /(mm/s)	eQV_{zz} /(mm/s)	α (°)	β (°)	γ /(°)	η	λ_z /(MHz)	λ_x /(MHz)	λ_y /(MHz)	Γ /(mm/s)	δ /(mm/s)
NpCp_3Cl	4.2	88.2 ± 0.8	77.7 ± 0.7	7.3 ± 0.3	32.8 +1.2-2.5 ± ∞	2. ± ∞	13. ± ∞	-2. ± ∞	0.72 +0.04-0.5 ± 35.	541. ± 35.	2059. ± 30.	1087. ± 45.	2.5(f)	21.4 ± 0.7
NpCp_3Br	4.2	-81.3 ± 2.0	62.6 ± 2.4	70.0 ± 3.3	-38.3 ± 5.0	1. ± ∞	-1. ± ∞	-28. ± ∞	0.09 ± ∞	1779. +200.-90.	1609. +120.-525.	1635. +83.-800.	2.5(f)	29.9 ± 1.4
NpCp_3I	4.2	94.8 ± 0.6	83.9 ± 1.0	4.1 ± 0.6	42.6 +29.-4.4 ± 10.5	33. ± ∞	3. ± ∞	14. ± 18.	0.4 ± 0.6	1235. ± 100.	2207. ± 90.	1197. ± 80.	2.76	24.0 ± 1.6
$(\text{NpCp}_3)_2\text{SO}_4$	4.2	95.5 +1.6-0.7	81.8 ± 0.5	-18.5 ± 1.6	39.9 +1.1-2.6 ± ∞	1. ± ∞	1. ± ∞	1. ± ∞	0.75 ± 0.19	1. ± ∞	1685. ± 145.	1385. ± 93.	2.45	18.7 ± 1.1
$\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$	1.46 ± 0.03	74.3 +1.3-0.5	32.9 ± 1.4	-20.4 ± 1.6	5. ± 1.1	313. ± 74.	5. ± ∞	262. ± 60.	0.4 ± ∞	1719. ± 300.	3185. ± 295.	3034. ± 160.	2.09	23.85 ± 0.25
	4.2	76.1 ± 0.5	37.0 ± 0.7	-19.4 ± 1.0	13.8 ± 1.3	206. ± 13.	10. ± 4.	309. +53.-7.	0.5 ± ∞	3371. ± 575.	3052. ± 130.	2924. ± 105.	2.2	22.6 ± 0.1
	10. ± 0.1	63.4 +1.2-0.4	31.9 +0.4-1.2	-12.5 +7.-0.6	10.5 ± 1.3	-3. ± ∞	3. ± ∞	38. +12.-30.	0.2 ± ∞	2441. ± 110.	2636. ± 154.	2390. ± 175.	2.51	21.99 ± 0.2
	20. ± 0.2	76.2 +2.3-6.2	25.9 +38.-2.1	-11.0 ± 1.3	14.2 ± 1.2	305. ± ∞	10. ± ∞	-35. ± ∞	0.8 ± ∞	1125. ± 95.	1750. ± 250.	1855. ± 200.	2.5(f)	20.73 ± 0.08
NpCp_3CH_3	1.5 ± 0.02	77.9 +1.4-3.9	74.9 +3.5-1.0	10.7 ± 1.7	33.8 +4.-8.	7. ± ∞	-4. ± ∞	-1. ± ∞	0.94 ± 0.09	262. ± 210.	2261. +210.-60.	828. ± 130.	2.5(f)	24.3 +2.1-0.9
	4.2	80.7 ± 0.9	77.2 ± 0.7	9.6 ± 0.7	30.3 +1.9-3.3 ± ∞	11. ± ∞	6. ± ∞	8. ± ∞	0.67 ± 0.1	219. ± 80.	1676. ± 45.	1094. ± 46.	2.5(f)	22.4 ± 0.7

NpCp ₃ NCS	1.52	94.8	85.3	-10.9	31.5	-3.	0.	0.	0.65	0.97	1163.	0.99	2.47	22.1
	± 0.05	± 0.5	± 0.3	± 0.3	+1.9-0.4	± ∞	± ∞	± ∞	± 0.06	± 1.	± 28.	± 1.		± 0.6
	4.2	96.2	83.7	-10.4	-39.6	11.	-1.	3.	0.79	1.	726.	1.	2.46	22.1
		± 0.6	± 0.7	+1.-0.2	+0.6-1.4	± ∞	± ∞	± ∞	± 0.06	± 1.	± 90.	± 1.		± 0.5
NpCp ₃ C ₂ H	4.2	88.8	30.9	-25.5	38.8	-1.	33.6	1.	0.88	850.	690.	688.	2.53	22.8
		± 1.1	± 1.4	+2.2-1.5	± 8.5	± ∞	± 5.7	± ∞	± 0.12	± 175.	± 60.	± 64.		± 0.5

weitere Spektrumsanteile

Verbindung	T /(K)	Γ /(mm/s)	δ /(mm/s)	eQV _{zz} /(mm/s)	η
NpCp ₃ Cl	4.2	2.5	20.10		
		4.5	48.88		
NpCp ₃ I	4.2	4.0	20.33	66.12	0.0008
(NpCp ₃) ₂ SO ₄	4.2	4.0	20.22	66.0	0.025
		7.08	49.10		

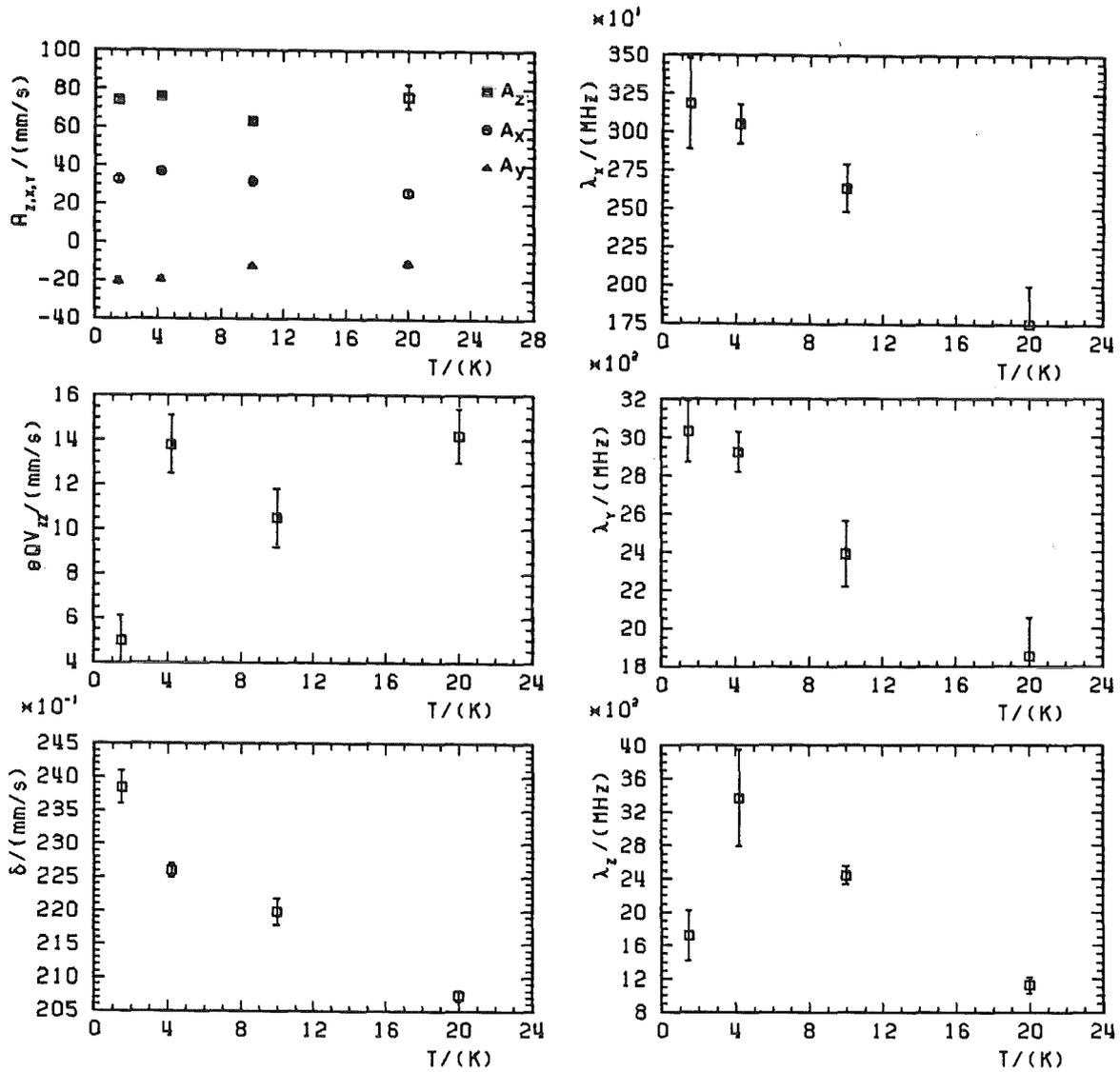


Abbildung 17. Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter für $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$

Die elektrischen Feldgradienten aller bisher besprochenen Verbindungen besitzen eine für vierwertiges Neptunium mittlere Größe. Die Asymmetrieparameter weisen darauf hin, daß für die elektrischen Feldgradienten eine ähnliche Anisotropie beobachtet werden kann wie für die paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensoren. Für $\eta \rightarrow 1$ liegen die V_{zz} - und V_{yy} -Komponenten betragsmäßig in derselben Größenordnung, während die V_{xx} -Komponenten deutlich kleiner sind. Die Eulerschen Winkel haben eine zu geringe Aussagekraft, als daß auf eine relative Lage der beiden Tensoren geschlossen werden kann.

Für die hier vorgestellten Verbindungen des Typs NpCp_3X und NpCp_3R (X = anorganischer, R = organischer Ligand) wird in der Literatur eine Erniedrigung der Molekülsymmetrie von T_d nach C_{3v} diskutiert (Amberger 1976; Baker,

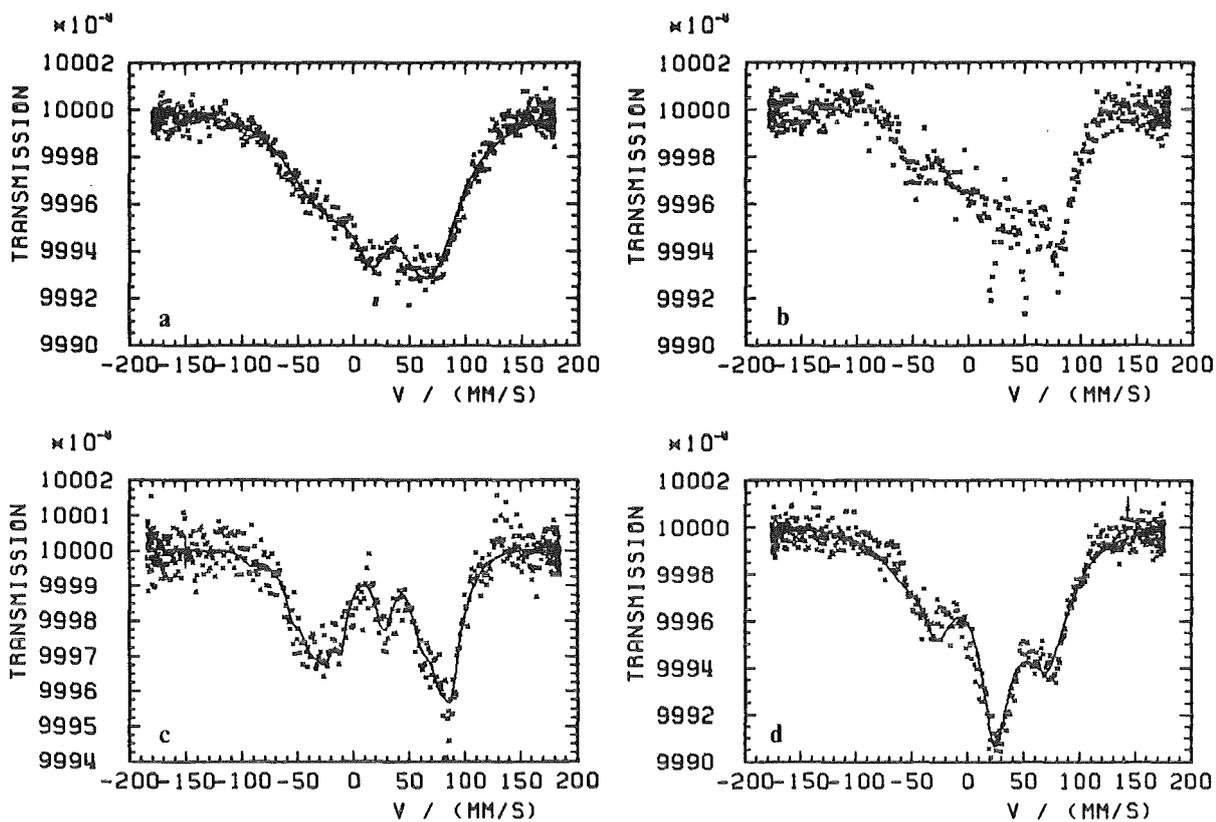


Abbildung 18. Spektren der Verbindungen a) NpCp_3CH_3 , b) $-\text{C}_2\text{H}_5$, c) $-\text{NCS}$ und d) $-\text{C}_2\text{H}$ bei 4.2 K.

Halstead und Raymond 1975 und dort zitiert; Marks und Streitwieser 1986 und dort zitiert; Marks 1986 und dort zitiert). Die dreizählige kristallographische Achse liegt parallel zur Verbindungsline Np-X , der Winkel Cp-Np-Cp vergrößert sich vom Tetraederwinkel $\sim 109.5^\circ$ auf $\sim 117^\circ$, und der Np-C(Cp) -Abstand ist von 281 pm auf 274 pm geschrumpft. Als Beispiel wird in Abbildung 19 auf Seite 68 die Koordination des UCp_3Cl -Moleküls gezeigt. Innerhalb dieser Charakterisierung sind sich alle NpCp_3X - und NpCp_3R -Verbindungen, die bisher röntgenkristallographisch untersucht wurden, relativ ähnlich. Die σ -Bindungslängen bei Np-C -Bindungen liegen alle unterhalb der $\text{Np-C(Cp)-}\pi$ -Bindungslängen. Messungen des effektiven magnetischen Moments (Bohlander 1986) zeigen bis 1.5 K keinen magnetischen Phasenübergang. Dies bedeutet, daß die Verbindungen bis zu dieser Temperatur paramagnetisch bleiben.

Die Mößbauerspektren liefern ein etwas differenzierteres Bild dieser Verbindungsgruppe. Von der Spektrumsform her gleichen sich die Spektren der Verbindungen NpCp_3Cl , $-\text{I}$, $-\text{Br}$, $-\text{AlCl}_4$, $-\text{CH}_3$ und $(\text{NpCp}_3)_2\text{SO}_4$, da bei allen ausgeprägte Strukturen im Spektrum fehlen, und die Spektren der Verbindungen

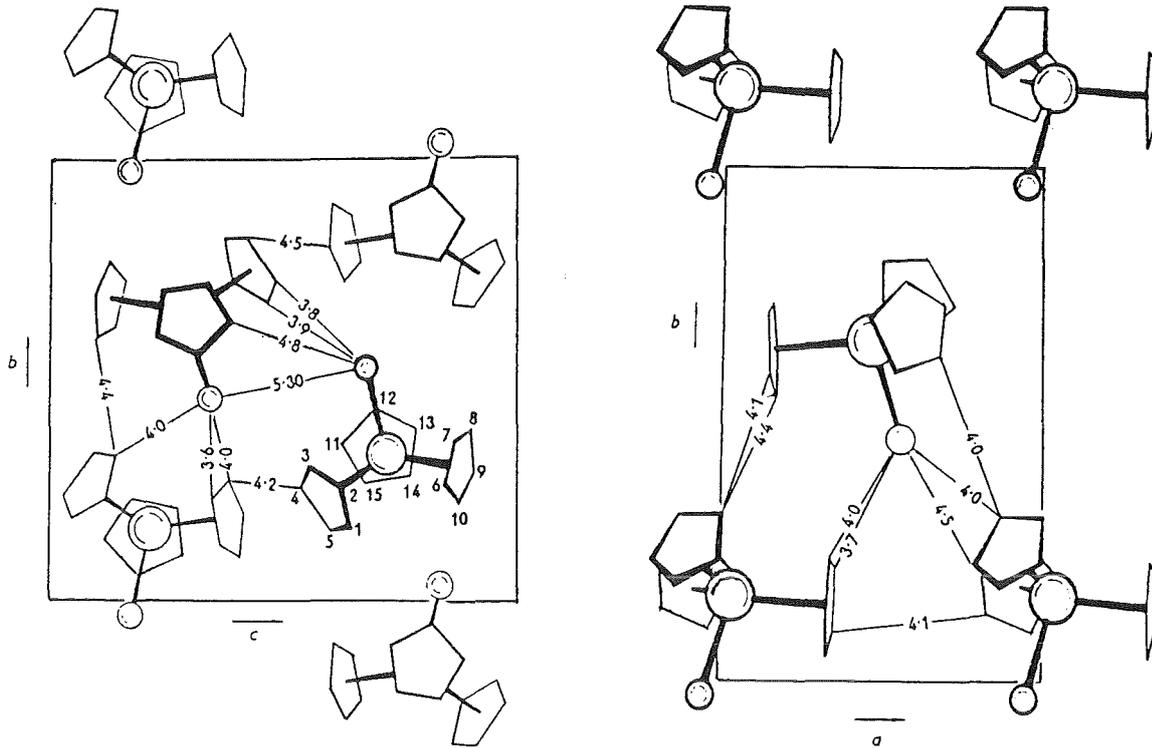


Abbildung 19. Koordination des UCp_3Cl -Moleküls (Wong, Yen und Lee 1965; in Übereinstimmung mit Rebizant (1984))

$NpCp_3NCS$, $-C_2H_5$ und $-C_2H$, die mehr Struktur besitzen. Der Unterschied zwischen beiden Gruppen ist jedoch weniger auf die Aufspaltungsparameter, als vielmehr auf die Größenordnung und die Anisotropie der Relaxationsfrequenzen zurückzuführen. Karraker (1979) findet für $NpCp_3Cl$ und $NpCp_3Br$ ähnliche Spektren ohne ausgeprägte Struktur, interpretiert sie jedoch nicht.

Der paramagnetische Hyperfeinkopplungstensor A zeigt für alle Verbindungen mit Ausnahme von $NpCp_3C_2H$ und $NpCp_3AlCl_4$ eine recht ausgeprägte Axialsymmetrie bezüglich der kleinsten Achse. Die folgenden Ausdrücke

$$\varepsilon_1 = (1/2(A_z + A_x) - A_y) / (1/2(A_z + A_x))$$

und

$$\varepsilon_2 = (|A_z - A_x|) / (1/2(A_z + A_x))$$

werden eingeführt, um die Abweichung von der Isotropie ($\varepsilon_1 = 0$ bedeutet Isotropie) und von der Axialsymmetrie ($\varepsilon_2 = 0$ bedeutet exakte Axialsymmetrie) quantitativ zu erfassen. Beide Maßzahlen sind für die untersuchten Verbindungen in Tabelle 4 zusammengestellt. Damit zeigen die Verbindungen $NpCp_3Cl$, $-I$, $-Br$, $-(SO_4)_{1/2}$, $-NCS$ und $-CH_3$ auch in den Hyperfeinkopplungsparametern

Tabelle 4: Abweichung von der Isotropie und der Axialsymmetrie für die untersuchten Verbindungen

Verbindung	ϵ_1	ϵ_2
NpCp ₄	0.0691	1.39×10^{-4}
NpCp ₃ Cl	0.9124	0.1272
NpCp ₃ Br	2.2264	-0.1115
NpCp ₃ I	0.9544	0.1222
(NpCp ₃) ₂ SO ₄	1.2082	0.1231
NpCp ₃ CH ₃	0.8785	0.0441
NpCp ₃ NCS	1.1154	0.1387
NpCp ₃ C ₂ H	1.4258	0.9666
NpCp ₃ AlCl ₄	1.3439	0.6919

dieselbe Ähnlichkeit, die schon in FIR- und optischen Spektren und im effektiven magnetischen Moment beobachtet wurde (Bohlander 1986).

Die Symmetrie des Hyperfeinwechselwirkungstensors spiegelt also die angenommene C_{3v}-Symmetrie des Moleküls in etwa, aber nicht exakt wider. Die Abweichung von der axialen Symmetrie wird vermutlich durch die geringfügig unterschiedlichen Cp-Ring-Positionen verursacht. Dies liegt daran, daß die hybridisierten Np-Orbitale nicht mit den Platzansprüchen der Ringsysteme zur Deckung gebracht werden können. Ein weiterer Grund kann darin liegen, daß der Hyperfeinkopplungstensor anders als der g-Tensor für das Elektronensystem bei Np die Umgebungssymmetrie nicht exakt wiedergibt (siehe Kap. 2.2.3). Die grundlegenden Tendenzen der Molekülsymmetrie, wenn auch nicht in quantitativen Aussagen, können jedoch mit beiden Wechselwirkungstensenoren erfaßt werden, so daß die Abweichung von der axialen Symmetrie als festgestellt gelten kann.

Die elektrischen Feldgradienten der hier zusammengefaßten Verbindungen liegen alle in derselben Größenordnung zwischen 30 und 40 mm/s und besitzen einen Asymmetrieparameter, der deutlich von 0 und auch von 1 abweicht. Auch hier ist also keine Axialsymmetrie, weder bezüglich der größten noch der kleinsten Achse, festzustellen.

Für die Halogenidverbindungen NpCp_3X , $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- und I^- wurden wie bei NpCp_4 ebenfalls Punkt-Gitter-Rechnungen durchgeführt. Die Koordinaten der Punktladungen wurden den Arbeiten von Rebizant (1984) an den entsprechenden Uran-Verbindungen entnommen. Dies ist erlaubt, weil FIR-Spektren der homologen Uran(IV)- und Neptunium(IV)-Verbindungen beweisen, daß die Molekülstruktur beider Verbindungen trotz unterschiedlicher Elektronenkonfiguration identisch ist (Stollenwerk 1979). Es wurde C_{3v} -Symmetrie zugrunde gelegt, bei der die Cp-Ringe auf Pseudo-Tetraeder-Plätzen unter einem gegenseitigen Winkel von 117° angeordnet sind, während die Bindungslänge zwischen Np-Ion und Liganden X variiert. Mit den gegebenen Bindungslängen lassen sich folgende Gitterbeiträge zum elektrischen Feldgradienten berechnen:

Tabelle 5: Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Gitteranteil des elektrischen Feldgradienten für die homologen Halogenidverbindungen des Urans

Verbindung	Bindungsl. U-X	Bindungsl. U-C(Cp)	V_{ZZ}^L (ber.) / (10^{15} V/cm^2)	V_{ZZ}^L (gem.) / (10^{15} V/cm^2)
UCp_3Cl^1	261.5 pm	272.3 pm	2.71	2.75
UCp_3Br^1	281.9 pm	271.3 pm	6.75	-2.46
UCp_3I^2	305.9 pm	267.3 pm	10.3	6.45

¹ (Rebizant 1984) ² (Rebizant 1987)

Eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und gemessenen Gitteranteil läßt sich nur für NpCp_3Cl finden. Hier weicht allerdings der berechnete Asymmetrieparameter vom gemessenen stark ab. Dies ist auf die nicht-punktförmige Ladungsverteilung der Cp-Ringe und auf ihre Abweichungen von den Symmetrieebenen, die auch in röntgenkristallographischen Messungen festgestellt wurden, zurückzuführen.

Für NpCp_3I liefert die Berechnung zwar keine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert, beschreibt aber die Tendenz zu größeren Feldgradienten hin richtig. Die Überschätzung des elektrischen Feldgradienten ist darauf zurückzuführen, daß kovalenter Bindungscharakter bei I eine deutlich größere Rolle spielen muß als bei Cl, so daß die Ladungsverteilung zum Zentralion hin verschoben und der Feldgradient reduziert wird.

Für NpCp_3Br decken sich gemessener und berechneter Wert überhaupt nicht. Der Unterschied im Vorzeichen läßt sich auch durch formale Umverteilung der Ladungen (z.B. $Q(\text{Cp})_{\text{eff}} = -1.05$, $Q(\text{Br})_{\text{eff}} = -0.85$) nicht beseitigen. Unabhängige Untersuchungen an UCp_3Br , z.B. die Messung des elektrischen Dipolmoments des Komplexes (Maier 1987) und Messungen des effektiven magnetischen Moments (Aderhold et al. 1978), sowie FIR-, UV- und NMR-spektroskopische Untersuchungen und magnetische Messungen an den NpCp_3 -Halogenid-Verbindungen (Stollenwerk 1979) zeigen, daß AnCp_3Br -Komplex nicht aus der Reihe der Halogenidverbindungen herausfällt. Ursachen für eine mögliche Fehlinterpretation des Mößbauerspektrums liegen in der extrem geringen Absorptionsintensität und der kaum erkennbaren Struktur. Weitere Anpassungsversuche mit positiv gehaltenem A_z liefern bei gleicher Anpassungsgüte einen elektrischen Feldgradienten von 107 mm/s, der noch unglaubwürdiger erscheint.

Für die Verbindungen NpCp_3CH_3 , $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_2\text{H}$ und $-\text{NCS}$ wurden keine Punkt-Gitter-Rechnungen durchgeführt, weil dort das Modell ionischer Punktladungen sicher in noch viel stärkerem Maße versagt als bei NpCp_3I . Für $(\text{NpCp}_3)_2\text{SO}_4$ lagen keine kristallographischen Daten vor.

Die Hauptachsensysteme der beiden Wechselwirkungstensoren liegen, soweit die Signifikanz der Eulerschen Winkel eine solche Aussage zuläßt, etwa deckungsgleich in den Koordinatensystemen der Moleküle. Dabei weisen die größten Komponenten beider Tensoren in Richtung der C_{3v} -Achse des Moleküls. Die Symmetrieachse der Wechselwirkungstensoren deckt sich also nicht mit der des Moleküls. Bei NpCp_3I ist der elektrische Feldgradient gegen das Hauptachsensystem des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors um die z-Achse um 45° gedreht. Auch für $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$ liegt eine Drehung um die z-Achse um ca. 150° vor. Bei $\text{NpCp}_3\text{C}_2\text{H}$ sind die z-Achsen der beiden Wechselwirkungstensoren um ca. 30° gegeneinander gekippt, wobei aus Erfahrungen mit Punkt-Gitter-Rechnungen zu erwarten ist, daß die z-Achse des elektrischen Feldgradienten entlang der Verbindungslinie Np - Ligand X weist. Die fehlende Übereinstimmung der beiden Hauptachsensysteme ist wie auch die stark gestörte Axialsymmetrie des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors ein deutlicher Hinweis darauf, daß die C_{3v} -Symmetrie in $\text{NpCp}_3\text{C}_2\text{H}$ stärker gestört ist als in den Halogenidverbindungen.

Die homologe Verbindung $\text{UCp}_3\text{C}_2\text{H}$ wurde Röntgenbeugungsuntersuchungen unterzogen (Atwood et al. 1976). In Abbildung 20 auf Seite 72 ist die Koordination des Moleküls dargestellt.

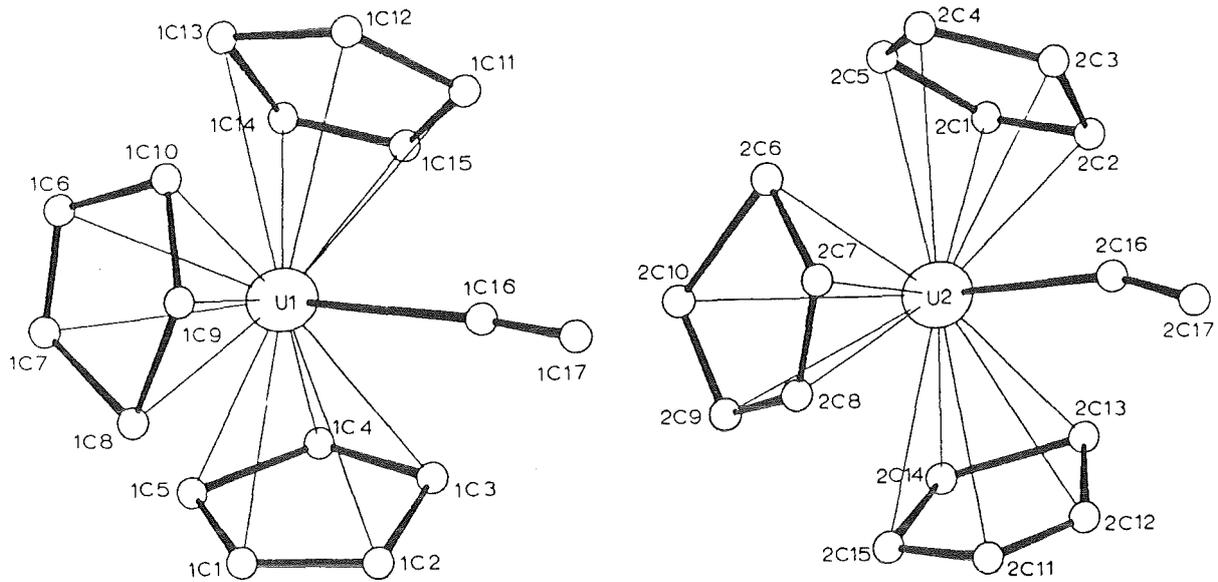


Abbildung 20. Koordination des $\text{UCp}_3\text{C}_2\text{H}$ -Moleküls (Atwood et al. 1976)

Die Autoren interpretieren die Daten als wenig gestörte C_{3v} -Symmetrie, wobei die drei $\text{Cp}(\text{Zentrum})\text{-U-Cp}(\text{Zentrum})$ -Bindungswinkel die Werte 116° , 117° und 121° annehmen, und die $\text{C}(\text{C}_2\text{H})\text{-U-Cp}(\text{Zentrum})$ -Bindungswinkel 98° , 99° und 98° betragen. Die Bindungslängen zwischen U und einem Ring-Kohlenstoffatom variieren stärker als bei den Halogenidverbindungen. Der mittlere $\text{U-C}(\text{Cp})$ -Abstand liegt bei 273 pm. Er ist damit größer als die $\text{U-C}(\text{C}_2\text{H})\text{-}\sigma$ -Bindungslänge von 236 pm. Der $\text{U-C}\equiv\text{C}$ -Bindungswinkel beträgt 175° , so daß sich der Acetylid-Ligand deutlich von der C_{3v} -Achse wegkrümmt. Die kristallographischen Daten der Uran-Verbindung unterstützen die Ergebnisse der Mößbaueruntersuchung, daß die Molekülsymmetrie gegenüber den Halogenidverbindungen weiter erniedrigt ist.

Die Relaxationsfrequenzen der hier zusammengefaßten Verbindungen sind alle deutlich größer als bei NpCp_4 . Der Anisotropie der Relaxationsfrequenzen entsprechend lassen sich drei Verbindungsgruppen zusammenfassen. Bei den Verbindungen NpCp_3Cl , $(\text{NpCp}_3)_2\text{SO}_4$ und NpCp_3CH_3 , die zu den axialsymmetrischsten gehören, ist die λ_z -Komponente klein, während die λ_x - und die λ_y -Komponente etwa gleich groß sind, aber deutlich größer als die λ_z -Komponente. Bei NpCp_3I und NpCp_3NCS fällt ein ausgeprägt anisotropes Verhalten bezüglich λ_x auf, d.h. λ_z und λ_y sind klein gegen λ_x . Die Verbindungen $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$, $\text{NpCp}_3\text{C}_2\text{H}$ und NpCp_3Br schließlich zeigen ein nahezu isotropes Relaxationsverhalten. Es ist daraus zu folgern, daß sich die Axialsymmetrie der Moleküle zwar auch im Relaxationsverhalten widerspiegelt, jedoch stimmen

die Achsenrichtungen nicht überein. Sphärische Relaxation muß damit ausgeschlossen werden, stattdessen existiert offensichtlich eine Vorzugsachse im Festkörper, entlang derer die Kopplung benachbarter Spins besonders effektiv ist. Die räumliche Abhängigkeit der Magnetfeldfluktuationen im Festkörper muß durch den Ausdruck

$$\lambda_i = 1/2 g_i^2 \mu_B^2 J_i(T) , i = x, y, z$$

berücksichtigt werden.

Die Isomerieverschiebungen der hier zusammengefaßten Verbindungen liegen zwischen 18 mm/s und 29 mm/s, wobei um 22 mm/s eine Häufung auftritt. $(\text{NpCp}_3)_2\text{SO}_4$ weist die kleinste aller Isomerieverschiebungen der NpCp_3X -Verbindungen auf. Neben dem elektronegativen Charakter des Liganden ist dies zurückzuführen auf seine verbrückende Funktion. Die zur Bindung beizusteuernde Elektronendichte muß auf die zwei Np-Ionen des Moleküls verteilt werden. In der Reihe der Halogenide nimmt die Isomerieverschiebung über Cl^- zum I^- zu. Dies stimmt mit der kovalenten Tendenz der Halogenide überein. Für NpCp_3Cl und $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$ wird eine sehr ähnliche Isomerieverschiebung gefunden.

Alle Anpassungsparameter der Spektren weisen eine Temperaturabhängigkeit auf, doch aus Intensitätsgründen konnte diese nur für $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$ auch zu höheren Temperaturen hin verfolgt werden. Eine eingehende Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Parameter wird in Kapitel 5.3 durchgeführt. Es sei hier nur gesagt, daß das Abnehmen der Relaxationsfrequenz mit steigender Temperatur, was bei allen Verbindungen zu beobachten ist, nicht auf Spin-Gitter-Relaxationsmechanismen zurückzuführen ist, und daß die Ursachen bei temperaturabhängigen Populationseffekten im Rahmen der Spin-Spin-Relaxation zu suchen sind.

4.3 VERBINDUNGEN DES NpCp_3^+ -KATIONS MIT ORGANISCHEN RINGSYSTEMEN ALS LIGANDEN

Die Spektren der Verbindungen $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{NC}_4\text{H}_4$ und $-\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ heben sich von den bisher besprochenen vor allem durch ihre sehr großen Aufspaltungspara-

meter ab (siehe Tabelle 6). Die Spektren selbst sind relativ gut strukturiert. Sie sind in Abbildung 21 auf Seite 75 dargestellt. $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ und $-\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ zeigen wieder die bekannte Quadrupolaufspaltung bei $\delta = 20$ mm/s als Verunreinigung. Es ist bisher nicht gelungen, das Spektrum von $\text{NpCp}_3\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ auf befriedigende Weise zu beschreiben, so daß sich die Diskussion weitgehend auf die beiden anderen Verbindungen beschränken muß.

Die Symmetrie des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors von $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ist deutlich niedriger als Axialsymmetrie. Für die im Kapitel 4.2 eingeführten Maßzahlen erhält man hier

$$\varepsilon_1 = 0.76 \text{ und } \varepsilon_2 = 0.42$$

Die 'Symmetrieachse' ist wieder die y-Achse mit der kleinsten Komponente des Tensors. Der elektrische Feldgradient ist ausgesprochen groß für eine Np(IV)-Verbindung und zeigt mit $\eta = 0.462$ keinerlei Symmetrieverhalten. Eine relative Lage der beiden Tensoren kann wegen der fehlenden Signifikanz der Eulerschen Winkel nicht angegeben werden.

Etwas anders stellt sich $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ dar. Dort ist die Axialsymmetrie mit

$$\varepsilon_1 = 1.85 \text{ und } \varepsilon_2 = 0.075$$

extrem gut ausgeprägt, wobei auch hier die A_y -Komponente die Symmetrieachse bildet. Der elektrische Feldgradient ist ebenfalls recht groß und mit $\eta \sim 1$ symmetrisch zur V_{xx} -Achse (nach Beträgen). Die z-Achsen der Tensoren fallen zusammen, aber in der x-y-Ebene sind beide Hauptachsensysteme um 60° gegeneinander gedreht. Die Axialsymmetrie nimmt sowohl für A als auch für V mit sinkender Temperaturen ab.

Die chemische Verwandtschaft zwischen $\text{NpCp}_3\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ und $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ und ihr gemeinsamer Unterschied zu $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ist sehr deutlich in den Mößbauerspektren zu sehen. Typisch für $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ und $-\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ ist das Auftreten zweier dominanter Linien in den äußeren Spektrumsbereichen, die an ein axialsymmetrisches Spektrum erinnern. Simulationen zeigen, daß der für $\text{NpCp}_3\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ zu ermittelnde Parametersatz eher dem des $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ als dem des $-\text{C}_6\text{H}_5$ gleicht. Obwohl keine befriedigende Beschreibung des Spektrums von $\text{NpCp}_3\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ gelang, können die z-Komponente des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors und die Isomeriewerschiebung durch Simulationen und Anpassungsversuche mit relativ großer Sicherheit bestimmt werden. Ihre Werte sind $A_z = 134.5$ mm/s

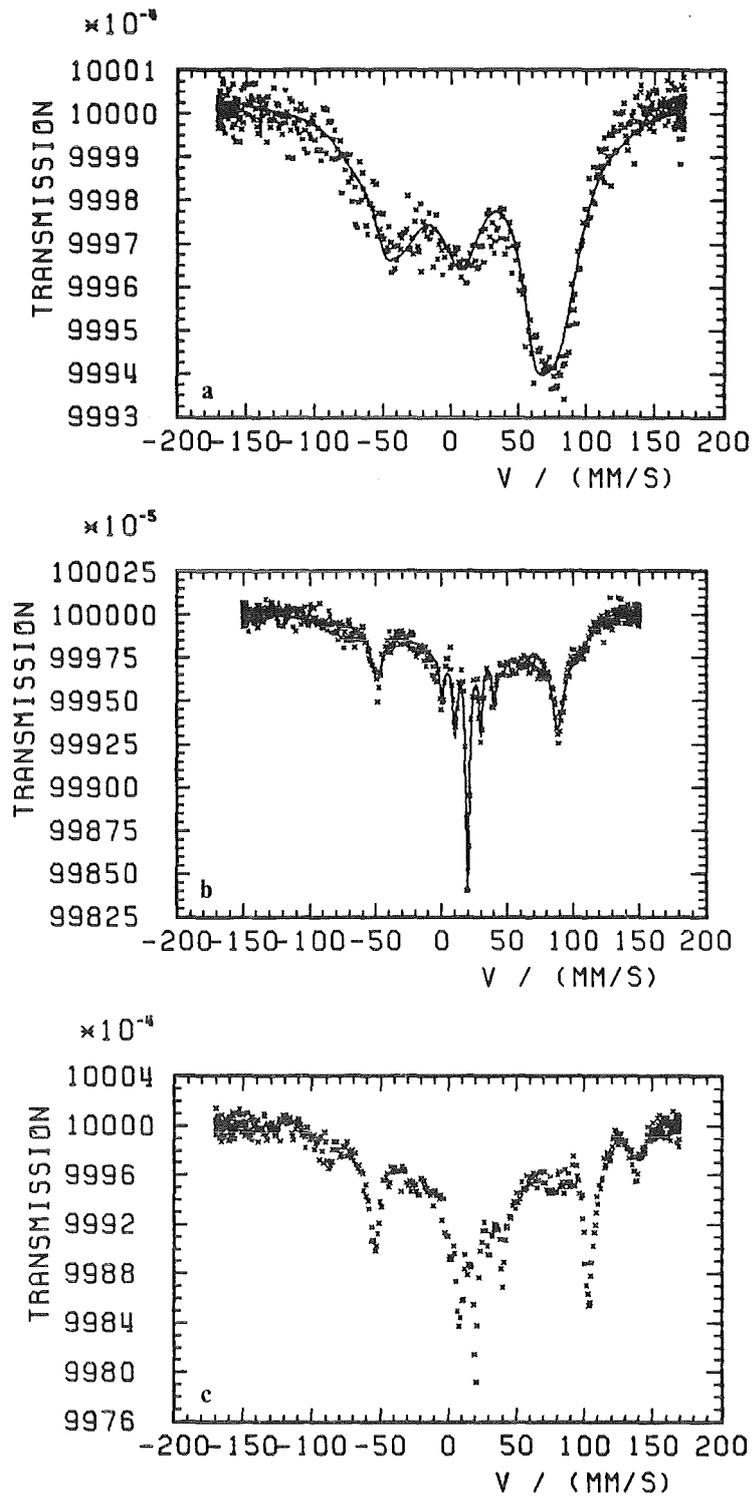


Abbildung 21. Mößbauerspektren der Verbindungen a) $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$, b) $\text{-NC}_4\text{H}_4$ (4.2 K) und c) $\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ (1.5 K)

Tabelle 6: Anpassungsparameter für die Verbindungen mit organischen Ringsystemen $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$ und $-\text{NC}_4\text{H}_4$

Relaxationsspektren

Verbindung	T /(K)	A_z /(mm/s)	A_x /(mm/s)	A_y /(mm/s)	eQV_{zz} /(mm/s)	α /(°)	β /(°)	γ /(°)	η	λ_z /(MHz)	λ_x /(MHz)	λ_y /(MHz)	Γ /(mm/s)	δ /(mm/s)
$\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$	4.2	99.88 ± 0.08	65.00 $+0.4-0.05$	19.39 $+0.06-0.23$	70.41 $+0.4-1.65 \pm \infty$	0. $\pm \infty$	0. $\pm \infty$	0. $\pm \infty$	0.462 $+0.4-0.04$	0.7 $\pm 1.$	1560. $\pm 13.$	173. $\pm 26.$	2.5(f)	21.5 ± 0.47
$\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$	1.5 ± 0.03	117.7 $+1.3-0.3$	80.9 $+4.4-2.2$	-52.5 $+1.1-6.5$	45.8 $+29.-2.8 \pm 13.$	-143. $\pm 13.$	-1.7 ± 0.2	-28. $\pm 10.$	0.82 ± 0.16	5373. $\pm 553.$	156. $\pm 20.$	105. $\pm 35.$	2.72	19.7 ± 0.5
	4.2	119.1 ± 0.4	110.5 ± 1.6	-97.9 ± 3.5	60.5 ± 2.2	-276. $+19.-7. \pm 1.$	7.2 $\pm 1.$	-24. $\pm \infty$	0.999 $+0.001-0.04 \pm 390.$	17404. ± 6.5	134. $\pm 20.$	245. $\pm 20.$	2.19	20.3 ± 0.16

Quadrupolspektren (Verunreinigung)

Verbindung	T /(K)	Γ /(mm/s)	δ /(mm/s)	eQV_{zz} /(mm/s)	η
$\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$	1.5 ± 0.03	2.81	20.16	67.12	0.047
	4.2	2.82	20.23	66.64	0.0245

und $\delta = 24.4$ mm/s. Offensichtlich sind die Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors jedoch, im Gegensatz zu $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$, nicht mehr axialsymmetrisch. Dieses Ergebnis wird bekräftigt durch die röntgenographischen Daten aus den Strukturuntersuchung an $\text{UCp}_3\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$, bei der eine 'side-on'-Koordination des Liganden über beide N-Atome festgestellt wurde (Eigenbrot und Raymond 1981). Ein solches Molekül sollte niedrige Symmetrie besitzen. Die Quadrupolaufspaltung in der Spektrumsmitte stammt von einer Verunreinigung und erhöht die Schwierigkeiten in der Anpassung noch.

Für die Verbindungen $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$ und $-\text{NC}_4\text{H}_4$ liegen keine Strukturdaten vor, und auch Informationen aus anderen Meßmethoden sind recht spärlich. Bohlander (1986) berichtet von einem außergewöhnlichen Verhalten des $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$, das bei FIR- und optischer Spektroskopie beobachtet wird, und vermutet eine Abweichung von der C_{3v} -Symmetrie aufgrund neuartiger koordinativer Bindung. Die Messung des effektiven magnetischen Moments zeigt paramagnetisches Verhalten, näherungsweise nach dem Curie-Gesetz. Das FIR-Spektrum von $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ zeigt Schwingungsbanden, die für das Vorliegen einer axialen Symmetrie des Moleküls sprechen. $\text{NpCp}_3\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ und $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$ nehmen dagegen eine Mittelstellung zwischen NpCp_4 und $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ ein.

Für alle drei Verbindungen kann aus den Mößbauerspektren gefolgert werden, daß der ringförmige Ligand nicht wie bei NpCp_4 zentrosymmetrisch gebunden sein kann. Die Axialsymmetrie des Moleküls, die in den Aufspaltungsparameter des $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ zu finden ist, legt eine σ -Bindung, zumindest für diesen Liganden, viel näher. Der auffallend hohe Wert für die Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors deutet auf eine hohe Dichte ungepaarter Spins am Kernort hin; seine ausgeprägte Axialsymmetrie ist aber auch ein Hinweis darauf, daß nicht-s-Elektronen an der Wechselwirkung mit dem Kern entscheidend beteiligt sein müssen. Die s-Elektronendichte am Kernort selbst ist ebenfalls recht hoch, wie die kleine Isomerieverschiebung von $\delta = 20.3$ mm/s zeigt. Dies stimmt dann mit der chemischen Tendenz des Pyrrolylrings überein, als starker Elektronendonator zu wirken, wenn die hybridisierten Orbitale der Np-pyrrolyl-Bindung zumindest teilweise s-Charakter besitzen.

Ähnliches kann bezüglich der Größe der Aufspaltung auch über $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$ gesagt werden. Die ungepaarte s-Elektronenspindichte ist in Übereinstimmung mit der Elektronenladungsdichte sehr hoch. Die fehlende Axialsymmetrie des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors weist jedoch darauf hin, daß eine reine σ -Bindung, die C_{3v} -Symmetrie erzeugen würde, recht unwahrscheinlich ist. Auch hier liegt wie bei $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ ein sehr großer elektrischer Feldgradient

vor, der auf eine starke Verzerrung der Pseudo- T_d -Symmetrie hindeutet. Die Symmetrie des elektrischen Feldgradienten ist, genau wie die des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors, gegenüber der Axialsymmetrie erniedrigt, so daß auch aufgrund des elektrischen Feldgradienten von einer starken Störung der C_{3v} -Symmetrie ausgegangen werden muß. Beide Beobachtungen stützen die Hypothese, daß eine reine σ -Bindung zu einem C-Atom des Rings nicht wahrscheinlich ist.

Ein weiterer drastischer Unterschied zwischen den beiden Ringverbindungen liegt in der Größenordnung und der Anisotropie der Relaxationsfrequenzen. $NpCp_3C_6H_5$ zeigt das schon von $NpCp_3I$ und $NpCp_3NCS$ her bekannte Verhalten, daß nur die λ_x -Komponente wesentlich von null verschieden ist. λ_z ist mit null verträglich, während λ_y etwa um eine Größenordnung kleiner als λ_x ist. Da diese Anisotropie nicht auf die des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors zurückzuführen ist, muß auch hier von einem nicht sphärischen Relaxationsmechanismus ausgegangen werden. Über die Orientierung der bevorzugten Spin-Kopplungsrichtung im Festkörper kann jedoch nichts gesagt werden, weil eine Strukturanalyse der Substanz bisher nicht vorliegt.

Bei den Relaxationsfrequenzen der Verbindung $NpCp_3NC_4H_4$ zeigt sich, daß λ_z außergewöhnlich groß ist, während λ_x und λ_y kleinere Werte als bei $NpCp_4$ annehmen. Auch diese Anisotropie kann nicht mit der des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors erklärt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß alle drei Ringsysteme nicht analog dem $NpCp_4$ zentrosymmetrisch an Np gebunden sind, da sowohl die stark anisotrope paramagnetische Hyperfeinkopplung als auch der große elektrische Feldgradient für eine deutliche Erniedrigung der Pseudo- T_d -Symmetrie sprechen. Eine σ -Bindung zu einem der ringbildenden Atome ist für $NpCp_3NC_4H_4$ am wahrscheinlichsten, weil dort die Axialsymmetrie des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors am ausgeprägtesten ist. Die Anpassungsparameter des $NpCp_3C_6H_5$ lassen die Möglichkeit einer nicht- σ -artigen, koordinativen Bindung offen, da keine Axialsymmetrie mehr vorliegt.

4.4 VERBINDUNGEN DES NpCp_3^+ -KATIONS MIT TRIGONAL-BIPYRAMIDALER SYMMETRIE

Von den beiden untersuchten Verbindungen mit trigonal-bipyramidaler Anordnung $[\text{NpCp}_3(\text{NCS})_2]^-[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ und $[\text{NpCp}_3(\text{NCCH}_3)_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$ konnte nur das Spektrum von $[\text{NpCp}_3(\text{NCCH}_3)_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$ befriedigend beschrieben werden. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Abbildung 22 auf Seite 80 zeigt die Spektren der beiden Verbindungen bei 1.5 K.

Ähnlich den Verbindungen mit organischen Ringsystemen sind auch hier die Aufspaltungsparameter sehr groß. Die Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors zeigen eine ausgeprägte Anisotropie ($\epsilon_1 = 1.38$). Eine Abweichung von der Axialsymmetrie ist zwar zu beobachten ($\epsilon_2 = 0.3$), jedoch ist sie bei weitem nicht so stark wie bei den bisher gefundenen niedersymmetrischen Verbindungen $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$ ($\epsilon_2 = 0.69$), $-\text{C}_2\text{H}$ ($\epsilon_2 = 0.97$) und $-\text{C}_6\text{H}_5$ ($\epsilon_2 = 0.42$). Der Asymmetrieparameter η liegt auch hier nahe bei 1, was ebenfalls auf eine niedrige Umgebungssymmetrie und auf eine annähernde Rotationssymmetrie von $|V_{zz}|$ und $|V_{yy}|$ um die V_{xx} -Achse schließen läßt. Die z-Achsen der beiden Tensoren sind um etwa 36° gegeneinander gekippt und die x- und y-Achsen um etwa 23° gegeneinander gedreht (Die Drehung um die z-Achse um $\alpha = 180^\circ$ bewirkt nichts, da nur Achsen, aber keine Richtungen ausgezeichnet sind.). Die Isomerieverschiebung bei 4.2 K weist mit $\delta = 26.7$ mm/s auf einen stark kovalenten Anteil der Bindung hin. Auch in diesem Fall gelingt eine gute Anpassung der Spektrumsform mit dem vorgestellten Modell nur, wenn eine stark anisotrope Relaxation zugrunde gelegt wird.

Röntgenstrukturanalysen (Rebizant et al. 1987) weisen der Verbindung $\text{UCp}_3(\text{NCCH}_3)_2^+$ eine trigonal-bipyramidale Struktur zu, wobei die 3 Cp-Ringe unter einem relativen Winkel von 120° in der Äquatorialebene liegen und die beiden NCCH_3 -Ketten mit dem Zentralatom einen Winkel von 172° bilden (Abbildung 23 auf Seite 82). FIR-Spektren der homologen U(IV)- und Np(IV)-Verbindungen (Bohlander 1986) belegen einen vergleichbaren Aufbau der Moleküle, enthalten jedoch auch Hinweise, daß der Np(IV)-Komplex aufgrund sterischer Hinderung der Liganden noch etwas stärker von der Axialsymmetrie abweicht als der Uran-Komplex. Diese Symmetrierniedrigung spiegelt sich in den Aufspaltungsparametern des Mößbauerspektrums wider. Die Dichte der nicht-s-Elektronen in der unmittelbaren Ionenumgebung wird deutlich erhöht gegenüber den pseudo-tetraedrischen Komplexen, weil NCCH_3 ein guter Elektronendonator

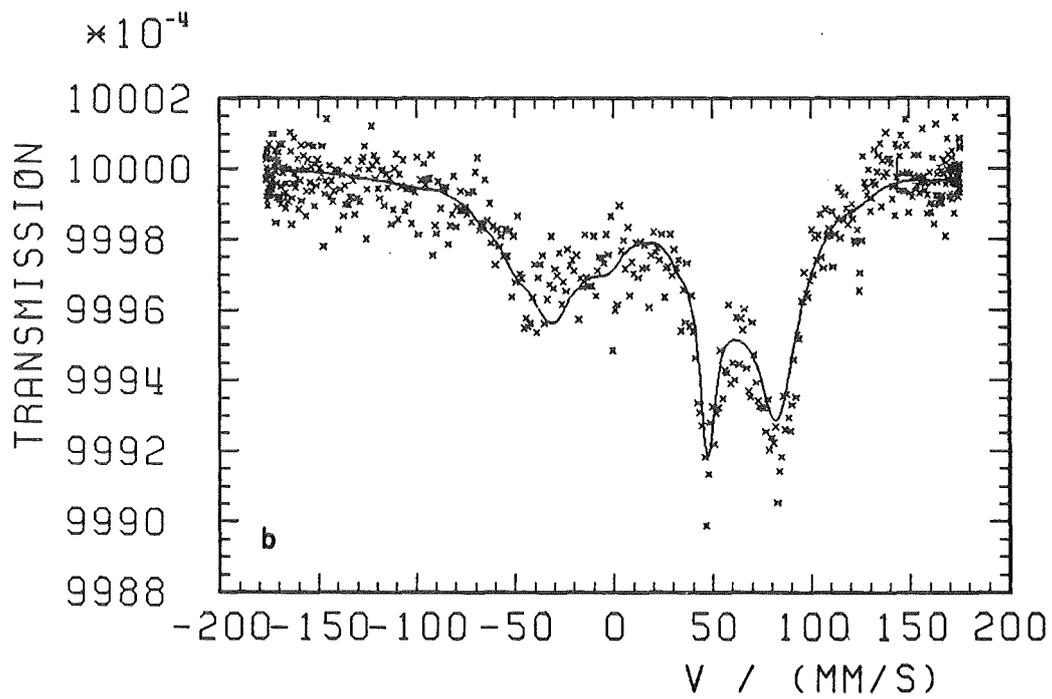
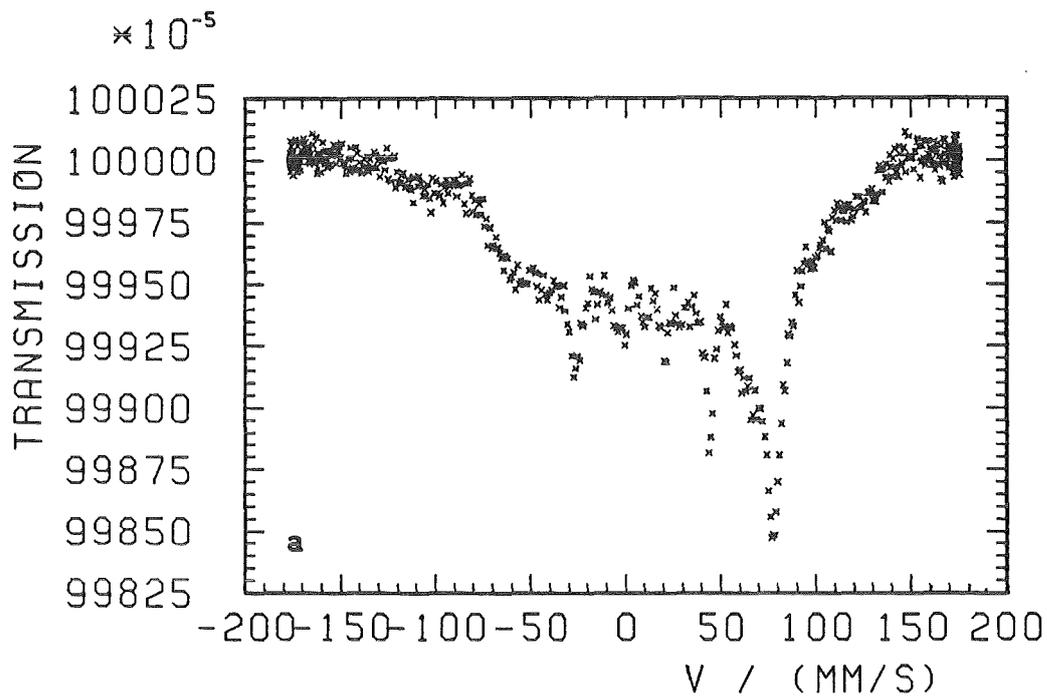


Abbildung 22. Mößbauerspektren der Verbindungen a) $[\text{NpCp}_3(\text{NCS})_2]^-$ $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ und b) $[\text{NpCp}_3(\text{NCCH}_3)_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$ bei 1.5 K.

Tabelle 7: Anpassungsparameter des Mößbauerspektrums der Verbindung $[\text{NpCp}_3(\text{NCCH}_3)_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$

Verbindung	T /(K)	A_z /(mm/s)	A_x /(mm/s)	A_y /(mm/s)	eQV_{zz} /(mm/s)	α /(°)	β /(°)	γ /(°)	η	λ_z /(MHz)	λ_x /(MHz)	λ_y /(MHz)	Γ /(mm/s)	δ /(mm/s)
$[\text{NpCp}_3(\text{NCCH}_3)_2]^+$	1.53 ± 0.02	100.6 ± 0.4	71.9 ± 0.4	-31.9 ± 0.4	81.5 ± 1.1	186. ± 1.1	37.5 $\pm 1.$	22.7 ± 0.6	0.843 ± 0.034	1. $\pm 1.$	1. $\pm 1.$	866. $\pm 55.$	2.5(f)	27.1 ± 0.3
$*[\text{AlCl}_4]^-$	4.2	98.5 ± 0.5	72.7 ± 0.9	-32.7 ± 0.5	75.4 +5.4-0.9	192. ± 1.0	34.9 ± 0.9	25.1 ± 0.7	0.909 ± 0.033	0.	0.	1036. +66.-357.	2.5(f)	26.7 ± 0.6

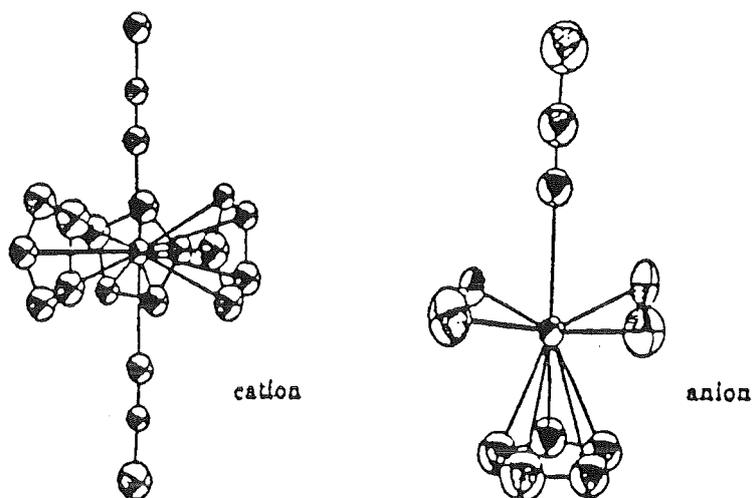


Abbildung 23. Koordination des Moleküls $[\text{UCp}_3(\text{NCCH}_3)_2]^+$
 $[\text{ThCpCl}_4(\text{NCCH}_3)]^-$ (Rebizant et al. 1987)

ist. Dies ist der hohen Isomerieverschiebung zu entnehmen. Die Hybridisierung erzeugt damit, anders als bei den Verbindungen mit organischen Ringen, keine s-ähnlichen Orbitale, bzw. die erzeugten Orbitale werden nicht durch Elektronen des NCCH_3 besetzt. Offensichtlich üben die nicht-s-Elektronen auch einen starken Polarisierungseffekt auf die s-Elektronenspins aus, so daß sich die ungepaarte s-Elektronen-Spindichte am Kernort gegenüber den ionischen Halogenidverbindungen deutlich erhöht. Auch die Elektronen in p-, d- und f-Orbitalen selbst können zu dem hohen Wert und insbesondere zur Anisotropie des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors beitragen.

Der Winkel $\beta = 36^\circ$ zwischen den z-Achsen der beiden Wechselwirkungstensoren weist darauf hin, daß die kristallographische Achse und die Achse der Ladungsverteilung nicht zusammenfallen. Dies, zusammen mit der Drehung der x-y-Ebenen um 23° , ist zu interpretieren als eine recht drastische Störung der Axialsymmetrie.

Die anisotropen Relaxationsfrequenzen deuten an, daß auch in diesem Falle das Bild sphärischer Relaxation versagt, und daß eine Vorzugsrichtung im Kristall angenommen werden muß, entlang derer die Dipol-Dipol-Kopplung benachbarter Spins besonders effektiv ist (Ein Spin-Gitter-Relaxationsmechanismus wird zunächst nicht berücksichtigt). In der Ebene senkrecht zu dieser Achse werden benachbarte Spins dann offensichtlich gut voneinander abge-

schirmt. Nähere Information könnte aus der Anordnung der Moleküle der Verbindung $[\text{NpCp}_3(\text{NCCH}_3)_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$ in der Elementarzelle gewonnen werden, die jedoch bislang nicht bekannt ist.

4.5 $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$

Bei der Verbindung $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$ handelt es sich um zwei NpCp_3^+ -Kationen, die durch eine Acetylid-Brücke ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) miteinander verknüpft sind. Das Spektrum zeigt eine große Quadrupolaufspaltung, die sowohl in den relativen Intensitäten der Linien als auch in den Linienbreiten von der theoretisch erwarteten Form abweicht (Abbildung 24 auf Seite 84). Eine Temperaturabhängigkeit des Spektrums ist insofern festzustellen, als daß es mit steigender Temperatur einer ungestörten Quadrupolaufspaltung immer ähnlicher wird.

Es wurde zunächst versucht, das Spektrum zu beschreiben, indem eine paramagnetische Aufspaltung zusammen mit der Quadrupolaufspaltung im Grenzbereich schneller Relaxation angepaßt wurde. Es zeigte sich jedoch, daß damit weder das Intensitätsverhältnis zwischen Mittel- und Außenlinien noch die Linienbreiten beschrieben werden konnten. Das beste Ergebnis eines solchen Anpassungsversuchs ist unter h) in Abbildung 24 auf Seite 84 dargestellt.

Eine zweite Möglichkeit zur Beschreibung des Spektrums ist die Störung der reinen Quadrupolaufspaltung durch eine sehr kleine paramagnetische Hyperfeinkopplung bei langsamer Relaxation. Die Anpassungsparameter, die mit dieser Modellvorstellung gewonnen wurden, sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Abbildung 24 auf Seite 84 als durchgezogene Linien dargestellt. Die Abweichungen zwischen Anpassung und gemessenen Spektren können zum Teil auf die Näherung bei der numerischen Diagonalisierung der Supermatrix zurückgeführt werden (siehe Kap. 3.4.3), denn Linienbreite und Intensitätsverhältnisse sind die beiden Parameter, bei denen das Näherungsverfahren die größten Fehler produziert. Die Abweichungen kommen hier wegen der ausgezeichneten Statistik der Spektren besonders zum Tragen.

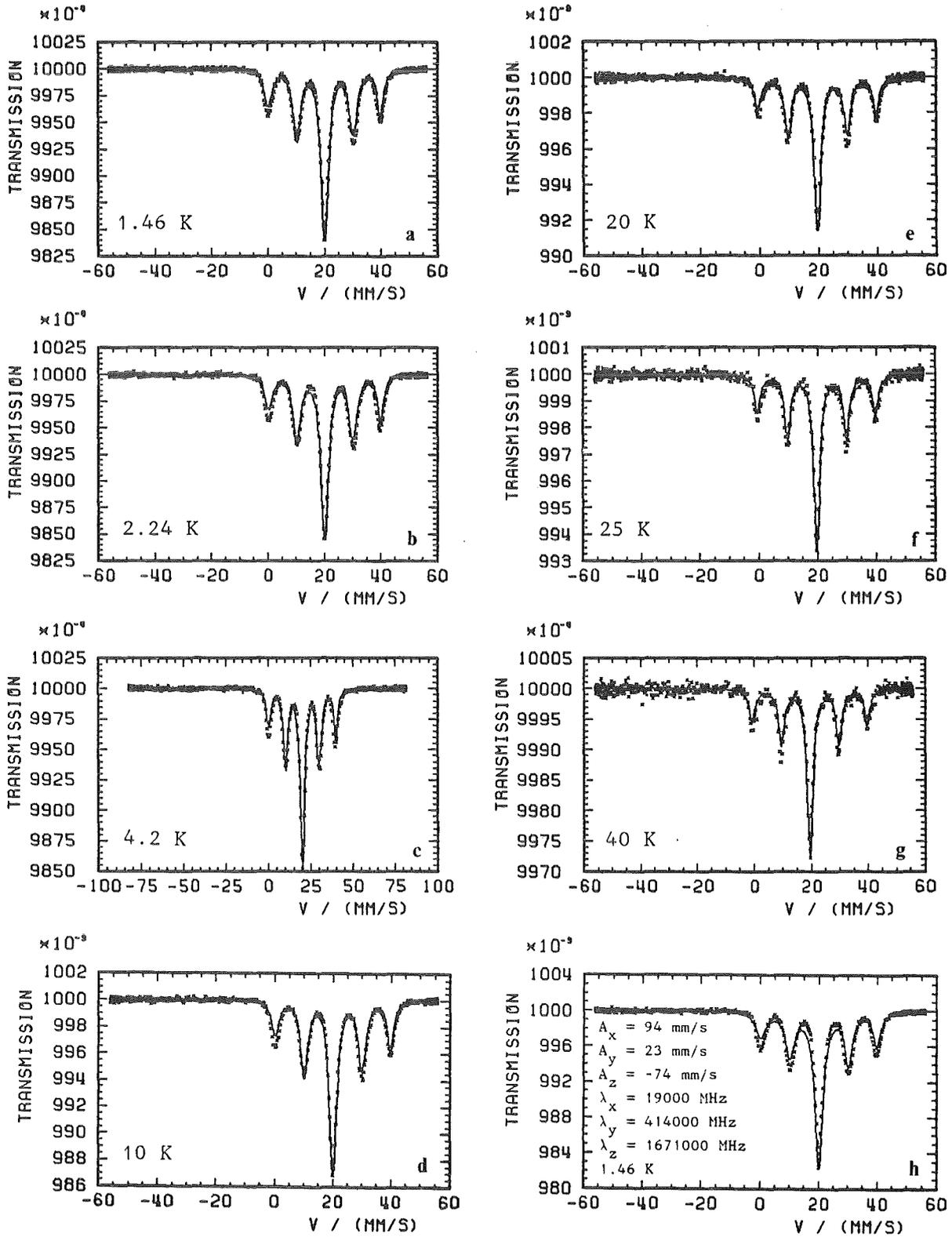


Abbildung 24. Mößbauerspektren der Verbindung $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

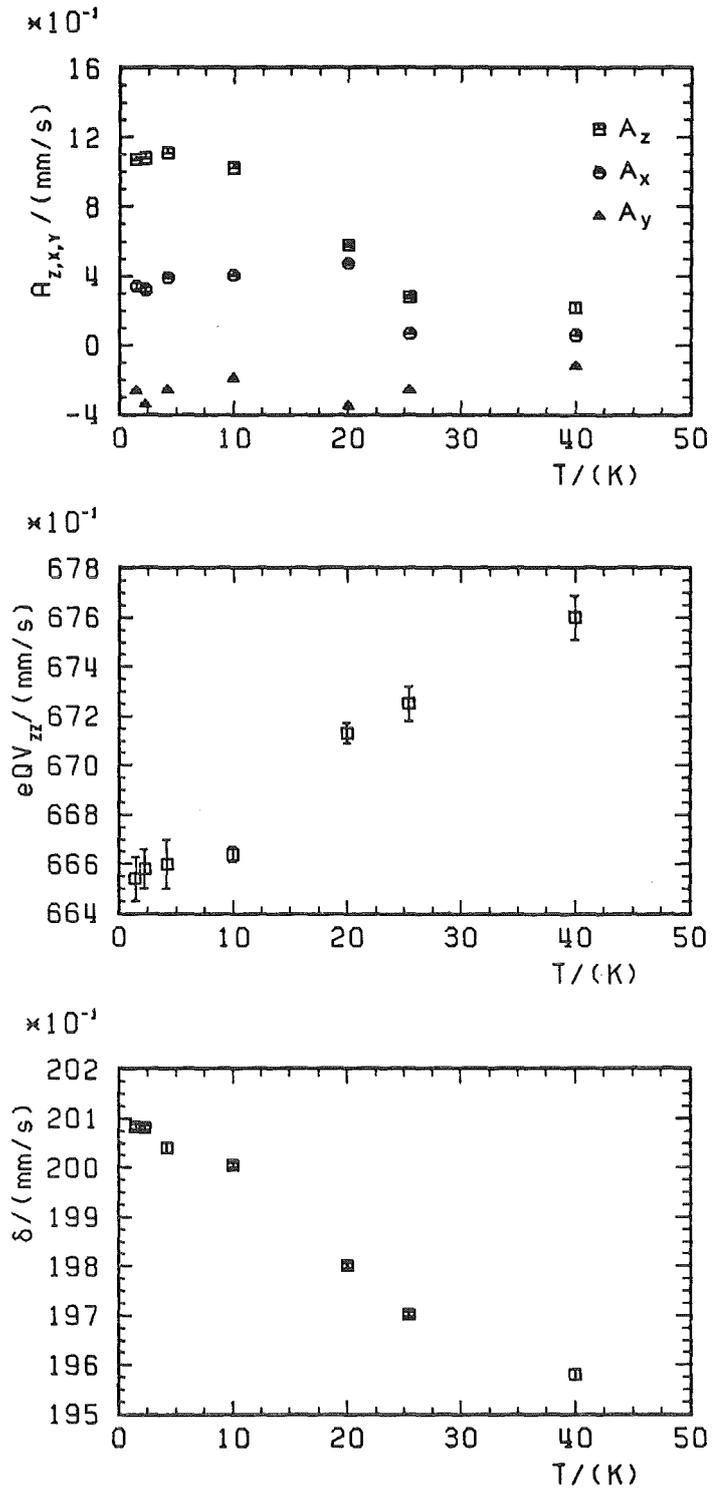


Abbildung 25. Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter für $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$

Alle signifikanten Parameter zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit, die in Abbildung 25 auf Seite 85 zusammengestellt ist. Danach wird die paramagnetische Hyperfeinkopplung und die Isomerieverschiebung mit steigender Temperatur kleiner, während der elektrische Feldgradient anwächst. Die Relaxationsfrequenzen sind bei allen Temperaturen mit null verträglich. Der Asymmetrieparameter η weist auf eine nahezu ungestörte Axialsymmetrie der Verbindung hin, während die paramagnetische Hyperfeinkopplung stark anisotrop und nicht axialsymmetrisch ist. Die beiden Hauptachsensysteme stimmen nicht überein. Die z-Achsen sind um etwa 50° gegeneinander gekippt, und die x-y-Achsen sind gegeneinander gedreht.

Die Isomerieverschiebung liegt bei etwa 20 mm/s. Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung gleichen den Parametern des Quadrupolspektrums, das in einigen Absorbersubstanzen als Verunreinigung durch eine Verbindung des vierwertigen Neptuniums gefunden wurde. Es liegt nahe, eine ähnliche Molekülstruktur für diese Verunreinigung zu vermuten, wie sie im Falle des verbrückten Acetylids vorliegt.

Das auffallendste Merkmal der Parametersätze, die die Mößbauerspektren von $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$ annähernd beschreiben, ist der extrem kleine Wert des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors. Messungen des effektiven magnetischen Moments (Bohlander 1986) haben ergeben, daß das magnetische Moment mit sinkender Temperatur stark abnimmt und für $T \rightarrow 0$ ebenfalls gegen null geht. Dies spricht für eine antiferromagnetische Kopplung der beiden dicht benachbarten Np-Spins, jedoch ist bis 1.5 K kein magnetischer Phasenübergang zur geordneten Phase hin zu beobachten. Vor diesem Hintergrund können die Anpassungsparameter der Mößbauerspektren so interpretiert werden, daß es sich um Meßpunkte im Bereich des Phasenübergangs handelt, bei dem das geordnete magnetische Feld schon nahezu zusammengebrochen ist. Für diesen Fall müßte jedoch ein anderes Modell zur Beschreibung der Spektren herangezogen werden (siehe Kapitel 5.3). Die Nähe eines Phasenübergangs würde auch die kleinen Werte für die Relaxationsfrequenzen erklären, da die Relaxationszeit beim Phasenübergang ein Maximum durchläuft (Peretto 1987).

Ähnliche magnetische Kopplungen sind auch in weiteren Dimeren bzw. Oligomeren beobachtet worden. In UCp_3F -Assoziaten zeigt die reziproke magnetische Suszeptibilität einen Sattelpunkt. Für eine antiferromagnetische Kopplung wäre eine Annäherung an ein Minimum typisch. Mit sinkender Temperatur wird eine weitere steile Abnahme beobachtet. Dieses Verhalten wird interpretiert durch die Annahme einer Tieftemperaturphase, in der die eng benachbarten

Tabelle 8: Anpassungsparameter des Mößbauerspektrums von $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$ bei verschiedenen Temperaturen

Verbindung	T/ /(K)	A_z /(mm/s)	A_x /(mm/s)	A_y /(mm/s)	eQV_{zz} /(mm/s)	α /(°)	β /(°)	γ /(°)	η	λ_z /(MHz)	λ_x /(MHz)	λ_y /(MHz)	Γ /(mm/s)	δ /(mm/s)
$(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$	1.45 ± 0.01	1.07 ± 0.02	0.34 ± 0.02	-0.266 ± 0.008	66.54 ± 0.09	-263. +12.-4.	-50. $\pm 2.$	-87. $\pm 2.$	0.014 ± 0.002	0.	14.1 ± 0.3	1.8 ± 0.1	2.24	20.083 ± 0.005
	2.24 ± 0.01	1.080 ± 0.01	0.32 ± 0.016	-0.341 ± 0.005	66.58 ± 0.08	-240. $\pm 3.$	-52.32 ± 0.03	-85. $\pm 1.$	0.0046 ± 0.001	0.	13. $\pm 4.$	2.7 ± 0.1	2.26	20.081 ± 0.005
	4.2	1.109 ± 0.001	0.391 ± 0.005	-0.259 ± 0.006	66.6 ± 0.1	-210. $\pm 21.$	-48.8 ± 0.1	-90. $\pm 1.$	0.0053 ± 0.0009	0.	13.2 ± 0.2	2.1 ± 0.1	2.306	20.04 ± 0.01
	10.0 ± 0.1	1.024 ± 0.001	0.404 +0.003 -0.2	-0.191 ± 0.005	66.64 ± 0.03	-287. $\pm 2.$	-52.00 ± 0.02	-131. ± 1.0	0.0010 ± 0.0001	0.	7.5 ± 0.4	3.5 ± 0.3	2.144	20.005 ± 0.005
	20.0 ± 0.3	0.579 ± 0.009	0.472 ± 0.01	-0.351 ± 0.01	67.13 ± 0.04	-342. ± 0.6	58. $\pm 4.$	-169. $\pm 1.$	0.0120 ± 0.0001	12. ± 0.3	0.	5. ± 0.2	2.074	19.801 ± 0.005
	25.4 ± 0.4	0.278 ± 0.006	0.067 ± 0.002	-0.259 ± 0.007	67.25 ± 0.07	-136. ± 3.5	-53.7 ± 0.3	-263. $\pm 7.$	0.00012 ± 0.00001	0. $\pm 1.$	1. $\pm 2.$	0. $\pm 1.$	2.296	19.7026 ± 0.005
	40. ± 0.4	0.219 ± 0.03	0.059 ± 0.002	-0.120 ± 0.005	67.60 ± 0.09	-153. $\pm 122.$	-43. $\pm 3.$	-90. $\pm 3.$	0.0039 $\pm \infty$	48. $\pm 39.$	7. $\pm 5.$	1. $\pm 3.$	2.22	19.58 ± 0.01

Elektronensysteme des U^{IV} zu Spin-Austauschwechselwirkung neigen (Fischer, von Ammon und Kanellakopulos 1970).

Für einen $(Np^{VO_2})_2^{2+}$ -Komplex, der sich in der Verbindung $Na_4(NpO_2)_2C_{12}O_{12} \cdot 8H_2O$ ausbildet (siehe Abbildung 26 auf Seite 89), wurde eine ferromagnetische Ordnung mit einem Phasenübergang bei 10 K gefunden (Cousson et al. 1984; Nectoux et al. 1984; Pages 1987).

$(NpCp_3)_2SO_4$ dagegen zeigt ein normales paramagnetisches Verhalten. Offensichtlich ist der brückenbildende Ligand zu groß, als daß eine Kopplung über Superaustausch noch möglich wäre.

Der elektrische Feldgradient von $(NpCp_3)_2C_2$ ist recht groß für vierwertiges Neptunium und zeigt eine ausgeprägte Axialsymmetrie bezüglich der größten Achse. Damit besitzt der Bindungsplatz des Np höchstwahrscheinlich C_{3v} -Symmetrie, während die Koordination des ganzen Moleküls D_{3h} -Symmetrie entspricht. Für die Substanz liegt keine Röntgenstrukturanalyse vor. Gegenüber $NpCp_3C_2H$ ist der elektrische Feldgradient größer und axialsymmetrischer geworden, was einer Streckung des Moleküls und einer rotationssymmetrischen Ausrichtung der $-C\equiv C-$ Gruppe bezüglich der Symmetrieachse entspricht. Ob die Verbrückung längs oder quer zur C-C-Bindungsachse erfolgt, kann nicht entschieden werden.

Der Hyperfeinkopplungstensor ist, ähnlich wie bei $NpCp_3C_2H$, stark anisotrop mit $\varepsilon_1 = 1.35$ und $\varepsilon_2 = 0.96$ (bei 4.2 K). Die z-Richtungen der beiden Wechselwirkungstensoren bilden einen Winkel von $\sim 50^\circ$ miteinander. Auch die x- und y-Richtungen stimmen nicht überein. Die Ursache dieser verbleibenden paramagnetischen Hyperfeinkopplung ist noch ungeklärt.

Die Isomerieverschiebung ist mit ~ 20 mm/s relativ klein. Gegenüber der Isomerieverschiebung der monomeren Verbindung $NpCp_3C_2H$ ist sie um 2.75 mm/s vermindert, was einer Erhöhung der Elektronendichte am Kernort entspricht. Dies bedeutet, daß die abschirmende nicht-s-Elektronendichte am Zentralatom vermindert ist, oder die Bindung an die Acetylidgruppe über die Hybridisierung in s-artige Orbitale erfolgt. Möglicherweise deutet die Abnahme der Isomerieverschiebung auch auf eine grundlegende Änderung der Np-C-Bindung hin, z. B. derart, daß die vorliegende σ -Bindung im Monomer zu einer 'side-on'-Bindung an die π -Elektronenwolke des $C\equiv C$ -Liganden geworden ist. Der so entstehende, kurze Bindungsabstand und die Möglichkeit des Superaustausches

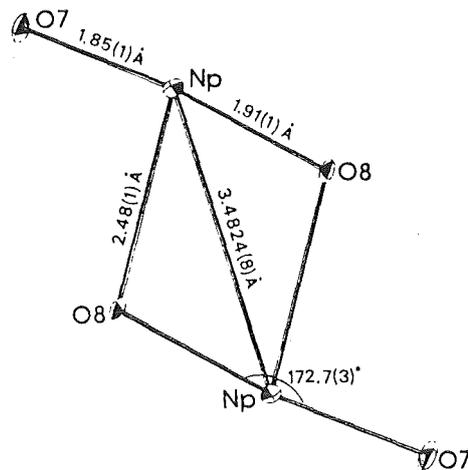


Abbildung 26. Koordination des $(\text{NpO}_2)_2^{2+}$ -Komplexes (Cousson et al. 1984)

über die dann quer zur Bindungsachse liegenden π -Orbitale könnten die bei $T < 1.5$ K vermutete antiferromagnetische Kopplung erklären.

4.6 $\text{Np}(\text{COT})_2$

Das Molekül $\text{Np}(\text{COT})_2$ besteht aus 2 $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ -Ringen, die das Np^{4+} -Ion 'sandwichartig' bedecken (siehe Abbildung 28 auf Seite 91). Damit weicht es in der Struktur von den anderen betrachteten Verbindungen ab.

In einem Temperaturintervall zwischen 1.4 und 40 K wurden Spektren des Neptunocens aufgenommen (Abbildung 27 auf Seite 90). Bei niedrigen Temperaturen zeigen die Spektren eine große, gut aufgelöste magnetischen Aufspaltung mit relativ schmalen Linien. Die Aufspaltung ähnelt der eines axialsymmetrischen paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors mit einem axialsymmetrischen, kollinearen elektrischen Feldgradienten. Die Spektren, einschließlich der relativen Linienintensitäten, stimmen mit den von Karraker et al. (1970) gezeigten überein. Anpassungsversuche und Simulationen ergeben jedoch, daß zwar die Lage der Linien, nicht aber ihre relativen Intensitäten, mit dem Modell axialsymmetrischer, kollinearere Wechselwirkungen beschrieben werden

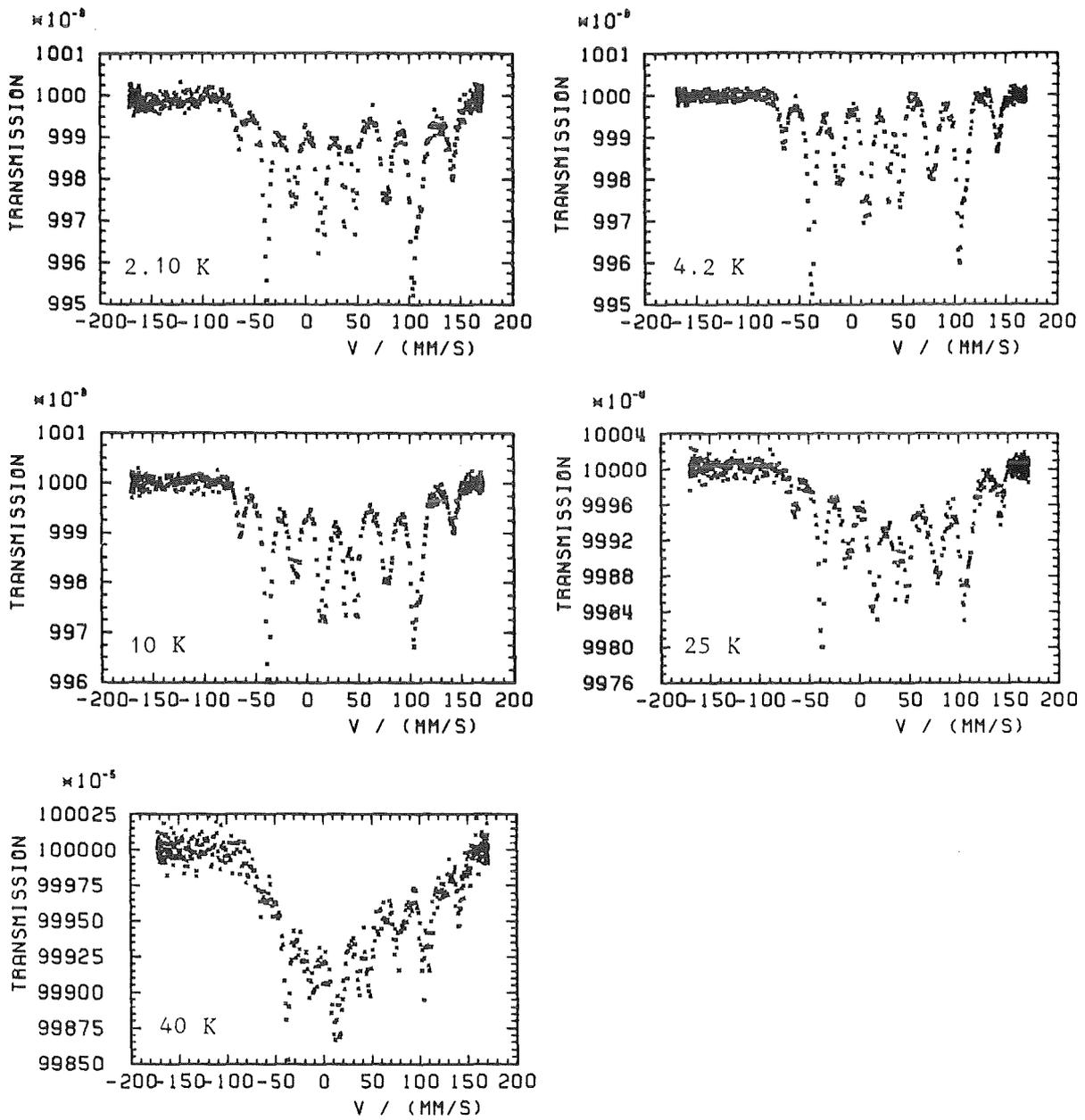


Abbildung 27. Mößbauerspektren der Verbindung $\text{Np}(\text{COT})_2$ bei verschiedenen Temperaturen

können. Eine Variation der Parameter (z.B. $A_x, A_y \neq 0$) führt in jedem Fall zu Veränderungen in der Lage der Linien; auch Simulationen mit $0 \leq \beta \leq 90^\circ$ und $0 \leq \eta \leq 1$ beschreiben die Intensitätsverhältnisse nicht besser, obwohl die Linienlage weniger stark beeinflusst wird.

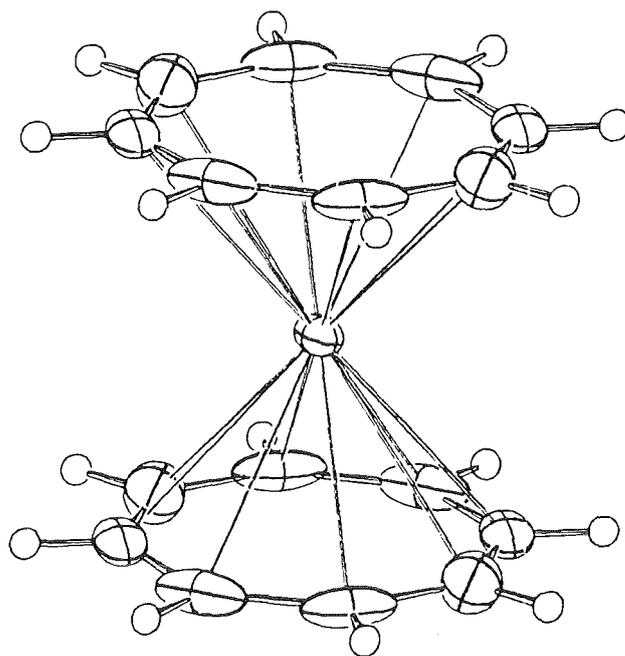


Abbildung 28. Koordination des $U(COT)_2$ -Moleküls (Zalkin und Raymond 1969)

Es ist daher nicht möglich, eine befriedigende Anpassung der Spektren zu erreichen; in Simulationen zuverlässig gefundene Parameter sind $A_z = 121.5$ mm/s, $eQV_{zz} = -19.2$ mm/s, $\alpha = \beta = \gamma = 0$, $\eta < 0.02$ und $\delta = 32.93$ mm/s. Es bleibt festzuhalten, daß die Axialsymmetrie der Verbindung offensichtlich gestört ist. Diese These findet Unterstützung in neuen 1H -NMR-Messungen an $U(COT)_2$ (MacGarvey und Nagy 1987). Dort wurde bei tiefen Temperaturen ein anisotroper Beitrag zum Hyperfeinkopplungstensor gemessen, der weit größer ist, als bisher bekannte Modellrechnungen zulassen.

Die Relaxationsfrequenzen sind recht klein, so daß die Linien nur geringfügig verbreitert erscheinen. Ermittelte Werte liegen bei $\lambda_i = 75$ MHz mit $i=x,y,z$.

Klenze (1985) und Bohlander (1986) kommen anhand von Messungen des effektiven magnetischen Moments von $Np(COT)_2$ zu dem Ergebnis, daß eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den magnetischen Momenten des Np-Ionen existiert, die jedoch nicht stark genug ist, um oberhalb der tiefsten Meßtemperatur von ca. 1.5 K zu einer makroskopischen magnetischen Ordnung zu führen. Da anhand dieser Messungen kein magnetischer Phasenübergang gefunden wurde, muß das Mößbauerspektrum auch als paramagnetisches Spektrum im Grenzfall langsamer Relaxation verstanden werden. Ähnlich wie im Falle des $(NpCp_3)_2C_2$ können die

kleinen Werte für die Relaxationsfrequenzen auch hier auf die Nähe eines magnetischen Phasenübergangs zurückgeführt werden. Dort existieren nämlich recht große, aber weiterhin mikroskopische Bereiche korrelierter Spins, für die ein Umklappen wegen des aufzubringenden Drehimpulsübertrages unwahrscheinlich wird.

Recht kleine Relaxationsfrequenzen treten allerdings auch bei NpCp_4 und in x- und y-Richtung auch bei den Ringverbindungen $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ und $-\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$ auf, ohne daß Hinweise für eine magnetische Ordnung vorliegen. Anhand dieser Beispiele kann gefolgert werden, daß die delokalisierten π -Elektronenwolken der aromatischen Ringsysteme magnetische Kopplungen zu benachbarten Spins wirkungsvoll abschirmen.

Welcher der beiden genannten Mechanismen für die Herabsetzung der Relaxationsraten verantwortlich ist, kann anhand der vorliegenden Daten nicht entschieden werden.

Die Isomerieverschiebung ist die größte bisher bekannte für Verbindungen des vierwertigen Neptuniums. Ihre Größe ist zurückzuführen auf die sehr kurze An-C-Bindungslänge von 264 pm. Bei einem $\text{C}_i\text{-U-C}_{4+i}$ -Bindungswinkel von 86.8° (Kanellakopulos und Baumgärtner 1980) bedeutet dies, daß der Abstand zwischen dem Actinidion und einem der beiden planaren C_8H_8 -Ringe 192 pm beträgt. Dies führt zu einer hohen π -Elektronendichte am Zentralatom, und damit zu einer starken Abschirmung der s-Elektronen.

In den Mößbauerspektren, die bei höheren Temperaturen (> 10 K) aufgenommen worden sind, ist eine weitere Spektrumskomponente zu erkennen, die ebenfalls als paramagnetisches Relaxationsspektrum zu interpretieren ist. Möglicherweise rührt dieser Spektrumsanteil von einer Wechselwirkung des Kerns mit Elektronen in höheren Kristallfeldzuständen her. Die angesprochene Spektrumskomponente besitzt nur wenig Struktur, was bedeutet, daß die Relaxationsfrequenz für diesen Kristallfeldzustand, etwa wegen günstigerer Spinverhältnisse, wesentlich größer sein muß.

4.7 VERBINDUNGEN DES DREIWERtigen NEPTUNIUMS

Die untersuchten Verbindungen $\text{NpCp}_3^{\text{III}}*\text{THF}$ (THF = OC_4H_8) und $\text{NpCp}_3^{\text{III}}*\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ setzen sich zusammen aus einem elektrisch neutralen NpCp_3 -Komplex und einer ebenfalls elektrisch neutralen Lewis-Base. Ihre Mößbauerspektren sind in Abbildung 29 auf Seite 94 dargestellt. Sie können durch die Überlagerung mehrerer Quadrupolspektren beschrieben werden (siehe Tabelle 9). In beiden Spektren liegt als Verunreinigung eine Verbindung des vierwertigen Neptuniums mit den Parametern $\delta \sim 20$ mm/s und $eQV_{zz} \sim 66$ mm/s vor, die schon von den Spektren der vierwertigen Verbindungen her bekannt ist. Im Spektrum des Äther-Addukts $\text{NpCp}_3*\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ befindet sich außerdem noch eine weitere Verbindung, die ihrer Isomerieverschiebung nach dem dreiwertigen Neptunium zuzuordnen ist, und der durch den Asymmetrieparameter niedrige Symmetrie zugewiesen wird. Es könnte sich dabei um den basenfreien Komplex NpCp_3 handeln, der niedersymmetrisch ist und sich bei Raumtemperatur durch Äther-Abspaltung offenbar leicht bildet (Bohlander 1986). Auch diese Quadrupolaufspaltung ist von den Spektren der NpCp_3X -Komplexe des vierwertigen Neptuniums her schon bekannt.

Die beiden Basenaddukte sind damit charakterisiert durch eine sehr kleine Quadrupolaufspaltung; sie ist bei NpCp_3*THF symmetrisch zur größten Achse, da η innerhalb der Fehlergrenzen mit null verträglich ist, für $\text{NpCp}_3*\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist $\eta \neq 0$ und die Quadrupolaufspaltung damit asymmetrisch. Der kleine Wert der Quadrupolaufspaltungen weist darauf hin, daß eine nur geringfügig gestörte tetraedrische Symmetrie im Molekül vorliegt. Röntgenstrukturanalysen an UCp_3*THF (Wasserman et al. 1983) (siehe Abbildung 30 auf Seite 96) deuten auf eine C_{3v} -Symmetrie hin, bei der allerdings die Cp-U-Cp-Winkel in einem relativ großen Bereich zwischen 110° und 122° variieren. Der THF-Ligand ist symmetrisch zur dreizähligen Achse angeordnet. Damit scheinen die Abweichungen der Cp-Ringe von ihren Symmetrielagen keinen großen Einfluß auf die Axialsymmetrie der Quadrupolwechselwirkung zu haben.

Bemerkenswert ist das Fehlen jeglicher magnetischer Wechselwirkung. Dies kann zweierlei Ursachen haben: entweder besitzt die gesamte Elektronenhülle bei den Meßtemperaturen kein magnetisches Moment, das mit dem Kernmoment wechselwirken kann, oder die Relaxationsprozesse laufen so schnell ab, daß die magnetische Wechselwirkung schon ausgemittelt ist. Für die beiden hier untersuchten Basenaddukte liegen keine Messungen des effektiven magnetischen

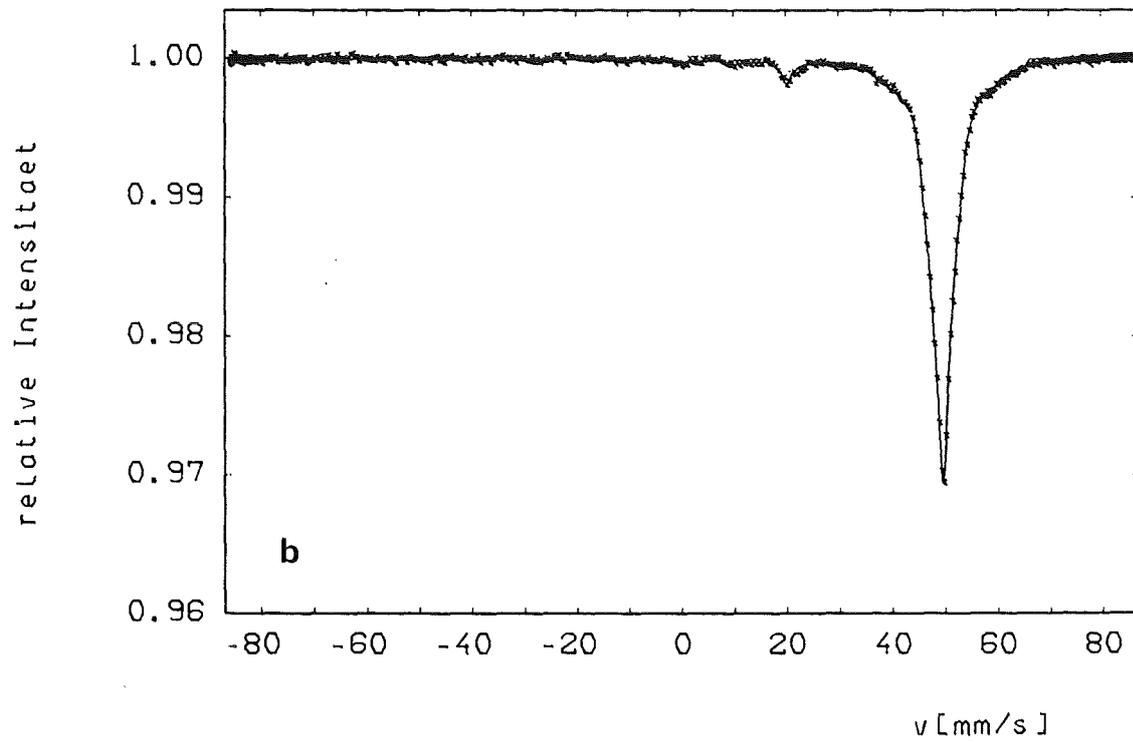
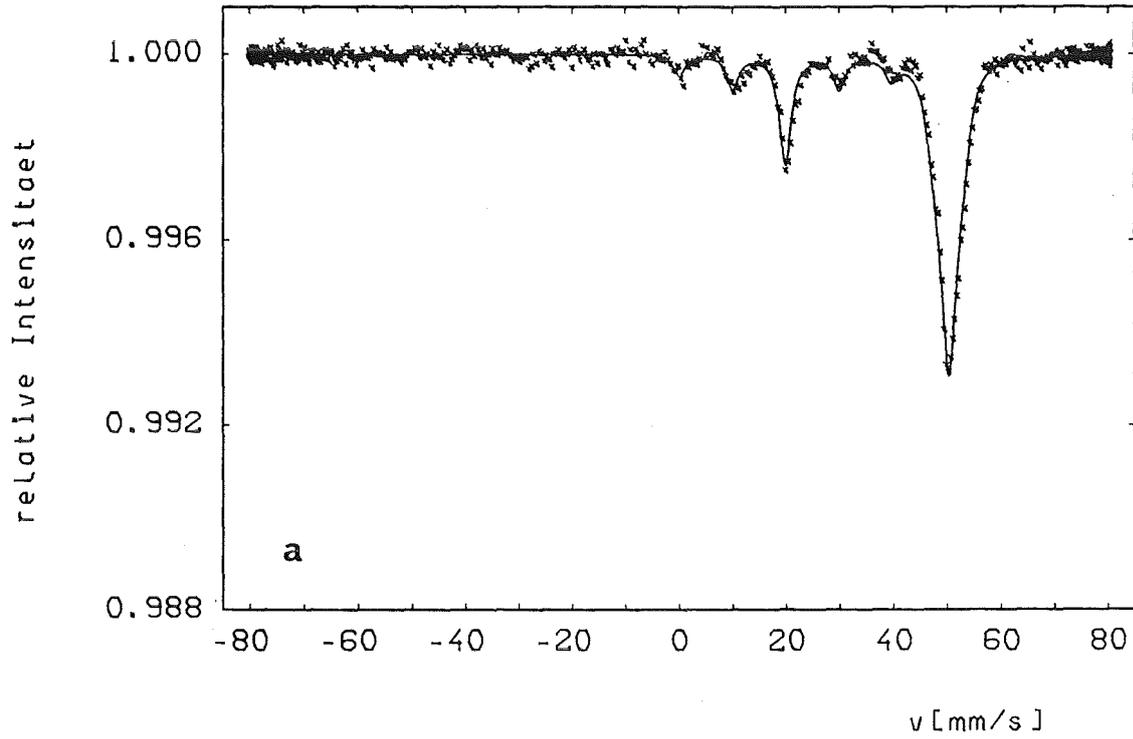


Abbildung 29. Mössbauerspektren der Np(III)-Verbindungen a) $\text{NpCp}_3 \cdot \text{THF}$ und b) $\text{NpCp}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei 4.2 K

Tabelle 9: Anpassungsparameter für die Mößbauerspektren der Verbindungen $\text{NpCp}_3^*\text{THF}$ und $\text{NpCp}_3^*\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Verbindung	T /(K)	Γ /(mm/s)	δ /(mm/s)	eQV_{ZZ} /(mm/s)	η
$\text{NpCp}_3^*\text{THF}$	1.45 ± 0.02				
1.		2.81 ± 0.09	50.51 ± 0.01	9.71 ± 0.33	0.151 ± 0.047
2.		2.63 ± 0.12	20.26 ± 0.04	65.64 ± 0.52	0.124 ± 0.002
	4.2				
1.		2.81 ± 0.09	50.43 ± 0.02	10.12 ± 0.35	0.083 ± 0.125
2.		2.61 ± 0.13	20.09 ± 0.05	66.35 ± 0.54	0.051 ± 0.009
$\text{NpCp}_3^*\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1.8 ± 0.05				
1.		2.816 ± 0.089	49.679 ± 0.017	10.58 ± 0.17	0.369 ± 0.003
2.		2.00 ± 0.23	20.124 ± 0.093	69.5 ± 1.1	0.145 ± 0.006
3.		4.19 ± 0.46	49.36 ± 0.12	36.31 ± 0.97	0.493 ± 0.002
	4.2				
1.		2.53 ± 0.04	49.74 ± 0.013	10.93 ± 0.13	0.262 ± 0.001
2.		2.90 ± 0.27	20.27 ± 0.10	66.3 ± 1.2	0.135 ± 0.008
3.		4.67 ± 0.27	49.00 ± 0.09	38.12 ± 0.74	0.468 ± 0.001

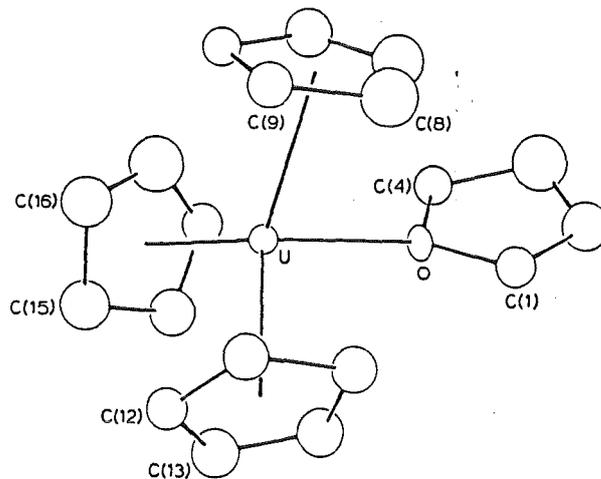


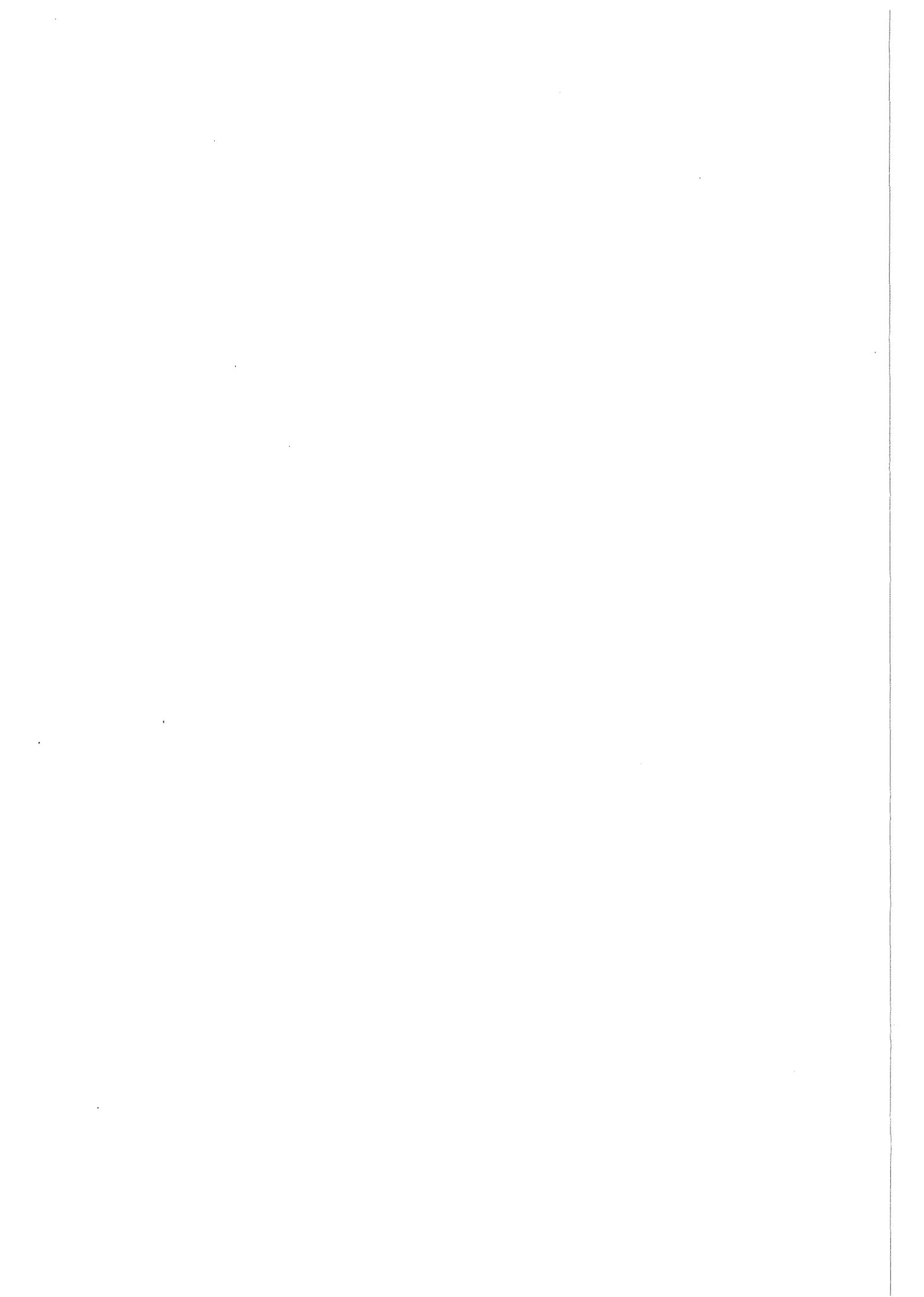
Abbildung 30. Koordination des UCp_3^*THF -Moleküls (Wasserman et al. 1983)

Moments vor, jedoch für die sehr ähnliche Verbindung $\text{NpCp}_3^*\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ (Kanelakopulos, Powietzka 1987). Danach ist bis zu einer Temperatur von $T = 4.2$ K ein magnetisches Moment noch vorhanden, so daß nicht davon ausgegangen werden kann, daß der Kristallfeldgrundzustand ein isoliert liegendes, nicht magnetisches Singulett ist. Damit kann die fehlende magnetische Wechselwirkung nur durch schnelle Relaxation erklärt werden. Die Cp-Ringe schirmen benachbarte Elektronenspins jedoch sehr gut ab, wie bei den Np(IV) -Komplexen zu beobachten war. Die schnelle Relaxation ist daher auf Spin-Gitter-Relaxationsmechanismen zurückzuführen. Dies ist allerdings für dreiwertiges Neptunium auch wahrscheinlicher als für vierwertiges, weil aufgrund der Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}]5f^4$ von Np(III) die Kristallfeldzustände im nichtkubischen Kristallfeld viel dichter aufeinanderfolgen. Relaxationsmechanismen wie der Orbach-Prozeß (siehe Kap. 2.3.3) werden damit weitaus wahrscheinlicher als im vierwertigen Neptunium, bei dem ein weit isoliertes Kramers-Dublett als Grundzustand vorliegt. Eine endgültige Klärung dieser Frage kann jedoch anhand der gewonnenen Daten nicht gegeben werden.

Die Isomerieverschiebungen der beiden Basenaddukte fügen sich in den für dreiwertiges Neptunium bekannten Geschwindigkeitsbereich ein. $\text{NpCp}_3^*\text{THF}$ ist offensichtlich kovalenter gebunden als das Ätheraddukt, da seine Isomerieverschiebung größer ist. Der Geschwindigkeitsbereich, in dem Isomerieverschiebungen für Verbindungen des dreiwertigen Neptuniums bisher gemessen wurden, ist jedoch weit enger als der für Np^{4+} -Verbindungen; dadurch ist auch

die Empfindlichkeit der Isomerieverschiebung gegenüber dem Bindungscharakter herabgesetzt.

Das 1:1-Addukt $\text{NpCp}_3^*\text{THF}$ wurde auch von Karraker und Stone mößbauerspektroskopisch untersucht (Karraker und Stone 1972). Sie fanden dasselbe Spektrum, beschrieben es jedoch durch eine stark verbreiterte Einzellinie mit $\delta = 36.5 \pm 1.0 \text{ mm/s}$ (gegen $\text{NpAl}_2 \hat{=} 50.35 \pm 1.2$ gegen Am-Metall). Die daraus zu folgernde kubische Umgebung wurde einem hypothetischen ' $\text{NpCp}_3^*3\text{THF}$ '-Komplex zugeordnet, der dann oktaedrische Symmetrie aufweisen sollte. Chemische Analysen der Substanz geben jedoch keinerlei Hinweise auf die Anwesenheit dreier THF-Moleküle im genannten Addukt (Kanellakopulos 1987). Daher muß angenommen werden, daß die sehr kleine Quadrupolaufspaltung in dem von Karraker und Stone gemessenen Spektrum nicht aufgelöst werden konnte und dieses Ergebnis zu einer Fehlinterpretation führte.



5. DISKUSSION DER MOLEKÜLSTRUKTUR, DES BINDUNGSCHARAKTERS UND DER MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

Die in dieser Arbeit ermittelten Daten werfen Licht auf Molekül- und Festkörpereigenschaften der untersuchten ^{237}Np -Verbindungen. Aus den Symmetrieeigenschaften der Wechselwirkungstensoren sind Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie möglich, die Isomerieverschiebung gibt Auskunft über den Charakter der Bindung zwischen Zentralatom und Liganden, und Größe und Anisotropie der Relaxationsfrequenzen vermitteln ein Bild über die magnetische Ankopplung des Neptunium-Ions an den umgebenden Festkörper. Bezüglich ihrer absoluten Werte können die zusammengestellten Daten allerdings kaum interpretiert werden, da für die in vielerlei Hinsicht komplexen 5f-Systeme nur wenig theoretische Abschätzungen vorliegen. Es wären Molekülorbitalrechnungen nötig, die für die untersuchten, z.T. sehr kompliziert gebundenen organischen Systeme Werte für die s-Elektronendichte am Kernort, für den ionischen und den Gitteranteil des elektrischen Feldgradienten und für die isotropen und anisotropen Beiträge der magnetischen Hyperfeinkopplung des Kerns an die magnetischen Momente der Elektronenhülle liefern. Kristallfeldrechnungen müßten die Abfolge der Elektronenzustände im Kristallfeld und die anisotropen magnetischen Eigenschaften der gefundenen Zustände abschätzen, um aus der Symmetrie des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors quantitativ auf die Symmetrie der Molekülumgebung schließen zu können. Erste Ansätze in diese Richtungen, auch für Actiniden, werden unternommen (Larsson und Pyykkö 1986; MacGarvey 1976; Desclaux und Freeman 1984; Tatsumi und Nakamura 1986). Sie befassen sich jedoch meistens mit dem freien Ion oder mit wesentlich einfacheren Molekülsystemen. Für die vorliegenden Verbindungen stehen keine theoretischen Betrachtungen zur Verfügung; dennoch führen phänomenologische Vergleiche der Daten untereinander zu wertvollen Informationen.

5.1 ISOMERIEVERSCHIEBUNG UND BINDUNGSCHARAKTER

Die Isomerieverschiebung mißt, bei einer als bekannt vorausgesetzten Differenz der mittleren Kernradiusquadrate im angeregten und im Grundzustand des

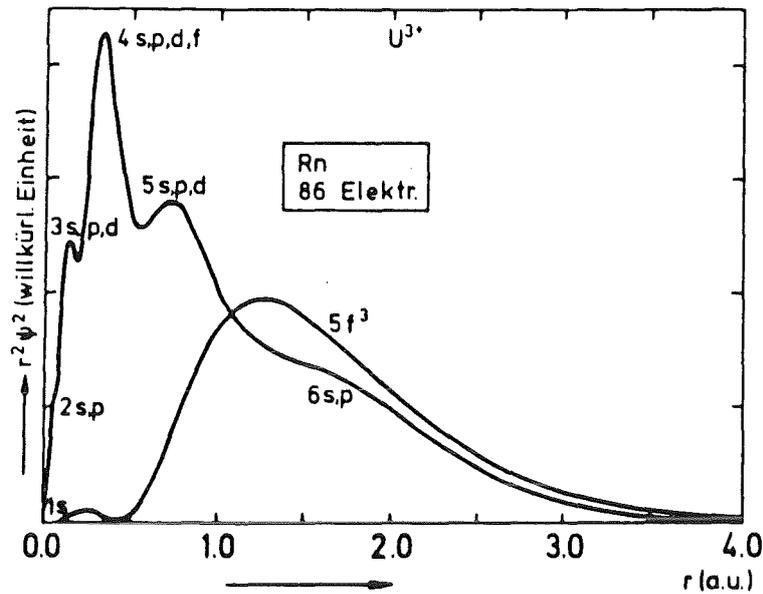


Abbildung 31. Radiale Verteilung der äußeren Elektronen bei U^{3+} (Elektronenkonfiguration $5f^3$) (Daten nach Cowan und Griffin 1976)

Kerns, die s-Elektronendichte am Kernort. Diese ist stark abhängig vom Ladungszustand des Ions, und innerhalb eines Ladungszustands vom Charakter der Bindung. Die an der Bindung beteiligten Elektronen sind normalerweise keine s-Elektronen; sie wirken jedoch indirekt auf die s-Elektronendichte am Kern ein, indem sie durch ihre räumliche Ausdehnung im wesentlichen die 6s-Elektronen vom Kern abschirmen (siehe Abbildung 31). Hartree-Fock-Rechnungen (Desclaux, Freeman 1984) zeigen, daß die Elektronendichte am Kernort bei steigender Zahl der Elektronen bzw. bei zunehmender Kovalenz der Bindung abnimmt, da dann der Abschirmeffekt der Valenzelektronen verstärkt wird. Wegen des negativen Wertes der Differenz der mittleren Kernradiusquadrate im angeregten und im Grundzustand des Kerns ($\Delta\langle R^2 \rangle = -27 \times 10^{-3} \text{ fm}$) ist die Isomerieverschiebung umso größer, je kleiner die Elektronendichte am Kernort ist, d.h. je höher die Ladungsdichte von nicht-s-Elektronen in unmittelbarer Umgebung des Neptuniumions ist. Hybridisierungseffekte können zur Zunahme der Elektronendichte sowohl in s- als auch in nicht-s-artigen Orbitalen führen. Außerdem kann durch sie beträchtliche Ladungsdichte vom Liganden zum Zentralatom hin übertragen werden. Molekülorbitalrechnungen von Tatsumi und Nakamura (1986) für den zu $NpCp_3^+$ homologen Komplex UCp_3^+ führen zum Ergebnis, daß das Hybridorbital, das die σ -Bindung zu einem weiteren Liganden

ermöglicht, im wesentlichen aus dem $6d_{z^2}$ - und dem $7p_z$ - Atomorbital des U^{4+} aufgebaut wird. Es besitzt daher keinen oder einen nur geringen s-Charakter. Eine Erhöhung der Isomerieverschiebung mit zunehmender Population dieses Orbitals sollte damit die Folge sein.

Die Verbindungen NpF_3 und NpF_4 setzen untere Schranken für den Wertebereich der Isomerieverschiebung von Verbindungen des drei- bzw. vierwertigen Neptuniums, da sie als diejenigen mit dem am stärksten ionischen Bindungscharakter gelten. Ihre Isomerieverschiebungen liegen bei $\delta(NpF_3) = 48 \pm 1$ mm/s und $\delta(NpF_4) = 5 \pm 1$ mm/s (jeweils gegen Am-Metall) (Dunlap 1978). Damit ist die Einordnung der untersuchten Verbindungen in die Np-Wertigkeitsstufen, wie sie bisher getroffen wurde, bestätigt. Eine Übersicht über die Isomerieverschiebungen aller untersuchter Substanzen gibt Abbildung 32 auf Seite 102. Alle Isomerieverschiebungen weisen auf relativ kovalente Bindungen hin, was wohl im wesentlichen durch die drei Cp-Ringe verursacht wird, die eine hohe π -Elektronendichte am Zentralatom erzeugen.

Unter den vierwertigen Verbindungen besitzt $(NpCp_3)_2SO_4$ die kleinste Isomerieverschiebung. Dies ist neben dem ionischen Charakter der Bindung, der durch die ausgeprägte Elektronegativität des Liganden verursacht wird, auch darauf zurückzuführen, daß der Ligand eine brückenbildende Funktion hat. Die vom Liganden zur Bindung beigesteuerte Elektronendichte kann nicht in gleichem Maße in Richtung der Np-Ionen verschoben werden wie bei monomeren Komplexen. Eine ähnliche Reduzierung der Isomerieverschiebung wegen Verbrückung findet man auch bei $(NpCp_3)_2C_2$ gegenüber $NpCp_3C\equiv CH$. Beim Monomer gibt es experimentelle Hinweise (Tsutsui, Ely und Gebala 1975) und Molekülorbitalberechnungen (Tatsumi und Nakamura 1986), daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die π -Elektronenwolke der Dreifachbindung zwischen dem Zentralatom und dem σ -gebundenen C-Atom nicht verschwindet (siehe Abbildung 33 auf Seite 103). Dies trägt zur Erhöhung der nicht-s-Elektronendichte am Zentralatom und damit zur Erhöhung der Isomerieverschiebung bei. Eine solche Verschiebung der Ladung ist beim verbrückten Komplex nicht mehr zu erwarten.

Zwischen $(NpCp_3)_2C_2$ und $NpCp_3C_2H$ liegt eine Reihe weiterer Verbindungen mit Liganden, für die eine relativ stark ionische Bindung oder eine kovalente σ -Bindung erwartet wird. Es handelt sich um die Liganden $-NC_4H_4$, $-Cl$, $-C_6H_5$, $-NCS$, $-CH_3$ und $-AlCl_4$, für die die Isomerieverschiebung in der angegebenen Reihenfolge zunimmt. Für die Systeme UCp_3CH_3 und $-C_2H$ wurden Molekülorbitalrechnungen durchgeführt (Tatsumi und Nakamura 1986). Neben der Verschiebung der π -Elektronendichte in Richtung des Zentralatoms bei $-C_2H$, die eben

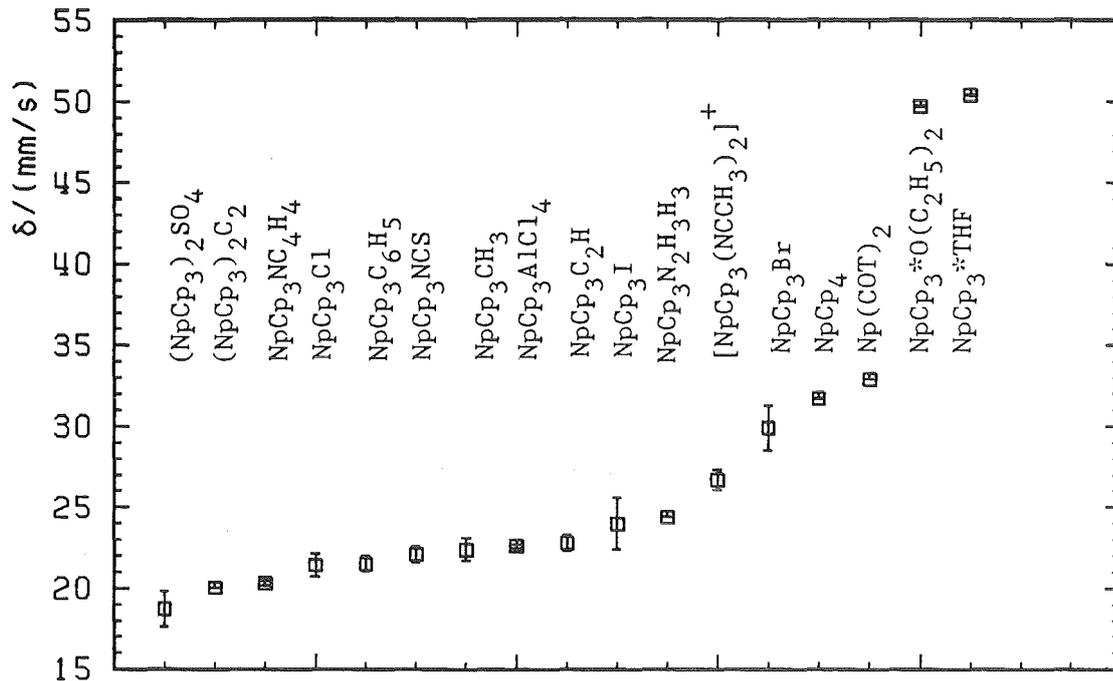


Abbildung 32. Zusammenstellung der Isomerieverschiebungen aller untersuchten Verbindungen bei 4.2 K

schon angesprochen wurde, haben diese Rechnungen auch zum Ergebnis, daß die Population des σ -bindenden Orbitals beim Acetylid-Liganden um einen Faktor 1.5 höher ist als bei $-\text{CH}_3$. Diese theoretische Abschätzung wird durch die beobachteten Isomerieverschiebungen unterstützt. Mit ihrer Isomerieverschiebung liegt die Verbindung $\text{NpCp}_3\text{C}_2\text{H}$ am oberen Ende der Werte, die für σ -gebundene Liganden ermittelt worden sind.

Da sich sowohl $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ als auch $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$ in dieser Gruppe mit relativ niedriger Isomerieverschiebung befinden, ist eine zentrosymmetrische Bindung des Liganden an das Zentralatom, etwa über das gesamte delokalisierte π -Elektronensystem bei $\text{NpCp}_3\text{C}_6\text{H}_5$, äußerst unwahrscheinlich. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß beide Liganden über eine σ -Bindung mit Np verknüpft sind. Ihre deutlich niedrigere Isomerieverschiebung gegenüber NpCp_3CH_3 ist aber auch ein Hinweis darauf, daß die Population des σ -bindenden Orbitals wesentlich geringer ist, oder daß gar eine andere als die eben angesprochene Hybridisierung vorliegt, die dem σ -bindenden Orbital stärkeren s-Charakter gibt.

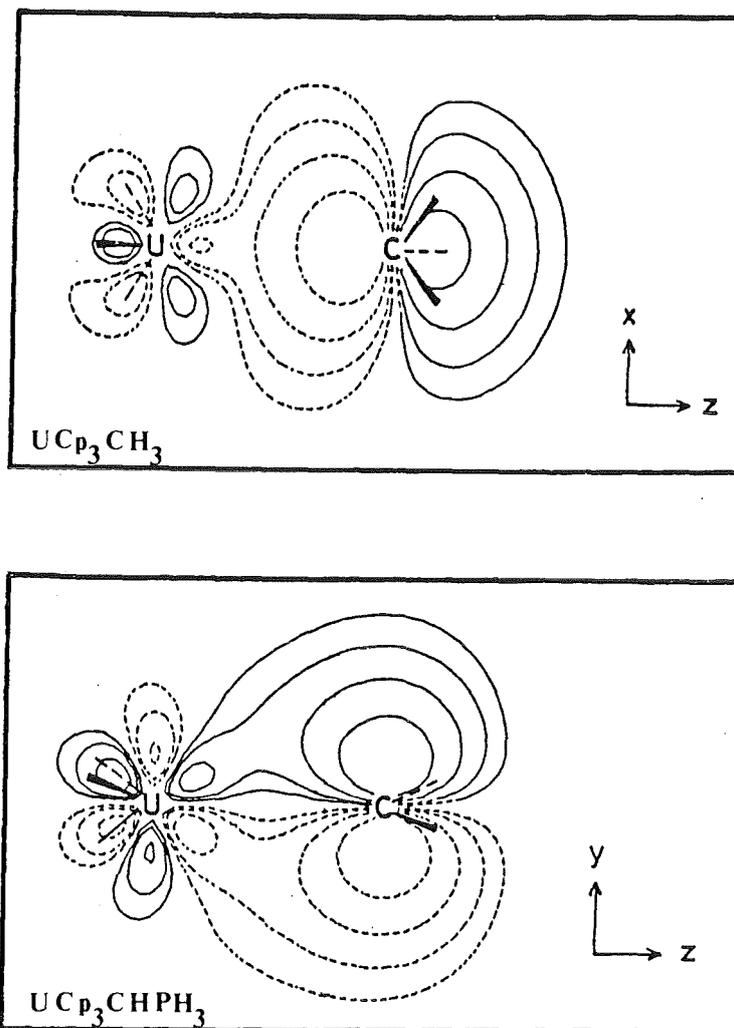


Abbildung 33. Elektronendichteverteilung in der $\text{Cp}_3\text{U}-\text{C}(\text{CH}_3)$ -Bindung und der $\text{Cp}_3\text{U}-\text{C}(\text{CH}_2\text{PH}_3)$ -Bindung (Tatsumi und Nakamura 1986). Das Ergebnis der Molekülorbitalrechnung für $\text{UCp}_3\text{HC}=\text{PH}_3$ ist auf $\text{UCp}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ übertragbar.

Eine überraschend hohe Isomerieverschiebung zeigt NpCp_3I . Dies deutet darauf hin, daß die Differenz der Elektronegativitäten von I^- und NpCp_3^+ schon so gering ist, daß die Bindung deutlich kovalenten Charakter besitzt. Auch bei den Punkt-Gitter-Rechnungen mit einem einfachen Punktladungsmodell war festgestellt worden, daß mit der Vorstellung einer ionischen Bindung der gemessene elektrische Feldgradient nicht reproduziert werden kann.

Weiter aufsteigend in der Reihe der Isomerieverschiebungen trifft man auf Verbindungen, für die ein reiner σ -Bindungscharakter nicht mehr zu vermuten ist. Die nächste Verbindung in der Folge ist $\text{NpCp}_3\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$, für deren homologe

Uran-Verbindung eine 'side-on'-Bindung an beide N-Atome des Liganden-Ringes postuliert wird (Eigenbrot, Raymond 1981). Der hohe Wert der Isomerieverschiebung unterstützt diese Annahme auch für die Neptunium-Verbindung. Der Charakter der Bindung tendiert zu dem der Bindung des vierten Cp-Ringes in NpCp_4 hin, wie aus der Erhöhung der Isomerieverschiebung zu entnehmen ist.

Die Liganden des trigonal-bipyramidalen Komplexes $\text{NpCp}_3(\text{NCCH}_3)_2^+$ sind elektrisch neutral; eine Bindung an das Zentralatom Np ist daher nur koordinativ vorstellbar. NCCH_3 wirkt als guter Elektronendonator und verschiebt daher ein hohes Maß an Elektronendichte in Richtung des Zentralatoms, um die Bindung zu bewerkstelligen. Dies macht sich bemerkbar in der sehr hohen Isomerieverschiebung. s-artige Orbitale sind mit großer Wahrscheinlichkeit an dieser Bindungsform nicht beteiligt.

NpCp_3Br zeigt die höchste aller Isomerieverschiebungen in der Reihe der Halogenide und Pseudohalogenide. Zwar ist die Bestimmung der anderen Hyperfeinkopplungsparameter wegen der geringen Struktur des Spektrums recht unsicher, doch wurde in allen Anpassungsversuchen eine Isomerieverschiebung um 29 mm/s ermittelt. Offensichtlich wird der Bindungscharakter der (Pseudo-)Halogenide damit in der Reihenfolge $(\text{SO}_4)_{1/2}$ - Cl - NCS - I - Br zunehmend kovalenter.

An der Spitze der kovalent gebundenen Komplexe stehen die beiden Ringverbindungen NpCp_4 und $\text{Np}(\text{COT})_2$. In beiden Molekülen geschieht die Bindung ausschließlich über das π -Elektronensystem der aromatischen Ringe. Wenn man einen Cp-Ring als Ligand X in der Reihe der NpCp_3X -Verbindungen betrachtet, heißt dies, daß der Ring in stärkstem Maße zur Erhöhung der Ladungsdichte um das Zentralatom beiträgt. Dies geschieht offensichtlich durch eine völlig andersartige Ausbildung von Molekülorbitalen, die dann auch zur Änderung der Molekülsymmetrie führen. Für $\text{U}(\text{COT})_2$ führen Molekülorbitalrechnungen zum Ergebnis, daß f-artige Orbitale aufgefüllt werden, so daß die 6s-Elektronen stark abgeschirmt werden (Hayes und Edelstein 1972; Streitwieser und Müller-Westerhoff 1968).

Die Isomerieverschiebungen der beiden gemessenen Verbindungen des dreiwertigen Neptuniums $\text{NpCp}_3^*\text{THF}$ und $\text{NpCp}_3^*\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ liegen dicht beieinander. Es ist jedoch zu beachten, daß der gesamte Bereich, den Np(III)-Verbindungen überdecken können, offensichtlich viel kleiner ist als bei den anderen Oxidationsstufen. Diese experimentelle Beobachtung wird auch durch theoretische Abschätzungen (Gal und Pages 1980; Ionova 1987) bestätigt. In diesem Rahmen

hat die Bindung zum THF-Liganden offensichtlich den kovalenteren Charakter. Dies mag daran liegen, daß das Ringsystem des Tetrahydrofurans leichter Elektronen zur Bindung beisteuern kann, während beim Ätheraddukt die Bindung nur durch eine lokale Ladungsverschiebung am Sauerstoff-Atom zustande kommt.

Zusammenfassend sei darauf hingewiesen, daß die Variation eines Liganden in der Reihe NpCp_3X einen Wertebereich von 13 mm/s in der Isomerieverschiebung abdeckt. Trotz aller Schwierigkeiten, quantitative Aussagen zu gewinnen, ist die Isomerieverschiebung damit ein äußerst nützliches und hilfreiches Instrument zur Untersuchung des Bindungscharakters in solchen komplizierten Systemen.

5.2 ANISOTROPIE DER HYPERFEINKOPPLUNGSPARAMETER UND MOLEKÜLSYMMETRIE

Entsprechend der Symmetrie des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors werden die untersuchten Verbindungen in drei Gruppen eingeteilt:

$$a: A_z \sim A_x > A_y \quad b: A_z > A_x \gg A_y \quad c: A_z > A_x > A_y.$$

Eine Zusammenstellung aller ermittelten Parameter ist in Abbildung 34 auf Seite 106 graphisch dargestellt.

Wie in Kap. 2.2.3. bereits erläutert wurde, gibt die Symmetrie des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors bei den Actiniden zumindest näherungsweise Auskunft über die Symmetrie der Umgebung. Es gilt: $A_z : A_x : A_y \sim g_z : g_x : g_y$, wobei die g -Faktoren die Aufspaltung des Kramers-Dubletts in einem Magnetfeld relativ zu den Achsen des Kristallfeldes beschreiben und damit die Kristallfeldsymmetrie widerspiegeln.

Die Symmetrie des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors ist in allen untersuchten Molekülen sehr niedrig. Die höchste festgestellte Symmetrie besitzt NpCp_4 , bei dem eine Komponente des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors um etwa 7% gegenüber den anderen erniedrigt ist. Zusammen mit dem Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten ist dies zu interpretieren als geringe orthorhombische Störung der idealen T_d -Symmetrie.

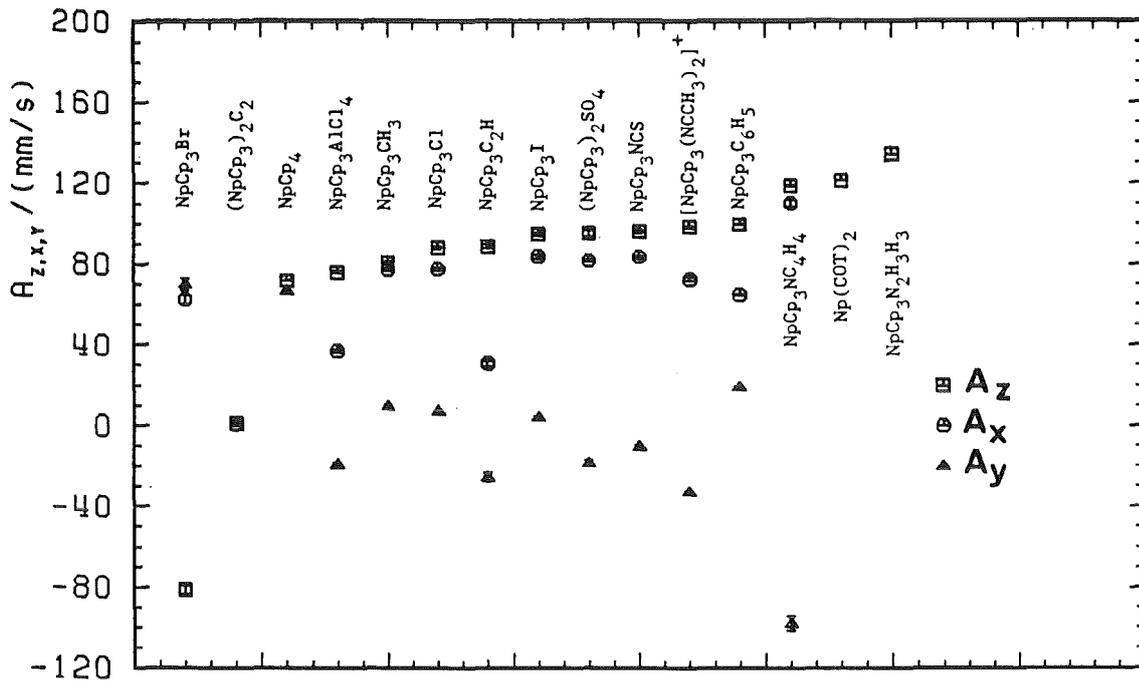


Abbildung 34. Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors für alle untersuchten Verbindungen bei 4.2 K

Eine weitere, große Gruppe von Verbindungen zeigt eine annähernd axiale Symmetrie der Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors bezüglich der kleinsten Achse. In Röntgenstrukturanalysen ist dieser Verbindungsgruppe die Symmetrie C_{3v} zugeordnet worden, wobei genaue Analysen der Daten jedoch ergeben, daß die Moleküle recht stark von dieser axialen Symmetrie abweichen. Es besteht daher kein Widerspruch zwischen den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen an den homologen Uranverbindungen und den hier vorgestellten Daten.

Die dritte Verbindungsgruppe schließlich, zu der auch der trigonal-bipyramidale Komplex $\text{NpCp}_3(\text{NCCH}_3)_2^+$ gehört, zeigt keinerlei Symmetrie im paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensor. In diese Gruppe ordnen sich außerdem noch die Verbindungen $\text{NpCp}_3\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ und $-\text{AlCl}_4$ ein.

Die Informationen, die dem elektrischen Feldgradienten über die Umgebungssymmetrie des Np-Atoms zu entnehmen sind, stimmen mit denen des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors überein. In keinem Fall wird eine reine Axialsymmetrie bezüglich der größten Achse festgestellt. Vielmehr liegt in den Fällen, bei denen annähernd Symmetrie bezüglich der kleinsten Achse

besteht, auch der Asymmetrieparameter η nahe bei 1, d.h. daß auch die Beträge der Komponenten des elektrischen Feldgradienten diese Symmetrie zeigen. Das Molekül besitzt dann in diesem Fall eine höchstens zweizählige Achse als Symmetrieachse. Durch Punkt-Gitter-Rechnungen für einige Halogenidverbindungen kann die aus Röntgenstrukturuntersuchungen ermittelte C_{3v} -Symmetrie bestätigt werden. Diese Rechnungen legen auch das Hauptachsensystem des elektrischen Feldgradienten innerhalb des Molekül-Koordinatensystems fest. Danach zeigt die V_{zz} -Komponente immer entlang der dreizähligen Achse. Die erwartete Drehsymmetrie des Moleküls bezüglich dieser Achse spiegelt sich in den x- und y-Komponenten des elektrischen Feldgradienten nicht wieder. Über die Eulerschen Winkel kann die relative Lage der Hauptachsensysteme der beiden Wechselwirkungstensoren bestimmt werden. In den meisten Fällen liegen die z-Achsen kollinear, während in der xy-Ebene eine Drehung gegeneinander möglich ist. Die Hauptrichtung der magnetischen Kopplung zwischen Kern und Hülle weist damit ebenfalls in Richtung der Molekülachse.

Aus der Größe und der Symmetrie der Hyperfeinkopplungsparameter der Verbindung $NpCp_4$ muß gefolgert werden, daß deren Molekülsymmetrie deutlich von der der $NpCp_3X$ -Verbindungen abweicht. Eine Punkt-Gitter-Rechnung zeigt, daß der gemessene elektrische Feldgradient nur mit einer Erniedrigung der Molekülsymmetrie nach D_{2d} , nicht aber nach C_{3v} oder S_4 , zu vereinbaren ist. Die V_{zz} -Komponente weist dann entlang der größten der orthorhombischen Achsen, während die Symmetrieachsen der Wechselwirkungstensoren, nämlich die A_y - und die V_{xx} -Achse, mit der Symmetrieachse des Moleküls zusammenfallen, die durch die orthorhombische Verzerrung unbeeinflusst geblieben ist.

In der dritten Verbindungsgruppe schließlich ist die Molekülsymmetrie am niedrigsten. Dies drückt sich in den drei deutlich verschiedenen Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors, in dem Wert für η , der sowohl von 0 als auch von 1 signifikant abweicht, und in der relativen Lage der beiden Tensoren zueinander aus. In dieser Gruppe stimmen selbst die z-Komponenten der Tensoren nicht mehr überein, was zum Ausdruck bringt, daß es eine ausgeprägte Vorzugsrichtung im Molekül nicht mehr gibt. Auch diese Beobachtung steht nicht im Widerspruch zu Röntgenstrukturanalysen, die für UCp_3C_2H und $-(NCCH_3)_2$ durchgeführt worden sind. Dort wurde nämlich ermittelt, daß die Liganden von der dreizähligen Symmetrieachse des Moleküls abweichen, so daß eine Symmetrierniedrigung zu erwarten ist. Für $NpCp_3AlCl_4$, das ebenfalls in diese Verbindungsgruppe gehört, wird eine Koordination erwartet, bei der der Ligand $AlCl_4^-$ dreizählig über die Cl^- -Ionen an den $NpCp_3^+$ -Komplex gebunden ist. Zwar liegt eine Röntgenstrukturanalyse

für diese Verbindung noch nicht vor, jedoch wäre eine Abweichung von der axialen Symmetrie in dieser Koordination denkbar.

Über die absoluten Werte der Aufspaltungsparameter kann nur wenig gesagt werden. Es ist zu erwarten, daß der elektrische Feldgradient umso größer wird, je stärker die Abweichung von der tetraedrischen Symmetrie ist, und je axialsymmetrischer die Umgebung wird. Diese Tendenz findet sich nur zum Teil in den analysierten Spektren bestätigt. Zwar haben recht axialsymmetrische Verbindungen wie $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$ und $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$ einen großen Feldgradienten, aber auch niedersymmetrische Verbindungen wie $\text{NpCp}_3(\text{NCCH}_3)_2^+$ zeigen diese Tendenz.

Für die Größenverhältnisse der Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors liegen nur für das freie Ion Zahlenwerte vor. Mit Hilfe von relativistischen Atommodellen wurde eine gesamte Hyperfeinkopplung zwischen Elektronenhülle und Kern von $H_{\text{eff}} = 5900$ kOe ermittelt, was einer Komponente $A_z = 216$ mm/s entspricht. Der Anteil des Bahndrehmoments der Elektronen an dieser magnetischen Kopplung ist mit $H_1 = 4921$ kOe ($\hat{A}_z = 175$ mm/s) sehr groß, während der Fermi-Kontakt-Term mit $H_S = 740$ kOe ($\hat{A}_z = 26$ mm/s) keinen großen Beitrag liefert (Dunlap und Kalvius 1972). Aus diesen Daten geht hervor, daß die magnetische Wechselwirkung, d. h. also das magnetische Moment der Elektronenhülle, in den untersuchten Verbindungen gegenüber dem Freien-Ion-Wert vermindert ist. Diese Beobachtung wird auch bei Messungen des effektiven magnetischen Momentes gemacht (Bohlander 1986). Zum anderen sieht man jedoch auch, daß eine isotrope Hyperfeinkopplung aufgrund des kleinen Fermi-Kontakt-Beitrages und des hohen Bahndrehimpulsanteils gar nicht zu erwarten ist. Dies unterscheidet die Actiniden grundlegend von den Lanthaniden.

Für die quantitative Erfassung der Spindichten am Kernort in den einzelnen Verbindungen wären Molekülorbitalrechnungen nötig, die auch die Übertragung von Spindichte von den Liganden zum Zentralatom berücksichtigen.

5.3 RELAXATIONSVERHALTEN UND MAGNETISCHE KOPPLUNG DER ELEKTRONENHÜLLE MIT DEM FESTKÖRPER

Um eine befriedigende Beschreibung der Spektren zu erzielen, war es in fast allen Fällen notwendig, anisotrope Relaxationsfrequenzen zuzulassen. Wird davon ausgegangen, daß die inneren Magnetfelder des Festkörpers isotrop fluktuieren, was zunächst eine naheliegende Modellannahme ist, dann muß die Anisotropie der Relaxationsfrequenzen auf diejenige der g -Faktoren des betroffenen Kramers-Dubletts zurückgeführt werden, und es gilt die Proportionalität $\lambda_i \sim g_i^2$. In diesem Falle ist es auch möglich, eine Beziehung zwischen den Relaxationsfrequenzen und Spin-Gitter- bzw. Spin-Spin-Relaxationszeiten herzustellen.

Bei den vorliegenden Spektren sollte unter diesen Voraussetzungen eine Proportionalität zwischen A_i^2 und λ_i festzustellen sein, weil auch A_i und g_i näherungsweise proportional sind. Dies ist jedoch nicht der Fall. Daraus muß geschlossen werden, daß die Annahme sphärischer Relaxation hier nicht zutreffend ist, und daß Magnetfeldfluktuationen im Festkörper anisotrop, z.B. entlang einer Vorzugsachse, erfolgen. Wahrscheinlich spielt die Anordnung der Cp-Ringe eine entscheidende Rolle, indem benachbarte Np-Atome in bestimmten Richtungen wirkungsvoll voneinander abgeschirmt werden. Dieser Abschirmeffekt ist bei NpCp_4 und $\text{Np}(\text{COT})_2$ besonders deutlich. Dort füllen die Ringe die Koordinationssphäre des Zentralatoms fast völlig aus, was zu einer Reduzierung der Relaxationsfrequenzen und damit zu gut strukturierten Spektren führt.

In dem so erstellten Bild wird davon ausgegangen, daß, zumindest in dem der Messung zugänglichen Temperaturbereich, die Spin-Spin-Relaxation der frequenzbestimmende Mechanismus der Relaxationsprozesse ist. Diese Annahme stützt sich auf die Beobachtung, daß durch diamagnetische Verdünnung die Linienschärfe bei ESR-Messungen erhöht werden kann (Klenze 1985; Bohlander 1986), und auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenzen, die durch die Annahme von Spin-Gitter-Relaxation nicht erklärt werden kann. Dieser Punkt wird ausführlicher im nächsten Kapitel behandelt.

Es ist bekannt, daß magnetische Wechselwirkung sehr effektiv z.B. über σ -Bindungen von Sauerstoffbrücken weitergegeben werden kann (Hellwege 1981), indem die Orbitale Polarisierungseffekte aufeinander ausüben und eine Spin-

ausrichtung weitervermitteln. Das delokalisierte π -Elektronensystem eines aromatischen Ringsystemes eignet sich sicher weit weniger zu einer solchen Übermittlerfunktion, da die strenge räumliche Ausrichtung eines σ -Orbitals fehlt. Eine magnetische Kopplung benachbarter Np-Atome ist damit nur entlang der Verbindungsachse zwischen Zentralatom und σ -gebundenem Liganden möglich. Die Möglichkeit einer weiteren Kopplung besteht auf direktem Wege dort, wo die Abschirmung durch Cp-Ringe nur unvollkommen ist; der Raumanpruch der Cp-Ringe und damit der Mindestabstand der Np-Atome ist jedoch sehr groß, was einer effektiven Kopplung und damit schneller Relaxation entgegenwirkt. In beiden Fällen hängen die Kopplungsrichtungen stark von der relativen Orientierung der einzelnen Moleküle zueinander ab, die in sehr wenigen Fällen bekannt ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die meisten Spektren mit dem vorgestellten Modell der anisotropen Relaxation innerhalb der 'white-noise-approximation' beschrieben werden können. Einige Spektren waren aber trotz vielfältiger Versuche einer quantitativen Erfassung nicht zugänglich. Darunter befinden sich vor allem die Spektren, die eine sehr große Hyperfeinaufspaltung zeigen. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß in diesen Fällen die 'white-noise-approximation' versagt. Dattagupta et al. (1977) zeigen, daß in einigen Fällen schon eine Verdoppelung der Hyperfeinaufspaltungsenergien und damit der relevanten Relaxationsfrequenzen genügt, um ein Versagen der 'white-noise-approximation' herbeizuführen. Außerdem gehört die Spin-Spin-Kopplung zu den Mechanismen im Festkörper, die Fluktuationen mit einer Frequenz erzeugen, die so nahe an den Hyperfeinübergangsfrequenzen liegt, daß die WNA von vornherein nicht gelten sollte.

Bei zwei Verbindungen, $\text{Np}(\text{COT})_2$ und $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$, können die Schwierigkeiten bei der Beschreibung der Spektren andere Ursachen haben. Bei beiden Substanzen wurde in magnetischen Messungen eine Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments gefunden, die für antiferromagnetische Kopplung typisch ist, ohne jedoch bis 1.5 K einen Phasenübergang beobachten zu können. Sollte eine relativ starke magnetische Ordnung tatsächlich schon vorliegen, dann beschreibt das Modell eines isoliert liegenden, entarteten Kramers-Dubletts die tatsächlichen Verhältnisse nur ungenügend. Nahe des magnetischen Phasenübergangs sollte das Elektronensystem einem inneren Magnetfeld ausgesetzt sein, dessen zeitlicher Mittelwert nicht mehr null ist, da Korrelationen zwischen benachbarten Spins auftreten. Dieses innere Magnetfeld führt zu einer Aufspaltung des entarteten Kramers-Dubletts, die wegen der beteiligten magnetischen Momente der benachbarten Elektronen weit größer ist als die

Hyperfeinaufspaltung, deren Größenordnung durch das magnetische Kernmoment mitbestimmt wird. Es müßte in diesem Fall zu dem Bild des unter Zeeman-Effekt aufgespaltenen Dubletts übergegangen werden, bei dem die beiden Unterzustände nicht mehr gleichermaßen populiert sind. Nimmt man dann relaxationsbedingte Übergänge zwischen den beiden Zuständen an, führt dies zu Spektren, die sich im wesentlichen in der Intensitätsverteilung von den hier berechneten unterscheiden. Als Beispiel hierfür sind bei Dunlap und Kalvius (1985) simulierte Spektren gezeigt.

Es soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, daß ohne die eingeführten Näherungen, insbesondere ohne die WNA, eine quantitative Beschreibung der Spektren überhaupt nicht möglich ist, weil der Rechenzeitaufwand unannehmbar hoch wird. Außerdem versagen auch noch einfachere Modelle zur Beschreibung der Relaxation, wie die adiabatische Näherung von Wickman (Wickman und Wertheim 1968), weil dann keine Möglichkeit besteht, anisotrope Relaxationsfrequenzen zu berücksichtigen.

5.4 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER ANPASSUNGSPARAMETER

Bei allen signifikanten Anpassungsparametern sind Temperaturabhängigkeiten zu beobachten. Leider konnte dieser Effekt bei den meisten Verbindungen nicht in einem größeren Temperaturintervall verfolgt werden, weil die Intensität der Spektren schon bei 4.2 K so gering war, daß eine Reduzierung des Debye-Waller-Faktors bei höheren Temperaturen nicht in Kauf genommen werden konnte. Daher sind für die meisten Verbindungen nur die Spektren bei den beiden Temperaturen 4.2 K und ~ 1.5 K aufgenommen worden. Aus den beiden Meßpunkten kann für die Temperaturabhängigkeit der Parameter bestenfalls eine Tendenz ermittelt werden. Für die Verbindung $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$ konnten die Spektren bis 20 K aufgenommen werden, und für $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$ liegen Spektren bis 40 K vor. Wegen der beobachteten Tendenz, magnetisch zu koppeln, muß die Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter der letzten Verbindung jedoch gesondert diskutiert werden.

Stellvertretend für alle Verbindungen des Typs NpCp_3X sei hier also die Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter von $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$ dargestellt (siehe Abbildung 17 auf Seite 66). Eine signifikante Temperaturabhängigkeit

ist beim paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensor nicht zu erkennen. Bei einigen anderen Verbindungen scheint jedoch die Tendenz zu bestehen, daß die Komponenten A_i mit steigender Temperatur zunehmen. Der elektrische Feldgradient wird mit zunehmender Temperatur größer. Diese Beobachtung wird auch bei vielen anderen Verbindungen gemacht. Die Isomerieverschiebung wird, ebenfalls in allen Verbindungen, mit steigender Temperatur kleiner. Der quadratische Dopplereffekt liegt in der Größenordnung 10^{-3} mm/s (Krüger 1982) und kann daher für die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung nicht verantwortlich sein.

Besonders bemerkenswert ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenzen. In fast allen Verbindungen nehmen die Relaxationsfrequenzen mit steigender Temperatur ab. Nur $\text{NpCp}_3\text{NC}_4\text{H}_4$, bei dem die λ_z -Komponente stark dominiert, bildet hier eine Ausnahme. Die Temperaturabhängigkeit dieser Frequenz ist viel stärker ausgeprägt als die der Relaxationsfrequenzen der anderen Verbindungen.

Alle angeführten Temperaturabhängigkeiten der Anpassungsparameter können auf einfache Weise nicht erklärt werden. Für den elektrischen Feldgradienten wird eine Abnahme mit steigender Temperatur für den ionischen Anteil und eine Temperaturunabhängigkeit für den Gitteranteil erwartet (Wegener 1966). Die Abnahme des ionischen Feldgradientenanteils erklärt sich aus der Besetzung der elektronischen Zustände, die eine Gleichverteilung anstrebt. Schnelle Relaxation zwischen den Zuständen vorausgesetzt, wird bei höheren Temperaturen über die Ladungsverteilungen aller elektronischer Zustände gemittelt, so daß die Abweichung von der Kugelsymmetrie und damit der Feldgradient kleiner wird.

Für die Actiniden kann ein solches Bild nicht hinzugezogen werden. Sollten höhere Kristallfeldzustände bei den Meßtemperaturen < 40 K besetzt sein, dann ist aufgrund der beobachteten Mößbauerspektren zumindest nicht mit schneller Relaxation zwischen den Kristallfeldzuständen zu rechnen. Die Vergrößerung des elektrischen Feldgradienten mit steigender Temperatur bedeutet dann, daß die Ladungsverteilung höherer Kristallfeldzustände noch stärker von der Kugelsymmetrie abweicht als die des Grundzustandes. Eine weitere Ursache kann beim Gitteranteil des elektrischen Feldgradienten gesucht werden. Es gibt keine temperaturabhängigen Röntgenstrukturanalysen, die Auskunft über eine Änderung der Koordination des Moleküls mit der Temperatur geben. Es wäre aber denkbar, daß die Abweichung des Moleküls von der pseudokubischen Sym-

metrie aufgrund von temperaturinduzierten Molekülschwingungen größer wird, und daß diese Verzerrung den elektrischen Feldgradienten vergrößert.

Das Temperaturverhalten der Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors und der Isomerieverschiebung muß gemeinsam betrachtet werden. Beide Größen besitzen eine Abhängigkeit von der Elektronendichte am Kernort, wobei die paramagnetische Hyperfeinkopplung die Spindichte und die Isomerieverschiebung die Ladungsdichte mißt. Eine Temperaturabhängigkeit beider Größen ist ein Hinweis darauf, daß eine Besetzungsänderung in den s-artigen Orbitalen des Moleküls erfolgt; im Bild des Kristallfeldmodells gesprochen, könnten die Kristallfeldzustände anders arrangiert werden, was vielleicht auch die Folge von temperaturbedingten Symmetrieänderungen im Molekül ist.

Wie schon mehrfach erwähnt, kann die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenzen in den meisten Verbindungen nicht durch die Temperaturabhängigkeit von Spin-Gitter-Relaxationsprozessen erklärt werden, da für diese die Übergangswahrscheinlichkeit in jedem Falle mit der Temperatur zunehmen sollte. Die Spin-Spin-Relaxation ist allerdings ebenfalls, wenn auch nur indirekt, temperaturabhängig, da die Übergangswahrscheinlichkeit von der Besetzung der Elektronenzustände abhängt. Gerade ein solcher Effekt sollte bei den Actiniden deutlich zu beobachten sein, weil dort die Elektronenzustände weit von der Gleichbesetzung entfernt sind. Dattagupta (1975) gibt für die Übergangswahrscheinlichkeit W bei reiner Spin-Spin-Relaxation innerhalb eines Kramers-Dubletts mit dem effektiven Spin $S = 1/2$ eine reziproke Proportionalität zur Zustandssumme an, wobei diese wie folgt definiert ist:

$$Z = 2\{1 + \exp(-\Delta_1/kT) + \exp(-\Delta_2/kT) + \dots + \exp(-\Delta_n/kT)\}$$
$$W_{\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2} = C/Z, \quad C = \text{const.}$$

Dabei sind $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_n$ die energetischen Abstände zwischen dem Grundzustand und den nächsten angeregten Kristallfeldzuständen. Da die Zustandssumme mit steigender Temperatur zunimmt, nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit innerhalb des Grundzustands-Kramers-Dubletts ab. Für eine einfache Abschätzung kann nun angenommen werden, daß nur ein weiterer, höher liegender Kristallfeldzustand bei der Energie Δ berücksichtigt werden muß. Das verwendete Relaxationsmodell setzt außerdem voraus, daß nur Übergänge innerhalb des niedrigsten Kramers-Dubletts, die mit der Wahrscheinlichkeit $W_{\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2}$ erfolgen, mit den Relaxationsfrequenzen λ_i beschrieben werden. Den Matrixelementen der Relaxationssupermatrix \hat{R} (Gl. 2-27) ist zu entnehmen, daß in die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit die Relaxationsfrequenzen

additiv eingehen. Dann kann die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenzen probeweise durch die Beziehung

$$\lambda_i(T) = a / (1 + \exp\{-\Delta/kT\})$$

beschrieben werden, wenn sich für alle drei Frequenzen derselbe Abstand Δ zum ersten angeregten Kristallfeldzustand ergibt. Wie Abbildung 35 auf Seite 115 zeigt, ist eine solche Beschreibung für λ_x und λ_y recht gut möglich, während der Temperaturverlauf für λ_z nicht so gut wiedergegeben wird. Die Anpassung liefert bei λ_x und λ_y die Ergebnisse

$$\begin{array}{ll} a = 3163 \text{ MHz (für } \lambda_x) \text{ und } a = 3037 \text{ MHz (für } \lambda_y) \\ \Delta/k = 12.54 \text{ K} \quad \quad \quad \text{"} \quad \quad \quad \text{und } \Delta/k = 12.21 \text{ K} \quad \quad \quad \text{"} \end{array}$$

Die Werte für Δ liegen dicht beieinander, so daß das Verfahren im nachhinein gerechtfertigt ist. Der erste angeregte Kristallfeldzustand ist bei einer thermischen Energie von ca. 12 K zu finden. Dies ist, verglichen mit Kristallfeldanalysen aus magnetischen Messungen an anderen Np(IV)-Verbindungen, ein sehr erstaunliches Ergebnis. Eine Berechnung der energetischen Abfolge der Kristallfeldniveaus aus dem Temperaturverlauf des magnetischen Moments bei NpCp_4 und Np(COT)_2 (Klenze 1985) ergab, daß der erste angeregte Kristallfeldzustand erst bei einigen hundert K zu finden ist. Eine so niedrige Lage, wie sie hier aus den Relaxationsdaten abgeschätzt wird, deutet damit auf eine drastische Änderung der Symmetrie des Kristallfeldes hin, und ist im allgemeinen als Hinweis auf eine starke Symmetrierniedrigung zu deuten. Eine Analyse der Kristallfeldzustände für $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$, basierend auf der Messung des temperaturabhängigen magnetischen Moments, könnte zur Klärung des Sachverhaltes beitragen.

Da die Kristallfeldniveaus, zumindest bei $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$, offensichtlich dichter aufeinanderfolgen als angenommen, wäre eine genauere Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenzen notwendig. Die temperaturabhängige Besetzung höherer Elektronenniveaus wäre zu berücksichtigen. Außerdem darf sich in diesem Fall die Beschreibung der Relaxationsvorgänge nicht auf Übergänge innerhalb des tiefsten entarteten Zustands beschränken, sondern muß Übergänge zwischen den verschiedenen Kristallfeldzuständen mitberücksichtigen. Dazu ist jedoch die Kenntnis der J - und J_z -Quantenzahlen notwendig, aus deren Eigenzuständen die Kristallfeldzustände als Linearkombinationen konstruiert sind, da die Übergangswahrscheinlichkeit auch vom über-

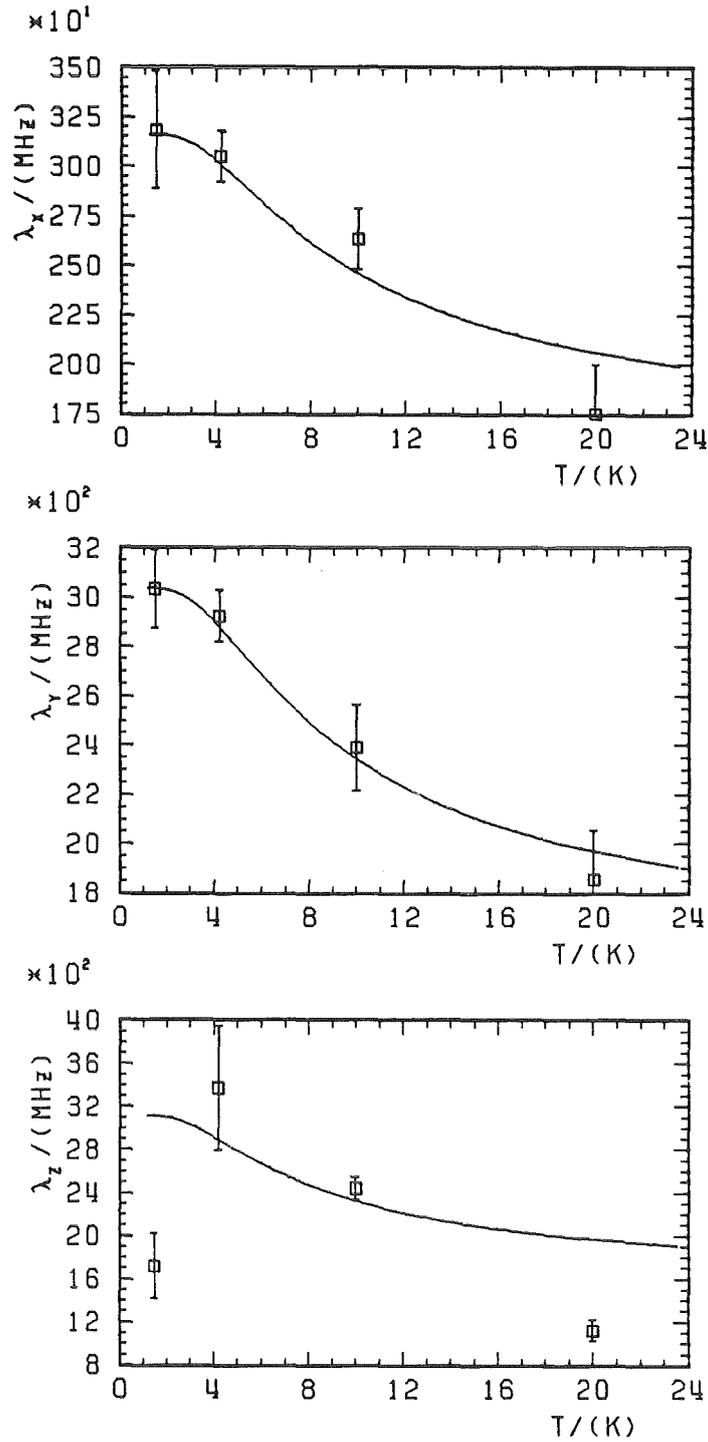


Abbildung 35. Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenzen von $\text{NpCp}_3\text{AlCl}_4$ mit Hilfe des Modells von Dattagupta (1975): Die Anpassung ergibt eine Relaxationsfrequenz von 3100 MHz bei $T = 0\text{K}$ und einen energetischen Abstand zum ersten angeregten Zustand von ca. 12 K.

tragenen Drehimpuls abhängt. Auch hier würde eine Kristallfeldanalyse weiterhelfen.

Der Fall des $(\text{NpCp}_3)_2\text{C}_2$ verlangt eine eigene Behandlung, weil zu vermuten ist, daß sich die Substanz bei 1.4 K nahe eines magnetischen Phasenübergangs befindet. Die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung verhalten sich analog zu den anderen Verbindungen, d.h. δ nimmt mit steigender Temperatur ab und eQV_{zz} nimmt zu. Es wird davon ausgegangen, daß auch hier Strukturänderungen im Molekül oder Umbesetzungen der Kristallfeldzustände für diese Abhängigkeiten verantwortlich sind. Die drei Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors nähern sich betragsmäßig null bei zunehmender Temperatur. Dies kann verstanden werden als Annäherung an die kritische Temperatur des magnetischen Phasenübergangs. Ähnliche Spektren sind z.B. von Geggus (1986) für magnetisch ordnende Systeme bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung gemessen worden. Die Relaxationsfrequenzen zeigen keine signifikante Temperaturabhängigkeit, weil die paramagnetische Hyperfeinkopplung viel zu klein ist, um diesen Parameter mit genügender Sicherheit aus den Spektren zu extrahieren. Ihre Größe deutet jedoch auf das Vorliegen eines Spektrums im quasistatischen Grenzfall hin. Dies würde die Vermutung unterstützen, in der Nähe eines Phasenüberganges zu sein, weil dort die Relaxationsfrequenz ein Minimum durchlaufen sollte (Peretto 1987).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Temperaturabhängigkeit der Parameter innerhalb der hier gezeigten Ergebnisse am wenigsten gut verstanden ist. Es fehlt an Modellvorstellungen und theoretischen Abschätzungen, die die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Konfiguration und eine mögliche temperaturinduzierte Koordinationsänderung des Moleküls beschreiben.

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, organometallische Np-Verbindungen des Typs NpCp_3X in ihrer Molekülstruktur, ihren Bindungsverhältnissen und ihren Festkörpereigenschaften zu untersuchen. Die Mößbauerspektroskopie ist eine in diesem Rahmen besonders geeignete Untersuchungsmethode, da sie Informationen über Struktur, chemische Bindung und Magnetismus gleichermaßen vermitteln kann.

Von insgesamt 19 Verbindungen des Typs $\text{Np}^{\text{IV}}\text{Cp}_3\text{X}$, $\text{Np}^{\text{III}}\text{Cp}_3^*\text{B}$ und $\text{Np}(\text{COT})_2$ wurden bei 4.2 K und in den meisten Fällen bei weiteren Temperaturen Mößbauerspektren aufgenommen. Wegen des niederen Debye-Waller-Faktors der Verbindungen und einer sehr breiten Intensitätsverteilung über ~ 250 mm/s war es nötig, eine gedrängte Geometrie des Aufbaus von Quelle, Absorber und Detektor zu wählen; daher mußte eine Variation der Absorbtemperatur innerhalb des He-Bades ermöglicht werden, was durch die Konstruktion einer 'Temperierkapsel' gelang. Die Hyperfeinaufspaltung der Resonanzlinien erstreckt sich über einen großen Geschwindigkeitsbereich, so daß der Geometrieeffekt aufgrund der Abstandsänderung zwischen Quelle und Detektor sehr deutlich zum Tragen kam. Auf der Basis der aufgenommenen Geschwindigkeitszählraten wurde eine Korrekturprozedur für die Grundlinie entwickelt, indem die Geschwindigkeits- und Ortsfunktion der Quelle durch eine Fourierreihe approximiert wird. Aus der Ortsfunktion der Quelle wird die Korrekturfunktion für die Grundlinie berechnet.

Alle Spektren der $\text{Np}(\text{IV})$ -Verbindungen zeigen paramagnetische Hyperfeinaufspaltung, bei der durch elektronische Relaxationseffekte die Linien stark verbreitert sind. Zur Beschreibung der Spektren wurde ein Modell entwickelt, das auf den theoretischen Arbeiten von Blume, Clauser, Dattagupta und Hirst basiert. Die Aufspaltung des angeregten und des Grundzustands des Kerns wird durch einen Hamiltonoperator beschrieben, der neben der Isomerieverschiebung und der nicht-axialsymmetrischen elektrischen Quadrupolaufspaltung auch die paramagnetische Hyperfeinkopplung der Kernspins mit dem magnetischen Moment der Elektronenhülle berücksichtigt. Das Elektronensystem wird dabei durch einen effektiven Spin $S=1/2$ charakterisiert, da davon ausgegangen wird, daß der tiefste Kristallfeldzustand der Elektronenkonfiguration $5f^3$ des Np^{4+} ein Kramers-Dublett ist, und daß die angeregten Zustände so hoch liegen, daß sie bei den Meßtemperaturen < 40 K kaum besetzt sind.

Es mußte angenommen werden, daß die untersuchten Verbindungen eine sehr niedrige Molekülsymmetrie besitzen. Weil sich die Molekülsymmetrie im paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensor ausdrückt, wurde maximale Anisotropie zugelassen. Außerdem müssen die Hauptachsensysteme der beiden Hyperfeinkopplungstensoren nicht kollinear sein; die Transformation des Hauptachsensystemes des elektrischen Feldgradienten in das des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors wird durch die Eulerschen Winkel ausgedrückt.

Für die Beschreibung des Einflusses der paramagnetischen Relaxation auf die Mößbauerspektren wird der Formalismus von Hirst (1974) verwendet; der Spin des elektronischen Systems koppelt über dessen g-Faktoren an ein fluktuierendes Magnetfeld im Festkörper, das durch beliebig umklappende, benachbarte Spins erzeugt wird. Die Zeitabhängigkeit des Elektronenspins ist für die Linienverbreiterung im Mößbauerspektrum verantwortlich. Das Linienprofil des Mößbauerspektrums wird nun gegeben durch den Ausdruck

$$I(\omega) = \text{Re} \sum_M \hat{M}_{LM}^+ (U(\omega))_{av} \hat{M}_{LM},$$

wobei \hat{M}_{LM} der elektromagnetische Multipoloperator ist, der den Kernübergang der Multipolarität L und der Polarisation M beschreibt. $(U(\omega))_{av} = (\Gamma/2 - i\omega - i/\hbar \hat{H}_O^x - \hat{R})^{-1}$ ist ein Superoperator, der aus dem Relaxationssuperoperator \hat{R} und dem dem statischen Hyperfeinaufspaltungsoperator \hat{H}_O zugeordneten Liouville-Operator \hat{H}_O^x konstruiert wird. \hat{H}_O^x enthält die Übergangsenergien des Systems, während \hat{R} über die anisotropen Relaxationsfrequenzen λ_x , λ_y , λ_z die Linienverbreiterung beschreibt. Die Inversion der oben angeführten Matrix, die die Dimension 144x144 besitzt, muß an jedem Spektrumspunkt erfolgen, um ein Linienprofil zu berechnen. Dies erfordert etwa 25 min Rechenzeit auf dem zur Verfügung stehenden Rechner. Durch numerische Umformungen gelang es jedoch, die benötigte Rechenzeit auf 8 s pro Spektrum zu reduzieren, so daß die gemessenen Spektren mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung der beschriebenen Modellfunktion analysiert werden konnten.

Dies gelang für insgesamt 17 der 19 untersuchten Verbindungen. Die ermittelten Parameter werden in Begriffen der Molekülsymmetrie, der s-Elektronen-Spin- und -Ladungsdichte am Kernort und der magnetischen Ankopplung an das Bad, das der Festkörper bildet, diskutiert. Es zeigt sich, daß die Symmetrie der Verbindungen in allen Fällen sehr niedrig ist, so daß eine höchstens 2-zählige Symmetrieachse angenommen werden kann. Für NpCp_4 wird eine orthorhombische Verzerrung des Koordinationskubus vorgeschlagen, bei der die

Liganden um nur 3° aus ihren tetraedrischen Plätzen herausgedreht werden. Literaturvergleiche ergeben, daß diese Verzerrung nicht nur den gemessenen elektrischen Feldgradienten am Kernort, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit auch die geringe Anisotropie des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors erzeugt.

Für eine große Gruppe weiterer Verbindungen wird ein paramagnetischer Hyperfeinkopplungstensor ermittelt, der bezüglich seiner kleinsten Achse annähernd rotationssymmetrisch ist. Ein ähnliches Symmetrieverhalten zeigen die Beträge der Komponenten des gleichzeitig gemessenen elektrischen Feldgradienten. Beide Beobachtungen stützen die Annahme einer annähernden C_{3v} -Symmetrie in den entsprechenden Molekülen, bringen aber auch deutlich zum Ausdruck, daß es sich nicht um eine echte Symmetrie bezüglich einer dreizähligen Achse handelt. Schließlich gibt es eine dritte Gruppe von Verbindungen, für die keinerlei Symmetrieverhalten aus den Wechselwirkungstensen abzuleiten ist.

Die Isomeriewerschiebungen der Verbindungen $NpCp_3X$ überdecken einen Bereich von 13 mm/s und zeigen damit eine große Empfindlichkeit für den Charakter der Np-X-Bindung. Die kleinste Isomeriewerschiebung, d.h. die größte s-Elektronendichte am Kernort, weisen die Verbindungen mit ionischen und eindeutig σ -gebundenen Liganden auf. Verbindungen, an denen π -Elektronen in unterschiedlichem Maße an der Bindung beteiligt sind, haben eine wesentlich größere Isomeriewerschiebung, und $NpCp_4$, bei dem die Bindung ausschließlich über π -Elektronen erfolgt, besitzt den am stärksten kovalenten Charakter.

Die Relaxationsfrequenzen schließlich sind in hohem Maße anisotrop, wobei diese Anisotropie nicht auf die des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors zurückzuführen ist. Dies bedeutet, daß es im Kristallgitter selbst Vorzugsrichtungen gibt, entlang derer benachbarte Np-Ionen magnetisch wechselwirken. Da die delokalisierten π -Elektronensysteme eine Spin-Polarisierung nur schlecht vermitteln können, sind die Cp-Ringe für die generell langsame Relaxation und für die Abschirmung in bestimmten Richtungen verantwortlich zu machen.

Die Temperaturabhängigkeit der diskutierten Parameter ist noch weitgehend unverstanden. Besetzungsänderungen der Kristallfeldzustände können alle Hyperfeinkopplungsparameter beeinflussen. Eine Erklärung für die Zunahme der Spin- und Ladungsdichte am Kern sowie des elektrischen Feldgradienten mit steigender Temperatur wird daneben auch bei Strukturänderungen des Moleküls

gesucht, für die allerdings aufgrund anderer Untersuchungsmethoden noch kein Nachweis erbracht ist. Die Abnahme der Relaxationsfrequenzen mit der Temperatur kann erfolgreich auf Umbesetzungseffekte der Elektronenzustände im Rahmen reiner Spin-Spin-Relaxation zurückgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß das Auftreten von paramagnetischer Hyperfeinkopplung mit Relaxationseffekten, was die Interpretation der Spektren zunächst dramatisch erschwert, sehr erfolgreich ausgenutzt werden kann, um viel weitergehende Informationen zu erhalten, als die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung alleine vermitteln können. Eine Limitierung wird im Moment noch durch fehlende theoretische Modelle gesetzt, die Abschätzungen für die Meßgrößen liefern. So sollten z.B. Spin- und Ladungsdichten durch Molekülorbitalrechnungen abgeschätzt werden, um aus der experimentellen Überprüfung Rückschlüsse auf die Gültigkeit des verwendeten Bindungsmodells zu gewinnen. Andererseits könnten Berechnungen der anisotropen g -Faktoren und der Komponenten des paramagnetischen Hyperfeinkopplungstensors aus geeigneten Kristallfeldmodellen zur quantitativen Analyse der Molekülsymmetrie aus den Mößbauerparametern beitragen.

ANHANG A. LISTE DER UNTERSUCHTEN SUBSTANZEN

Nr. Verbindung	Substanzmenge	²³⁷ Np-Menge
1 NpCp ₄ (Benzol)	~ 240 mg	~ 120 mg
2 NpCp ₄ (Pentan)	~ 150 mg	~ 72 mg
3 NpCp ₃ Cl		
4 NpCp ₃ I	~ 330 mg	~ 140 mg
5 NpCp ₃ Br	~ 230 mg	~ 106 mg
6 (NpCp ₃) ₂ SO ₄	~ 300 mg	~ 148 mg
7 NpCp ₃ AlCl ₄	~ 240 mg	~ 94 mg
8 NpCp ₃ CH ₃	~ 220 mg	~ 116 mg
9 NpCp ₃ C ₂ H ₅	~ 300 mg	~ 154 mg
10 NpCp ₃ NCS	~ 200 mg	~ 96 mg
11 NpCp ₃ C ₂ H	~ 180 mg	~ 93 mg
12 NpCp ₃ C ₆ H ₅	~ 130 mg	~ 60 mg
13 NpCp ₃ NC ₄ H ₄		
14 NpCp ₃ N ₂ C ₃ H ₃	~ 300 mg	~ 147 mg
15 [NpCp ₃ (NCCH ₃) ₂] ⁺ [AlCl ₄] ⁻	~ 280 mg	~ 93 mg
16 [NpCp ₃ (NCS) ₂] ⁻ [N(C ₂ H ₅) ₄] ⁺	~ 300 mg	~ 129 mg
17 (NpCp ₃) ₂ C ₂	~ 380 mg	~ 202 mg
18 Np(COT) ₂	~ 500 mg	~ 266 mg
19 NpCp ₃ *THF	~ 260 mg	~ 122 mg
20 NpCp ₃ *O(C ₂ H ₅) ₂	~ 350 mg	~ 163 mg

Einzelheiten zur Präparation sind den Dissertationen von Stollenwerk (1979), Klenze (1985) und Bohlander (1986) zu entnehmen.

ANHANG B. MESSUNG UND EICHUNG DER QUELENGESCHWINDIGKEIT

Die aktuelle Geschwindigkeit der Quelle wird mit einem Laser-Interferometer nach dem Michelson-Prinzip gemessen. Das bewegte Prisma des Interferometers ist am oberen Ende der Führungsstange der Quelle befestigt. Der Aufbau des Interferometers ist in Abbildung 36 auf Seite 124 dargestellt.

Während der Kanalöffnungszeit Δt bewegt sich das Prisma um den Weg Δx ; dadurch werden am Ort der Photodiode N destruktive Interferenzen erzeugt:

$$\Delta x = N \lambda / 2 \quad (\lambda = 632.8 \text{ nm für den verwendeten He-Ne-Laser})(\text{Gl. B-1})$$

Jedes Interferenzminimum, das die Photodiode registriert, wird in einen Standard-Impuls umgesetzt. Diese Impulse werden in die Kanäle eines Vielkanalanalysators gezählt. Damit erhält man die mittlere Geschwindigkeit in einem Kanal aus der Beziehung:

$$v = \Delta x / \Delta t = (N \lambda) / (2 \Delta t) = (Z_v \lambda) / (2 m \Delta t) \quad (\text{Gl. B-2})$$

Hierin ist Z_v die in einem Kanal registrierte Gesamtzählrate, und $m\Delta t$ ist die Gesamtöffnungszeit des Kanals während der Messung. Um diese zu bestimmen, werden in die beiden ersten Kanäle des Vielkanalanalysators die Impulse eines Schwingquarzes gezählt, über dessen bekannte Frequenz die Kanalöffnungszeit berechnet werden kann.

Die Umrechnung der Zählraten in Geschwindigkeiten erfolgt mit Hilfe von Gl. B-2.

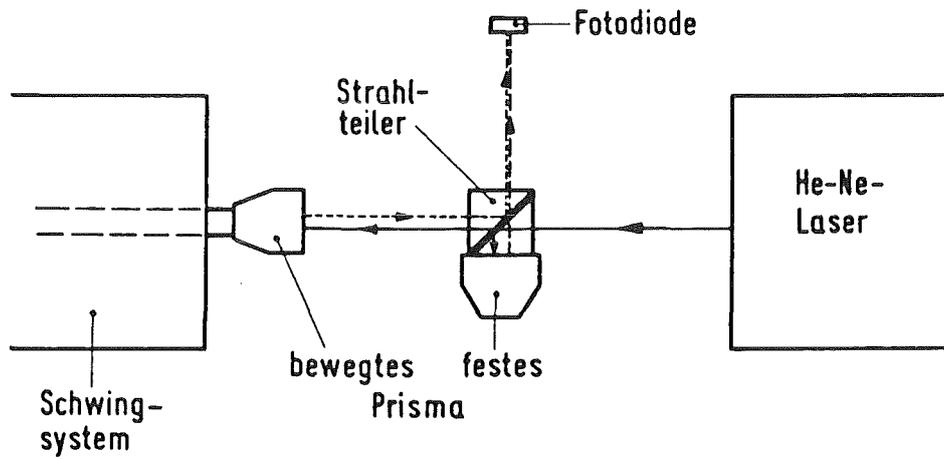


Abbildung 36. Aufbau des Michelson-Interferometers zur Geschwindigkeitsmessung

ANHANG C. GRUNDLINIENKORREKTUR

Der Geometrieeffekt, d.h. die Abstandsänderung zwischen Quelle und Absorber, und kleine Abweichungen von der Cosinusform des Geschwindigkeitsverlaufs, die auf Ungenauigkeiten im Sollsignal, auf immer vorhandene Differenzen zwischen Sollsignal und echtem Verlauf und auf den Einfluß der Gravitation bei vertikalem Versuchsaufbau zurückzuführen sind, führen zu einer Deformation der Grundlinie des Mößbauerspektrums, die in der Größenordnung von einigen Promille der Gesamtzählrate liegen kann. Ist die Absorptionsintensität von gleicher Größe oder kleiner, muß die Grundlinie korrigiert werden. Dazu wird die Ortsfunktion der Quelle durch eine Fourierreihe angenähert, um die Abweichung von der reinen Sinusform zu erfassen:

$$r(t) = a_0/2 + \sum_n \{a_n \cos(n\omega t) + b_n \sin(n\omega t)\} \quad (\text{Gl. C-1})$$

Die Geschwindigkeitsfunktion ergibt sich daraus als erste Ableitung:

$$v(t) = \sum_n \{-a_n \omega \sin(n\omega t) + b_n \omega \cos(n\omega t)\} \quad (\text{Gl. C-2})$$

und das gefaltete Spektrum hat dann die Form:

$$v_{\text{gef.}}(t) = v(t) + v(T-t) = \sum_n 2b_n \omega \cos(n\omega t), \quad 0 \leq t \leq T/2, \quad T = 2\pi/\omega \quad (\text{Gl. C-3})$$

Die Zählrate zur Zeit t ergibt sich aus der Ortsfunktion:

$$Z(t) = C/(r_0 + r(t))^2 = (Z_0 r_0^2)/(r_0 + r(t))^2 \quad (\text{Gl. C-4})$$

Dabei ist Z_0 die Zählrate in der Ruhelage des Schwingsystems, also am Ort r_0 . Das Falten des Mößbauerspektrums führt dann zu folgendem Ausdruck für die Zählrate:

$$\begin{aligned} Z_{\text{gef.}}(t) &= Z(t) + Z(T-t) = (Z_0 r_0^2)/(r_0 + r(t))^2 + (Z_0 r_0^2)/(r_0 + r(T-t))^2 \\ &= Z_0 r_0^2 \frac{2(x^2 + y^2)}{(x^2 - y^2)^2} \end{aligned} \quad (\text{Gl. C-5})$$

mit

$$x = r_0 + a_0/2 + \sum_n a_n \cos(n\omega t), \quad y = \sum_n b_n \sin(n\omega t)$$

Normiert wird auf die Zählrate $Z(t=0)$:

$$Z_{\text{gef.}}(t=0) = 2Z_0 r_0^2 / (r_0 + a_0/2 + \Sigma a_n)^2 \quad (\text{Gl. C-6})$$

so daß schließlich der Korrekturfaktor für die Grundlinie an jedem Spektrumspunkt gegeben ist durch:

$$\begin{aligned} Z'(t) &= \{Z(t) + Z(T-t)\} / Z(t=0) = \\ &= \frac{[(r_0 + a_0/2 + \Sigma a_n \cos(n\omega t))^2 + (\Sigma b_n \sin(n\omega t))^2] (r_0 + a_0/2 + \Sigma a_n)^2}{[(r_0 + a_0/2 + \Sigma a_n \cos(n\omega t))^2 - (\Sigma b_n \sin(n\omega t))^2]} \end{aligned} \quad (\text{Gl. C-7})$$

Die Koeffizienten b_n werden aus einem Least-squares-fit des Geschwindigkeitsspektrums bestimmt und festgehalten. Die Koeffizienten a_n müssen über eine Anpassung der Korrekturfunktion an die Grundlinie des Mößbauerspektrums bestimmt werden. Als Punkte für das Anpassungsverfahren werden Bereiche im Mößbauerspektrum ausgewählt, die weit von den Resonanzgeschwindigkeiten entfernt sind. Die vorliegenden breiten Linien der Spektren erfordern große Sorgfalt in der Auswahl der für die Anpassung noch zulässigen Bereiche.

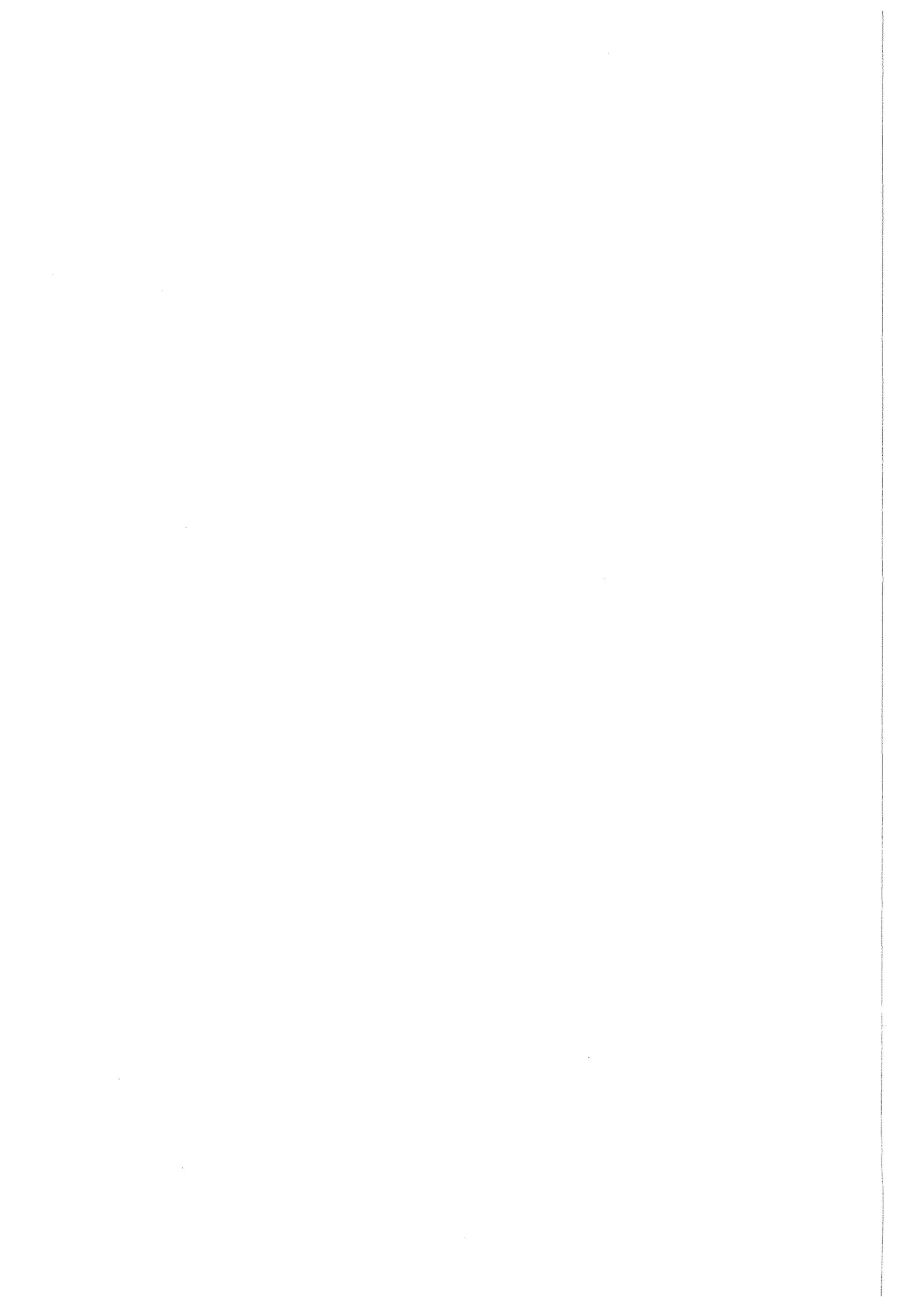
Die Grundlinie wird anschließend korrigiert, indem der folgende Ausdruck gebildet wird:

$$Z_{\text{korr.}}(t) = Z_{\text{ex}}(t) + Z(t=0) [1 - Z'(t)] \quad (\text{Gl. C-8})$$

In Abbildung 8 auf Seite 35 ist ein Mößbauerspektrum vor und nach der Grundlinienkorrektur dargestellt.

ANHANG D. MATRIXBELEGUNG DES HAMILTONOPERATORS DER
 PARAMAGNETISCHEN HYPERFEINWECHSELWIRKUNG

m'	μ'	m	μ										
+5/2	+1/2	5/4	A_z							$\sqrt{5/4}(A_x - A_y)$			
+3/2	+1/2		$3/4 A_z$					$\sqrt{5/4}(A_x + A_y)$		$\sqrt{8/4}(A_x - A_y)$			
+1/2	+1/2			$1/4 A_z$				$\sqrt{8/4}(A_x + A_y)$		$3/4(A_x - A_y)$			
-1/2	+1/2				$-1/4 A_z$					$3/4(A_x + A_y)$		$\sqrt{8/4}(A_x - A_y)$	
-3/2	+1/2					$-3/4 A_z$				$\sqrt{8/4}(A_x + A_y)$		$\sqrt{5/4}(A_x - A_y)$	
-5/2	1/2						$-5/4 A_z$					$\sqrt{5/4}(A_x + A_y)$	
+5/2	-1/2			$\sqrt{5/4}(A_x + A_y)$				$-5/4 A_z$					
+3/2	-1/2	$\sqrt{5/4}(A_x - A_y)$			$\sqrt{8/4}(A_x + A_y)$				$-3/4 A_z$				
+1/2	-1/2		$\sqrt{8/4}(A_x - A_y)$			$3/4(A_x + A_y)$				$-1/4 A_z$			
-1/2	-1/2			$3/4(A_x - A_y)$			$\sqrt{8/4}(A_x + A_y)$				$1/4 A_z$		
-3/2	-1/2				$\sqrt{6/4}(A_x - A_y)$		$\sqrt{5/4}(A_x + A_y)$					$3/4 A_z$	
-5/2	-1/2					$\sqrt{5/4}(A_x - A_y)$							$5/4 A_z$



LITERATURVERZEICHNIS

Abraham, A.: The Principles of Nuclear Magnetism

Oxford: Clarendon Press (1961), S. 103

Abraham, A.; Pryce, M.H.L.: Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals

Proc. Roy. Soc., A205, 135-153 (1951)

Aderhold, C.; Baumgärtner, F.; Dornberger, E.; Kanellakopoulos, B.: Die Uran(IV)-Liganden Wechselwirkung in den paramagnetischen Tetra- und (Tris-Cyclopentadienyl)-Halogeniden

Z. Naturforschung, 33a, 1268-1280 (1978)

Amberger, H.-D.: Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der f-Elemente

V. Interpretation der gegenwärtig bekannten spektroskopischen und magnetochemischen Eigenschaften von tris-(cyclopentadienyl)-Uran(IV)-chlorid auf der Grundlage der Kristallfeldtheorie

Journal of Organometallic Chemistry, 116, 219-229 (1976)

Amberger, H.-D.; Fischer, R.D.; Kanellakopoulos, B.: The electronic structure of Organometallic Complexes Involving f-Electrons, II Magnetic Susceptibility and Crystal Field Splitting of Uranium(IV)-Tetracyclopentadienide

Z. Naturforschung, 31 b, 12-21 (1976)

von Ammon, R.; Kanellakopoulos, B.; Fischer, R.D.: Nuclear magnetic resonance shifts of paramagnetic organometallic actinide complexes. (I) ^1H -NMR studies of Uranium(IV) Tetracyclopentadienide

Chem. Phys. Lett., 2, 513-515 (1968)

von Ammon, R.; Kanellakopoulos, B.; Fischer, R.D.: NMR evidence for electron spin delocalization in organometallic U(IV)-compounds

Chem. Phys. Lett., 4, 553-557 (1970)

Appel, H.; Schopper, H.: Numerische Tabellen für die Berechnung von Winkelkorrelationen

In: Landoldt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Neue Serie, Gruppe I, Band 3
Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag (1968)

Asch, L.; Potzel, W.; Kalvius, G.M.; Spirlet, J.C.; Müller, W.: Line shape analysis of the 60 keV Mössbauer resonance in ^{237}Np : Interference effects
Hyperfine Interactions, 5, 457-468 (1978)

Asch, L.; Potzel, W.; Beck, O.; Spirlet, J.C.; Müller, W.; Kalvius, G.M.: Mössbauer Investigations of Radiation Self Damage in ^{241}Am Metal
Hyperfine Interactions, 10, 663-666 (1981)

Atwood, J.L.; Tsutsui, M.; Ely, N.; Gebala, A.E.: The crystal and molecular structure of tricyclopentadienyl-ethynyluranium(IV)
J. Coord. Chem., 5, 209-215 (1976)

Baker, E.C.; Halstead, G.W.; Raymond, N.: The Structure and Bonding of 4f and 5f Series Organometallic Compounds
Structure and Bonding, 25, 23-68 (1975)

Baker, J.M.; Bleaney, B.; Hayes, W.: Paramagnetic Resonance of S-state ions in calcium fluoride
Proc. Roy. Soc., A247, 141-151 (1958)

Bleaney, B.; Stevens, K.W.H.: Paramagnetic Resonance
Reports on Progress in Physics, 16, 108-159 (1953)

Bleaney, B.; Trenam, R.S.: Paramagnetic resonance spectra of some ferric alums, and the nuclear magnetic moment of ^{57}Fe
Proc. Roy. Soc., A223, 1-14 (1954)

Bleaney, B.: The Spin Hamiltonian of a Γ_8 Quartett.
Proc. Phys. Soc., 73, 939-942 (1959)

Bleaney, B.: The Spectrum of Tm III in CaF_2
Proc. Roy. Soc., A277, 289-296 (1964)

Blume, M.: Magnetic Relaxation and Asymmetric Quadrupole Doublets in the Mössbauer Effect
Phys. Rev. Letters, 14, 96-98 (1965)

Blume, M.: Temperature-Dependent Spin-Spin-Relaxation Times: Application to the Mössbauer Spectra of Ferric Hemin
Phys. Rev. Letters, 18, 305-308 (1967)

Blume, M.: Stochastic theory of line shape: Generalization of the Kubo-Anderson Model
Phys. Rev., 174, 351-358 (1968)

Bohlander, R.: Zur metallorganischen Komplexchemie des Neptuniums
Dissertation, Karlsruhe (1986) und Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht Nr. 4152 (1986)

Burns, J.H.: The Molecular and Crystal structure of Tetracyclopentadienyl-uranium(IV)
Journal of Organometallic Chemistry, 69, 225-233 (1974)

Bursten, B.E.; Casarin, M.; DiBella, S.; Fang, A.; Fragala, I.L.: Photoelectron Spectroscopy of f-Element Organometallic Complexes. 6. Electronic Structure of Tetrakis(cyclopentadienyl)actinide Complexes.
Inorg. Chem., 24, 2169-2173 (1985)

Clauser, M.J.: Relaxation effects in Spectra: Eigenvalue Treatment of Superoperators
Phys. Rev. B, 3, 3748-3753 (1971)

Clauser, M.J.; Blume, M.: Stochastic Theory of Line Shape: Off-Diagonal Effects in Fine and Hyperfine Structure
Phys. Rev. B, 3, 583-591 (1971)

Conway, J.G.: Nuclear Spins and Moments of the Actinides
In: Katz, J.J.; Seaborg, G.T.; Morss, L.R.: The Chemistry of the Actinide Elements, sec. ed., Vol. 2
London, New York: Chapman and Hall (1986), S. 1648

Cousson, A.; Dabos, S.; Abazli, H.; Nectoux, F.; Pages, M.: Crystal Structure of a Neptunyl Cation-Cation Complex (NpO_2^+) with Mellitic Acid: $\text{Na}_4(\text{NpO}_2)_2\text{C}_{12}\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
J. Less-Common Metals, 99, 233-240 (1984)

Cowan, R.D.; Griffin, C.D.: Approximate relativistic corrections to atomic radial wave functions

J. Opt. Soc. Am., 66, 1010-1014 (1976)

Dattagupta, S.: Effects of off-diagonal hyperfine interaction on Mössbauer relaxation spectra

Phys. Rev. B, 12, 3584-3595 (1975)

Dattagupta, S.; Shenoy, G.K.; Dunlap, B.D.; Asch, L.: Breakdown of the 'white-noise-approximation' in the Mössbauer relaxation spectra: The case of CsNaYbCl_6

Phys. Rev. B, 16, 3893-3902 (1977)

Desclaux, J.P.; Freeman, A.J.: Atomic properties of the actinides

In: Freeman, A.J.; Lander, G.H.: Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides

Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: North Holland (1984), Vol. 1, S. 1-77

Dunlap, B.D.: Isomer shifts in actinides

In: Shenoy, G.K.; Wagner, F.E.: Mössbauer Isomer Shifts

Amsterdam, New York, Oxford: North Holland Publishing Company (1978), S. 757-775

Dunlap, B.D.; Kalvius, G.M.: Magnetic Hyperfine Fields in Actinide Materials

Intern. J. Magnetism, 2, 231-239 (1972)

Dunlap, B.D.; Kalvius, G.M.: Hyperfine Studies in the Actinide Series Using Mössbauer Resonance and Angular Correlation Techniques

In: Freeman, A.J.; Darby, J.B.: The Actinides, Electronic Structure and Related Properties

New York, San Francisco, London: Academic Press (1974), S. 237-302

Dunlap, B.D.; Kalvius, G.M.: Mössbauer Spectroscopy on Actinides and their compounds

In: Freeman, A.J.; Lander, G.H.: Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, Vol. 2

Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: North Holland (1985), S. 329-434

Eigenbrot, C.W.; Raymond, K.H.: Synthesis and Crystal Structure of $\text{UCp}_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)$. A New Mode of Pyrazolate Bonding
Inorg. Chem., 20, 1553-1556 (1981)

Elliott, R.J.; Stevens, W.H.: The theory of magnetic resonance experiments on salts of the rare earths
Proc. Roy. Soc., A218, 553-566 (1953)

Fermi, E.: Über die magnetischen Momente der Atomkerne
Z. Physik, 60, 320-333 (1930)

Fischer, E.O.; Hristidu, Y.: Über Aromatenkomplexe von Metallen LVII
Uran-tetracyclopentadienyl
Z. Naturforschung, 17 b, 275-276 (1962)

Fischer, R.D.; von Ammon, R.; Kanellakopoulos, B.: Beobachtung metallorganischer Uran(IV)-Fluorid-Assoziate mit anomalen magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften: Anzeichen für direkte Uran-Uran-Wechselwirkungen
Journal of Organometallic Chemistry, 25, 123-137 (1970)

Gal, J.; Pages, M.: Mössbauer Isomer Shifts and Electron Densities of Np Ions
Physica, 102B, 229 (1980)

Gamp, E.; Edelstein, N.: Effects of small distortions on the EPR of the Γ_6 state (T_d symmetry) of $\text{Np}(\text{BH}_3\text{CH}_3)_4$ diluted in $\text{Zr}(\text{BH}_3\text{CH}_3)_4$
J. Chem. Phys., 80, 5963-5967 (1984)

Geggus, S.: Mößbaueruntersuchungen an anorganischen Neptunium-Komplexen
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1986)

Gonzales-Jimenez, F.; Imbert, P.; Hartmann-Boutron, F.: Mössbauer effect in the presence of electronic relaxation: Application to the ^{170}Yb nucleus
Phys. Rev. B., 9, 95-107 (1974)

Gupta, R.P.; Sen, S.K.: Sternheimer Shielding - Antishielding II
Phys. Rev. A, 8, 1169-1172 (1973)

Haffner, H.: 'Falten', unveröffentlichtes Programm (1984)

Hayes, R.G.; Edelstein, N.: An Elementary Molecular Orbital Calculation on $U(C_8H_8)_2$ and Its Application to the Electronic Structures of $U(C_8H_8)_2$, $Np(C_8H_8)_2$, and $Pu(C_8H_8)_2$

Journal of the American Chemical Society, 94, 8688-8691 (1972)

Heidinger, R.: Programm 'Gradi' zur Berechnung eines elektrischen Feldgradienten, der durch Punktladungen erzeugt wird; unveröffentlicht (1987)

Hellwege, K.-H.: Einführung in die Festkörperphysik

Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag (1981)

Hirst, L.L.: A Mössbauer Effect Study of Paramagnetic Relaxation of Er Impurities in Zr

J. Phys. Chem. Solids, 31, 655-667 (1970)

Hirst, L.L.: Relaxation of 3d and 4f Electrons in Metals and Alloys

Journal de Physique, C6, 21-31 (1974)

Ionova, G.: persönliche Mitteilung (1987)

Kanellakopoulos, B.; Baumgärtner, F.: Metallorganische Verbindungen des Urans

In: Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, U, Vol. E2, Coordination Compounds

Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag (1980), S. 157-164

Kanellakopoulos, B.: persönliche Mitteilung (1987)

Kanellakopoulos, B.; Klenze, R.; Schilling, G.; Stollenwerk, A.H.: Nuclear magnetic resonance shifts of paramagnetic organometallic actinide complexes. XII. 1H -NMR studies of neptunium(IV)-tetracyclopentadienide

J. Chem. Phys., 72, 6311-6312 (1980)

Kanellakopoulos, B.; Powietzka, B.: unveröffentlichte Daten (1987)

Karraker, D.G.: Mössbauer spectroscopy of ^{237}Np organometallic compounds

In: Marks, T.J.; Fischer, R.D.: Organometallics of the f-Elements

Dordrecht: D.Reidel Publishing Company (1979), S. 395-420

Karraker, D.G.; Stone, J.A.: Mössbauer and magnetic Susceptibility studies of Uranium(III), Uranium(IV), Neptunium(III) and Neptunium(IV) Compounds with the Cyclopentadiene Ion

Inorganic Chemistry, 11, 1742-1746 (1972)

Karraker, D.G.; Stone, J.A.; Jones, E.R., Jr.; Edelstein, N.: Bis(cyclooctatetraenyl)neptunium(IV) and Bis(cyclooctatetraenyl)plutonium(IV)

J. Amer. Chem. Soc., 92, 4841-4845 (1970)

Klenze, R.: Magnetische Untersuchungen an metallorganischen Komplexen der 4f-, 5f- und 3d-Übergangselemente

Dissertation, Heidelberg (1985)

Krüger, Th.: Untersuchungen von ^{237}Np - Verbindungen mit Hilfe des Mößbauereffekts

Dissertation, Universität Karlsruhe (1982) und Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht Nr. 3463 (1982)

Larsson, S.; Pyykkö, P.: Relativistically Parameterized Extended Hückel Calculations. IX. An Iterative Version with Applications to some Xenon, Thorium and Uranium Compounds

Chemical Physics, 101, 355-369 (1986)

MacGarvey, B.: The ligand hyperfine interaction with rare earth ions. I. A revised covalent model

J. Chem. Phys., 65, 955-961 (1976)

MacGarvey, B.R.; Nagy, S.: Anisotropy in the Proton NMR Paramagnetic Shift of Cyclooctatetraene and Cyclopentadiene Anions Coordinated to U(IV)

Proc. Int. Conf. Basic and Applied Chemistry of f-Transition (Lanthanide and Actinide) and related Elements 1987, Inorganica Chimica Acta (im Druck)

Maier, R.: persönliche Mitteilung (1987)

Marks, T.J.: Organoactinide chemistry: properties of compounds with actinide-carbon, actinide-transition-metal σ -bonds

In: Katz, J.J.; Seaborg, G.T.; Morss, L.R.: The chemistry of the actinide elements

London, New York: Chapman and Hall, sec. ed. Vol.2, S.1588-1628 (1986)

Marks, T.J.; Streitwieser, A., Jr.: Organoactinide chemistry: properties of compounds having metal-carbon bonds only to π -bonded ligands
In: Katz, J.J.; Seaborg, G.T.; Morss, L.R.: The Chemistry of the Actinide Elements

London, New York: Chapman and Hall, sec. ed., Vol. 2, S. 1547-1587 (1986)

Martin, R.S.; Wilkinson, J.H.: Similarity Reduction of a General Matrix to Hessenberg Form

Numer. Math., 12, 349-368 (1968)

Matthias, E.; Schneider, W.; Steffen, R.M.: Nuclear level splitting caused by a combined magnetic dipole and non-axially symmetric quadrupole interaction

Arkiv för Fysik, 24, 97-111 (1963)

Nectoux, F.; Abazli, H.; Jove, J.; Cousson, A.; Pages, M.; Gasperin, M.; Choppin, G.: Crystal Structure and Mössbauer Studies of Neptunium(V) Complexes with Polycarboxylic Acids

J. Less-Common Metals, 97, 1-10 (1984)

Orbach, R.: Spin-lattice-relaxation in rare-earth salts

Proc. Roy. Soc. London, 264, 458-495 (1961)

Pages, M.: Vortrag, gehalten im Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1987)

Peretto, P.: persönliche Mitteilung (1987)

Parlett, B.N.; Reinsch, C.: Balancing a Matrix for Calculation of Eigenvalues and Eigenvectors

Numer. Math., 13, 293-304 (1969)

Peters, G.; Wilkinson, J.H.: Eigenvectors of Real and Complex Matrices by LR and QR Triangularisations

Numer. Math., 16, 181-204 (1970)

Potzel, U.: persönliche Mitteilung (1984)

Potzel, W.; Asch, L.; Kalvius, G.M.; Friedt, J.M.; Spirlet, J.C.; Rebizant, J.; Müller, W.: Debye-Waller-Factor of Am-metal

Inst. Phys. Conf. Ser. No 37, 55-59 (1978)

Price, D.C.: Calculation of Mössbauer spectra in the relaxation regime
Journal of Physics E: Scientific Instruments, 9, 336-338 (1976)

Pyykkö, P., persönliche Mitteilung (1987)

Rebizant, J.: persönliche Mitteilung; vorgetragen bei den 14^{emes} Journées
des Actinides, Davos (1984)

Rebizant, J.: persönliche Mitteilung (1987)

Rebizant, J.; Spirlet, M.R.; Apostolidis, C.; Kanellakopoulos, B.: Crystal
and molecular structure of a novel organoactinide complex:
 $[U(C_5H_5)_3(NCCH_3)_2]^+ [Th(C_5H_5)Cl_4(NCCH_3)]^-$
Proc. Int. Conf. Basic and Applied Chemistry of the f-transition (Lanthanide
and Actinide) and related Elements 1987, Inorganica Chimica Acta (im Druck)

Scott, P.L.; Jeffries, C.D.: Spin-lattice Relaxation in some Rare-Earth Salts
at Helium Temperatures; Observation of the Phonon Bottleneck
Phys. Rev., 127, 32-51 (1962)

Shenoy, G.K.; Dunlap, B.D.: Method for the Analysis of Pure Quadrupole
Spectra in Nuclear Gamma-Ray Resonance
Nucl. Instr. and Meth., 71, 285-291 (1969)

Shenoy, G.K.; Dunlap, B.D.: Mössbauer relaxation spectra of dilute
 $K_3Fe(CN_6)$
Phys. Rev. B, 13, 3709-3714 (1976)

Shenoy, G.K.; Dunlap, B.D.: Mössbauer relaxation line shape in the pre-
sence of complex hyperfine Interactions
Phys. Rev. B, 13, 1353-1356 (1976)

Shenoy, G.K.; Dunlap, B.D.; Dattagupta, S.; Asch, L.: Calculation of
Mössbauer Paramagnetic Relaxation Spectra without the 'White-Noise-Approxi-
mation'
Phys. Rev. Letters, 37, 539-542 (1976)

Shirley, D.A.: Application and Interpretation of Isomer Shifts

Review of Modern Physics, 36, 339-351 (1964)

Sivardière, J.; Blume, M.: Paramagnetic Mössbauer Spectra of ^{161}Dy (Γ_6 or Γ_7) and ^{166}Er (Γ_8) in cubic symmetry: Influence of relaxation
Hyperfine Interactions, 1, 283-294 (1975)

Sivardière, J.; Blume, M.; Clauser, M.J.: Magnetic relaxation and paramagnetic Mössbauer spectra: influence of the off-diagonal Hyperfine Coupling
Hyperfine interactions, 1, 227-250 (1975)

Srivastava, J.K.; Bhargava, S.C.; Iyengar, P.K.; Thosar, B.V.: Introduction to Mössbauer Spectroscopy
In: Thosar, B.V.; Iyengar, P.K.: Advances in Mössbauer Spectroscopy
Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Company (1983), S. 38-63

Stevens, J.G.; Gettys, W.L.: Isomer Shift Reference Scales
International Conference on the Application of the Mössbauer Effect, Jaipur, India (1981)

Stevens, J.G.; Stevens, V.E.: Mössbauer Effect Data Index
New York, Washington, London: IFI/Plenum (1976), S. 109

Stollenwerk, A.: Zur elektronischen Konfiguration des vierwertigen Neptuniums in einigen anorganischen und metallorganischen Komplexen
Dissertation, Heidelberg (1979)

Streitwieser, A., Jr.; Müller-Westerhoff, U.: Bis(cyclooctatetraenyl)uranium (Uranocene). A New Class of Sandwich Complexes That Utilize Atomic f Orbitals
Journal of the American Chemical Society, 90, 7364 (1968)

Tatsumi, K; Nakamura, A.: On the Uranium-to-Carbon Bonds in Cp_3UL Complexes
In: Smith, V.H., Jr. et al.: Applied Quantum Chemistry
Dordrecht: Reidel Publishing Company (1986), S. 299-311

Tsutsui, M.; Ely, N.; Gebala, A.: Organoactinides and organolanthanides. XII. Bimetallic Tris(cyclopentadienyl)uranium Derivatives with Uranium-Carbon σ -bonds
Inorganic Chemistry, 14, 78-81 (1975)

Wasserman, H.J.; Zozulin, A.J.; Moody, D.C.; Ryan, R.R.; Salazar, K.V.: Crystal and Molecular Structure of Tricyclopentadienyl-tetrahydrofuranuranium(III), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^*\text{OC}_4\text{H}_8$
J. Organomet. Chem., 254, 305-311 (1983)

Wegener, H.: Der Mößbauereffekt und seine Anwendung in Physik und Chemie
Mannheim: Bibliographisches Institut, Hochschultaschenbücher-Verlag (1966)

Wickman, H.H.; Wertheim, G.K.: Spin Relaxation in Solids and Aftereffects of Nuclear Transformations
In: Goldanskii, V.I.; Herber, R.H.: Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy
New York, London: Academic Press (1968), S.548-621

Wong, C.-H.; Yen, T.-M.; Lee, T.-Y.: The Crystal Structure of Uranium-Chloride π -Tricyclopentadienyl
Acta Cryst., 18, 340-345 (1965)

Zalkin, A.; Raymond, K.N.: The Structure of Di- π -cyclooctatetraeneuranium (Uranocene)
Journal of the American Chemical Society, 91, 5667-5668 (1969)