

**Mößbauerspektroskopische Untersuchungen
zur elektronischen Struktur und zum
Oxidationsverhalten des Olivins**

Dissertation

zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

von

Matthias Meyer

Hamburg
2000

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Symbolverzeichnis | iii |
| Zusammenfassung | vii |
| Abstract | viii |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Olivin | 1 |
| 1.2 Bestimmung des elektrischen Feldgradienten | 1 |
| 1.3 Untersuchungen zur Olivinoxidation | 2 |
| 1.4 Kapitelübersicht | 2 |
| 2 Mineralogie und Kristallographie des Olivins | 3 |
| 2.1 Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften | 3 |
| 2.1.1 Zusammensetzung | 3 |
| 2.1.2 Struktur | 3 |
| 2.1.3 M1- und M2 -Gitterplätze: Struktur und Kationenverteilung | 6 |
| 2.1.4 Magnetische Eigenschaften | 10 |
| 2.1.5 Ferrifayalit und Laihunit | 10 |
| 2.2 Vorkommen und Entstehung | 11 |
| 2.3 Umwandlung, Verwitterung, Oxidation | 11 |
| 2.3.1 Hochtemperaturoxidation | 11 |
| 2.3.2 Iddingsit, Bowlingit | 14 |
| 2.3.3 Serpentinisierung | 14 |
| 2.4 Mößbauerspektroskopie an Olivin und seinen Oxidationsprodukten | 14 |
| 3 Mößbauerspektroskopie | 16 |
| 3.1 Grundlagen | 16 |
| 3.1.1 Der Mößbauereffekt | 16 |
| 3.1.2 ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie | 16 |
| 3.1.3 Mößbauerspektrometer | 18 |
| 3.1.4 Linienintensität | 19 |
| 3.1.5 Linienprofil | 20 |
| 3.2 Hyperfeinwechselwirkungen | 22 |
| 3.2.1 Grundlagerelektrostatistischer Hyperfeinwechselwirkungen | 23 |
| 3.2.2 Isomerieverschiebung | 25 |
| 3.2.3 Quadrupolaufspaltung | 26 |
| 3.2.4 Der Ursprung des elektrischen Feldgradienten | 31 |
| 3.2.5 Magnetische Dipolwechselwirkung | 32 |
| 3.2.6 Kombinierte Hyperfeinwechselwirkung | 35 |
| 3.2.7 Linienintensitäten bei Anwesenheit von Hyperfeinwechselwirkungen | 36 |
| 3.3 Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie | 37 |
| 3.4 Mößbauerspektroskopie an kleinen Teilchen | 39 |
| 4 Experimentelles | 42 |
| 4.1 Probenpräparation | 42 |
| 4.1.1 Ausgangsmaterial | 42 |
| 4.1.2 Präparation der Kristallscheiben und der pulverisierten Proben | 42 |
| 4.2 Oxidationsversuche | 43 |
| 4.3 Probencharakterisierung | 44 |
| 4.3.1 Röntgendiffraktometrie | 44 |
| 4.3.2 Optische Mikroskopie | 44 |
| 4.3.3 Energiedispersiver Elektronenstrahl - Mikrobereichsanalyse | 45 |

| | |
|---|------------|
| 4.4 Mößbauerspektroskopie | 45 |
| 4.4.1 Raumtemperatur-Mößbauerspektroskopie | 45 |
| 4.4.2 DasHochtemperaturspektrometer | 47 |
| 4.4.3 MessungeninTransmissionbeiRaumtemperaturunderhöhterTemperatur | 50 |
| 4.4.4 DasKonversionselektronenspektrometer | 54 |
| 4.4.5 CEMS-Messungen | 57 |
| 4.5 SicherheitundEntsorgung | 57 |
| 4.5.1 GefährlicheArbeitsstoffe | 57 |
| 4.5.2 RadioaktiveStrahlung | 58 |
| 5 Auswertung | 60 |
| 5.1 ErgebnissederProbencharakterisierung | 60 |
| 5.1.1 Röntgendiffraktometrie | 60 |
| 5.1.2 EnergiedispersiveElektronenstrahl -Mikrobereichsanalyse(EDX) | 61 |
| 5.2 VorbereitungderMößbauerspektrenzurAuswertung | 63 |
| 5.2.1 FaltungundGeschwindigkeitskalibrierung | 64 |
| 5.2.2 BestimmungdesStrahlungsuntergrundesindenTransmissions - Mößbauerspektren | 65 |
| 5.2.3 BeurteilungdergeometrischenEffekteindenSpektren | 65 |
| 5.3 AuswertungderTransmissions -Mößbauerspektren | 69 |
| 5.3.1 VerfahrenzurBestimmungderMößbauerparameter | 69 |
| 5.3.2 MößbauerparameterderPulverspektren | 70 |
| 5.3.3 MößbauerparameterderEinkristallspektren | 70 |
| 5.3.4 InterpretationderberechnetenEFG -Komponenten | 80 |
| 5.3.5 ZuordnungderMößbauer -Liniensysteme zudenGitter plätzen | 81 |
| 5.3.6 Gitter-undElektronenbeitragzumelektrischenFeldgradienten | 82 |
| 5.4 AuswertungderKonversionselektronen -Mößbauerspektren | 88 |
| 5.4.1 MößbauerparameterderCEMS -Spektren | 88 |
| 5.4.2 IdentifikationdereisenhaltigenPhasen | 91 |
| 5.4.3 ZeitlicherVerlaufderOxidation | 92 |
| Literaturverzeichnis | 96 |
| Anhang | 103 |
| A Hochtemperatur-Mößbauerspektren | 103 |
| B Konversionselektronen-Mößbauerspektren | 110 |
| C OrthonormierteEigenvektorenvonH_Q | 113 |
| D KoordinatentransformationdesEFG -Tensors | 114 |
| E Mineraliennamen | 115 |

Symbolverzeichnis

| | |
|-----------------|--|
| a | Gitterkonstante |
| a | Relative Intensität einer Multipllett -Linie zur Gesamtintensität des Multiplletts |
| a_{ij} | Komponente des Intensitätstensors |
| A | Geometrischer Faktor bei Berechnung der superparamagnetischen Relaxation |
| A | absolute Intensität einer Mößbauerlinie |
| A | Absorptionskorrektur (EDX) |
| \hat{A} | Intensitätstensor |
| b | Gitterkonstante |
| B | Betrag des Magnetfeldes |
| B_0 | Sättigungshyperfeinfield |
| \vec{B} | Magnetfeldvektor |
| c | Gitterkonstante |
| c | Lichtgeschwindigkeit |
| c | Entwicklungskoeffizient |
| d | Dicke |
| d | Gitterebenenabstand |
| e | Euler-Zahl |
| e_0 | Elementarladung |
| e_a, e_b, e_c | Komponente des Einheitsvektors im kristallographischen Achsensystem |
| e_x, e_y, e_z | Komponente des Einheitsvektors |
| e_+, e_- | „Sphärische“ Einheitsvektoren |
| \vec{e} | Einheitsvektor |
| E | Energie |
| E_0 | Energie des γ -Übergangs |
| E_D | Dopplerenergie |
| E_{iso} | Energie der elektrischen Monopolwechselwirkung (Isomerieverschiebung) |
| E_M | Energie der magnetischen Dipolwechselwirkung |
| E_Q | Energie der elektrischen Quadrupolwechselwirkung |
| $E_{Q,L}$ | Gitterbeitrag zur Quadrupolwechselwirkung |
| $E_{Q,el}$ | Elektronenbeitrag zur Quadrupolwechselwirkung |
| E_R | Rückstoßenergie |
| \hat{E} | Einheitsmatrix |
| ΔE_M | Magnetische Hyperfeinaufspaltung |
| ΔE_Q | Elektrische Quadrupolaufspaltung |
| f | Debye-Waller-Faktor (rückstoßreier Anteil) |
| f_A | Debye-Waller-Faktor des Absorbers |
| f_Q | Debye-Waller-Faktor der Quelle |
| F | Feldstärke (allgemein) |
| F | Fluoreszenzkorrektur (EDX) |
| F | Fläche |
| g | g -Faktor |
| g_a | Kern- g -Faktor im angeregten Zustand |
| g_g | Kern- g -Faktor im Grundzustand |
| G | „Güte“ eines Spektrums |
| h | Planck-Konstante |
| \hbar | Planck-Konstante/2 π |
| \hat{H} | Hamiltonoperator |
| \hat{H}_M | Hamiltonoperator der magnetischen Dipolwechselwirkung |

| | |
|-----------------------------------|---|
| \hat{H}_Q | Hamiltonoperator der elektrischen Quadrupolwechselwirkung |
| i | Index, Laufzahl |
| I | Spinquantenzahl |
| I | Intensität |
| I_0 | Anfangs- oder Standardintensität (bei EDX: Intensität bei Verwendung des Reinelements) |
| I_x, I_y, I_z | Orientierungsquantenzahlen |
| I_{ij} | Komponente des spurlosen Intensitätstensors mit $i, j = x, y, z$ |
| I_{ij} | Komponente des spurlosen Intensitätstensors im kristallographischen Achsensystem mit $i, j = a, b, c$ |
| \hat{I} | Gesamtdrehimpulsoperator |
| \hat{I} | Spurloser Intensitätstensor |
| $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ | Drehimpulsoperatoren |
| \hat{I}_+, \hat{I}_- | Erzeugung- und Vernichtungsoperator („Schiebeoperatoren“) |
| j | Index, Laufzahl |
| k | Boltzmann-Konstante |
| k | Zerfallskonstante |
| k | k-Wert in der Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse |
| K | Magnetische Anisotropiekonstante |
| K_D | Verteilungskoeffizient |
| m | Masse |
| m_p | Protonenmasse |
| M | Magnetisierung |
| \hat{M} | Rotationsmatrix (Koordinatentransformation) |
| n | Stoffmenge |
| n | Teilchendichte |
| N | Zählrate |
| N_{I,I_z}^+, N_{I,I_z}^- | Normierungsfaktoren zu den Schiebeoperatoren |
| p | Druck |
| p | Wahrscheinlichkeit |
| p | Allgemein: Anteil |
| p_U | Anteil des Strahlungsuntergrundes |
| P | Proportionalitätskonstante bei der Berechnung von k -Werten aus Intensitäten in der Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse |
| PEIF | Empirischer „pure element intensity factor“ |
| q | Ladung |
| Q | Kernquadrupolmoment |
| Q_{ij} | Komponente des Quadrupoltensors ($i, j = x, y, z$) |
| \hat{Q} | Quadrupoltensor |
| r | Radius |
| R | Kernradius |
| R | Sternheimer-Abschirmfaktor |
| s | Spin |
| s_x, s_y, s_z | Komponente des Spins |
| $t_{1/2}$ | Halbwertszeit |
| t | Zeit |
| T | Temperatur |
| T | Transmission |

| | |
|--------------------------|--|
| T | Schwingungsdauer |
| v | Geschwindigkeit |
| v_D | Dopplergeschwindigkeit |
| V | Volumen |
| V_{ij} | Komponenten des elektrischen Feldgradienten (i,j=x,y,z) |
| V_{ij} | Komponenten des elektrischen Feldgradienten im kristallographischen Achsensystem (i,j=a,b,c) |
| V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} | Komponenten des elektrischen Feldgradienten im Hauptachsensystem des EFG |
| \hat{V} | Tensor des elektrischen Feldgradienten |
| x | Allgemeine kartesische Koordinate, Ortskoordinate, Auslenkung |
| X | Platzbesetzungszahl (Anteil der Ionen einer Spezies auf einem bestimmten Gitterplatz an der Gesamtmenge aller Ionen, die diesen Gitterplatz besetzen können) |
| y | Allgemeine kartesische Koordinate |
| z | Allgemeine kartesische Koordinate |
| Z | Kernladungszahl |
| Z | Ordnungszahlkorrektur |
| Z | Anzahl, Kanalzahl |
| α | Innerer Konversionskoeffizient |
| α | Azimutwinkel von V_{zz} in der Ebene senkrecht zur Richtung des γ -Strahls oder im kristallographischen Koordinatensystem |
| β | Polarwinkel zwischen V_{zz} und der Richtung des γ -Strahls oder im kristallographischen Koordinatensystem |
| γ | Relative Linienbreite (Verhältnis zweier Linienbreiten) |
| γ | Sternheimer-Anti-Abschirmfaktor |
| γ_0 | Gyromagnetisches Verhältnis |
| Γ | Halbwertsbreite |
| δ | Isomerieverschiebung |
| δ_{ij} | Kronecker-Symbol |
| Δ | Differenz (allgemein) |
| ϵ_0 | Dielektrizitätskonstante |
| η | Asymmetrieparameter |
| ϑ | Azimutwinkel des magnetischen Moments im kristallographischen Koordinatensystem oder in der Ebene senkrecht zum γ -Strahl |
| Θ | Azimutwinkel des magnetischen Moments im Hauptachsensystem des EFG (in der Ebene senkrecht zu V_{zz}) |
| Θ | Reflektionswinkel in der Röntgenbeugung |
| λ | Wellenlänge |
| μ | Betrag des magnetischen Moments |
| μ_N | Kernmagneton |
| $\bar{\mu}$ | Magnetisches Moment |
| ρ | Ladungsdichte |
| σ | Resonanzquerschnitt |
| σ | Standardabweichung |
| τ | Lebensdauer |
| τ | Relaxationszeit |
| τ_0 | Präexponentieller Faktor bei Berechnung der Relaxationszeit |
| τ_L | Larmor-Präzessionszeit |

| | |
|------------|--|
| φ | Elektrisches Potential |
| ϕ | Polarwinkel zwischen Magnetfeld bzw. magnetischem Moment und Richtung des γ -Strahls oder im kristallographischen Koordinatensystem |
| Φ | Winkel zwischen V_{zz} und dem magnetischen Moment |
| ω | Kreisfrequenz, Winkelgeschwindigkeit |
| ω_0 | Resonanzfrequenz |
| ψ | Basisfunktionen, i. a. Eigenfunktionen zu \hat{I}_z |
| Ψ | Rotationswinkel des EFG um die Richtung des magnetischen Moments |
| Ψ | Eigenfunktion, Wellenfunktion |
| Ψ | Wirkungsquerschnitt bei der Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung |
| Ψ_0 | Wert der Wellenfunktion am Kernort |

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde zum einen die atmosphärische Oxidation des Minerals Olivin unter Verwendung der Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (CEMS) untersucht. Zum anderen wurde der elektrische Feldgradient (EFG) an den Kationen $M1$ und $M2$ des Olivin aus Hochtemperatur-Mößbauerspektren bestimmt. Die Proben wurden aus einem natürlichen, eisenarmen Olivin-Einkristall hergestellt. Die Charakterisierung mittels energiedispersiver Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse ergab die Summenformel $Mg_{1.82}Fe_{0.17}Ni_{0.01}SiO_4$. Polierte Scheiben dieses Kristalls wurden bei Temperaturen von 600 bis $800^\circ C$ für 1 bis 256 Stunden an Luft oxidiert. Von den oxidierten Scheiben wurden CEMS-Spektren aufgenommen; diese Methode erlaubt die gezielte Untersuchung der Probenoberfläche. Zur Durchführung der Messungen wurde ein Gasdurchfluß-Proporzionalzähler, bei dem die Probe im Inneren des Detektors montiert wird, in Betrieb genommen. Die Spektren zeigen die Bildung von zwei Fe^{3+} -haltigen Phasen in der Nähe der Oberfläche. Das Liniensystem der ersten Phase hat eine magnetische Hyperfeinaufspaltung von ca. 44 T; dabei handelt es sich wahrscheinlich um kleine Teilchen von Magnesioferritspinell. Vergleichbare Untersuchungen an pulverförmigen Olivinproben, die in Transmission vermessen wurden, zeigen dagegen das Liniensystem des Hämatits und eine langsam voranschreitende Oxidation. Vermutlich wird durch Diffusion von Fe^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen zur Probenoberfläche eine äußere Oxidationsschicht aus Magnesioferritspinell gebildet. Das zweite System ist ein Dublett mit einer elektrischen Quadrupolaufspaltung von ca. 0.8 bis 0.9 mm/s; seine Parameter stimmen gut mit denen von Ferriolivin überein. Bei $800^\circ C$ nimmt der Anteil des Ferriolivins im Spektrum bei fortschreitender Oxidation wieder ab; es handelt sich folglich um ein metastabiles Zwischenprodukt. Zur Bestimmung des elektrischen Feldgradienten wurden Kristallscheiben mit verschiedener kristallographischer Orientierung sowie Pulverproben bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und $547^\circ C$ Mößbauerspektroskopisch in Transmission untersucht. Aus der Quadrupolaufspaltung und den relativen Linienintensitäten wurde die Diagonalkomponente des EFG-Tensors berechnet; aufgrund der Symmetrie des Kristallgitters konnten die anderen Komponenten nicht direkt aus den Spektren bestimmt werden. Der Vergleich mit den veröffentlichten Ergebnissen anderer Autoren, die mit Tieftemperatur-Mößbauerspektroskopie, Neutronenbeugung und NMR erzielt wurden, erlaubt jedoch die Berechnung der kompletten EFG-Tensoren: Für den $M2$ -Gitterplatz ist V_{zz} negativ und liegt in der (100) -Ebene (Raumgruppe $Pmcn$) ungefähr in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen den $M2-O3$ -Bindungen. Der Asymmetrieparameter ist ungewöhnlich groß. V_{xx} ist positiv und parallel zu $[100]$. Die Hauptachsen des EFG-Tensors am $M1$ -Gitterplatz fallen weder mit den Bindungsrichtungen noch den kristallographischen Achsen zusammen. Die durchgeführten Untersuchungen des EFG-Tensors erlauben erstmalig eine Zuordnung der Liniensysteme im Hochtemperatur-Mößbauerspektrum zu den beiden Gitterplätzen allein aufgrund experimenteller Daten ohne weitere theoretische Annahmen. Die bisherige Zuordnung des äußeren Liniendubletts zum $M2$ -Gitterplatz konnte bestätigt werden.

Abstract

In the present work the atmospheric oxidation of the mineral olivine was examined using conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). Additionally, the electric field gradient (efg) at the cation lattice sites M1 and M2 of olivine was determined from high temperature Mössbauer spectra.

The specimens were prepared from a natural, iron poor olivine single crystal. The characterization by means of energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) yielded the composition $\text{Mg}_{1.82}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.01}\text{SiO}_4$.

Polished slices of the crystal were oxidized in air at temperatures from 600 to 800°C for 1-256 hours. CEMS spectra were recorded from the oxidized slices. This method allows the detailed examination of the specimen surface. For these measurements, a gas-flow proportional counter was put in cooperation. The specimen is mounted inside this detector.

The spectra show the formation of two phases containing ferric iron near the surface. The line pattern of the first phase has a magnetic hyperfine splitting of approx. 44 T; probably this phase consists of small particles of magnesioferrite spinel. Comparable examinations of olivine powders measured in transmission show additionally the line pattern of hematite and a slower proceeding of the oxidation. Presumably an outer oxidation layer of magnesioferrite spinel is formed by diffusion of Fe^{2+} and Mg^{2+} ions to the surface.

The second line pattern is a doublet showing a quadrupole splitting of about 0.8 -0.9 mm/s; these parameters are in good agreement with those of ferriolivine. With proceeding oxidation, the contribution of ferriolivine to the spectrum decreases again; consequently, ferriolivine is a metastable intermediate product.

For the determination of the electric field gradient crystal slices with different crystallographic orientations as well as powdered specimen were examined by Mössbauer spectroscopy in transmission at temperatures from room temperature to 547°C. The diagonal components of the efg tensor were calculated from the quadrupole splitting and the relative line intensities; the other components could not be determined directly from the spectra because of the symmetry of the crystal lattice. The comparison with results published by other authors, obtained from low temperature Mössbauer spectroscopy, neutron diffraction and NMR, allows the calculation of the complete efg tensors. For the M2 site, V_{zz} has a negative sign and is displaced in the (100) plane (space group Pmcn) approximately in the direction of the bisecting line of the angle between the M2-O3 bonds. V_{xx} is positive and parallel to [100]. The principal axes of the efg tensor at the M1 site are either parallel to the bonds or to the crystallographic axes.

The examinations of the efg tensor allow for the first time the assignment of the line patterns in high temperature Mössbauer spectra to the two lattice sites solely from experimental data without further theoretical assumptions. The previous assignment of the outer doublet to the M2 site was confirmed.

1 Einleitung

1.1 Olivin

Olivine sind Minerale der Mischkristallreihe $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$. Sie sind wesentlich an der Zusammensetzung der basischen und besonders der ultrabasischen Magmatite beteiligt; darüber hinaus wird angenommen, daß sie den Hauptbestandteile des oberen Erdmantels stellen. Wegen ihrer weiten Verbreitung haben Fragen nach der Struktur, den physikalischen Eigenschaften, dem Vorkommen, der Entstehung und der Umwandlung des Olivins große Bedeutung in der Petrologie und Geologie.

Der bei vielen Mineralien angetroffene Strukturtyp des Olivins kann als hexagonales Äquivalent der Spinellstruktur bezeichnet werden. Ein wesentliches Merkmal dieser Struktur ist die Existenz von zwei kristallographisch nicht äquivalenten Gitterplätzen, die von den zweiwertigen Kationen eingenommen werden. Diese Gitterplätze unterscheiden sich anhand ihrer Größe, ihrer Punktsymmetrie und der Abweichung in der Anordnung der sechs umgebenden Oxidionen von der eines regelmäßigen Oktaeders. Im Unterschied zu anderen Mineralien, z. B. den Pyroxenen, zeigen die wichtigsten Kationenarten, nämlich Fe^{2+} und Mg^{2+} , keine ausgeprägte Bevorzugung für einen der beiden Gitterplätze: Die gegenläufigen Einflüsse von Kationengröße und Kristallfeldstabilisierung gleichen sich nahezu aus. Es hat nicht an der Suche gefehlt, die Einflüsse insbesondere von Temperatur, Druck und Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Verteilung der Kationen zu erforschen.

Olivin ist insbesondere in Maßen der Verwitterung, der Umwandlung und, wegen der Gehalts an Eisen in der zweiwertigen Oxidationsstufe, der Oxidation unterworfen. Findet die Oxidation bei höherer Temperatur (oberhalb ca. 400°C) statt, so sind verschiedene eisenhaltige Oxidationsprodukte beschrieben worden, und zwar sowohl in natürlichen Fundstücken als auch bei der künstlichen Oxidation im Labor. Die Bedingungen, bei denen die verschiedenen Produkte gebildet werden, sind nach wie vor Gegenstand der Forschung. Durch die vergleichsweise neue Entdeckung des Minerals Laihunit im Jahr 1976 wurde die Diskussion über die Olivinoxidation wieder belebt: Laihunit weist eine verzerrte Olivinstruktur auf, in der ein Teil des Fe^{2+} durch Fe^{3+} und Leerstellen ersetzt ist. Natürlich lag die Vermutung nahe, daß es sich dabei um ein Oxidationsprodukt des Olivins handelt, und als solches wurde es auch schon bald nach seiner Entdeckung nachgewiesen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist zu untersuchen, die Oxidation des Olivins unter kontrollierten Bedingungen zu untersuchen, zum anderen, neue Erkenntnisse über die elektronische Struktur der beiden Kationen-Gitterplätze durch Bestimmung des elektrischen Feldgradienten bei zu steuern. Als primäre Untersuchungsmethode bietet sich die Mößbauerspektroskopie an, ergänzt durch energiedispersive Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse und Röntgenbeugung.

1.2 Bestimmung des elektrischen Feldgradienten

Zuden Hyperfeinwechselwirkungen, die das Aussehen eines Mößbauerspektrums bestimmen, gehört die elektrostatische Quadrupolwechselwirkung, die zur Quadrupolaufspaltung führt. Aus der Größe der Aufspaltung und der Intensität der Linien können die Komponenten des elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort bestimmt werden. Kenntnisse über den elektrischen Feldgradienten und seine Temperaturabhängigkeit liefern wertvolle Rückschlüsse für die optische Spektroskopie und über die Kristallfeldstabilisierung, die die Kationen auf den

Gitterplätze erfahren: Ebenso wie die Kristallfeldaufspaltung wird der elektrische Feldgradient durch die Anordnung der Liganden sowie der weiter entfernten Ionen bestimmt. Zur Bestimmung der Komponenten des EFG-Tensors müssen Mößbauerspektren von Olivin-Einkristallscheiben mit unterschiedlicher kristallographischer Orientierung gemessen und ausgewertet werden. Diese Messungen müssen bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden, da nur in den Hochtemperaturspektren die Mößbauerlinien der beiden unterschiedlichen Gitterplätze getrennt sind. Bei der Auswertung der Spektren müssen insbesondere die Punkt-symmetrie der Gitterplätze und die Raumsymmetrie des Kristallgitters beachtet werden.

1.3 Untersuchungen zur Olivinoxidation

Die Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (CEMS) ist eine Variante der Mößbauerspektroskopie, bei der nicht die transmittierte Strahlung, sondern die von der Probe emittierten Konversions- und Augerelektronen registriert werden. Sie eignet sich insbesondere dazu, gezielt die Probenoberfläche zu untersuchen, da die Elektronen lediglich aus einer Tiefe von maximal einigen 100 nm austreten können.

CEMS bietet sich also an, um die Art der eisenhaltigen Phasen, die bei der Olivinoxidation an der Probenoberfläche gebildet werden, zu bestimmen sowie den zeitlichen Verlauf ihrer Entstehung zu verfolgen. Als Probe sollten Scheiben eines natürlichen Olivin-Einkristalls verwendet werden. Besonders aus dem Vergleich mit den bekannten Ergebnissen der Oxidation von pulverförmigen Olivinproben lassen sich Rückschlüsse auf die Kinetik der Oxidation ziehen, z. B. auf die Art der diffundierenden Ionenspezies. Auch die Tauglichkeit der Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie zur Bearbeitung dieser und vergleichbarer Fragestellungen sollte überprüft werden.

1.4 Kapitelübersicht

In Kapitel 2 wird zunächst ein Überblick über Struktur, Eigenschaften und Vorkommen des Olivins gegeben. Die Struktur der beiden Kationengitterplätze und die Verteilung der Kationen auf diese Plätze werden dabei ausführlicher dargestellt. Es folgt eine Übersicht über die bekannten Forschungsergebnisse zur Olivinoxidation und zur Anwendung der Mößbauerspektroskopie auf den Olivin und seine Oxidationsprodukte.

Kapitel 3 behandelt die Grundlagen und die Anwendung der Mößbauerspektroskopie. Insbesondere auf die Theorie der elektrostatischen Hyperfeinwechselwirkungen wird dabei ausführlicher eingegangen, da diese Gleichungen zur Auswertung der Hochtemperaturmessungen und zur Berechnung des elektrischen Feldgradienten benötigt werden.

In Kapitel 4 finden sich zum einen die Aufstellung der durchgeführten Experimente und Messungen, zum anderen die Darstellung der verwendeten Spektrometer. Dabei wurde der CEMS-Detektor und der Mößbauerofen in der Arbeitsgruppe erstmalig eingesetzt wurden, erfolgte eine detaillierte Beschreibung dieser Geräte.

Auswertung und Interpretation der Meßergebnisse sind Gegenstand von Kapitel 5. Es erscheint sinnvoll, beide Punkte in einem gemeinsamen Kapitel zusammenzufassen, da ein erheblicher Teil der Interpretation in der Gegenüberstellung und der Kombination zu vorgewonnener Auswertungsergebnisse mit den Resultaten anderer Autoren besteht.

2 Mineralogie und Kristallographie des Olivins

Olivine sind Nesosilikate mit der allgemeinen Zusammensetzung $M_2^{2+}SiO_4$; im engeren Sinne wird die Mischungsreihe $(Mg, Fe)_2SiO_4$ als Olivin bezeichnet. Olivin gehört zu den wichtigsten und häufigsten Mineralien der Erdkruste, des Erdmantels, der Meteoriten und des Mondgesteins. Eine erste Übersicht findet sich in den allgemeinen Lehrbüchern der Mineralogie [Ram78, Rös88]; eine umfangreiche Zusammenstellung von Fakten und Literatur bieten unter anderem Deer [Dee82] und Brown [Bro82].

2.1 Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften

2.1.1 Zusammensetzung

Das bei weitem häufigste Mineral mit Olivinstruktur ist der namensgebende Olivin mit der Summenformel $(Mg_xFe_{1-x})_2SiO_4$. Je nach Eisengehalt sind verschiedene Mineralienamen üblich; besonders gebräuchlich sind die Bezeichnungen Forsterit (Fo) für Mg_2SiO_4 , Fayalit (Fa) für Fe_2SiO_4 und Chrysolith für Olivin mit einem Stoffmengenanteil von ca. 20% Forsterit. Olivin in Edelsteinqualität wird als Peridot bezeichnet. Diese und weitere Mineralienamen sind im Anhang E zusammengestellt. Aus natürlichen Vorkommen sind außerdem Mineralien bekannt, die Calcium oder Mangan als zweiwertige Ionen enthalten. Zahlreiche weitere Substanzen wurden synthetisiert, u. a. Co_2SiO_4 und Ni_2SiO_4 . Der Strukturtyp des Olivins („Chrysoberyllstruktur“) wurde auch in anderen Mineralien und synthetischen Materialien gefunden, z. B. im namensgebenden Chrysoberyll Al_2BeO_4 und im Schwefel-Analog des Fayalits, Fe_2SiS_4 [Eri97].

Zwischen den Endgliedern Forsterit und Fayalit existiert eine lückenlose diadoche Mischungsreihe, ebenso zwischen Fayalit und Tephroit (Mn_2SiO_4). Dagegen weichen die Anteile der zweiwertigen Kationen in Monticellit $CaMgSiO_4$ und Kirschsteinit $CaFeSiO_4$ nur wenig vom Stoffmengenverhältnis 1:1 ab.

Magnesiumreicher Olivin enthält häufig kleine Mengen Chrom und Nickel, eisenreicher dagegen Mangan. Auch Calcium ist oft vorhanden. Eisen in der Oxidationsstufe +3 wird nicht selten in Form von Magnetit eingeschlossen gefunden; diese entstehen vermutlich als Ausscheidungen beim Abkühlen. In anderen Fällen wird die Gegenwart von Fe^{3+} auf Umwandlungsprodukten zurückgeführt (siehe auch Kap. 2.1.5).

2.1.2 Struktur

Die Kristallstruktur von Olivin wurde bereits 1926 aufgeklärt [Bra26]; seitdem wurden zahlreiche Verfeinerungen vorgenommen, und zwar bei Raumtemperatur [Bir68, Wen73, Bas79, Fra80, Nov81, Pri85], hoher Temperatur [Bro73, Smy73, Smy75, Lag78a], tiefer Temperatur und hohem Druck [Haz77]. Schwab und Küstner führten Präzisionsgitterkonstantenbestimmung durch [Sch77]; auch Neutronenbeugung wurde eingesetzt [Lag81, Bal87]. Röntgenbeugung wurde angewendet, um die Elektronendichteverteilung von Forsterit, Fayalit, Tephroit [Fuj81], Co_2SiO_4 und Co_2SiO_4 [Tam83] zu bestimmen.

Kristallographische und einige physikalische Daten sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. Olivin besteht aus isolierten SiO_4 -Tetraedern und sechsfach koordinierten Metallionen. Die Kristallstruktur leitet sich von einer hexagonal dichten Anordnung der Sauerstoffatome ab; die dichtest besetzten Ebenen liegen parallel zu (010) (Abb. 2.1). Die Siliziumatome besetzen $1/8$ der Tetraederlücken und die Metallionen die Hälfte der Oktaederlücken. Jedes Sauerstoffatom ist von einem Silizium- und drei Metallatomen umgeben.

Tab. 2.1. Kristallographische und physikalische Daten des Olivins [Ram78]

| | |
|--------------------------------|---|
| Kristallsystem | Orthorhombisch |
| Gitterkonstanten | $a=600 \text{ pm}, b=477 \text{ pm}, c=1024 \text{ pm}$ [Nov81] |
| Kristallklasse (Punktgruppe) | $mmm (D_{2h}, \text{rhombisch-dipyramidal})$ |
| Bravais-Gitter | Primitiv (Pmmm) |
| Raumgruppe | $Pm\bar{c}n (D_{2h}^{16}, \text{Chrysoberyllstruktur})$ |
| Formeleinheiten/Elementarzelle | 4 |
| Dichte | 3.27 g/cm^3 (Forsterit) bis 4.20 g/cm^3 (Fayalit) |
| Schmelzpunkt | 1890°C (Forsterit) bis 1205°C (Fayalit) |

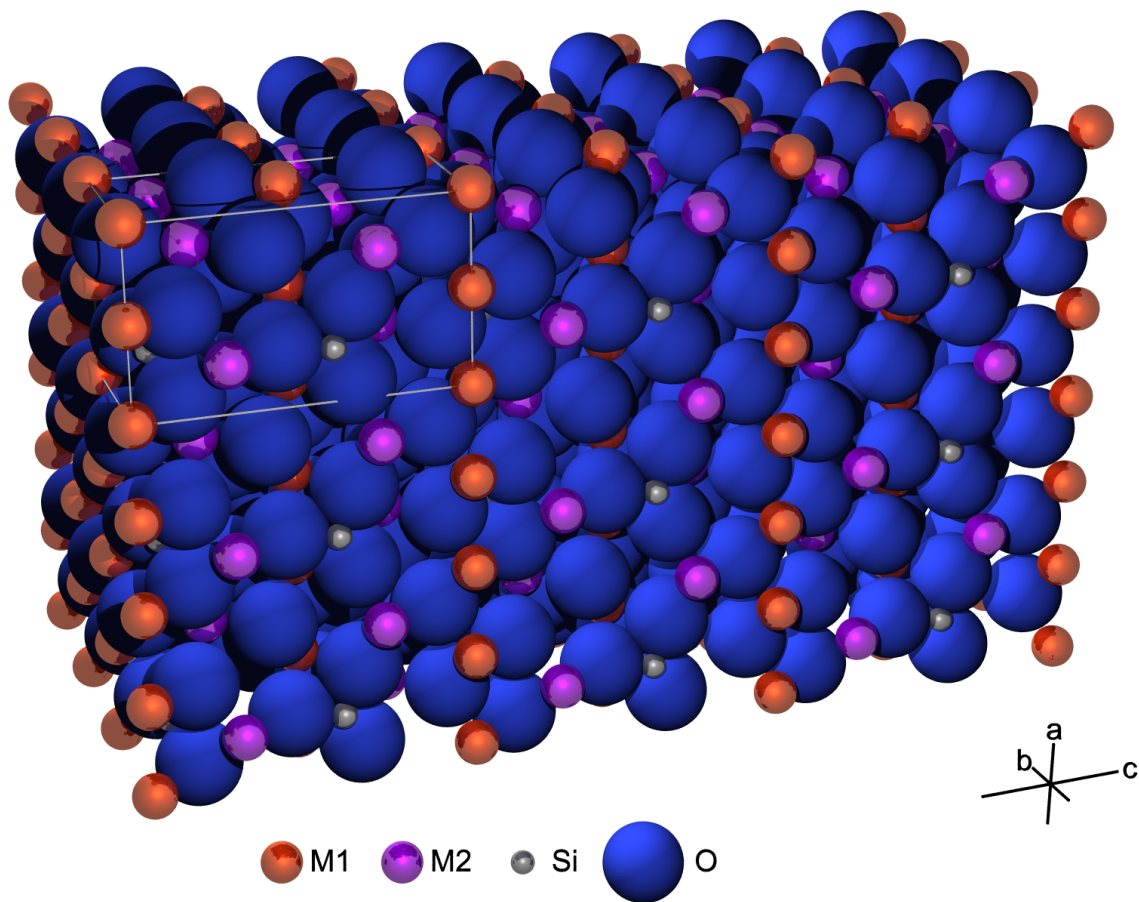


Abb. 2.1. Kristallstruktur von Olivin. Die Elementarzelle ist oben links eingezeichnet.

Die reale Struktur weist gegenüber dieser Idealstruktur Verzerrungen auf (Abb. 2.2). Die Plätze der Metallionen werden dadurch in zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen unterteilt; diese werden gewöhnlich als M1 und M2 bezeichnet. Tab. 2.2 zeigt die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle; die Koordinaten der weiteren Atome ergeben sich durch Anwendung der Symmetrieeoperationen: $m \perp ab$ bei $1/4 a, c$; $c \perp bc$ bei $1/4 b, n$; $n \perp cb$ bei $1/4 c$.

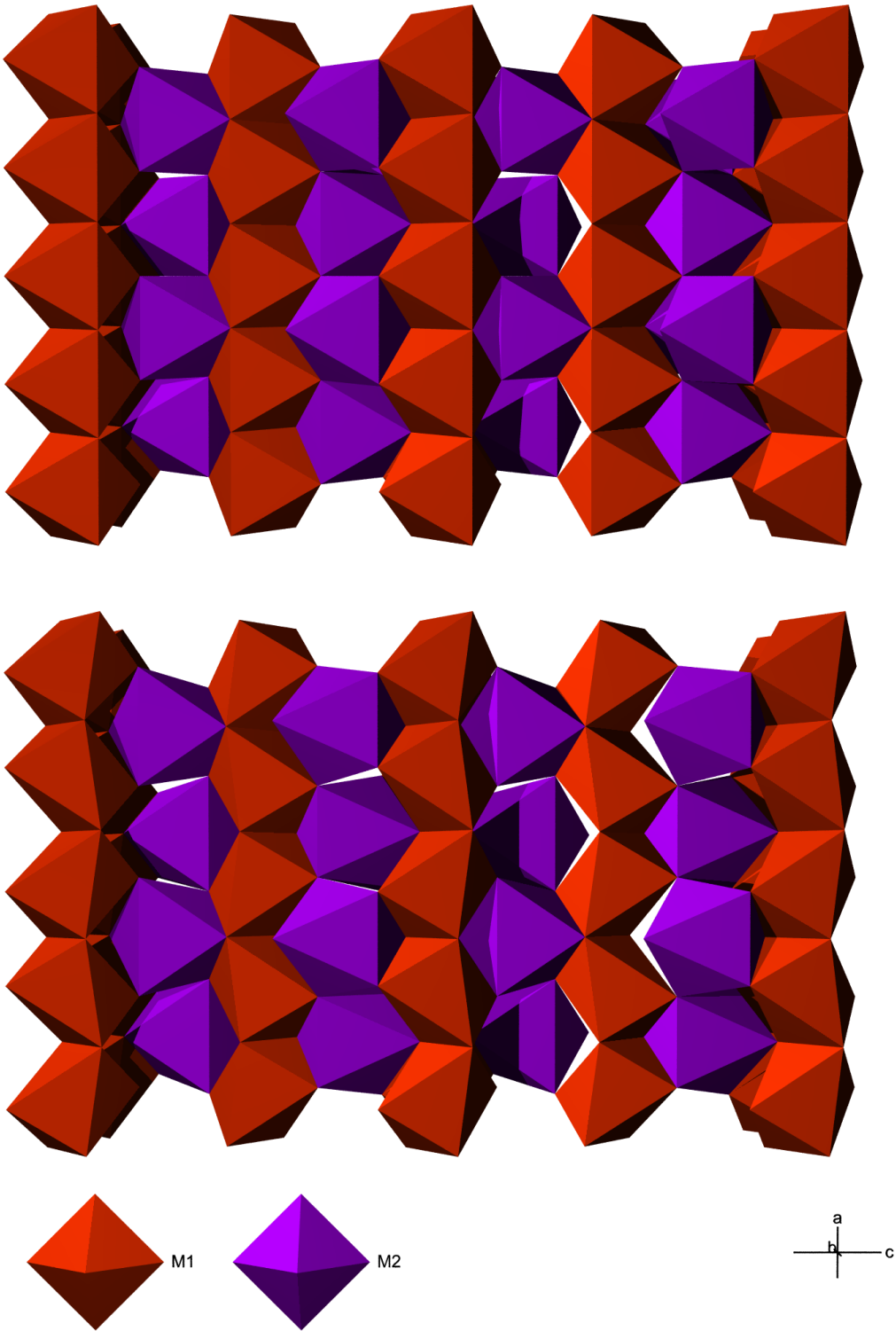


Abb. 2.2. Idealisierte (oben) und reale (unten) Olivinstruktur. Die Abbildung zeigt die Koordinationsoktaeder der M1- und M2-Plätze

Tab. 2.2. Atomkoordinaten innerhalb einer Elementarzelle in Einheiten der Gitterkonstanten [Nov81].

| Atom | x | y | z | Punktlage |
|------|--------|--------|--------|-----------|
| M1 | 0 | 0 | 0 | 4a |
| M2 | 1/4 a | 0.9896 | 0.2777 | 4c |
| Si | 1/4 a | 0.4268 | 0.0944 | 4c |
| O1 | 1/4 a | 0.7661 | 0.0918 | 4c |
| O2 | 1/4 a | 0.2205 | 0.4477 | 4c |
| O3 | 0.0334 | 0.2786 | 0.1634 | 8d |

Daim orthorhombischen System im Prinzip sechs verschiedene Aufstellungen möglich sind, ergeben sich auch sechs mögliche Bezeichnungen für diese Raumgruppe. In der Literatur sind neben Pmcn insbesondere Pnma (mit $a > b > c$) und Pbnm (mit $b > c > a$) üblich. Tab. 2.3 stellt die Achsenbezeichnungen für Pmcn, Pnma und Pbnm zusammen, um den Vergleich mit anderen Veröffentlichungen zu erleichtern.

Tab. 2.3 Bezeichnung der kristallographischen Achsen in verschiedenen Aufstellungen

| Beschreibung | Gitterkonstante [pm] | Symmetrie | Raumgruppe | | |
|--|----------------------|-----------|------------|------|------|
| | | | Pnma | Pbnm | Pmcn |
| Richtung der M1/M2 - Ketten | 600 | m | b | c | a |
| Richtungen senkrecht zu den verzerrten hexagonalen Schichten der Oxidionen | 477 | a, b, c | c | a | b |
| Lange kristallographische Achse | 1024 | n | a | b | c |

Von Olivin sind zwei Hochdruckmodifikationen bekannt: Bei 1200°C und 14 GPa entsteht „ β -Olivin“ mit verzerrter Spinellstruktur, bei 19 GPa „ γ -Olivin“ (Ringwoodit) mit Spinellstruktur [Kat89]. Diese Phasenübergänge werden für diese eismische Diskontinuität in einer Tiefe von 400 km verantwortlich gemacht; in dieser Zone tritt eine Zunahme der Geschwindigkeit von seismischen Wellen auf. Ringwoodit ist auch aus Meteoritenfunden bekannt.

2.1.3 M1- und M2 - Gitterplätze: Struktur und Kationenverteilung

Die M1- und M2 - Gitterplätze entsprechen den speziellen Punktlagen 4a (M1) und 4c (M2) [Hah92] (Abb. 2.4); der M1 - Platz weist Inversionssymmetrie auf ($\bar{1}$), der M2 - Platz Spiegelsymmetrie (senkrecht zu a) (Abb. 2.3). Während der M1 - Oktaedernäherungsweise eine trigonale Symmetrie aufweist (Abflachung entlang einer dreizähligen Achse), ist der M2 - Platz unregelmäßig. Der mittlere Kation - Sauerstoff - Abstand ist für M2 größer (213.5 pm) als für M1 (210.3 pm) [Fle74]; diese Werte gelten für Forsterit.

Die Abhängigkeit der Platzstruktur von der Zusammensetzung, der Temperatur und dem Druck ist verschiedentlich untersucht worden [Bro73, Smy73, Smy75, Haz77, Lag78a]:

- Zellvolumen und mittlerer Kation - Sauerstoff - Abstand wachsen mit zunehmendem Eisen - gehalt.
- Zellvolumen und mittlerer Kation - Sauerstoff - Abstand wachsen mit steigender Temperatur und nehmen mit steigendem Druck ab.
- Mit steigender Temperatur nimmt die Abweichung der Gitterplätze von der Oktaedersymmetrie zu; insbesondere gilt dies für die Abweichung der Bindungswinkel von 90°.

- Der Silizium-Sauerstoff-Abstand ist von der Temperatur praktisch unabhängig oder nimmt sogar ab. Dies kann dadurch erklärt werden, daß durch die verlängerten Metallion-Sauerstoff-Bindungen der Einfluss auf die Silizium-Sauerstoff-Bindungen abnimmt.

Der Eisengehalt beeinflusst die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Zellvolumens praktisch nicht.

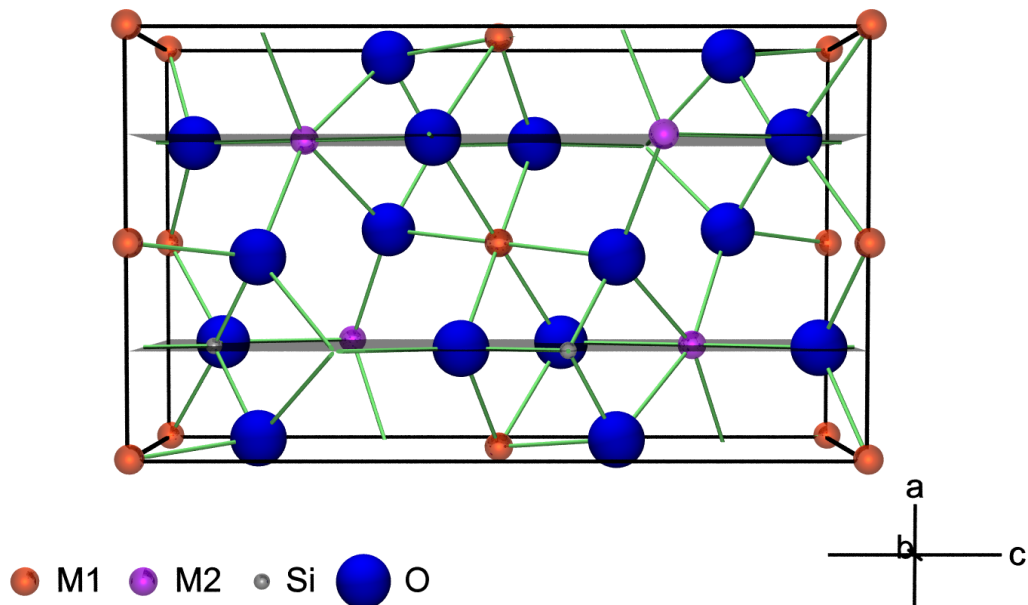


Abb. 2.3. Darstellung der Olivin-Elementarzelle mit den Spiegelebenen senkrecht zueinander.

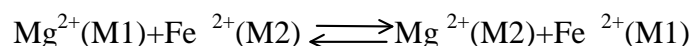
Um die Kationenverteilung zu quantifizieren, ist die Angabe des Verteilungskoeffizienten K_D üblich:

$$K_D = \frac{X_{Mg^{2+}}^{M2} \cdot X_{Fe^{2+}}^{M1}}{X_{Mg^{2+}}^{M1} \cdot X_{Fe^{2+}}^{M2}} \quad (2.1)$$

Darin bezeichnet z.B. $X_{Fe^{2+}}^{M1}$ die Menge der Fe^{2+} -Ionen auf dem M1-Platz relativ zur Gesamtmenge der Kationen:

$$X_{Fe^{2+}}^{M1} = \frac{n_{Fe^{2+}}^{M1}}{n_{Mg} + n_{Fe}} \quad (2.2)$$

Die Definition von K_D entspricht einer Gleichgewichtskonstanten für die „Reaktion“:



Ein Wert über 1 bezeichnet eine Anreicherung des Eisens auf dem M1-Platz, ein Wert unter 1 eine Anreicherung auf dem M2-Platz.

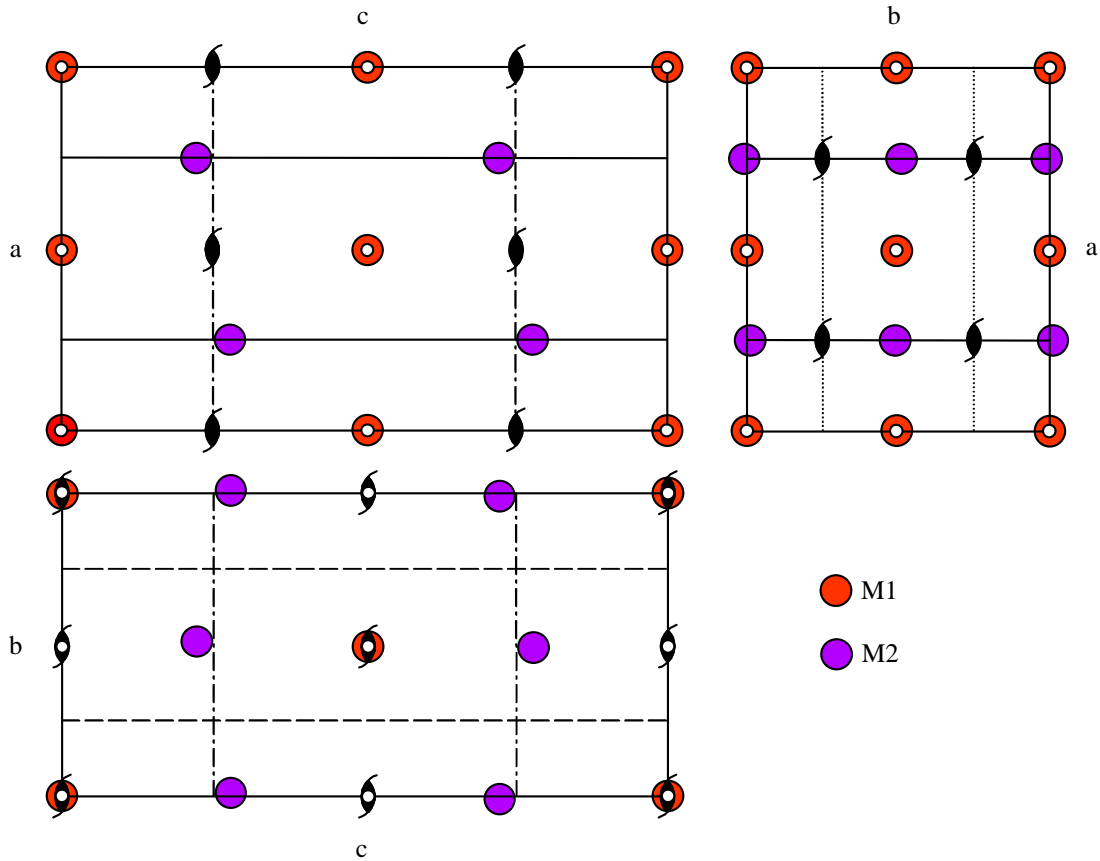


Abb. 2.4. Raumgruppendiagramm der Raumgruppe Pmcn. Zusätzlich sind die M1- und M2-Gitterplätze eingezeichnet.

Ausgehend von älteren Untersuchungen [Bir68] wurde zunächst eine gleichmäßige Verteilung von Magnesium und Eisen auf die beiden Gitterplätze angenommen. Wenn überhaupt eine ungleichmäßige Verteilung vorhanden ist, so sollte Eisen den M2-Platz bevorzugen, da Fe^{2+} einen größeren Ionenradius aufweist als Mg^{2+} und der M2-Platz größer als der M1-Platz ist; andererseits weist der M1-Platz die größere Verzerrung von der idealen Oktaedersymmetrie auf und bietet daher die größere Kristallfeldstabilisierungsenergie. Burns [Bur70b] stellte diese Argumente gegenüber und sagte für Fe^{2+} eine leichte, für Mn^{2+} eine deutlichere Anreicherung auf dem M2-Platz voraus. Co^{2+} und Ni^{2+} sollten den M1-Platz bevorzugen. Überraschenderweise zeigt Eisen jedoch in vielen Proben eine leichte Anreicherung auf dem M1-Gitterplatz; sowohl Untersuchungen mit Röntgenbeugung [Bro73, Gho76, Bas79] als auch mit Mößbauerspektroskopie [Bus70, Vir72, Shi74] kamen zu diesem Ergebnis. In einer großen Anzahl von Veröffentlichungen wurde die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von verschiedenen Parametern untersucht. Die wichtigsten dieser Parameter sind Fayalitanteil, Herkunft, Temperatur, Abkühlungsgeschwindigkeit, Druck und Sauerstoffpartialdruck:

- K_D ist in Proben mit hohem Fe-Gehalt größer als 1 [Wen73, Pri85], in solchen mit kleinem Fe-Gehalt nahe 1 [Wen73] oder kleiner [Pri85]. Insgesamt weichen die Werte nur wenig von der Gleichverteilung ab (zwischen 0.96 und 1.04 [Pri85] bzw. 1 und 1.13 [Wen73]).
- Beim Erhitzen einer lunaren Probe mit einer deutlichen Anreicherung von Eisen auf dem M1-Platz auf über 1155°C ändert sich die Kationenverteilung in Richtung auf eine gleichmäßige Besetzung der Plätze durch Eisen und Magnesium [Vir72]. In Untersuchungen [Smy73, Shi74] mit anderen Proben wurde der gegenteilige Effekt, also ein mit steigender Temperatur zunehmende Bevorzugung des M1-Platzes durch Eisen, beobachtet. Smyth und Hazen [Smy73] nahmen an, daß dies auf die Bildung von Fe^{3+} zurückzuführen

ist, daß durch Reste von Sauerstoff in der Versuchsanlage gebildet wird. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen nach der Rietveld-Methode von Artioli et al. [Art94] gaben bis 800°C keine Hinweise auf eine Temperaturabhängigkeit von K_D . In-situ-Neutronenbeugungsuntersuchungen haben gezeigt, daß K_D mit der Temperatur (bis 1060°C) zunimmt, nachdem Abkühlen ab auf unter 1 sinkt [Art95]. Heinemann et al. [Hei99] haben beobachtet, daß K_D beim Erhitzen bis 880°C auf über 1 ansteigt und bei noch höheren Temperaturen auf unter 1 absinkt.

- Will und Nover [Wil78, Wil79, Nov81] stellen einen Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf die Veränderung von K_D beim Erhitzen natürlicher Olivinproben fest: K_D steigt bei $p(O_2) = 10^{-21}$ bar an, sinkt bei 10^{-16} bar jedoch unter 1 ab. Unter Berücksichtigung eines möglichen Wechsels der Oxidationsstufen muß vielleicht auch dieser Befund mit Vorsicht interpretiert werden. Khisina und Urusov [Khi95] konnten das Ergebnis nicht bestätigen und stellen die Vermutung auf, daß die Beobachtung auf die Bildung von „Ferriolivin“ zurückzuführen ist.

- K_D nimmt mit steigendem Druck zu. Unter den Bedingungen des Erdmantels in 400 km Tiefe (ca. 13 GPa, 1400–1800°C) beträgt K_D ca. 2.2 [Aka93a].

Abgesehen von der eindeutigen Druckabhängigkeit sind die Ergebnisse zum Teil widersprüchlich und nicht eindeutig; der Verteilungskoeffizient weicht für die meisten Olivinproben nur geringfügig von 1 ab. Es ist auch bezweifelt worden, ob diese kleinen Abweichungen von der Gleichverteilung mit den üblichen Methoden (Röntgenbeugung, Mößbauerspektroskopie) zuverlässig bestimmt werden können: Kirfel [Kir96] hat die Verteilungskoeffizienten, die durch Strukturverfeinerungen in verschiedenen Laboratorien ermittelt wurden, einem kritischen Vergleich unterzogen; die Abweichungen sind unerwartet groß. Möglicherweise ist die Genauigkeit dieser Methode stark überschätzt worden. Zudem zeigt sich systematische Differenzen zu den aus Mößbauerspektren ermittelten Werten: Die Strukturverfeinerungen ergaben oft eine stärkere Abweichung von der Gleichverteilung. Hawthorne [Haw83] vergleicht die verschiedenen Methoden, die zur Bestimmung von Platzbesetzungszahlen eingesetzt werden, insbesondere Röntgenbeugung und Mößbauerspektroskopie, und stellt ihre Vorteile und Probleme gegenüber; für das Ionenpaar Mg^{2+}/Fe^{2+} weisen beide Verfahren unter optimalen Bedingungen eine ähnliche Genauigkeit auf (ca. $\pm 0.5\%$). Rancourt [Ran89] zeigt Probleme auf (Sättigungseffekt, ungleiche rückstoßfreie Anteile), die in der Mößbauerspektroskopie die Exaktheit solcher Ergebnisse verschlechtern können.

Die Hoffnung, aus dem Verteilungskoeffizienten Rückschlüsse auf die Entstehungsgeschichte des untersuchten Gesteins ziehen zu können, hat sich bislang nicht erfüllt. Die theoretische Arbeit von Akamatsu und Kumazawa [Aka93] läßt bezweifeln, daß dies jemals der Fall sein wird: Nach ihren Ergebnissen ist die Kinetik der intrakristallinen Kationenverteilung so schnell, daß oberhalb von 600°C innerhalb von Sekunden die thermodynamische Gleichgewichte eingestellt sind. So hohe Abkühlungsgeschwindigkeiten sind bei geologischen Prozessen nicht zu erwarten.

Neben Eisen und Magnesium ist die Platzverteilung verschiedener anderer Elemente untersucht worden, darunter Calcium, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink. Bei Ca^{2+} , Mn^{2+} und Zn^{2+} ist keine Kristallfeldaufspaltung möglich, so daß die Größe der Ionenradien die alleinige Triebkraft für die Verteilung sein sollte. Erwartungsgemäß zeigen Ca^{2+} [Hry73] und Mn^{2+} [Ann84, Bal87, Red96, Red97, Red98] relativ zu Fe^{2+} und Mg^{2+} eine stärkere Bevorzugung für den M2-Platz, wohingegen Zn^{2+} vorwiegend den M1-Platz einnimmt [Eri86].

Co^{2+} [Gho74, Mül97] und besonders Ni^{2+} [Bis81, Ann82, Nor82, Gal95, Che96] besetzen in Konkurrenz mit Fe^{2+} und Mg^{2+} überwiegend den M1-Platz. Wegen der kleineren Ionenradien ist dies zu erwarten. Darüber hinaus ist die Kristallfeldstabilisierungsenergie für Co^{2+} und Ni^{2+} auf dem M1-Platz größer als die von Fe^{2+} [Das72, Bur72] und auch größer als auf dem M2-Platz [Woo74].

2.1.4 Magnetische Eigenschaften

Das Fe^{2+} im Olivin liegt im ^5D -Zustand (high-spin) vor; dementsprechend ist eisenhaltiger Olivin paramagnetisch, bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch. Die Néel-Temperatur von Fayalit liegt bei 65 K; ihre Abhängigkeit vom Eisengehalt des Olivins wurde von Hoye und O'Reilly [Hoy72] bestimmt; deOliviera et al. [Oli91] haben die magnetischen Wechselwirkungen in eisenarmem Olivin untersucht. Wie Neutronenbeugungsuntersuchungen [San66, Lot86, Bal87] zeigen, sind die magnetischen Momente der Fe^{2+} -Ionen auf den M2-Gitterplätzen parallel zur a-Achse ausgerichtet. Ältere Untersuchungen [San66] deuten auf einen weiteren Phasenübergang bei ca. 23 K hin; in diesem Bereich durchläuft die Suszeptibilität ein Maximum. Oberhalb dieser Temperatur sind die Momente der M1-Ionen ebenfalls parallel zur a-Achse angeordnet, darunter liegt eine gekippte Ausrichtung vor. Spätere Experimente [Lot86] lassen eher auf eine kontinuierliche Änderung der Spinrichtung schließen. Suszeptibilitätsmessungen an Fayalit-Einkristallen [Bal89a] zeigen eine starke Anisotropie; das Maximum in der Suszeptibilitätskurve zeigt sich nur, wenn die Magnetisierung parallel zur b-Achse erfolgt. Die theoretischen Berechnungen von Ehrenberg und Fuess [Ehr93] sind in guter Übereinstimmung mit diesen Untersuchungen. Anisotropie und Ausrichtung der M1-Momente sind die Folge zweier konkurrierender Einflüsse: Durch die Austauschwechselwirkung mit den M2-Momenten ist eine parallele Ausrichtung parallel zur a-Achse bevorzugt, wohingegen die Anisotropie des Kristallgitters eine Orientierung parallel zur b-Achse begünstigt.

2.1.5 Ferrifayalit und Laihunit

Die Namen Ferrifayalit und Laihunit bezeichnen ein Fe^{3+} -haltiges Mineral, dessen Struktur (monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$) sich von der des Olivins ableitet. Sie enthält regelmäßige geordnete Leerstellen; Fe^{3+} besetzt die M2-Gitterplätze, Fe^{2+} die M1-Gitterplätze bei (000) und $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$; die M1-Plätze bei $(\frac{1}{2}00)$ und $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ bleiben unbesetzt [Fer76, Com77, Lai76, Lai77, Fer78, Tam83a]. Die Summenformel lautet somit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_2$. In den ersten Strukturuntersuchungen wurde für Laihunit eine orthorhombische Elementarzelle ermittelt [Lai76, Lai77]. Dagegen wurde der Begriff Ferrifayalit für ein Mineral mit ähnlicher Struktur, aber monokliner Elementarzelle verwendet [Fer76, Fer78]. Fu et al. [Fu79] haben gezeigt, daß dies eine orthorhombische Symmetrie des Laihunits auf Mikro-Zwillingsbildung parallel zu (100) beruht. Der monokline Winkel zwischen a und c beträgt 90.87° . Darüber hinaus zeigt Laihunit oft Überstrukturen mit einer Periodizität mit dem 2- bzw. 3-fachen der Gitterkonstanten parallel zur a-Achse (Laihunit -2M und -3M) [Kit84, Kon85, She86]; die Struktur von Laihunit -3M wurde aufgeklärt [She86]. Die Bezeichnungen Ferrifayalit und Laihunit wurden insbesondere in der älteren Literatur uneinheitlich oder auch als Synonyme verwendet. Es scheint vernünftig, sich der Definition von Schaefer [Sch85] anzuschließen: Danach steht der Name Laihunit für ein Mineral mit der oben beschriebenen Struktur und einer Zusammensetzung, die der Idealformel $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_2$ nahekommt. Als Ferrifayalit wird allgemein Fayalit bezeichnet, dessen Gehalt an Fe^{3+} über Spuren hinausgeht. Die Mößbauerspektren von Schaefer [Sch83, Sch85] zeigen, daß manche bislang als Fayalit klassifizierte Mineralien funde erhebliche Mengen an Fe^{3+} enthalten, die nicht auf Verunreinigungen mit $\text{Fe}(\text{III})$ -Oxid zurückzuführen sind. Vielmehr handelt es sich bei diesen „Ferrifayaliten“ um zwei innig vermischte Phasen, nämlich Fayalit und Laihunit.

2.2 Vorkommen und Entstehung

Magnesiumreicher Olivin ist der Hauptbestandteil der ultrabasischen Magmatite (Peridotit und besonders Dunit). In den basischen Magmatiten Gabbro und Ferrodiorit ist Olivin mit höherem Eisengehalt weit verbreitet; Fayalit ist in intermediären und sauren Plutoniten und hypabyssischem Gestein relativ häufig.

Auch in Metamorphiten wird Olivin gefunden: In Mg-reicher Formentsteht er in ultramafischem Gestein aus Serpentin (dieser Vorgang wird auch als „Deserpentinisierung“ bezeichnet) und aus silikathaltigem Kalkstein und Dolomit. Fayalit kann durch Metamorphose von eisenreichem Gestein, z. B. Sedimenten, gebildet werden. In Sedimenten selbst ist Olivin bekannt.

Es wird angenommen, daß Olivin der Hauptbestandteil des oberen Erdmantels ist.

In Meteoriten stellt Olivin die wichtigste nichtmetallische Phase dar: Die Chondriten enthalten im wesentlichen Olivin (durchschnittlich mit ca. 20% Fayalit), Pyroxen und Plagioklas. Die zuden Steineisenmeteoriten gehörenden Pallasiten bestehen aus einem Gitter von Nickel-Eisen, dessen Lücken von Olivin ausgefüllt sind. Bemerkenswert sind die Meteoriten, in denen die Hochdruckphase Ringwoodit nachgewiesen wurde.

In den während der Mondexpedition gesammelten Gesteinsproben wurde Olivin als einer der Hauptbestandteile gefunden, auch hier meist Mg-reich.

2.3 Umwandlung, Verwitterung, Oxidation

Olivin ist sehr empfindlich gegenüber Umwandlung bei hoher und tiefer Temperatur durch Oxidation, deutische und hydrothermale Prozesse und Verwitterung. Die Umwandlungsprodukte weisen oft sehr kleine Korngrößen auf; häufig sind auch mehrere Phasen intensiv vermischt. Die Analyse durch optische Methoden ist dann sehr schwer oder unmöglich. Dies erklärt auch die Existenz von Mineralnamen für Substanzen, die sich später als Gemenge verschiedener Minerale erwiesen. Bei niedriger Umwandlungstemperatur sind pseudo-morphe Ersetzungen nicht selten.

2.3.1 Hochtemperaturoxidation

Sowohl in natürlichen Umwandlungsprodukten als auch bei Oxidationsversuchen im Labor wurde eine Reihe unterschiedlicher Phasen gefunden:

- Eisenhaltige Oxide (Hämatit, Magnetit, Magnesioferritspinell),
- magnesiumreicher (an Eisen verarmter) Olivin,
- Pyroxen (Enstatit, auch Klinopyroxen),
- SiO_2 (amorph, Cristobalit, Tridymit, Quarz),
- Laihunit.

Im folgenden wird nur auf die eisenhaltigen Phasen (Eisenoxide und Laihunit) eingegangen. Die wohl am häufigsten gefundenen Fe^{3+} -Phasen in natürlich oxidiertem Olivin sind Magnetit, oft in Verwachsungen mit Pyroxen [Hag67, Goo74], und Hämatit [Hag67, Koh75, Dya98]. In eisenarmem Olivin kann Magnetit durch andere Spinelle ersetzt werden [Goo74]. Neben diesen Oxiden fanden Kohlstedt und Vander Sande [Koh75] planare eisenreiche Ausscheidungen, die parallel zur (100)-Ebene des Olivin-Wirtsgitters ausgerichtet sind. Putnis [Put79] beschreibt zwei Typen von Ausscheidungen: Zumeinensymplektische Verwachsungen von Magnetit oder Magnesioferritspinell mit Pyroxen, zum anderen eine Phase mit monokliner, leicht verzerrter Olivin-ähnlicher Struktur. Sie wird als Vorläufer der Spinell-Pyroxen-Aggregate angesehen. Bei dieser Phase und auch den planaren Ausscheidungen [Koh75] handelt es sich wahrscheinlich um Laihunit. Laihunit wurde auch von Schaefer

[Sch83,Sch85] mößbauer spektroskopisch in Mineralienfunden nachgewiesen, die bis dahin als Fayalit angesehen wurden.

Die Aufnahmen von Banfield et al. [Ban90, Ban92] von natürlich oxidiertem Olivin mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop zeigen Streifen parallel zur (100) -Ebene des Olivin Gitters, deren Abstand ein Vielfaches (meist 2 - oder 3 -fach) der Gitterkonstante ist. Dabei handelt es sich um Schichten von Laihunit mit einer Stärke von einer Elementarzelle (ca. 0.6 nm). Die regelmäßige Anordnung mit einer Periodizität von drei Olivin -Elementarzellen (ca. 1.8 nm) wird von Janney und Banfield [Jan98] als neue Laihunit -Überstruktur interpretiert. Diese ist vergleichbar mit Laihunit -3M, enthält aber keine Defektreihe pro Elementarzelle (also eine Defektreihe pro drei Olivin-Elementarzellen; jeder sechste M1 -Platz in a -Richtung bleibt unbesetzt).

In Oxidationsversuchen von Olivin im Labor wurde die Entstehung der verschiedenen Produkte in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer der Experimente, von der Zusammensetzung (Fayalitgehalt) und Form (Pulver, Einkristall) der Ausgangssubstanzen und vom Sauerstoffpartialdruck untersucht. Tab. 2.4 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse.

Zusammenfassend zeichnet sich folgendes Bild ab:

Bei der Oxidation von Fayalit bei hohen Temperaturen (>1000°C) und niedrigem Sauerstoffpartialdruck die Bildung von Magnetit begünstigt; bei niedrigeren Temperaturen und hohem Sauerstoffpartialdruck (Luft) die Bildung von Hämatit. Oxidation von Olivin mit niedrigem Fayalitgehalt ergibt bei Temperaturen bis 800°C Magnesioferritspinell.

Untersuchungen zur Orientierung der Oxidationsprodukte ergeben auch bei der künstlichen Oxidation stets, daß die dichtesten Ebenen von Oxidation in den Oxiden und dem Olivin-Wirtsgitter parallel ausgerichtet sind [Cha68, Cha70, Ker88a, Ker89, Khi95a, Khi96a].

Die Kinetik der Oxidation wurde insbesondere von Wu und Kohlstedt [Wu88], Mackwell [Mac92] und Khiina et al. [Khi95a, Khi98] untersucht. Letztere vertreten die Ansicht, daß der gefundene Laihunit nicht ein metastabiles Zwischenprodukt bei der Oxidation zu Magnesioferritspinell ist, sondern daß Laihunit und Magnesioferritspinell in zwei voneinander unabhängigen Reaktionen entstehen. Für die Bildung des Laihunits wurde ein lineares Geschwindigkeitsgesetz gefunden (oberflächenkontrollierte Reaktion), für die Bildung des Magnesioferritspinells ein quadratisches (diffusionskontrollierte Reaktion). Spätere Untersuchungen dieser Arbeitsgruppe [Khi99] haben dagegen gezeigt, daß jede Phase oberhalb von 750°C Laihunit nicht stabil ist, sondern als kinetisch begünstigtes Zwischenprodukt bei der Entstehung von Oxiden auftritt.

Mackwell [Mac92] beobachtet das Wachstum einer äußeren und einer inneren Oxidschicht bei der Oxidation von Fayalit und leitet für die Reaktionsbedingungen $T=770^\circ\text{C}$ und $p(\text{O}_2)=0.21$ bar (Luft) ein quadratisches, für $T=1030^\circ\text{C}$ und $p(\text{O}_2)=10^{-13.1}$ oder $10^{-5.7}$ bar ein lineares Geschwindigkeitsgesetz ab. Es wird angenommen, daß im ersten Fall die Diffusion von Fe^{2+} -Ionen durch die Oxidschicht geschwindigkeitsbestimmend ist, im zweiten Fall die Reaktion an der Feststoff -Gas-Grenzfläche. Die Oxidationsversuche von Wu und Kohlstedt [Wu88] mit magnesiumreichen Olivin -Einkristallen an Luft zeigen ebenfalls eine innere und eine äußere Oxidationsschicht; die innere besteht aus Magnetit und SiO_2 , die äußere aus Magnesium- und Eisenoxiden. Auch hier wurde ein quadratisches Geschwindigkeitsgesetz beobachtet; geschwindigkeitsbestimmend ist die Diffusion von Fe^{2+} und Mg^{2+} .

Tab. 2.4 Eisenhaltige Oxidationsprodukte des Olivins
Häm: Hämatit, Mag: Magnetit, MFS: Magnesioferritspinell, Spi:
Spinell (Magnetit, Magnesioferritspinell), Lai: Laiunit, Ferrifayalit,
Ferriolivin, Bix: Bixbyit

| Ref. | T[°C] | Dauer | Fayalit-Gehalt | p(O ₂) | Form | Produkte |
|------------------|----------|-------------|--|---|------------------------|---------------------------------|
| Kol62 | 800-820 | 10min -2h | 0.11-0.53 | Luft | Dünnschliff | Häm |
| | 1080 | 3-5h | 0.11-0.53 | Luft | | Häm |
| | ≥1100 | 10h | 0.11-0.53 | Luft | | Mag, Rest -Häm |
| Hag67 | 600-820 | 24h | 0.2 | Luft | Körner | Häm |
| | 820-1000 | 24h | 0.2 | Luft | | Mag, Häm |
| | 600-1000 | 100h | 0.2 | Luft | | Häm |
| | 600-1000 | 24-100h | 0.2 | Luft | Pulver | Häm |
| Cha68 | 500-700 | | versch. | Luft | | Häm |
| | 500-700 | schnell | Mg-reich | Luft | | Spi |
| | 500-700 | langsam | Mg-reich | Luft | | Häm |
| | 500-700 | schnell | versch. | Luft | | „intermediate structures“(Lai?) |
| Cha70 | 500-800 | schnell | Fe-reich | Luft | Körner | Spi |
| | 500-800 | 3d | Fe-reich | Luft | | Häm |
| | 900-1100 | 3d | Fe-reich | Luft | | Mag |
| Hoy73 | <300 | bis 15h | versch. | Luft | Pulver (0.1 µm) | Mag |
| | 300-550 | bis 15h | versch. | Luft | | Häm |
| | >550 | bis 15h | versch. | Luft | | MFS, Häm |
| Kon85 | 400-700 | 3-480h | 1 | Luft | Einkristall | Lai, Häm, Mag |
| | ≥800 | 1h | 1 | Luft | Einkristall | Häm, Mag |
| Hof86 | 300-600 | 70h | 0.1-0.7 | Luft | Pulver | MFS |
| | 300-500 | 70h | 1 | Luft | | Häm |
| | 700 | 70h | 1 | Luft | | Mag, Häm |
| Bre88 | 850-1280 | 24h | 0.3-0.75 | 10 ^{-13.1} , 10 ^{-5.7} bar | Pulver | Mag |
| Ker88a, Ker89 | 900 | 30-180min | 0.08 | Luft | Dünnschliff | Häm |
| Iis89 | 500-700 | 5min -75Wo. | 0.03-1 (Fe _x Mn _{1-x}) | Luft | Einkristall, Pulver | Lai, Häm, Bix |
| Mac92 | 770 | 1-100h | 1 | Luft | Einkristall | Häm, evtl. Mag |
| | 1030 | 0.1-69h | 1 | CO/CO ₂ | | Mag |
| Khi95a | 350-700 | 5-146h | 0.11 | Luft | Pulver | Lai, MFS, wenig Mag |
| Khi96a | 700 | 1.5-50h | 0.11 | Luft | Pulver | Lai, MFS |
| Khi96 | 600-800 | | | Luft | | Lai, MFS, Mag |
| Khi98 | 600 | 17-379h | 0.1 | Luft | Pulver | Lai, MFS, wenig Mag |
| Khi99 | 700-900 | 24-287h | 0.11 | Luft | Pulver | Lai, MFS, Mag, Häm |

2.3.2 Iddingsit, Bowlingit

Einhäufig gefundenes Umwandlungsprodukt des Olivins ist Iddingsit. Es handelt sich um ein braun gefärbtes Mineral, das früher anhand seiner pseudomorphen Ersetzungen nach Olivin oder ihrer Assoziation mit Olivin - Überresten identifiziert wurde: „In other words, if there is some brown material altered from olivine (...), it is usually called iddingsite“ [Sun57]. Die ungefähre Summenformel lautet $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$ [Wil58].

Die Bildung von Iddingsit wird als deuterischer Prozeß angesehen, der möglicherweise durch Verwitterung fortgesetzt wird [Sun57, Wil58]. Es handelt sich nicht um ein echtes Mineral, sondern um ein mikrokristallines Gemisch von Goethit und Schichtsilikaten (Smektit, Chlorit) [Sun57, Wil58, Bro59]. Da Goethit oberhalb von $140^\circ C$ instabil ist, wird angenommen, daß Iddingsit unterhalb dieser Temperatur gebildet wurde [Bak67]. Bei der Bildung von Iddingsit aus Olivin bleibt das Gerüst der Sauerstoffatome weitgehend erhalten; die dichtesten besetzten Ebenen in den verschiedenen Kristalliten sind parallel ausgerichtet [Bro59, Gay61]. Diese r-klärt das optisch homogene Erscheinungsbild des Iddingsits.

Bei der Entstehung wird Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert; Silizium und Magnesium werden, möglicherweise durch hydrothermale Lösungen, herausgelöst: Das durchschnittliche Fe/Mg -Massenverhältnis beträgt in Iddingsit 8:1, in assoziierten Olivinresten jedoch immer unter 1:2 [Wil58].

Ein weiteres Umwandlungsprodukt ist eine grüne Substanz, die als Bowlingit bezeichnet wird. Sie ist aus verschiedenen Schichtsilikaten aufgebaut (Smektit, Chlorit, Hydroglimmer) [Bak67]. Möglicherweise entsteht Iddingsit durch oxidative Verwitterung von Bowlingit [Wil58]; der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Materialien besteht in der Oxidationsstufe des Eisens, und durch Erhitzen von Bowlingit gelingt es, eine Substanz herzustellen, die optisch mit Iddingsit identisch ist [Faw65].

2.3.3 Serpentinisierung [Dee82, Bro82]

Als Serpentinisierung wird die Umwandlung von Olivin in Serpentin bezeichnet; es handelt sich dabei um die häufigste Form der Metamorphose von Peridotiten und Duniten.

Serpentin kann in den Varietäten Antigorit und Lizardit (beide blättrig) sowie Chrysotil (faserig) auftreten. Weitere Bestandteile der Serpentinite können Brucit, Talk, Magnetit und Carbonate sein.

Die Serpentinisierung läuft unter Aufnahme großer Mengen Wasser ab; damit ist eine Volumenzunahme von ca. 50% verbunden [Con69].

2.4 Mößbauerspektroskopie an Olivin und seinen Oxidationsprodukten

Die ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie ist eine naheliegende und entsprechend häufig angewendete Methode zur Untersuchung von eisenhaltigem Olivin.

Bei Raumtemperatur zeigt das Mößbauerspektrum zwei Dubletts mit einer Quadrupol aufspaltung von 3 mm/s [Eib67]; die Dubletts überlagern einander so, daß sie als ein einziges System erscheinen. Mit steigender Temperatur werden erwartungsgemäß Quadrupol aufspaltung und Isomerieverschiebung kleiner, jedoch für beide Liniensysteme in unterschiedlichem Maß, so daß oberhalb von ca. $200^\circ C$ die beiden rechten Linien der Dubletts als getrennte Linien erkennbar werden [Eib67, Bec92]. Eine Zuordnung der beiden Dubletts zu den kristallographisch unterschiedlichen Gitterplätzen M1 und M2 ist zunächst nicht offensichtlich. Frühere Versuche, diese Frage durch Untersuchung des Kirschsteinits $CaFeSiO_4$, in dem Fe^{2+} den M1-Platz besetzt, zu klären, waren nicht erfolgreich, da die temperaturabhängige Verhalten der

Liniensysteme in Kirschsteinit und Olivin zu unterschiedlich ist, um eine Zuordnung zu ermöglichen [Eib67, Hry73].

Virgound Hafner [Vir72] gingendavon aus, daß die Quadrupolaufspaltung umso kleiner ist, je größer die radiale Verzerrung, also die Differenz zwischen der längsten und kürzesten M-O-Bindung des Koordinationsoktaeders, ist. Dementsprechend ordnet sie das innere Dublett dem M₂-Platz zu. Shinno et al. [Shi74] jedoch argumentiertenauf der Basis der Kristallfeldtheorie, daß das Dublett mit der größeren Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung (als das innere) zum M₁-Gitterplatz gehören sollte: Bezieht man auch die Winkelverzerrung der Oktaeder in die Überlegungen mitein, so weist der M₁-Platz die größere Verzerrung auf; zudem nimmt seine Verzerrung mit steigender Temperatur schnell ab, während die des M₂-Platzes [Bro73]. Die meisten anderen Autoren folgendieser Überlegung. Ein Vergleich der Mößbauerspektren von verschiedenen Mineralien belegt die Theorie, nach der die Größe der Quadrupolaufspaltung mit zunehmender Verzerrung des Gitterplatzes kleiner wird [Ban67a].

Mit Hinblick auf die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Fe²⁺ auf die beiden Gitterplätze (Kap. 2.1.3) ist die Frage diskutiert worden, ob die Debye-Waller-Faktoren für beide Plätze als gleich angenommen werden können. Die meisten Autoren setzen gleiche Debye-Waller-Faktoren voraus; Messungen an Fayalit, indem das Besetzungsverhältnis notwenderweise 1:1 ist, bestätigendies [Bus70, Vir72] (Temperatur 300–500°C). Der mögliche Fehler wird mit 2% angegeben. Annersten et al. [Ann82] haben für das Verhältnis der Faktoren $f_{M_1}:f_{M_2}$ im Temperaturbereich von 300–400°C den Wert 1.01:0.99 gefunden.

Unterhalb von 65 K zeigen die Mößbauerspektren von Fayalit magnetische Aufspaltung [Kün67]; hier ist eine Zuordnung der Liniensysteme zu den Gitterplätzen möglich. Bei 5 K beträgt das magnetische Hyperfeinfeld für den M₁-Platz 31.2 T, für M₂ 11.6 T [Haf90]. Aus diesen Tieftemperaturspektren können auch die Orientierung des elektrischen Feldgradienten relativ zum magnetischen Hyperfeinfeld, das Vorzeichen von V_{zz} sowie der Asymmetrie parameter η bestimmt werden [Sta86, Haf90, Lot95, Lot96].

Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie wurde bislang zur Untersuchung von Olivin nicht in größerem Umfang eingesetzt. Massouh et al. [Mas88] haben diese Methode zur Analyse der Oxidationsprodukte von eisen-implantiertem Forsterit angewendet.

Raumtemperatur-Mößbauerspektren von Laihunit und „Ferrifayalit“ zeigen zwei Dubletts [Com77, Sch83, Sch85, Kan85]: Eines dieser Dubletts entspricht dem Spektrum von Fayalit und ist auf Fe²⁺ zurückzuführen, die Parameter des anderen ($\delta \approx 0.4$ mm/s, $\Delta E_Q \approx 0.9$ mm/s) zeigen Fe³⁺ an. Das Tieftemperaturspektrum [Kan85] ist komplex und zeigt fünf unterscheidbare Sextetts, obwohl in der idealen Laihunit-Struktur nur zwei kristallographisch unterschiedliche Plätze für die Eisenionen vorhanden sind. Die zusätzlichen Liniensysteme könnten auf die Grenzbereiche zwischen Zwillingdomänen, nicht ideale Verteilung der Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen auf die M₁- und M₂-Gitterplätze (z. B. Fe²⁺ auf M₂) oder eine Änderung der Gitterstruktur des Laihunits bei tiefen Temperaturen zurückzuführen sein.

Eine hilfreiche Zusammenstellung der Mößbauerparameter verschiedener Eisenoxide und anderer Mineralien findet man bei McCammon [Cam95]. Kleine Oxidpartikel wurden von Morris et al. [Mor85] vergleichend untersucht.

3 Mößbauerspektroskopie

3.1 Grundlagen

3.1.1 Der Mößbauereffekt

Die Mößbauerspektroskopie ist die Anwendung des Mößbauereffekts als physikalisch-chemische Analysemethode. Sie beruht auf der rückstoßfreien resonanten Emission und Absorption von γ -Quanten durch Atomkerne. Ein Atomkern geht von einem angeregten Zustand in seinen Grundzustand über und emittiert dabei ein γ -Quant. Ein weiterer Atomkern des gleichen Nuklids, der sich im Grundzustand befindet, kann diese Strahlung absorbieren und gelangt dabei in den angeregten Zustand. Abb. 3.1 stellt diesen Vorgang schematisch dar.

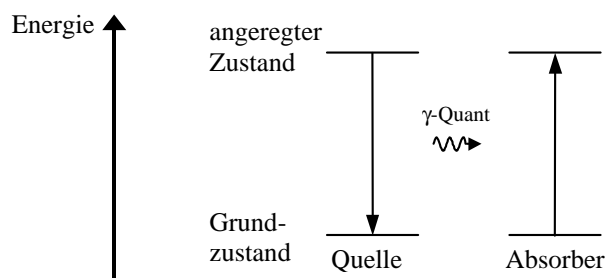


Abb. 3.1. Schematische Darstellung des Mößbauereffekts

Die Bedeutung der Mößbauerspektroskopie als chemische Analysemethode beruht auf der Existenz von Hyperfeinwechselwirkungen, also Wechselwirkungen des Atomkerns mit seiner Elektronenhülle und Nachbaratomen. Diese elektrische und das magnetische Feld am Kernort verändern die potentielle Energie des Kerns; darüber hinaus können sie eine Aufhebung der Energieentartung bezüglich der Orientierungsquantenzahl I_z des Kerns bewirken. Die potentielle Energie hängt dann von der Richtung ab, die die Kernachse relativ zu den Feldern einnimmt. Im Mößbauerspektrum treten somit statt einer mehrere Absorptions- oder Emissionslinien auf.

Da Grundzustand und angeregter Zustand des Kerns unterschiedliche Eigenschaften haben, werden sie in unterschiedlicher Weise von den Feldern beeinflusst. Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen hängt also von der chemischen Umgebung des Atomkerns ab. Daher können aus der Anzahl, der Position und auch der Intensität von Linien Rückschlüsse auf die chemische Umgebung des Atomkerns gezogen werden.

3.1.2 ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie

Der Mößbauereffekt wurde an zahlreichen Nukliden beobachtet; das wichtigste und am häufigsten untersuchte ist ^{57}Fe . Vorteile der Verwendung von ^{57}Fe als Mößbauernuklid sind:

- Eisen ist eines der häufigsten chemischen Elemente; die Untersuchung seiner Verbindungen ist daher von großer Bedeutung.
- Niedrige Energie des Mößbauerübergangs ($14.41 \text{ keV} = 2.308 \cdot 10^{-15} \text{ J}$): Dadurch hoher Absorptionsquerschnitt und hoher Anteil rückstoßfreier Emission und Absorption.
- Langlebiges Mutternuklid (^{57}Co , $t_{1/2} = 270 \text{ Tage} = 2.33 \cdot 10^7 \text{ s}$) verfügbar.

DemstehenfolgendeNachteilegegenüber:

- HoherinnererKonversionskoeffizient($\alpha = 8.18$):Nurbei11%derÜbergängewirdein γ -Quantemittiert.
- NiedrigeIsotopenhäufigkeit:ImnatürlichenIsotopengemischist ^{57}Fe nurzu2.1%vertreten.

DerinderMößbauerspektroskopiebeobachteteÜbergangfindetzwischendemGrundzustand (Spinquantenzahl $I = 1/2$) unddemerstenangeregtenZustand($I = 3/2$)des ^{57}Fe statt¹. Kerneigenschaften,diefürdie ^{57}Fe -MößbauerspektroskopievonBedeutungsind ,werdenin Tab. 3.1aufgelistet.

Tab. 3.1.Kerneigenschaftenvon ^{57}Fe [Bar80,Bro96]

| | |
|--|---|
| Masse | 56.9353987+ -0.0000015amu |
| HäufigkeitimnatürlichenIsotopengemisch | 2.119(10)% |
| Spin undParitätdesGrundzustands | $1/2^-$ |
| SpinundParitätdesangeregtenZustands | $3/2^-$ |
| g-FaktordesGrundzustands | 0.181208(18) |
| g-FaktordesangeregtenZustands | -0.10355(3) |
| Quadrupolmoment | $0.187 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2 = 0.187 \text{ barn}$ |
| γ -Energie | $2.3088 \cdot 10^{-15} \text{ J} = 14.412 \text{ keV}$ |
| HalbwertszeitdesangeregtenZustands | $97.8 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ |
| HalbwertsbreitederMößbauerlinie | $7.48 \cdot 10^{-28} \text{ J} = 0.097 \text{ mm/s}$ |
| InnererKonversionskoeffizient | 8.18 |
| HalbwertszeitdesMutternuklids ^{57}Co | 271.79 Tage = $2.33 \cdot 10^7 \text{ s}$ |

^{57}Fe -AtomeimangeregtenZustandentstehen durchElektroneneinfang(EC)aus ^{57}Co .Das Zerfallsschemavon ^{57}Co istin Abb. 3.2dargestellt.

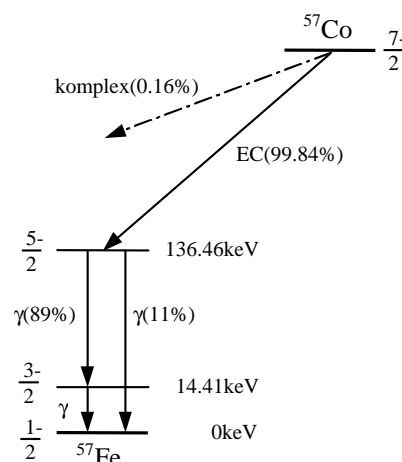


Abb. 3.2.Zerfallsschemavon ^{57}Co ,vereinfacht

¹Der MößbauereffektwurdeauchamÜbergangzwischendemzweitenangeregtenZustand($I = 5/2$)unddem Grundzustandbeobachtet.WegendesniedrigenAbsorptionsquerschnittsistdiepraktischeBedeutungabergering.

3.1.3 Mößbauerspektrometer

Abb. 3.3 zeigt schematisch den Aufbau eines Mößbauerspektrometers in der am häufigsten verwendeten Transmissionsanordnung. Die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls eingesetzte Streuanordnung wird in Kap. 3.3b besprochen.

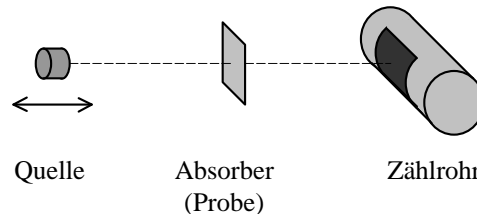


Abb. 3.3. Transmissions-Mößbauerspektrometer, schematisch

Liegen die Mößbaueraktiven Atome in Quelle und Absorber in unterschiedlichen chemischen Verbindungen vor, so kann im allgemeinen keine Resonanz eintreten, da die Energie der emittierten Quanten zu hoch oder zu niedrig ist, um die Kerne im Absorber anzuregen. Durch Ausnutzung des Dopplereffekts kann die Resonanz jedoch wieder hergestellt werden: Wird die Quelle auf den Absorber zu- oder von ihm weg bewegt, so ändert sich dadurch die Energie der emittierten Strahlung im Bezugssystem des Absorbers. Wird dadurch der fehlende oder überschüssige Energiebetrag ausgeglichen, so tritt Absorption ein. Die Änderung der Quantenenergie im Vergleich zur unbewegten Quelle heißt Dopplerenergie. In nichtrelativistischer Näherung wird sie durch die Gleichung (3.1) beschrieben.

$$E_D = E_0 \cdot \frac{v}{c} \quad (3.1)$$

Für die wichtigsten Mößbaueraktiven Nuklide liegt die erforderliche Geschwindigkeit in einem Bereich, der ohne experimentelle Schwierigkeiten realisiert werden kann, für ^{57}Fe in der Größenordnung von 10 mm/s. Die zu untersuchende Probe wird dabei im allgemeinen als feststehender Absorber eingesetzt und die Geschwindigkeit der Quelle periodisch variiert, in dem sie in mechanische Schwingung versetzt wird. So können Absorptionen im gesamten in Frage kommenden Geschwindigkeitsbereich gemessen werden.

Die Impulse des Zählrohres (Abb. 3.3) werden elektronisch mit der Bewegung der Quelle synchronisiert. Trägt man die Zählrate gegen die Quellengeschwindigkeit auf, erhält man das Mößbauerspektrum. Aufgrund dieser Technik ist es üblich, die Lage von Absorptionsmaxima und auch die Breite von Absorptionslinien nicht in Energieeinheiten, sondern als Geschwindigkeit in mm/s anzugeben.

Beim Vorliegen störender Hyperfeinwechselwirkungen können sowohl Quelle als auch Absorber mehrere Emissions- bzw. Absorptionslinien aufweisen. Um die Auswertung des Spektrums zu vereinfachen, wird üblicherweise eine Quelle mit nur einer Emissionslinie eingesetzt. Die Anzahl der Absorptionsmaxima im Spektrum spricht dann für die Anzahl der Absorptionslinien der Probe.

Die absolute Position der Linien im Mößbauerspektrum ist von der Art der verwendeten Quelle abhängig: Tritt bei einer Quellengeschwindigkeit von 0 mm/s eine Absorption auf, so ist die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Kernzustand in Quelle und Probe gleich. Da jedoch verschiedene Materialien für die Herstellung von Mößbauerquellen verwendet werden, sind Angaben über die Lage von Absorptionslinien nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Erst die Kalibrierung der Geschwindigkeitsskala durch eine Ver-

gleichsmessung an einer Standardsubstanz ermöglicht den Vergleich von Meßergebnissen, die an unterschiedlichen Spektrometern erzielt wurden. Im Falle der ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie ist α -Eisen der anerkannte Standard: Das Spektrum von α -Eisen weist sechs Linien auf, die spiegelsymmetrisch um einen Mittelpunkt herum angeordnet sind. Dieser Mittelpunkt ist als Nullpunkt der Geschwindigkeitskala definiert; im allgemeinen weicht er geringfügig von der tatsächlichen Quellengeschwindigkeit von 0 mm/s ab.

Da die exakte Messung der Quellengeschwindigkeit experimentelle Probleme aufwirft, wird nicht nur der Nullpunkt des Spektrums, sondern auch der Geschwindigkeitsbereich anhand der Vergleichsmessung bestimmt: Der Abstand der Linien im Spektrum des α -Eisens ist für einen weiten Temperaturbereich wohl bekannt; durch einen Vergleich können Positionen und Abstände von Linien im Spektrum einer unbekannten Substanz ermittelt werden.

3.1.4 Linienintensität

Die Intensität einer Absorptions- oder Emissionslinie im Mößbauerspektrum wird im wesentlichen von folgenden Faktoren bestimmt:

- Art des Nuklids
- Anteil der resonanzfähigen Atome in der Probe
- Debye-Waller-Faktor
- Orientierung der Strahlungsrichtung relativ zu den Hyperfeinfeldern

Zus.: Der Resonanzabsorptionsquerschnitt ist für ein gegebenes Nuklid konstant. Da aus schließlich ^{57}Fe verwendet wurde, wird dieser Faktor hier nicht weiter besprochen.

Zub.: Liegen die resonanzfähigen Kerne in der Probe in verschiedenen chemischen Umgebungen vor (z. B. in verschiedenen Oxidationsstufen oder verschiedenen kristallographischen Positionen), so können die relativen Anteile aus den Intensitäten bestimmt werden.

Voraussetzung ist die Kenntnis der Debye-Waller-Faktoren (siehe c.). Bei hinreichend dünnen Proben ist die Intensität proportional zur Flächendichte der Atomkerne. Bei dickeren Proben müssen geeignete Auswerteverfahren eingesetzt werden (Kap. 3.1.5).

Zus.: Bei der Emission oder Absorption eines γ -Quants erhält der Kern einen Rückstoß, dessen Energie E_R sich aus der Gleichung

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (3.2)$$

ergibt (dabei wurde vorausgesetzt, daß E_R sehr viel kleiner ist als E_0). Die Energie des γ -Quants bei der Emission ist also um diesen Betrag geringer als ohne Berücksichtigung des Rückstoßes. Andererseits muß die Energie des Quants bei der Absorption um E_R größer sein als im rückstoßfreien Fall. Emissions- und Absorptionslinien fallen also nicht zusammen, sondern liegen um einen Betrag auseinander, der bei ^{57}Fe um sieben Zehnerpotenzen die natürliche Linienbreite übertrifft.

Kernresonanz zwischen freien Atomen ist also nicht möglich. Liegen Quelle und Absorber allerdings im festen Zustand vor, so wird der Stoß auf den gesamten Kristall übertragen, und die Rückstoßenergie ist wegens der großen Masse des Kristalls vernachlässigbar klein.

Im Kristallgitter ist jedoch eine An- oder Abregung von Gitterschwingungen durch den Stoß möglich; die dabei frei werdende oder aufgewendete Energie bewirkt, daß die Energie des Quants von E_0 abweicht. In diesem Fall kann nebenfalls keine Resonanz eintreten. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Emission oder Absorption ohne Änderung des Schwingungszustandes stattfindet, wird Debye-Waller-Faktor genannt. Er ist von dem verwendeten Nuklid, der

chemischen Verbindung und der Temperatur abhängig: Mit steigender Temperatur wird kleiner.

Um den Mößbauer-Effekt beobachten zu können, muß falls möglichst groß sein. Für ^{57}Fe liegt der Debye-Waller-Faktor bei Raumtemperatur für die meisten Verbindungen zwischen 0.7 und 0.8.

Zudem: Liegt eine Aufspaltung durch Hyperfeinfelder vor, so ist die Intensität der einzelnen Linien auch von der Orientierung der Hyperfeinfelder relativ zur Strahlungsrichtung abhängig. Dies wird in Kap. 3.2.7 besprochen.

3.1.5 Linienprofil

Wegen der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes ist die beim Übergang in den Grundzustand emittierte Strahlung nicht monochromatisch, sondern weist eine Frequenz- und damit Energieunschärfe auf (Heisenbergsche Unschärferelation). Das Linienprofil der Strahlung ergibt sich aus dem exponentiellen Zerfallsgesetz:

$$p = e^{-kt} \quad (3.3)$$

ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein angeregter Atomkern zum Zeitpunkt t noch nicht zerfallen ist. Die Zerfallskonstante ergibt sich aus der mittleren Lebensdauer τ bzw. der Halbwertszeit $t_{1/2}$:

$$k \cdot \tau = 1 \quad (\text{mit } \tau = t_{1/2} \cdot \ln 2) \quad (3.4)$$

Der Übergang erzeugt also ein exponentiell abklingendes Strahlungsfeld F der Frequenz ω_0 . Überführt man diese Kurve durch Fouriertransformation aus der Zeit- in die Frequenzdomäne (Abb. 3.4), erhält man für die Intensität I der Strahlung einen Verlauf, der als Lorentzkurve bekannt ist:

$$I = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{k/2} \right)^2} \quad (3.5)$$

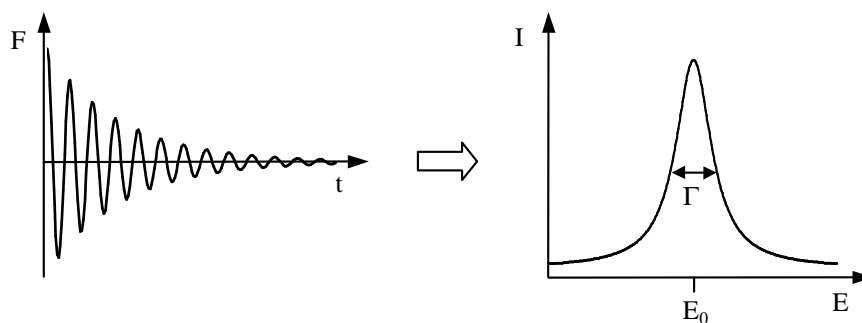


Abb. 3.4. Exponentiell abklingendes Strahlungsfeld und Linienprofil beim Mößbauer-Effekt

I_0 ist dabei die Intensität der Strahlung mit $\omega = \omega_0$. Mit der Definition der Halbwertsbreite $\Gamma = k \cdot \tau$ erhält man:

²Die Intensität der Strahlung ist proportional zum Quadrat der Feldstärke.

$$I = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2}\right)^2} \quad \text{bzw.} \quad I = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{v - v_0}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (3.6)$$

Für den Resonanzabsorptionsquerschnitt σ des Absorbers gilt analog:

$$\sigma = f_A \cdot \frac{\sigma_0}{1 + \left(\frac{v - v_0}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (3.7)$$

Dabei wird der Debye-Waller-Faktor des Absorbers f_A berücksichtigt. In der Praxis ist die gemessene Linienbreite stets größer als die, die sich aus der Lebensdauer des angeregten Zustandes ergibt. Insbesondere können die Linienbreite des Absorbers Γ_A und die der Quelle Γ_Q unterschiedlich sein. Mögliche Ursachen sind:

- Große Schichtdicken oder Teilchendichten haben Sättigungseffekte und in der Quelle Selbstabsorption zur Folge.
- Gitterfehler, uneinheitliche Teilchengrößen oder Mischkristalle führen zu uneinheitlichen Hyperfeinfeldern.
- Paramagnetische Relaxation bewirkt fluktuierende Magnetfelder.

Obwohl alle genannten Effekte auf einer Linienverbreiterung auch eine Abweichung des Linienprofils von der Lorentzform verursachen, stellt das Lorentzprofil bei nicht zu großen Linienbreiten eine gute Näherung dar.

Die Transmission der Strahlung durch einen Absorber ergibt sich aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$T = I \cdot e^{-\sigma \cdot n \cdot d} \quad (3.8)$$

Dabei ist die Dichte des Absorbers und die Teilchendichte der ^{57}Fe -Atome³. Bei der in Abb. 3.3 skizzierten Versuchsanordnung wird die Zählrate N gegen die Geschwindigkeit der Quelle v_D (dies sogenannte Dopplergeschwindigkeit) aufgetragen. Das Zählrohr alle vor kommenden Ereignisse registriert, muß über alle Energien integriert werden; ferner muß der Debye-Waller-Faktor der Quelle f_Q berücksichtigt werden, da auch Quanten, die nicht rückstoßfrei emittiert wurden, gezählt werden:

$$N = (1 - f_Q) \cdot \int_0^\infty I \, dv + f_Q \cdot \int_0^\infty I \cdot e^{-\sigma \cdot n \cdot d} \, dv \quad (3.9)$$

Ist der Absorber dünn ($\sigma \cdot n \cdot d \ll 1$), kann die Exponentialfunktion durch eine Reihe angenähert werden, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird:

$$N = (1 - f_Q) \cdot \int_0^\infty I \, dv + f_Q \cdot \int_0^\infty I \cdot (1 - \sigma \cdot n \cdot d) \, dv \quad (3.10)$$

³ Auch nichtresonante Ereignisse im Absorber (Comptoneffekt, Photoeffekt) tragen zur Extinktion bei. Ihre Wahrscheinlichkeit ist jedoch von den genauen Energien des Quants praktisch unabhängig und stellt lediglich einen konstanten n -Faktor dar, der hier gleich 1 angenommen wird.

$$\begin{aligned}
&= \int_0^{\infty} I \, dv - f_Q \cdot \int_0^{\infty} I \cdot \sigma \cdot n \cdot d \, dv \\
&= N_{\infty} - f_Q \cdot f_A \cdot I_0 \cdot \sigma_0 \cdot n \cdot d \cdot \int_0^{\infty} \frac{1}{1 + \left(\frac{v - (v_{0,Q} + v_D)}{\Gamma_Q/2} \right)^2} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{v - v_{0,A}}{\Gamma_A/2} \right)^2} \, dv
\end{aligned}$$

N_{∞} ist hier die Zählrate, die außerhalb der Resonanz gemessen wird.⁴
Durch Berechnen des Integrals und Zusammenfassen aller Konstanten erhält man:

$$N = N_{\infty} - N_{\max} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{v_D - (v_{0,A} - v_{0,Q})}{(\Gamma_A + \Gamma_Q)/2} \right)^2} \quad (3.11)$$

Für dünne Absorber ergibt sich als N_{\max} für das Linienprofil im Transmissionsspektrum wiederum eine Lorentzlinie mit der Intensität N_{\max} und einer Halbwertsbreite, die der Summe der Halbwertsbreiten von Quelle und Absorber entspricht.

Für dickere Absorber führt diese Näherung zu ungenauen Resultaten; insbesondere weicht die Linienform zunehmend vom Lorentzprofil ab. Da eine analytische Lösung für das Integral (das sogenannte Transmissionsintegral TMI) nicht existiert, muß numerisch integriert werden. Voraussetzung für die Durchführung dieses Rechenverfahrens ist die Kenntnis des Debye-Waller-Faktors und der Linienbreite der Quelle sowie der Intensität des Strahlungsuntergrundes im Transmissionsspektrum.

3.2 Hyperfeinwechselwirkungen

Hyperfeinwechselwirkungen sind Wechselwirkungen des Atomkerns mit elektrischen oder magnetischen Feldern. Die möglichen Ursachen dieser Felder sind:

- Die Elektronenhülle des Atoms,
- benachbarte Atome,
- äußere Felder.

Dies sind für die Mößbauerspektroskopie interessierenden Hyperfeinwechselwirkungen:

- Magnetische Dipolwechselwirkung
- Elektrostatische Wechselwirkungen, in einzelnen:
 - Isomerieverschiebung
 - Quadrupolwechselwirkung

Das Vorliegen von Hyperfeinwechselwirkungen äußert sich im Mößbauerspektrum auf folgende Arten:

- Verschiebung der Mößbauerlinie zu höheren oder niedrigeren Energien durch eine Veränderung der Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand.
- Auftreten von mehreren Linien (Multipletts) durch teilweise oder vollständige Aufhebung der Energieentartung.

⁴Zählereignisse, die nicht direkt durch Quanten des Mößbauerübergangs ausgelöst werden (dersogenannte Strahlungsuntergrund), werden hier zunächst vernachlässigt. Die Bestimmung des Strahlungsuntergrundes wird in Kap. 5.2.2 besprochen.

- Veränderung der Intensität einzelner Multiplettlinien in Abhängigkeit von der räumlichen Orientierung des γ -Strahls zum Hyperfeinfeld. Die Gesamtintensität eines Multipletts ist hingegen unabhängig von der Orientierung⁵.

Zur Berechnung der Linienlagen ist die Kenntnis der Eigenwerte der entsprechenden Wechselwirkungsoperatoren ausreichend. Sollen auch die relativen Linienintensitäten berechnet werden, müssen zusätzlich die dazugehörigen Eigenvektoren bekannt sein.

Zuden Hyperfeinwechselwirkungen wird oft noch der quadratische Dopplereffekt (second order Dopplershift, SOD) gerechnet. Er beruht auf einer relativistischen Frequenzverschiebung durch die Wärmebewegung der Atome. Der quadratische Dopplereffekt wird hier nicht besprochen.

3.2.1 Grundlagerelektrostatischen Hyperfeinwechselwirkungen

Wirdder Atomkern als eine Anzahl von Ladungen q (den Protonen) angesehen, so wird ihre Energie im elektrischen Potential φ durch

$$E = \sum q \varphi(x, y, z) \quad (3.12)$$

beschrieben. Wird φ am Koordinatenursprung in eine Taylorreihe entwickelt,

$$\begin{aligned} \varphi(x, y, z) = & \varphi(0) + x \frac{\partial \varphi}{\partial x}(0) + y \frac{\partial \varphi}{\partial y}(0) + z \frac{\partial \varphi}{\partial z}(0) \\ & + \frac{1}{2} x^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}(0) + \frac{1}{2} y^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}(0) + \frac{1}{2} z^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}(0) \\ & + xy \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}(0) + xz \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z}(0) + yz \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z}(0) \end{aligned} \quad (3.13)$$

so erhält man

$$\begin{aligned} E = & \varphi(0) \sum q + \frac{\partial \varphi}{\partial x}(0) \sum q x + \frac{\partial \varphi}{\partial y}(0) \sum q y + \frac{\partial \varphi}{\partial z}(0) \sum q z \\ & + \frac{1}{4} (V_{xx} \sum q x^2 + V_{yy} \sum q y^2 + V_{zz} \sum q z^2 \\ & + 2V_{xy} \sum q xy + 2V_{xz} \sum q xz + 2V_{yz} \sum q yz) \end{aligned} \quad (3.14)$$

mit den Bezeichnungen

$$V_{xy} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}(0) \quad (\text{für die anderen Koordinaten entsprechend}). \quad (3.15)$$

Der erste Summand in Gl. (3.5) ist nur von der Gesamtladung abhängig, man kann daher $\varphi(0) = 0$ annehmen, da nur die relativen Energien bei Änderung der Orientierung oder des

⁵Dies gilt nur, weil die durch Aufhebung der Entartung entstehenden Zustände nur eine geringe Energiedifferenz aufweisen und daher mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden. Bei extrem tiefen Temperaturen wäre diese Voraussetzung nicht erfüllt. Diese Aussage gilt weiterhin nicht, wenn eine messbare Anisotropie des Debye-Waller-Faktors vorhanden ist. Diese Möglichkeit (Goldanski-Karyagin-Effekt) wird hier jedoch nicht berücksichtigt.

Kernzustand interessieren. Die linearen Summanden sind ebenfalls Null, da Kerne kein elektrisches Dipolmoment haben.

Die Elemente V_{ij} können als Matrix geschrieben werden:

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{xy} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{xz} & V_{yz} & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

\hat{V} wird als elektrischer Feldgradient (EFG) bezeichnet.

Die Matrix \hat{Q}_{gesamt} beschreibt das Quadrupolmoment des Kerns:

$$\hat{Q}_{\text{gesamt}} = \begin{pmatrix} \sum q x^2 & \sum q xy & \sum q xz \\ \sum q yx & \sum q y^2 & \sum q yz \\ \sum q zx & \sum q zy & \sum q z^2 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

Durch geeignete Wahl des Koordinatensystems kann \hat{Q} diagonalisiert werden:

$$\hat{Q}_{\text{gesamt}} = \begin{pmatrix} \sum q x^2 & 0 & 0 \\ 0 & \sum q y^2 & 0 \\ 0 & 0 & \sum q z^2 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

Atomkerne sind rotationssymmetrisch. Wählt man die Symmetrieachse parallel zur z-Achse, so gilt:

$$\hat{Q}_{\text{gesamt}} = \begin{pmatrix} \sum q x^2 & 0 & 0 \\ 0 & \sum q x^2 & 0 \\ 0 & 0 & \sum q z^2 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

\hat{Q}_{gesamt} kann zerlegt werden in einen kugelsymmetrischen Anteil \hat{Q}_{iso} und einen rotationssymmetrischen Anteil \hat{Q} :

$$\hat{Q}_{\text{gesamt}} = \hat{Q}_{\text{iso}} + \hat{Q} \quad (3.20)$$

$$\hat{Q}_{\text{iso}} = \begin{pmatrix} \sum q x^2 & 0 & 0 \\ 0 & \sum q x^2 & 0 \\ 0 & 0 & \sum q x^2 \end{pmatrix}$$

$$\hat{Q} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e_0 Q_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad e_0 Q_{zz} = \sum q z^2 - \sum q x^2$$

Entsprechend wird die Wechselwirkungsenergie in einen orientierungsabhängigen Anteil E_{q} und einen orientierungsunabhängigen Anteil E_{iso} aufgeteilt. Letzterer erhält man aus der Annahme einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung des Kerns. In diesem Fall gilt:

$$\begin{aligned} \sum q_{xy} &= \sum q_{xz} = \sum q_{yz} = 0 \\ \sum q_x^2 &= \sum q_y^2 = \sum q_z^2 = \frac{1}{3} \sum q r^2 \end{aligned} \quad (3.21)$$

Daraus folgt:

$$E_{\text{iso}} = \frac{1}{6} \sum q r^2 (V_{xx} + V_{yy} + V_{zz}) \quad (3.22)$$

Mit der Poisson-Gleichung

$$\text{div grad } \phi = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho \quad (3.23)$$

erhält man:

$$E_{\text{iso}} = -\frac{1}{6\epsilon_0} \rho \sum q r^2 \quad (3.24)$$

Darin ist ρ die Ladungsdichte der felderzeugenden Ladungen, nämlich die der e^- -Elektronen, im Kern.

E_{iso} beschreibt als die Wechselwirkung eines kugelförmigen Atomkerns mit der Elektronendichte am Kernort. Dies ergibt die Isomerieverschiebung (Kap. 3.2.2). Ladungen außerhalb des Kernstragennur zur Energie bei, wenn der Kern von der Kugelgestalt abweicht, ausdrückt durch den Tensor \hat{Q} . Dieser Beitrag ergibt die Quadrupolwechselwirkung E_{q} (Kap. 3.2.3).

3.2.2 Isomerieverschiebung

Die Ladungsdichte ρ in Gl. (3.23) ergibt sich aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Kern:

$$\rho = -e_0 \cdot \Psi_0 \Psi_0^* \quad (3.25)$$

Mit der Definition des mittleren Kernradius $\langle r \rangle$

$$\rho \sum q r^2 = e_0 Z \cdot \langle r^2 \rangle \quad (3.26)$$

erhält man für E_{iso} (Z: Kernladungszahl) ⁶:

⁶ In der Literatur findet man häufig die Formulierung:

$$E_{\text{iso}} = \frac{2\pi}{3} Z e_0^2 \cdot \Psi_0 \Psi_0^* \cdot \langle r^2 \rangle$$

Diese Gleichung ist jedoch nur im altencgs-Einheitensystem richtig.

$$E_{\text{iso}} = \frac{1}{6} \frac{Ze_0^2}{\epsilon_0} \cdot \Psi_0 \Psi_0^* \cdot \langle r^2 \rangle \quad (3.27)$$

Da die Kernradien im Grund- und im angeregten Zustand unterschiedlich sind, wird die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen um den Wert ΔE verändert:

$$\Delta E = \frac{1}{6} \frac{Ze_0^2}{\epsilon_0} \cdot \Psi_0 \Psi_0^* \cdot \left(\langle r_a^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle \right) \quad (3.28)$$

Ist die Elektronendichte im Kern in Quelle und Absorber unterschiedlich, so resultiert daraus eine Verschiebung der Absorberlinie gegenüber der Quellenlinie um δ , die Isomerieverschiebung⁷:

$$\delta = \frac{1}{6} \frac{Ze_0^2}{\epsilon_0} \cdot \left(\Psi_{0,A} \Psi_{0,A}^* - \Psi_{0,Q} \Psi_{0,Q}^* \right) \cdot \left(\langle r_a^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle \right) \quad (3.29)$$

Wirdder Kern als Kugel mit dem Radius R und homogener Ladungsdichte angesehen und ist ferner der Radienunterschied zwischen Grund- und angeregtem Zustand ΔR klein ($\Delta R \ll R$), so kann man auch schreiben:

$$\delta = \frac{1}{5} \frac{Ze_0^2 R^2}{\epsilon_0} \cdot \left(\Psi_{0,A} \Psi_{0,A}^* - \Psi_{0,Q} \Psi_{0,Q}^* \right) \cdot \frac{\Delta R}{R} \quad (3.30)$$

Im Falle des ⁵⁷Fe gilt: $\Delta R < 0$. Fe²⁺ -Elektronen in besonderer Weise die 2s -Elektronen von der Anziehungskraft des Kerns ab. Werden Fe²⁺-Verbindungen (d⁶) als Absorber eingesetzt, erhält man also höhere Isomerieverschiebungen als für Fe³⁺-Verbindungen (d⁵).

3.2.3 Quadrupolaufspaltung

In einem Koordinatensystem, das nicht mit den Hauptachsen des Kernquadrupolensors zusammenfällt, lautet der Tensor:

$$\hat{Q} = e_0 Q_{zz} \cdot \begin{pmatrix} e_x^2 & e_x e_y & e_x e_y \\ e_x e_y & e_x^2 & e_x e_y \\ e_x e_y & e_x e_y & e_x^2 \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

Darin ist $\vec{e} = (e_x, e_y, e_z)$ der Einheitsvektor parallel zur Symmetrieachse des Kernquadrupolmoments. Diese Achse fällt mit der Spinachse des Kerns zusammen. Die Komponenten von \hat{Q} können als durch die Komponenten s_x, s_y, s_z des Spins oder durch die entsprechenden Quantenzahlen I_x, I_y, I_z und I ausgedrückt werden:

⁷Der quadratische Dopplereffekt wirkt sich in der gleichen Weise aus. Es wird dahervorausgesetzt, daß Quelle und Absorber die gleiche Temperatur haben. Im gängigen Sprachgebrauch wird auch dann, wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, etwas ungenau von Isomerieverschiebung gesprochen, wenn allgemein die Verschiebung der Absorber- gegenüber der Quellenlinie gemeint ist.

$$e_x = \frac{s_x}{s} = \frac{I_x}{\sqrt{I(I+1)}}; \text{entsprechendes gilt f\u00fcr } y \text{ und } z \quad (3.32)$$

Damit wird E_Q zu:

$$E_Q = \frac{1}{4} e_0 Q_{zz} \sum_i \sum_j e_i e_j V_{ij} = \frac{1}{4} \frac{e_0 Q_{zz}}{I(I+1)} \sum_i \sum_j I_i I_j V_{ij} \quad (3.33)$$

Die Definition des Quadrupolmoments Q_{zz} ist f\u00fcr makroskopische K\u00f6rper geeignet, jedoch nicht f\u00fcr quantenmechanische Betrachtungen: Da die Spinachse eines Atomkerns sich niemals parallel zu einer beliebigen Quantisierungsrichtung einstellen kann, ist Q_{zz} der Messung nicht zug\u00e4nglich. Daher wird als Quadrupolmoment der Wert aufgef\u00fchrt, der sich ergibt, wenn I_z seinen gr\u00f6\u00dftm\u00f6glichen Wert annimmt, also $I_z = I$.

W\u00e4hlt man als Koordinatensystem das Hauptachsensystem des elektrischen Feldgradienten (EFG) ($V_{xy} = V_{xz} = V_{yz} = 0$) und nimmt eine rotationssymmetrischen EFG an ($V_{xx} = V_{yy}$), so ist E_Q :

$$E_Q = \frac{1}{4} e_0 Q_{zz} \left[(e_x^2 + e_y^2) V_{xx} + e_z^2 V_{zz} \right] \quad (3.34)$$

$$= \frac{1}{4} e_0 Q_{zz} V_{zz} \left[e_z^2 - \frac{1}{2} (e_x^2 + e_y^2) \right]$$

$$= \frac{1}{4} e_0 Q_{zz} V_{zz} \left[\frac{3}{2} e_z^2 - \frac{1}{2} \right]$$

$$= \frac{1}{4} \frac{3I_z^2 - I(I+1)}{2I(I+1)} e_0 Q_{zz} V_{zz}$$

$$E_Q (I_z = I) = \frac{1}{4} \frac{3I^2 - I(I+1)}{2I(I+1)} e_0 Q_{zz} V_{zz} \quad (3.35)$$

Das Kernquadrupolmoment Q kann somit wie folgt definiert werden:

$$Q = Q_{zz} \cdot \frac{3I^2 - I(I+1)}{2I(I+1)} \quad (3.36)$$

Damit wird Gl. (3.33) zu:

$$E_Q = \frac{1}{4} \frac{2e_0 Q}{3I^2 - I(I+1)} \sum_i \sum_j I_i I_j V_{ij} \quad (3.37)$$

In der quantenmechanischen Beschreibung werden die Me\u00dfgr\u00f6\u00dfen durch die entsprechenden Operatoren ersetzt:

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{4} \frac{2e_0 Q}{3I^2 - I(I+1)} \sum_i \sum_j \hat{I}_i \hat{I}_j V_{ij} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4} \frac{2e_0 Q}{3I^2 - I(I+1)} \left(V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + V_{zz} \hat{I}_z^2 \right. \\
&\quad \left. + V_{xy} \hat{I}_x \hat{I}_y + V_{xy} \hat{I}_y \hat{I}_x + V_{xz} \hat{I}_x \hat{I}_z + V_{xz} \hat{I}_z \hat{I}_x + V_{yz} \hat{I}_y \hat{I}_z + V_{yz} \hat{I}_z \hat{I}_y \right) \\
&= \frac{1}{4} \frac{2e_0 Q}{3I^2 - I(I+1)} \left[V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + V_{zz} \hat{I}_z^2 \right. \\
&\quad \left. + V_{xy} (\hat{I}_x \hat{I}_y + \hat{I}_y \hat{I}_x) + V_{xz} (\hat{I}_x \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_x) + V_{yz} (\hat{I}_y \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_y) \right]
\end{aligned}$$

Die gesuchten Eigenfunktionen $|\Psi_i\rangle$ von \hat{H}_Q sind offensichtlich nicht die Eigenfunktionen von \hat{I}_z (denndiese können nicht Eigenfunktionen von \hat{I}_x und \hat{I}_y sein), sondern Linearkombinationen der $2I+1$ Eigenfunktionen $|\psi_{I_z}\rangle$ von \hat{I}_z (natürlich können \hat{I}_x oder \hat{I}_y ebenso gut gewählt werden). Dies folgt daraus, daß die Menge aller $|\psi_{I_z}\rangle$ ein vollständiges Orthonormalsystem darstellt. Daher müssen sich alle Zustandsfunktionen des Kerns, die den gleichen Gesamtspin I und den gleichen Anregungszustand beschreiben, als Linearkombinationen ausdrücken lassen.

Es werden also die Entwicklungskoeffizienten c_{i,I_z} der Linearkombinationen

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{I_z} c_{i,I_z} |\psi_{I_z}\rangle \quad (3.39)$$

gesucht, die die Eigenwertgleichung

$$E_{Q,i} |\Psi_i\rangle = \hat{H}_Q |\Psi_i\rangle \quad (3.40)$$

erfüllen.

Man erhält sie aus der Gleichung

$$c_{i,I_z} E_{Q,i} = \langle \psi_{I_z} | \hat{H}_Q | \Psi_i \rangle \quad (3.41)$$

Um diese Gleichung anwenden zu können, müssen \hat{I}_x und \hat{I}_y unter Verwendung der Operatoren \hat{I}_+ und \hat{I}_- ersetzt werden. Diese sind definiert als:

$$\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y \quad \text{und} \quad \hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y \quad (3.42)$$

Angewendet auf eine Eigenfunktion von \hat{I}_z erzeugend diese Operatoren eine neue Eigenfunktion von \hat{I}_z mit einer um 1 erhöhten oder verminderten Spinquantenzahl I_z , in Gleichungen ausgedrückt:

$$\hat{I}_+ |\psi_{I,I_z}\rangle = \begin{cases} N_{I,I_z}^+ |\psi_{I,I_z+1}\rangle & \text{für } I_z < I \\ 0 & \text{für } I_z = I \end{cases} \quad \text{mit } N_{I,I_z}^+ = \sqrt{I(I+1) - I_z(I_z+1)} \quad (3.43)$$

$$\hat{I}_- |\psi_{I, I_z}\rangle = \begin{cases} N_{I, I_z}^- |\psi_{I, I_z-1}\rangle & \text{für } I_z > -I \\ 0 & \text{für } I_z = -I \end{cases} \quad \text{mit } N_{I, I_z}^- = \sqrt{I(I+1) - I_z(I_z - 1)}$$

Damit erhält man nach Umformen für \hat{H}_Q :

$$\hat{H}_Q = A \left[V_0 (3I_z^2 - I(I+1)) + V_1 (\hat{I}_- \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_-) + V_1^* (\hat{I}_+ \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_+) + V_2 \hat{I}_-^2 + V_2^* \hat{I}_+^2 \right] \quad (3.44)$$

mit folgenden Abkürzungen:

$$A = \frac{1}{4} \frac{e_0 Q}{3I^2 - I(I+1)} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} V_0 &= V_{zz} \\ V_1 &= V_{xy} + i V_{yz} \\ V_2 &= \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) + i V_{xy} \end{aligned} \quad (3.46)$$

In Matrixschreibweise lautet Gl. (3.41):

$$E_Q \cdot \begin{pmatrix} c_{-I} \\ c_{-I+1} \\ \vdots \\ c_I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \psi_{-I} | \hat{H}_Q | \psi_{-I} \rangle & \langle \psi_{-I} | \hat{H}_Q | \psi_{-I+1} \rangle & \cdots & \langle \psi_{-I} | \hat{H}_Q | \psi_I \rangle \\ \langle \psi_{-I+1} | \hat{H}_Q | \psi_{-I} \rangle & \langle \psi_{-I+1} | \hat{H}_Q | \psi_{-I+1} \rangle & \cdots & \langle \psi_{-I+1} | \hat{H}_Q | \psi_I \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \psi_I | \hat{H}_Q | \psi_{-I} \rangle & \langle \psi_I | \hat{H}_Q | \psi_{-I+1} \rangle & \cdots & \langle \psi_I | \hat{H}_Q | \psi_I \rangle \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_{-I} \\ c_{-I+1} \\ \vdots \\ c_I \end{pmatrix} \quad (3.47)$$

Unter Berücksichtigung von $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ können die Matrixelemente berechnet werden; wegendes Vorkommens der Operatoren \hat{I}_+ und \hat{I}_- treten auch außerhalb der Hauptdiagonalen von Null verschiedene Elemente auf.

Für den angeregten Zustand von ^{57}Fe mit $I = 3/2$ lautet die Matrix:

$$A \cdot \begin{pmatrix} 3V_0 & -2\sqrt{3}V_1 & 2\sqrt{3}V_2 & 0 \\ -2\sqrt{3}V_1^* & -3V_0 & 0 & 2\sqrt{3}V_2 \\ 2\sqrt{3}V_2^* & 0 & -3V_0 & 2\sqrt{3}V_1 \\ 0 & 2\sqrt{3}V_2^* & 2\sqrt{3}V_1^* & 3V_0 \end{pmatrix} \quad \text{mit } A = \frac{1}{12} e_0 Q \quad (3.48)$$

Diese Matrix hat zwei je zwei fache Eigenwerte:

$$\begin{aligned} E_Q &= \pm A \cdot \sqrt{6 \sum_i \sum_j V_{ij}^2} \\ &= \pm A \cdot \sqrt{9V_0^2 + 12V_1V_1^* + 12V_2V_2^*} \\ &= \pm \frac{1}{12} e_0 Q \sqrt{6V_{xx}^2 + 6V_{yy}^2 + 6V_{zz}^2 + 12V_{xy}^2 + 12V_{xz}^2 + 12V_{yz}^2} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Wählt man als Koordinatensystem das Hauptachsensystem des EFG, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$E_Q = \pm \frac{1}{12} e_0 Q \sqrt{6V_{XX}^2 + 6V_{YY}^2 + 6V_{ZZ}^2} \quad (3.50)$$

Für gewöhnlich wird statt dieser Schreibweise der Asymmetrieparameter η verwendet:

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (3.51)$$

Folgt man der Konvention

$$|V_{ZZ}| \geq |V_{XX}|, \quad |V_{ZZ}| \geq |V_{YY}|, \quad V_{XX} \geq V_{YY} \quad (3.52)$$

sogilt

$$0 \leq \eta \leq 1 \quad (3.53)$$

Mit η und unter Berücksichtigung von $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$ ergibt sich für E_Q die bekannte Gleichung

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} e_0 Q V_{ZZ} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (3.54)$$

und für die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e_0 Q V_{ZZ} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (3.55)$$

Der Grundzustand des ^{57}Fe ($I = 1/2$) spaltet nicht auf. Im Mößbauerspektrum treten also zwei Linien auf, die aus jeweils vier Übergängen mit derselben Energieresultieren. Im Falle eines axialsymmetrischen EFG ($V_{XX} = V_{YY}$) ist $\eta = 0$. Der Matrixoperator geht dann in eine Diagonalmatrix über; die Eigenzustände von \hat{H}_Q sind gleichzeitig Eigenzustände von \hat{I}_z . Die Linie mit höherer Energie resultiert dabei in noch aus zwei Übergängen, da die Übergänge $|\Psi_{g, I_z = -1/2}\rangle \rightarrow |\Psi_{a, I_z = 3/2}\rangle$ und $|\Psi_{g, I_z = 1/2}\rangle \rightarrow |\Psi_{a, I_z = -3/2}\rangle$ verboten sind (siehe Kap. 3.2.7). In Abb. 3.5 sind Aufspaltung und auftretende Übergänge skizziert.

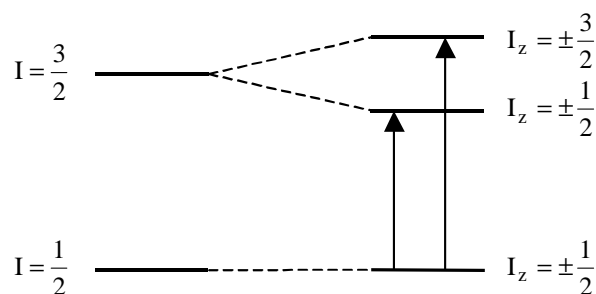


Abb. 3.5 Quadrupolaufspaltung bei axialer Symmetrie des EFG

AllgemeinerhältmandieEigenzuständeausdenEigenvektorenderMatrixinGl. (3.48). Da - beiistzubeachten,daßwegenderEntartungderEigenwertenichtalleEigenvektorenortho - gonalsin d.FürdieweiterenBerechnungenwirdjedocheinSatzorthogonalerEigenvektoren benötigt.DasRechenverfahrenzurKonstruktion einesorthonormierten Vektorsatzeswirdin AnhangCbeschrieben.

3.2.4 Der Ursprung des elektrischen Feldgradienten

DieKomponenten desEFG -TensorskönnenbeibekannterLadungsverteilungumdenKern berechnetwerden.EineLadungqandenKoordinaten(x,y,z)liefertz.B.fürdieKomponen - tenV_{xx}undV_{xy}folgendeBeiträge:

$$V_{xx} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3x^2 - r^2}{r^5} \quad (3.56)$$

$$V_{xy} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} = \frac{dq}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3xy}{r^5}$$

DabeisindzweiArtenvonLadungsträgernvonBedeutung:

- IonendesKristallgitters,
- ElektronendereigenenElektronenhülle.

IhreBeiträgewerdenalsGitter - (oderLiganden -)BeitragE_{Q,L}undElektronenbeitragE_{Q,El} bezeichnet.

EinvonNullverschiedenerFeldgradientresultiertjedochinbeidenFällennur, wenn die SymmetriederLa dungsverteilungnichtkubischist:BeikubischerSymmetrielassensichdie HauptachsendesEFGvertauschen.Darausfolgt:V_{xx}=V_{yy}=V_{zz}.And ererseitsgilt:V_{xx}+V_{yy}+V_{zz}=0;derEFGverschwindetalso.ImFallvonunverzerrtenoktaedrischenKom - plexenistdemnachderGitterbeitragNull.Auchs - Elektronenundhalbgefülltesowievolle ElektronenschalenliefernwegenihrerkugelsymmetrischenLad ungsverteilungkeinenBeitrag zumEFG.DiestrifftfürFe³⁺inderKonfiguration⁶S(high -spin)undfürFe²⁺inderKon figu - ration¹I(low -spin)zu.ImGegensatzdazuzeigenVerbindungenmitFe³⁺inderKonfigu ra - tion²I(low -spin)undFe²⁺inderKonfigura tion⁵D(high -spin)unabhängigvonderGitter - symmetriemereineQuadrupolaufspaltung.DerletzteFallliegtauchimOlivin vor. DerGitterbeitragkannimPrinzipberechnetwerden, indemdieBeträgederverschiedenen Ionenaddiertwerden.Obwohldiesich ergebendeReihenurlangsamkonvergiert,kann die BerechnungaufeinemmodernenComputerohnegroßenZeitaufwanddurchgeführtwerden. Problematischistdagegen,daßbeiVerbindungenmitnichtausschließlichionischemCha - rakterdiePartialladungenderAtom eimallgemeinennichtgenaubekannt sind.

BeiderUntersuchungvonEisenverbindungenistinsbesonderederEinflußvond - Elektronen aufdenEFGvonInteresse.DieBeträgederverschiedenen d - Wellenfunktionenkönnendurch Integrationberechnetwerden;sie sindin Tab. 3.2aufgeführt.Darinist<r⁻³>derMittelwert für<r⁻³>mitralsAbstanddesElektronsvomKern.

Da<r⁻³>oftnichtgenaubekanntist,kann dieGrößederQuadrupolaufspaltungnichtsehr exaktberechnetwer den.Dier äumlicheOrientierungdesEFGergibtsichjedochbeiKenntnis derElektronenkonfigurationleichtausdenaufgeführtenWerten.

IstderEnergieabstandzwischenGrundtermundangeregtenTermensoklein,daßletzterebei derUntersuchungstemperaturberücksich tigtwerdenmüssen,soergibtsichderAnteillaller TermeamEFGausderBoltz mann-Verteilung.

Tab. 3.2 Beitrag der d-Wellenfunktionen zu den EFG-Komponenten

| | $V_{ii} \left[\frac{e_0 \cdot \langle r^{-3} \rangle}{4\pi\epsilon_0} \right]$ | | |
|---------------|---|----------|----------|
| | V_{XX} | V_{YY} | V_{ZZ} |
| d_{xy} | -2/7 | -2/7 | +4/7 |
| d_{xz} | -2/7 | +4/7 | -2/7 |
| d_{yz} | +4/7 | -2/7 | -2/7 |
| $d_{x^2-y^2}$ | -2/7 | -2/7 | +4/7 |
| d_{z^2} | +2/7 | +2/7 | -4/7 |

Die Berechnung des EFG wird dadurch erschwert, daß volle und halbvolle Elektronenschalen, die alleine keinen Beitrag zum EFG leisten würden, unter dem Einfluß von Gitter- und Elektronenbeitrag verformt werden und nun ihrerseits von der kubischen Symmetrie abweichen. Dies wird durch die Sternheimer-Faktoren R (Abschirmfaktor) und γ (Anti-Abschirmfaktor) berücksichtigt:

$$E_Q = (1 - \gamma) E_{Q,L} + (1 - R) E_{Q,EI} \quad (3.57)$$

Bei Eisenverbindungen wurden für γ Werte von ungefähr -10 , für R Werte von $0.2 - 0.3$ bestimmt [Ste72]. Der Gitterbeitrag wird also um eine Größenordnung verstärkt, der Elektronenbeitrag um $20 - 30\%$ abgeschwächt.

Liegen sowohl Gitter- als auch Elektronenbeitrag vor, so ist der Elektronenbeitrag im allgemeinen viel größer. Eine exemplarische Berechnung des Gitterbeitrags für Olivin ergibt auch unter Berücksichtigung des Anti-Abschirmfaktors ein Ergebnis, daß ungefähr um den Faktor 10 unter dem experimentellen Wert liegt. Für eine näherungsweise Betrachtung kann er daher vernachlässigt werden. Andererseits kann die Gittersymmetrie auch für diesen Fall Hinweise für die Orientierung des EFG geben: Da die d-Elektronen bevorzugt die Wellenfunktionen besetzen, die von den negativ geladenen Liganden weiter entfernt sind, haben Gitter- und Elektronenbeitrag oft ein entgegengesetztes Vorzeichen.

3.2.5 Magnetische Dipolwechselwirkung

Für die Energie E_M eines Teilchens mit dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ in einem Magnetfeld \vec{B} gilt:

$$E_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.58)$$

Der Betrag des magnetischen Moments μ eines Atomkerns ist:

$$\mu = g \cdot \mu_N \cdot \sqrt{I(I+1)} \quad (3.59)$$

Die Komponente von μ in Richtung einer bestimmten Koordinate (im allgemeinen wird gewählt) ist:

$$\mu_z = g \cdot \mu_N \cdot I_z \quad (3.60)$$

In diesen Gleichungen ist g der g-Faktor des Kerns, μ_N das Kernmagneton, I die Spinquantenzahl des Kerns und I_z die Orientierungsquantenzahl. μ_N erhält man aus dem Planckschen Wirkungsquantum h , der Elementarladung e_0 und der Protonenmasse m_p :

$$\mu_N = \frac{h \cdot e_0}{4\pi \cdot m_p} = \frac{\hbar \cdot e_0}{2 \cdot m_p} \quad (3.61)$$

Drückt man \vec{B} durch seinen Betrag B und den Einheitsvektor $\vec{e} = (e_x, e_y, e_z)$ in Richtung des Magnetfeldes aus, so gilt für die Wechselwirkungsenergie der z -Komponente des magnetischen Moments mit dem Feld:

$$E_{M,z} = -g \cdot \mu_N \cdot B \cdot e_z \cdot I_z \quad (3.62)$$

Der entsprechende quantenmechanische Operator für die potentielle Energie ist also:

$$\hat{H}_{M,z} = -g \cdot \mu_N \cdot B \cdot e_z \cdot \hat{I}_z \quad (3.63)$$

Unter Berücksichtigung aller drei Koordinaten erhält man:

$$\hat{H}_M = -g \cdot \mu_N \cdot B \cdot (e_x \cdot \hat{I}_x + e_y \cdot \hat{I}_y + e_z \cdot \hat{I}_z) \quad (3.64)$$

Werden \hat{I}_x und \hat{I}_y , wie in Kap. 3.2.3 beschrieben, durch \hat{I}_+ und \hat{I}_- ersetzt, lautet die Gleichung:

$$\hat{H}_M = -g \cdot \mu_N \cdot B \cdot \left(\frac{e_x - i e_y}{2} \cdot \hat{I}_+ + \frac{e_x + i e_y}{2} \cdot \hat{I}_- + e_z \cdot \hat{I}_z \right) \quad (3.65)$$

Durch Einführen von e_+ und e_- läßt sich die Schreibweise vereinfachen:

$$e_+ = \frac{e_x - i e_y}{2}; \quad e_- = \frac{e_x + i e_y}{2} \quad (3.66)$$

$$\hat{H}_M = -g \cdot \mu_N \cdot B \cdot (e_+ \cdot \hat{I}_+ + e_- \cdot \hat{I}_- + e_z \cdot \hat{I}_z) \quad (3.67)$$

Die Berechnung der Matrixelemente $\langle \psi_j | \hat{H}_M | \psi_i \rangle$ erfolgt wieder wie in Kap. 3.2.3 unter Berücksichtigung von Gl. (3.43). Der Matrixoperator für den angeregten Zustand von ^{57}Fe lautet:

$$M \cdot \begin{pmatrix} -3/2 e_z & \sqrt{3} e_- & 0 & 0 \\ \sqrt{3} e_+ & -1/2 e_z & 2 e_- & 0 \\ 0 & 2 e_+ & 1/2 e_z & \sqrt{3} e_- \\ 0 & 0 & \sqrt{3} e_+ & 3/2 e_z \end{pmatrix} \quad \text{mit } M = -g \cdot \mu_N \cdot B \quad (3.68)$$

Für den Grundzustand ergibt sich entsprechend:

$$M \cdot \begin{pmatrix} -1/2 e_z & e_- \\ e_+ & 1/2 e_z \end{pmatrix} \quad (3.69)$$

Diese Matrizen gelten für ein beliebiges kartesisches Koordinatensystem. Wählt man die Koordinate so, daß mit der Richtung des Magnetfeldes zusammenfällt, so sind alle Matrixelemente außerhalb der Diagonalen = 0, und I_z ist gleich 1. Die Eigenfunktionen des Energieoperator sind dann identisch mit den Eigenfunktionen von \hat{I}_z , und die Eigenwerte sind die Diagonalelemente der Matrix:

$$E_M = -g \cdot \mu_N \cdot B \cdot I_z \quad (3.70)$$

Da die Eigenwerte unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems sind, gilt Gl. (3.70) allgemein.

In Abb. 3.6 sind die Aufspaltung und auftretende Übergänge dargestellt. Auch hier gilt, daß die Übergänge $|\Psi_{g, I_z = -1/2}\rangle \rightarrow |\Psi_{a, I_z = 3/2}\rangle$ und $|\Psi_{g, I_z = 1/2}\rangle \rightarrow |\Psi_{a, I_z = -3/2}\rangle$ verboten sind. Daher g -Faktor des angeregten Zustands von ^{57}Fe negativ ist, hat der Zustand mit $I_z = +3/2$ die höchste Energie.

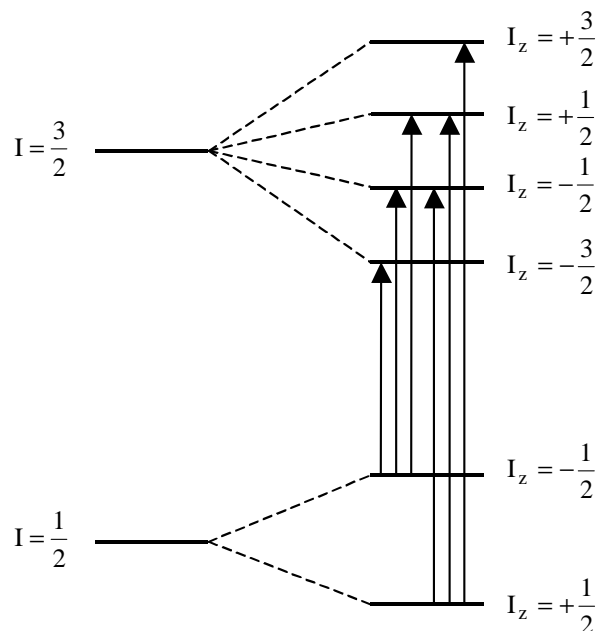


Abb. 3.6 Magnetische Dipolaufspaltung von ^{57}Fe

Als magnetische Hyperfeinaufspaltung ΔE_M wird gewöhnlich die Energiedifferenz zwischen den Übergängen mit der höchsten und der niedrigsten Energie bezeichnet. Im ^{57}Fe sind dies die Übergänge $|\Psi_{g, I_z = 1/2}\rangle \rightarrow |\Psi_{a, I_z = 3/2}\rangle$ und $|\Psi_{g, I_z = -1/2}\rangle \rightarrow |\Psi_{a, I_z = -3/2}\rangle$:

$$\begin{aligned} \Delta E_M &= (E_{M,a,3/2} - E_{M,g,1/2}) - (E_{M,a,-3/2} - E_{M,g,-1/2}) \\ &= (g_g - 3g_a) \cdot \mu_N \cdot B \end{aligned} \quad (3.71)$$

Durch Einsetzen aller Werte und Umrechnen der Energie in die Dopplergeschwindigkeit (Gl. (3.1)) erhält man folgende Beziehung, mit der sich die magnetische Hyperfeinaufspaltung leicht in die Stärke des Magnetfeldes am Kernort umrechnen läßt:

$$1 \text{ T} \hat{=} 0.322512 \text{ mm/s} \quad (3.72)$$

3.2.6 Kombinierte Hyperfeinwechselwirkungen

Liegen sowohl elektrische Quadrupolwechselwirkung als auch magnetische Dipolwechselwirkung vor, so ergibt sich für den angeregten Zustand von ^{57}Fe die erforderliche Matrixoperator als Summe von (3.48) und (3.68). Die Berechnung der Energieeigenwerte ist zwar immer möglich, ohne Unterstützung durch eine geeignete Software jedoch aufwendig, da das charakteristische Polynom eine Gleichung 4. Grades ist. Dies sich ergebenden Ausdrücke sind unübersichtlich; man verzichtet daher im allgemeinen darauf, sie aufzuführen. Eine detaillierte Darstellung findet sich bei Karyagin [Kar66] oder van Dongen Tormanetal. [Don75].
 Unter gewissen Voraussetzungen kann die Berechnung vereinfacht werden: Wenn bekannt ist, daß die Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten (EFG) parallel zur Richtung des Magnetfeldes liegt und der EFG axialsymmetrisch ist ($\eta=0$), geht die Matrix in eine Diagonalmatrix über (als Koordinatensystem wird das Hauptachsensystem des EFG gewählt):

$$\begin{pmatrix} -\frac{3}{2}M + 3A \cdot V_{ZZ} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}M - 3A \cdot V_{ZZ} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}M - 3A \cdot V_{ZZ} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}M + 3A \cdot V_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (3.73)$$

mit $M = -g \cdot \mu_N \cdot B$ und $A = \frac{1}{12} e_0 Q$

Durch die Quadrupolwechselwirkung wird die asymmetrische Linienstruktur einer magnetischen Dipolwechselwirkung asymmetrisch: Bei positivem V_{ZZ} werden die Linien 1 und 6 zu höheren Energien und die Linien 2, 3, 4 und 5 zu niedrigeren Energien hin verschoben; bei negativem V_{ZZ} sind die Verhältnisse umgekehrt.

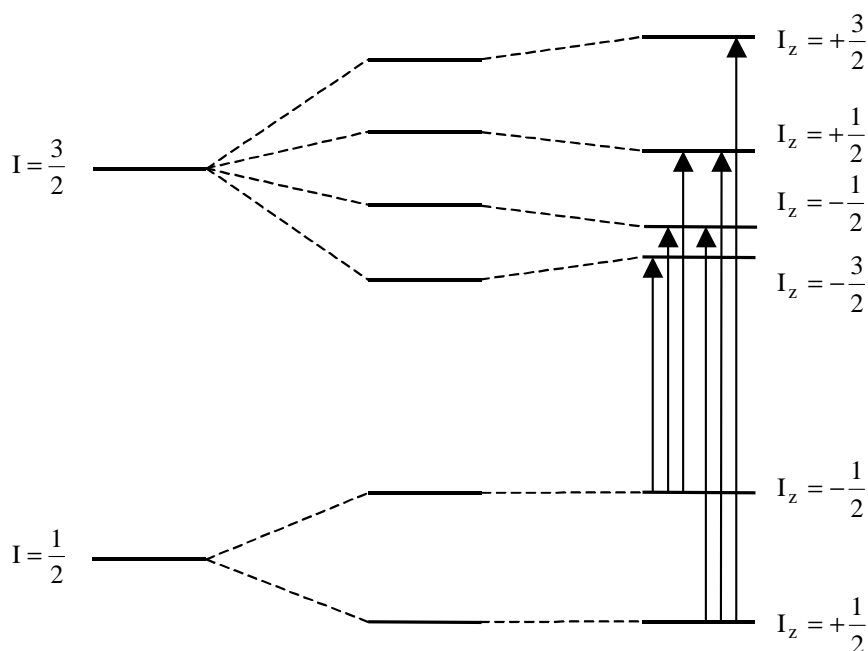


Abb. 3.7 Energieaufspaltung bei kombinierten Hyperfeinwechselwirkungen

Abb. 3.7 stellt die Energieaufspaltung und die Übergänge für dieses einfache Fall dar. Im allgemeinen Fall (ohne die Annahme der Parallelität von V_{zz} und B) kann jedoch das Vorzeichen von V_{zz} nicht einfach aus der Verschiebung der Linien abgeleitet werden.

3.2.7 Linienintensitäten bei Anwesenheit von Hyperfeinwechselwirkungen

In einem Liniensystem, das durch Aufhebung der Energieentartung durch Hyperfeinwechselwirkungen entsteht, sind die Intensitäten und Polarisationszustände der einzelnen Linien von der räumlichen Orientierung der Hyperfeinfelder zur Ausbreitungsrichtung der γ -Strahlung abhängig. Dagegen hängen die Gesamtintensitäten eines Liniensystems und die Energieeigenwerte (und somit die Lage der Linien) nicht von der Orientierung ab.

Die Berechnung der Intensitäten ist durch eine zeitabhängige Störungsrechnung 1. Ordnung

möglich: Es müssen als die Matrixelemente $\langle \Psi_a | \hat{H} | \Psi_g \rangle$ berechnet werden; darin bezeichnen

Ψ_g und Ψ_a den Kern im Grund- und im angeregten Zustand. Sind die beteiligten Zustände gemischte Zustände, im allgemeinen also Linearkombinationen der Eigenfunktionen zum

Drehimpulsoperator \hat{I}_z , so müssen die Entwicklungskoeffizienten bekannt sein. Der Stör-

operatoren \hat{H}' beschreibt die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes der Strahlung (ebene Welle) mit

den elektrischen und magnetischen Momenten des Kerns. Nach der Art der beteiligten Momente unterscheidet man z. B. magnetische Dipolübergänge (M1) oder

elektrische Quadrupolübergänge (E2); auch gemischte Übergänge (M1+E2) sind bekannt. Im

Falle des ^{57}Fe handelt es sich um einen fast reinen M1-Übergang.

Die weitere Ausformulierung der Theorie und allgegenwärtig anwendbare Gleichungen für die Übergangswahrscheinlichkeiten findet man in den Lehrbüchern der Mößbauerspektroskopie

[Weg66, Bar80, Spi84]. Im folgenden werden nur die Ergebnisse für zwei spezielle Fälle

aufgeführt, nämlich Ausdrücke für die Linienintensitäten bei einer magnetischen Dipolwechselwirkung und einer elektrischen Quadrupolwechselwirkung, jeweils für unpolarisierte Strahlung.

Die relativen Intensitäten der sechs Linien bei magnetischer Dipolaufspaltung sind nur vom

Winkel φ zwischen der Richtung des Magnetfeldes und der Strahlausbreitungsrichtung abhängig:

$$a_1 = a_6 = \frac{3}{16}(1 + \sin \varphi) \quad (3.74)$$

$$a_2 = a_5 = \frac{1}{4}(\cos \varphi)$$

$$a_3 = a_4 = \frac{1}{16}(1 + \sin \varphi)$$

Die Indizes in Gl. (3.74) bezeichnen die Linie. Die Intensitäten sind so normiert, daß die Gesamtintensität des Sextetts 1 beträgt.

Liegt ein polykristallines Probe vor, in der alle Raumrichtungen gleiche Wahrscheinlichkeit haben, so erhält man die Intensität durch Integration über alle Raumrichtungen. Man erhält dann das bekannte Verhältnis 3:2:1:1:2:3.

Die Intensitäten der beiden Dublettlinien bei elektrischer Quadrupolaufspaltung hängen in komplizierterer Weise vom Asymmetrieparameter η und zwei Winkeln ab, die die Richtung des γ -Strahls im Hauptachsensystem des elektrischen Feldgradienten beschreiben

[Zor65]. Soll die Intensitäten verwendet werden, um die Komponentend des EFG zu bestimmen, so ist die Formulierung von Zimmermann [Zim75] günstiger: Als reduzierte Intensität wird die Intensität der rechten Linie, bezogen auf die Summe der Intensitäten beider Linien, bezeichnet:

$$a = \frac{A_R}{A_R + A_L} \quad (3.75)$$

akann aus dem sogenannten Intensitätstensor \hat{A} und dem Einheitsvektor in Strahl ausbreitungsrichtung $\vec{e} = (e_x, e_y, e_z)$ berechnet werden:

$$a = \vec{e} \cdot (\hat{A} \cdot \vec{e}) = \sum_i \sum_j a_{ij} e_i e_j \quad \text{mit } i, j = x, y, z \quad (3.76)$$

Der spurlose Intensitätstensor \hat{I} wird durch folgende Beziehung definiert (\hat{E} ist die Einheitsmatrix):

$$\hat{I} = \hat{A} - \frac{1}{2} \hat{E} \quad (3.77)$$

oder:

$$I_{ij} = a_{ij} - \frac{1}{2} \delta_{ij} \quad (3.78)$$

Zimmermann [Zim75] hat gezeigt, daß die Komponenten I_{ij} proportional zu den Komponenten V_{ij} des elektrischen Feldgradientensind:

$$e_0 Q V_{ij} = 8 |\Delta E_Q| I_{ij} \quad (3.79)$$

Wird von dem untersuchten Kristall eine ausreichende Anzahl von Mößbauerspektren mit unterschiedlicher Ausrichtung des Kristalls zum γ -Strahl aufgezeichnet, so lässt sich daher, zumindest im Prinzip, alle Komponentend des EFG berechnen. Eine wichtige Einschränkung in der Anwendbarkeit der Methode ergibt sich daraus, daß die Elementarzelle des untersuchten Kristalls oft mehrere kristallographisch äquivalente Gitterplätze enthält, die zur Richtung des γ -Strahls eine unterschiedliche Orientierung haben. Die beobachteten reduzierten Intensitäten ergeben sich dann als Mittelwert der Intensitäten, die durch die einzelnen Gitterplätze verursacht werden. Im Einzelfall können sich die Einflüsse einer EFG-Komponente daher zu null summieren; diese Komponente ist dann nicht bestimmbar. Im Mößbauerspektrum einer Pulverprobe ohne Textur beträgt das Intensitätsverhältnis der beiden Dublettlinien 1:1.

3.3 Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie

Nebender Transmissionsanordnung kann Mößbauerspektroskopie auch in der Rückstreuunganordnung betrieben werden (Abb. 3.8): Fallendie angeregten Atomkerne in der Probe in den Grundzustand zurück, entstehen Photonen und freie Elektronen, die mit einem geeigneten Detektor registriert werden können. Die dabei ablaufenden Vorgänge sind in Abb. 3.9 dargestellt.

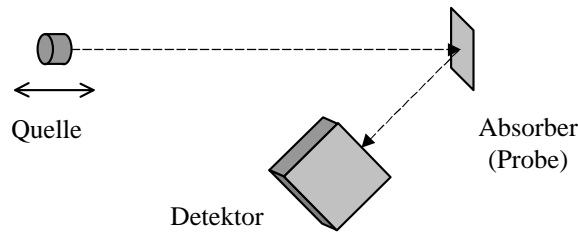


Abb. 3.8 Mößbauerspektrometer in Rückstreuordnung, schematisch

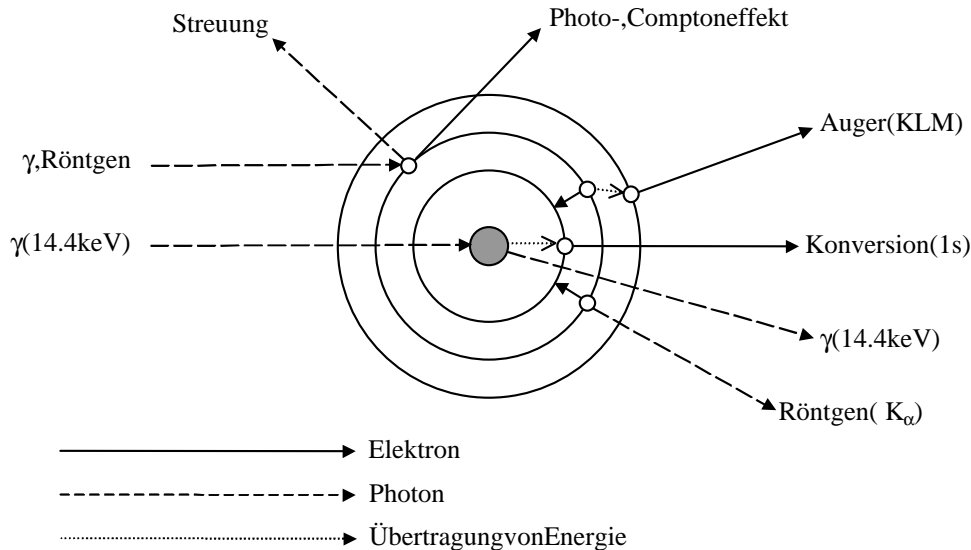


Abb. 3.9 Prozesse im Absorber

Wir in Detektor für Elektronen verwendet, spricht man von Konversionselektronen - Mößbauerspektroskopie (Conversion Electron Moessbauer Spectroscopy, CEMS): Konversionselektronen entstehen, wenn die vom Atomkern abgegebene Energie nicht als Photon abgestrahlt, sondern auf ein s-Elektron übertragen wird⁸; beim Auffüllen des freigewordenen Platzes kann fernere ein Auger-Elektron erzeugt werden. Abb. 3.10 zeigt schematische typisches Elektronenspektrum für ⁵⁷Fe-CEMS.

Die praktische Bedeutung von CEMS ergibt sich aus der Tatsache, daß die Elektronen im Probenmaterial eine sehr kurze Reichweite haben. Elektronen, die in tieferen Schichten entstehen, können nicht aus der Probe austreten und im Zähler registriert werden. CEMS ist also ein Verfahren zur gezielten Untersuchung der Probenoberfläche. Für ⁵⁷Fe liegt die Austrittstiefe in Abhängigkeit von der untersuchten Substanz bei 200 - 300 nm.

Jenach verwendeter apparativer Technik wird zwischen ICEMS (integrale CEMS) und DCEMS (differentielle CEMS) unterschieden: Bei ICEMS werden die Elektronen unabhängig von ihrer Energie registriert; als Detektoreineignensich einfache Proportionalzählrohre. Da die Elektronen auch in Gasen nur eine kurze Reichweite haben, wird die Probe oft im Inneren des Zählers montiert. Für DCEMS dagegen wird als Detektor ein Channeltron eingesetzt; aus der Elektronenenergie läßt sich auf die Tiefe zurückschließen, in der das Elektron entstanden ist, da es auf dem Weg an die Oberfläche durch Stöße Energie verliert. So läßt sich ein Tiefenprofil der Probe erstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ICEMS eingesetzt.

⁸Nur s-Elektronen haben im Kern eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die nicht null ist.

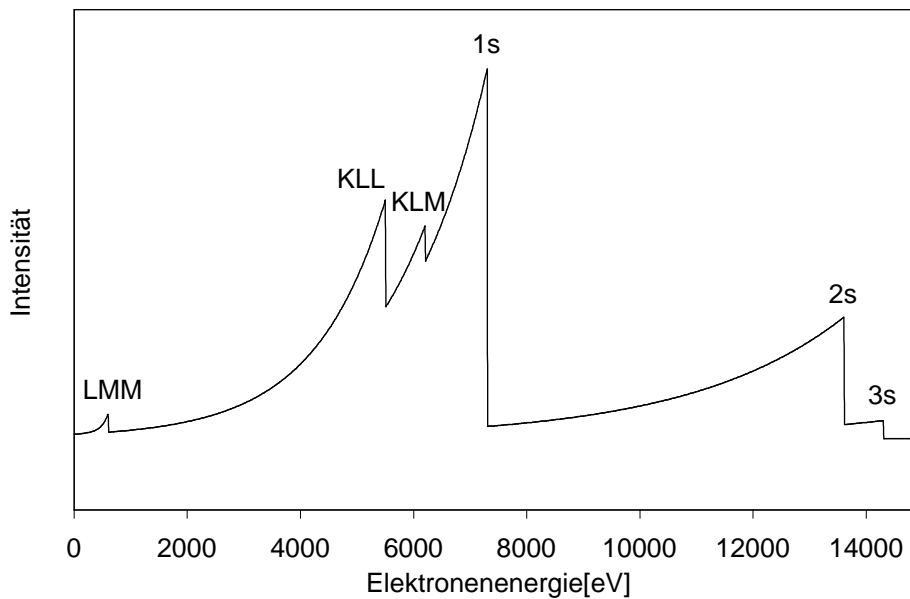


Abb. 3.10 Elektronenspektrum bei ^{57}Fe -CEMS⁹

GeradewegenseineshohenKonversionskoeffizienten(8.18)eignetsichdasNuklid ^{57}Fe gut fürdieKonversionselektronen -Mößbauerspektroskopie.Allerdingswirkt sich besonders hier diegeringeIsotopenhäufigkeitdurchniedrigeZählratenoftnachteilig aus.Hinzukommt ein unvermeidlicherStrahlungsuntergrunddurchnichtresonanteEreignisse (Photo -undCompton -elektronen, Abb. 3.9);dieEnergiedieserElektronenliegt imgleichenBereichwiedieder Konversions-undAugerelektronen,sodaßdiesesichmeßtechnisch nicht von den resonanten Ereignissen separieren lassen.

GegenüberderTransmissionsanordnungistdieAuswertungderSpektrenineinemPunktereinfach: WegendergeringenDickederuntersuchtenSchichtenkann einSättigungseffekt ausgeschlossenwerden;dasVerfahrenzurBerechnungdesTransmissionsintegralsmußhier nicht angewendet werden.

WerdenstattderKonversions -undAugerelektronendieentstehende γ -undRöntgenstrahlung registriert,sprichtman(imengerenSinne) vonRückstreuung-Mößbauerspektroskopie.Diese TechnikwurdeindieserArbeitnichtverwendet.

3.4 Mößbauerspektroskopie an kleinen Teilchen

Kleine Teilcheneiner Substanz (Teilchendurchmesser $\ll 100$ nm) mit kollektivem Magnetismus zeigen ein Phänomen, das als superparamagnetische Relaxation oder kurz Superparamagnetismus bezeichnet wird [Mør87]:

Die Magnetisierungsenergie eines solchen Teilchens kann so klein sein, daß die thermische Energie ausreicht, um den Magnetisierungsvektor zwischen verschiedenen leichten Magnetisierungsrichtungen wechseln (relaxieren) zu lassen. Solche Teilchen verhalten sich also wie sehr große paramagnetische Moleküle, was zu der Bezeichnung „Superparamagnetismus“ für dieses Phänomen geführt hat.

⁹Zur Bezeichnung der Auger -Elektronen wird gewöhnlich ein Kürzel aus drei Buchstaben verwendet: Z.B. entsteht ein KLM -Elektron beim Auffüllen eines Lochs in der K -Schale durch ein Elektron aus der L -Schale; die freiwerdende Energie wird auf ein Elektron in der M -Schale übertragen, das dadurch freigesetzt wird.

Die Magnetisierungsenergie ist proportional zum Teilchenvolumen V und hängt von einem substanzspezifischen Wert τ_0 ab, der magnetischen Anisotropiekonstanten K . Die Relaxationszeit τ , also die mittlere „Lebensdauer“ eines Magnetisierungszustands, ist eine Funktion der Temperatur T :

$$\tau = \frac{M\sqrt{\pi}}{K\gamma_0} \cdot \left(\frac{kT}{KV} \right)^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{KV}{kT}} \quad (3.80)$$

In dieser Gleichung bezeichnet M die Magnetisierung, k die Boltzmann-Konstante und γ_0 das gyromagnetische Verhältnis. Die Temperaturabhängigkeit von τ ist im wesentlichen durch den exponentiellen Term gegeben; im allgemeinen faßt man daher die präexponentiellen Faktoren zu einer Konstanten τ_0 zusammen:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{KV}{kT}} \quad (3.81)$$

τ_0 liegt in der Größenordnung von 10^{-10} bis 10^{-12} s.

Gleichung (3.81) gilt für Teilchen mit zwei leichten Magnetisierungsrichtungen. In anderen Fällen muß ein geometrischer Faktor A beachtet werden, der von der Teilchenform und der Zahl der leichten Magnetisierungsrichtungen abhängt [Ham94]:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{1}{A} \cdot \frac{KV}{kT}} \quad (3.82)$$

Für das Aussehen des Mößbauerspektrums einer solchen mikrokristallinen Substanz ist es entscheidend, ob die Relaxationszeit größer oder kleiner als die „Beobachtungszeit“ der Mößbauerspektroskopie ist. Diese Beobachtungszeit ist, anschaulich gesprochen, die Zeit, die das magnetische Moment des Kerns benötigt, um sich auf das Magnetfeld einzustellen. Wechselte die Richtung des Feldes schneller, so kann mit der Mößbauerspektroskopie lediglich das zeitlich gemittelte Feld gemessen werden. Beträgt der zeitliche Mittelwert 0, so wird keine magnetische Hyperfeinaufspaltung beobachtet.

Die Beobachtungszeit ist durch die Larmor-Präzessionszeit τ_L gegeben, also nach halbklassischer Vorstellung durch die Umlaufzeit des magnetischen Moments um die Richtung des Magnetfeldes:

$$\tau_L = \gamma \cdot B = g \cdot \frac{\mu_N}{\hbar} \cdot B \quad (3.83)$$

Darin ist γ das gyromagnetische Verhältnis des Kerns und g der Kern-g-Faktor. Für die typischen magnetischen Hyperfeinfelder von Eisenverbindungen (ca. 50 T) hat τ_L eine Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-8} s.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit bewirkt, daß nur unterhalb einer bestimmten Temperatur, der Blockingtemperatur T_B , das Sechslinien-System auftritt, daß man auch bei Messungen an dichten kompakten Substanzen erhält. Oberhalb dieser Temperatur ist ein ein- oder zwei-Liniensystem zu beobachten. Ist die Anisotropiekonstante der Substanz bekannt, kann aus der Blockingtemperatur die Teilchengröße berechnet werden.

Auch unterhalb der Blockingtemperatur wirkt sich das Teilchenvolumen auf die Größe der magnetischen Hyperfeinaufspaltung aus: Die thermische Energie bewirkt, daß der Magnetisierungsvektor schwankt und die leichte Magnetisierungsrichtung ausführt (kollektive magnetische Anregung). Dies führt zu einer Verminderung des effektiven Hyperfeinfeldes B_0 gegenüber dem magnetischen Hyperfeinfeld im kompakten Material B_0 . Bist gegeben durch

die zeitliche mittlere Projektion des Magnetisierungsvektors auf die leichte Magnetisierungsrichtung:

$$B = B_0 \cdot \langle \cos\varphi \rangle \quad (3.84)$$

Für $kT/KV \ll 1$ gilt die Näherung:

$$\frac{B}{B_0} = 1 - \frac{kT}{2KV} \quad (3.85)$$

4 Experimentelles

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Ausgangsmaterial

Beidem untersuchten Kristall handelte es sich um ein Fundstück aus San Carlos in Arizona, USA. Der blaß grüne Stein hatte eine Größe von ca. $2.5 \times 1.5 \times 1.0 \text{ cm}^3$ und gut ausgeprägte Kristallflächen.

4.1.2 Präparation der Kristallscheiben und der pulverisierten Proben

Aus dem Kristall sollten Scheiben präpariert werden, deren Oberflächen senkrecht zu den kristallographischen Achsen verläuft. Eine grobe Orientierung wurde anhand der sichtbaren Kristallflächen vorgenommen; um den Kristall exakt auszurichten, wurde er auf einem Goniometerkopf befestigt und Röntgenbeugungsaufnahmen nach dem Laue-Verfahren angefertigt.

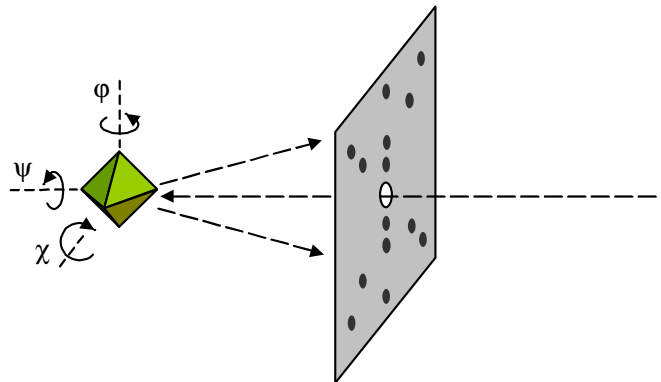


Abb. 4.1 Ausrichtung des Kristalls durch Auswertung von Laue-Aufnahmen

In den Aufnahmen sind Serien von Reflexen sichtbar, die näherungsweise auf einer Geraden liegen; sie gehören jeweils zu einer Gruppe von „verwandten“ Gitterebenen, z.B. (110), (120), (130) usw. Der Kristall wird nun so gedreht (Abb. 4.1), daß der Schnittpunkt dieser gedachten Geraden in der Bildmitte zu liegen kommt; die erforderlichen Drehwinkel können aus der Lage des Schnittpunktes berechnet werden (Abb. 4.2). In dieser Position sollte der Röntgenstrahl parallel zu einer der Kristallachsen verlaufen; ob dies der Fall war und um welche Achse es sich handelt, wurde durch weitere Röntgenbeugungsexperimente bestimmt (Kap. 4.3.1). Nach erfolgter Ausrichtung wurde der Kristall mit Kunstharz dauerhaft an einem Aluminiumquader befestigt, dessen Kanten somit parallel zu den Kristallachsen verlaufen. Dieser Quader wiederum kann so an die Probenhalterung der verwendeten Kristallsägemontiert werden, daß die Schnitte parallel zu seinen Flächen erfolgen. So wurden unter Verwendung einer Diamanttrennscheibe verschiedene Kristallscheiben mit einer Dicke von 0.7 mm präpariert. Die Proben wurden beidseitig unter Einsatz von Diamantspray angeschliffen und poliert; die kleinste verwendete Körnung betrug $1 \text{ }\mu\text{m}$. Dabei trat die Schwierigkeit auf, eine geeignete Befestigung für die Probe zu finden, die einerseits der mechanischen Belastung beim Polieren standhält, sich aber andererseits rückstandsfrei entfernen läßt; insbesondere durfte die bereits präparierte Seite der Kristallscheiben nicht beschädigt werden. Befriedigende Resultate wurden mit der Verwendung von Quarzwachs erzielt: Eine kleine Menge Wachs wurde im

Wasserbadaufgeschmolzen und die Probe so auf den Probenhalter aufgeklebt. Bei Raumtemperatur weist das Wachs eine ausreichende Festigkeit auf. Durch erneutes Erhitzen im Wasserbad läßt sich die Probe nach dem Polieren wieder ablösen; Wachsreste können mit Petroleum entfernt werden. Eine Kontrolle der Probeoberfläche erfolgte unter dem Lichtmikroskop; sie wies nach dem Polieren keine erkennbaren Kratzer oder Unebenheiten auf. Für die Probecharakterisierung mittels EDX (Kap. 4.3.3) wurde ein Bruchstück des Kristalls in Kunstharz eingebettet, angeschliffen und ebenfallspoliert. Die verwendeten Geräte und Materialien sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Die pulverisierten Proben wurden aus Bruchstücken unter Verwendung einer Achat-Kugelmühle hergestellt.

Tab. 4.1 Für die Probenpräparation verwendete Geräte und Materialien

| | |
|-------------------------|--|
| Schleif-/Poliergerät | Struers DAP -V |
| Poliermittel | Struers DP -Spray P6,3 und 1 μm |
| Poliertücher | Struers DP -Dur (gewebte Seide) |
| Schmier- und Kühlmittel | Struers DP -Lubricant Blue |
| Einbettungsmittel | Struers EpoFix (Epoxidharz) |

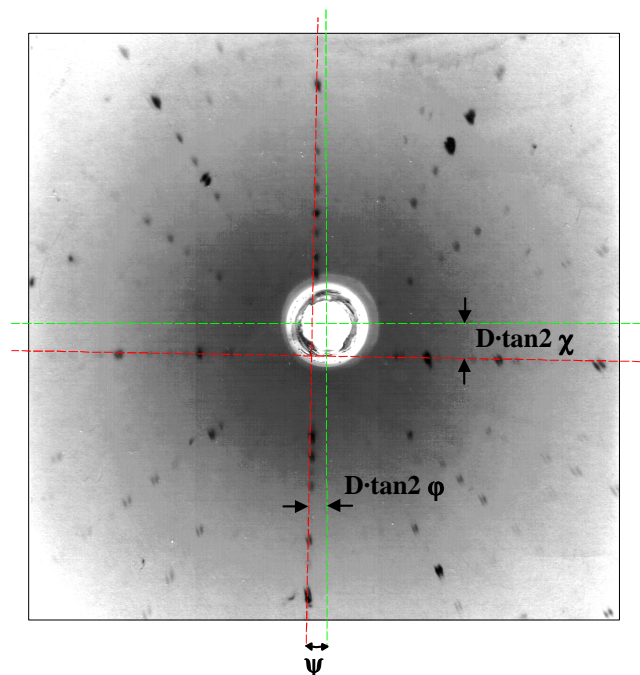


Abb. 4.2 Laue -Aufnahme eines unvollkommen ausgerichteten Kristalls

4.2 Oxidationsversuche

Um die Bildung von Fe^{3+} -haltigen Phasen bei der Oxidation von Olivin zu untersuchen, wurden Olivin-Einkristallscheiben in einem Röhrenofen an Lufterhitzt. Die Scheiben wurden dazu auf einem Platindrahtnetz platziert, daß nur die Kanten das Netz berührten. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wiesen alle Scheiben die gleiche kristallographische Orientierung auf, nämlich (100). In Tab. 4.2 sind die durchgeführten Experimente und die Versuchsbedingungen zusammengestellt.

Tab. 4.2 Oxidationsversuch mit Olivin -Einkristallscheiben

| Probe | Temperatur[°C] | Dauer[Stunden] |
|------------|----------------|----------------|
| O1-600/16 | 600 | 16 |
| O2-600/64 | 600 | 64 |
| O3-600/256 | 600 | 256 |
| O4-800/1 | 800 | 1 |
| O5-800/4 | 800 | 4 |
| O6-800/16 | 800 | 16 |
| O7-800/64 | 800 | 64 |

4.3 Probencharakterisierung

4.3.1 Röntgendiffraktometrie

Um die kristallographische Orientierung der Kristallscheiben zu bestimmen und die in Kap. 4.1.2 beschriebene Ausrichtung des Kristalls zu überprüfen, wurde Röntgendiffraktometrie eingesetzt.

Von drei Scheiben, die aus dem Kristall durch Schnitte senkrecht zu drei verschiedenen Raumrichtungen hergestellt worden waren, wurden Aufnahmen nach dem Laue-Verfahren und Beugungsdiagrammen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren angefertigt; bei letzteren wurde die Probe sommontiert, daß die Winkelhalbierende zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl senkrecht auf der Probenoberfläche stand. So sollten, wenn z.B. die Oberfläche parallel zu (100) ist, lediglich die Reflexe 000 beobachtet werden können. Unter Berücksichtigung der Auslöschungsbedingungen (Kap. 5.1.1) boten sich die Reflexe 200, 020 und 002 an, um die Orientierung der Kristallscheiben zu identifizieren.

Die Versuchsparameter, die für die Auswertung der Messungen erforderlich sind, sind in Tab. 4.3 aufgeführt.

Tab. 4.3 Versuchsparameter für die Röntgendiffraktometrie

| Parameter | Methode | Wert |
|----------------------|----------------|----------------------------|
| Wellenlänge | Debye-Scherrer | 154,178 pm (CuK α) |
| Abstand Probe – Film | Laue | 43 mm |

4.3.2 Optische Mikroskopie

Sowohl die unbehandelten als auch die oxidierten Kristallscheiben wurden unter dem Lichtmikroskop untersucht. Dabei wurden einige Luft einschüsse und kleine Sprünge im Randbereich der Probe gefunden; Fremdeinschlüsse, Phasengrenzen oder Hinweise auf einen Zonaraufbau des Kristalls wurden nicht festgestellt.

Die oxidierten Proben wiesen im Gegensatz zu der Ausgangssubstanz eine matte Oberfläche und im Auflicht eine rotbraune Färbung auf; verschiedene Phasen waren auch hiernicht zu erkennen.

4.3.3 Energiedispersive Elektronenstrahl -Mikrobereichsanalyse

Die quantitative Zusammensetzung der Proben, insbesondere der Eisengehalt, wird im Rasterelektronenmikroskop durch energiedispersive Elektronenstrahl -Mikrobereichsanalyse (energy dispersive x-ray microanalysis, EDX) bestimmt: Bei dieser Methode wird der Elektronenstrahl auf einen bestimmten Punkt der Probenoberfläche gerichtet. Durch inelastische Stöße mit den Elektronen werden Atome aus dem Probenmaterial ionisiert. Beim Auffüllen der entstehenden Elektronenlücken mit einem Elektron aus einer der äußeren Schalen des Atoms entsteht die für das jeweilige Element charakteristische Röntgenstrahlung. Aus der Intensität dieser Strahlung werden die Massen- bzw. Stoffmengenanteile der vorhandenen Elemente ermittelt, im vorliegenden Fall Mg, Si, Fe und Ni. Wie bei diesen vergleichsweise leichten Elementen üblich, wurden die K α -Linien zur Auswertung verwendet. Die eingesetzten Geräte sind in Tab. 4.4 aufgeführt. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV gearbeitet.

Tab. 4.4 Für die EDX -Analyse verwendete Ausstattung

| | |
|-------------------------------|--|
| Sputtergerät | Balzers SCD040 |
| Kohlegarn- Verdampfungszusatz | Balzers CEA040 |
| Rasterelektronenmikroskop | Philips SEM515 |
| Detektor | EDAXECON -4 (Li -gedrifteter Si -Halbleiterdetektor) |
| Auswertungssoftware | SuperQuant |

Die gemäß Kap. 4.1.2 vorbereitete Probe wurde mit Kohlenstoff bedampft. Von verschiedenen Stellen der Probenoberfläche sowie von zwei Standardproben bekannter Zusammensetzung (Forsterit und Olivin) wurden Röntgenspektren aufgezeichnet.

4.4 Mößbauerspektroskopie

4.4.1 Raumtemperatur-Mößbauerspektroskopie

Der prinzipielle Aufbau eines Mößbauerspektrometers für Messungen in Transmission sind in Abb. 4.3 ersichtlich.

Indem Mößbauerantrieb ist die radioaktive Quelle auf einer Spulenträger mit zwei Wicklungen montiert, die im Luftspalte eines Permanentmagnetens schwingen kann. Der Funktionsgenerator erzeugt ein elektrisches Signal (e), dessen Form dem Geschwindigkeitsverlauf dieser mechanischen Schwingung entspricht. Die Antriebelektronik vergleicht das Signal mit der Spannung, die in einer der Wicklungen induziert wird (g); diese Spannung ist proportional zur tatsächlichen Geschwindigkeit der Quelle. Die Spannungsdifferenz wird elektrisch verstärkt und der zweiten Wicklung zugeführt (f); auf diese Weise werden Abweichungen von der Sollgeschwindigkeit kompensiert. Die Maximalgeschwindigkeit der Quelle kann variiert werden, indem die induzierte Spannung vor der Differenzbildung verstärkt wird¹⁰.

¹⁰ Der genaue Wert der Maximalgeschwindigkeit wird durch eine Vergleichsmessung an einer bekannten Mößbauerparameter ermittelt (Kap. 3.1.3, 4.4.2 und 5.2.1).

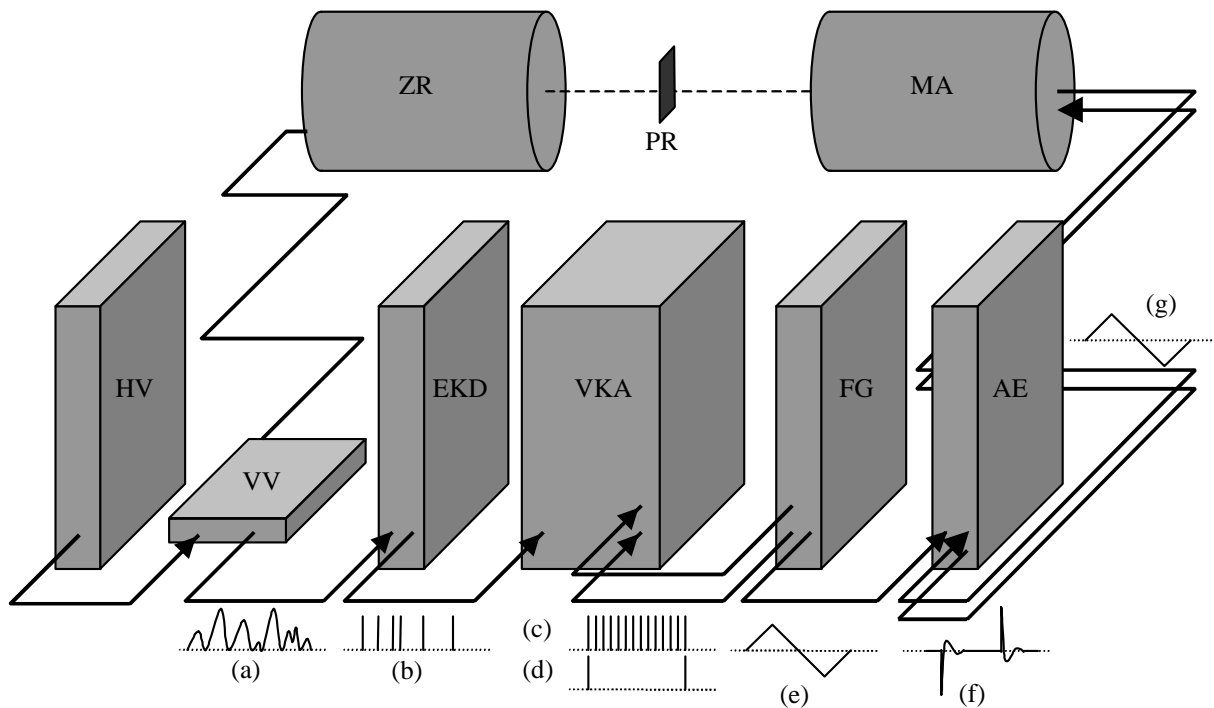


Abb. 4.3. Aufbau eines Mößbauerspektrometers

AE: Antriebselektronik EKD: Einkanaldiskriminator
 FG: Funktionsgenerator HV: Hochspannungsversorgung
 MA: Mößbauerantrieb PR: Probe
 VKA: Vielkanalanalysator VV: Vorverstärker
 ZR: Zählrohr
 Die Funktion der Signale wird im Text erläutert.

Der Geschwindigkeitsverlauf entspricht einem Dreieckssignal (Abb. 4.4); dies ist die bei modernen Spektrometern übliche Standardeinstellung. Andere Signalformen (z.B. eine Sinusschwingung) haben den Nachteil, daß die Zeit, die die Probe in einem Geschwindigkeitsintervall Δv verweilt, nicht konstant ist; so erzeugte Mößbauerspektren haben also eine nicht konstante Grundlinie. Der Nachteil der Dreiecksschwingung ist eine Abweichung des realen Bewegungsverlaufs von der idealen Form an den Punkten maxima (positiver und negativer) Geschwindigkeit.

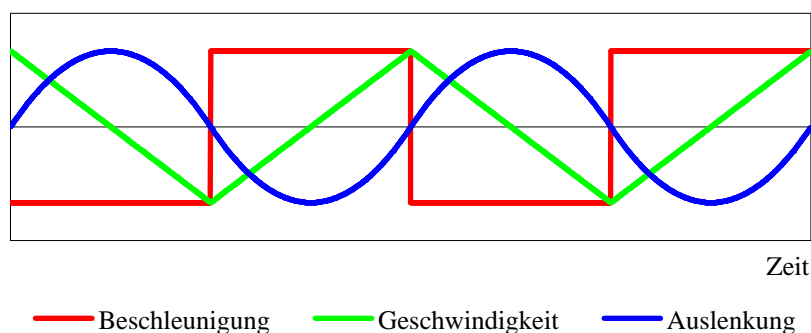


Abb. 4.4. Bewegung der Mößbauerquelle im Verlauf von zwei Schwingungsperioden

Die verwendeten Quellen hatten bei Lieferung eine Stärke von $9.25 \cdot 10^8$ Bq (25 mCi); sie enthalten metallisches ^{57}Co , ein diffundiert in eine Rhodiummatrix. Durch die diamagnetische Matrix mit kubischer Gittersymmetrie werden Hyperfeinwechselwirkungen in der Quelle ausgeschlossen; eine solche Quelle hat nur eine Emissionslinie. Debye-Waller-Faktor und Linienbreite der Quellen konnten den mitgelieferten Datenblättern entnommen werden. Die verwendeten Zählrohre sind gasgefüllte proportionalzählrohre. Bei Vorversuchen stellte sich heraus, daß handelsübliche Zählrohre stetig ein Leersignal im Mößbauerspektrum verursachen. Dies ist besonders störend, wenn Intensitäten oder Linienformen mit hoher Genauigkeit bestimmt werden sollen. Die vermutete Ursache waren eisenhaltige Fenstermaterialien (Glimmer oder Beryllium). Es wurde daher eine Spezialanfertigung eingesetzt, bei deren Bau konsequenteisenfreie Materialien verwendet wurden. Ein registriertes Ereignis löst im Zählrohr einen Ladungsimpuls in der Größenordnung von 10^{-12} A aus. Dieser Impuls wird vom Vorverstärker proportional verstärkt (a) und vom Einkanal diskriminator von Ereignissen getrennt¹¹, die nicht aus dem Mößbauerübergang stammen. Der Einkanal diskriminator liefert digitale Impulse (b) an den Vielkanal analysator, die dieser mit der Quellenbewegung synchronisiert und in einem von 1024 Kanälen zuordnet. Dazu sendet der Funktionsgenerator im Verlaufe einer Schwingungsperiode eine entsprechende Anzahl von Kanalfortschaltssignalen (c). Um die Synchronisation auch über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten, erzeugt der Funktionsgenerator zu Beginn jeder Schwingung zusätzliche ein Signal (d), das den Kanalzähler im Vielkanal analysator zurücksetzt. Während einer Messung wird das Spektrum vom Vielkanal analysator auf einem Monitor dargestellt; sobald die gewünschte Qualität (Signal-Rausch-Verhältnis) erreicht ist, kann das Spektrum über eine serielle Schnittstelle auf einen Computer übertragen und auf Diskette gespeichert werden. Die verwendeten Geräte werden in der Tab. 4.5 aufgeführt.

Tab. 4.5. Verwendete Geräte

| | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| Quelle | 25mCi |
| Antrieb | WisselMA260 |
| Antriebselektronik | HalderMR350,MR360 |
| Funktionsgenerator | HalderMP4,FG351 |
| Zählrohr | EigenbauderUniversitätSaarbrücken |
| Vorverstärker | BertholdLB2008 |
| Diskriminator/Hauptverstärker | CanberraMPA/TSCA2015A |
| Vielkanal analysator | HalderMCA3/1 |
| Auslesecomputer | AtariST1024 |

4.4.2 Das Hochtemperaturspektrometer

Um Mößbauerspektren bei hohen Temperaturen aufzunehmen, wurden die Proben in einen speziellen Ofen (Tab. 4.6) montiert. Ein solcher Ofen sollte Fenster haben, die eine hohe Durchlässigkeit für Röntgen- und γ -Strahlung aufweisen. Da die gelieferten Fenster aus Aluminium für diesen Zweck zu reichend waren, wurden Fenster aus Beryllium konstruiert und eingebaut.

Abb. 4.5 zeigt einen Querschnitt durch den Mößbauerofen. In Abb. 4.6 wird der Versuchsaufbau skizziert.

¹¹Ereignisse, die zufällige ähnliche Energie haben, können nicht abgetrennt werden (z.B. durch Compton effekte oder teilweise Absorption im Zählrohr). Sie verursachen den sogenannten Strahlungsuntergrund.

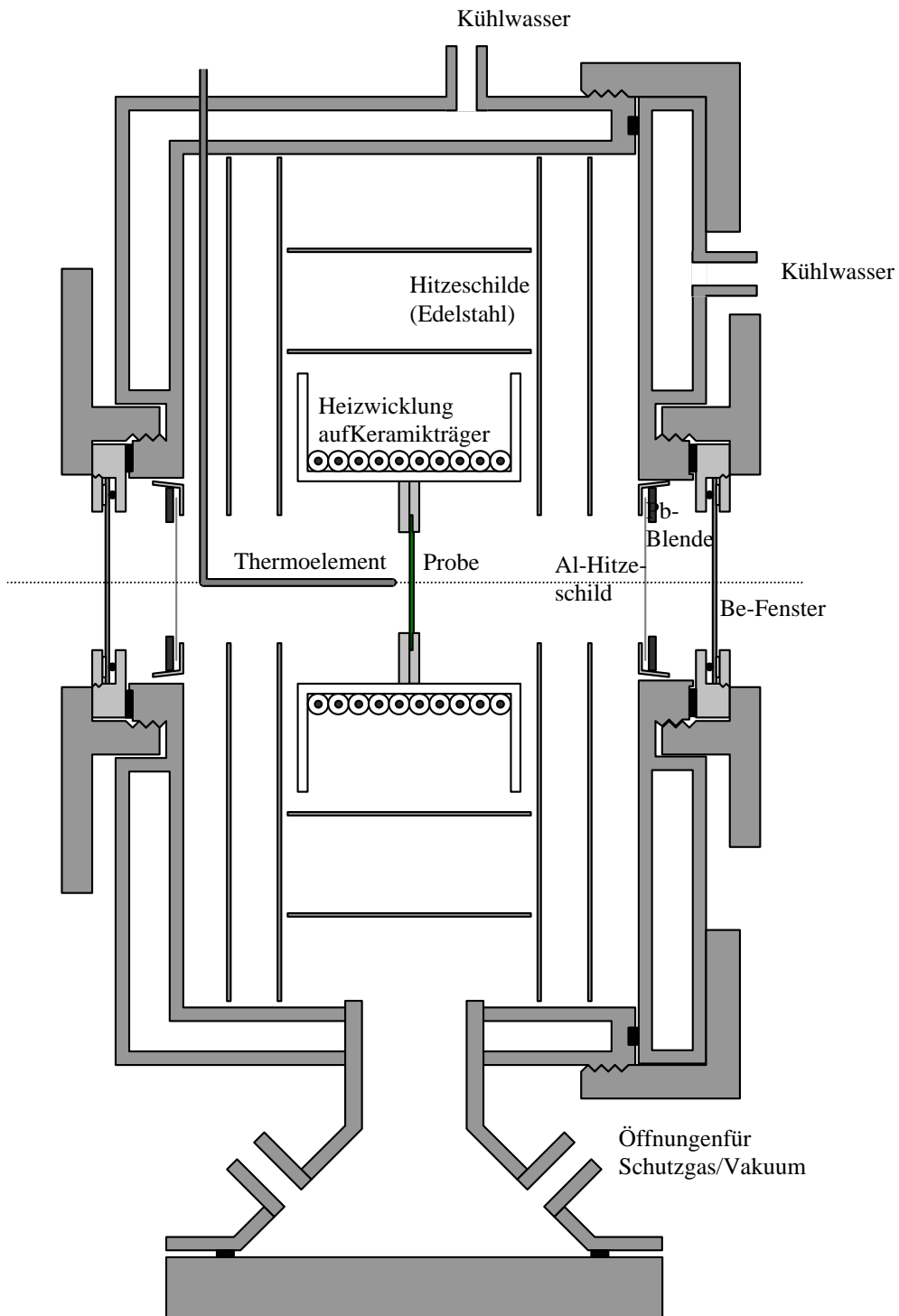


Abb. 4.5. Querschnitt durch den Mößbauerofen

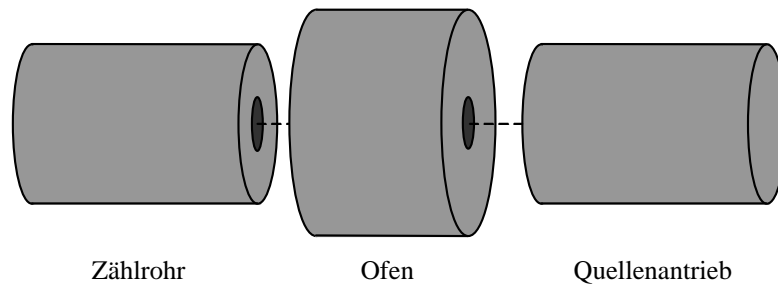


Abb. 4.6. Schematischer Aufbau des Hochtemperatur -Mössbauerspektrometers

Mit diesem Gerät ist es möglich, wahlweise unter Schutzgas oder im Vakuum zu arbeiten. Da Olivin bei hoher Temperatur oxidieren kann, wurde als Schutzgas nachgereinigtes Argon verwendet; ein Überdruck innerhalb der Apparatur soll darüber hinaus das Eindringen von Luft durch eventuelle Undichtigkeiten verhindern. Abb. 4.7 zeigt die Gas- und Pumpeninstallation. Die Regelung der Temperatur erfolgt über ein Thermoelement am Probenort und einen handelsüblichen Temperaturregler.

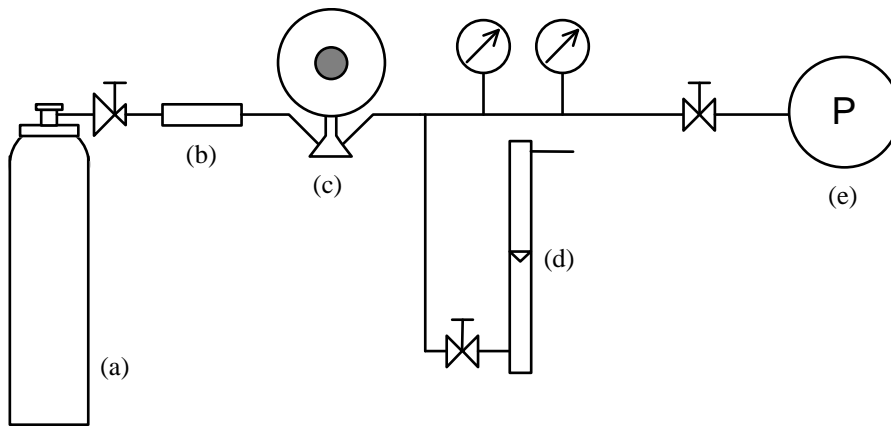


Abb. 4.7. Gas- und Vakuuminstallation des Hochtemperatur -Mössbauerspektrometers
 (a): Schutzgas (b): Gasnachreinigung
 (c): Mössbauerofen (d): Gasdurchflußmesser
 (e): Drehschieberpumpe

Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen und eine Auswertung der Spektren unter Verwendung des Transmissionsintegrals (Kap. 3.1.5 und 5.2.2) zu ermöglichen, muß verhindert werden, daß Strahlung an der Probe vorbei in das Zählrohr fällt. Für jede Probe wurde daher eine passende Blende aus Kupfer- oder Goldblech angefertigt; diese Materialien sind geeignet, da sie für die 14,4 keV-Strahlung der Quelle ein starkes Absorptionsvermögen haben. Abb. 4.8 zeigt die Probenhalterung. Für einige Messungen wurde die Halterung so montiert, daß die Strahlung in einem Winkel von 45° auf die Probenoberfläche trifft.

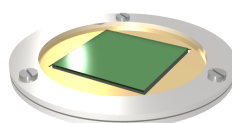


Abb. 4.8. Probenhalterung für Einkristallscheiben

In Tab. 4.6 erfolgte eine Aufstellung der verwendeten Geräte und Materialien.

Tab. 4.6. Geräte und Materialien, die für die Hochtemperaturmessungen verwendet wurden

| | |
|-------------------------|--|
| Mößbauerofen | Entwicklung des „Központi Fizikai Kutató Intézet“ (KFKI) der Ungarischen Akademie der Wissenschaft, Budapest |
| Temperaturregelung | Omron E5CN |
| Stromquelle (He-Isotop) | Eigenentwicklung Fachbereich Chemie (Universität Hamburg) |
| Schutzgas | Argon 6.0 (Linde) |
| Nachreinigung | Oxysorb (Messer - Griesheim) |

4.4.3 Messungen in Transmission bei Raumtemperatur und erhöhter Temperatur

Tab. 4.7 stellt die Proben (Pulver und Einkristallscheiben mit unterschiedlicher Kristallographischer Orientierung) zusammen, die durch Transmissions-Mößbauerspektroskopie untersucht wurden. Alle Proben wurden aus dem gleichen Olivinkristall hergestellt (Kap. 4.1).

Tab. 4.7. Proben für Transmissions-Mößbauerspektroskopie

| Probenbezeichnung | Orientierung | Bemerkung |
|-------------------|--------------|------------------------|
| P1 | Pulver | |
| P2 | Pulver | Verdünnt mit Bornitrid |
| K1 | (100) | |
| K2 | (010) | |
| K3 | (001) | |

Probe P2 wurde mit Bornitrid verdünnt, um eine geringere Flächendichte von ^{57}Fe -Atomen zu ermöglichen. Auf diese Weise kann man erreichen, daß die Absorption nicht zu groß wird und daher die Linienform nicht zu stark von der Lorentzform abweicht. Alternativ kann natürlich weniger Probenmaterial verwendet werden, doch die Herstellung dünner gleichmäßiger Pulverschichten stellt ein Problem dar, wenn die Proben im Spektrometer in senkrechter Stellung montiert werden müssen. Die Pulverproben wurden in gleichmäßiger Schichtdicke zwischen hochreine Aluminiumfolie eingebettet und diese zwischen die beiden Ringe des Hochtemperatur-Probenträgers eingeklemmt (Abb. 4.8).

Tab. 4.8 gibt einen Überblick über die gemessenen Spektren mit zugehörigen Probenbezeichnungen, Temperaturen und der Richtung des γ -Strahls. Abb. 4.9 stellt die verschiedenen Richtungen des γ -Strahls relativ zu den kristallographischen Achsen anschaulich dar.

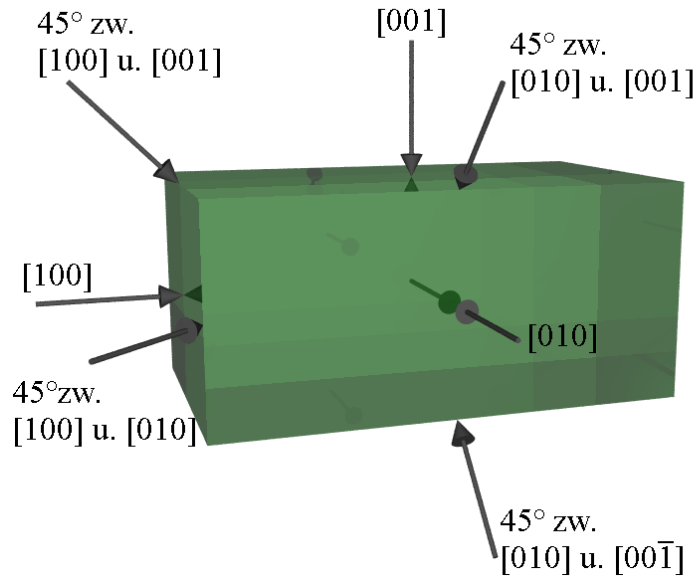


Abb. 4.9. Richtungen des γ -Strahls relativ zu den kristallographischen Achsen

Tab. 4.8. Übersicht: Transmissions-Mößbauerspektren.

Die Bezeichnung des Spektrums setzt sich aus der Probenbezeichnung, der Untersuchungstemperatur und einer laufenden Nummer zusammen. Wurde eine Probe bei mehreren Temperaturen unter mehreren Winkeln untersucht, so wurde an die Probenbezeichnung zur Unterscheidung ein Buchstabe (a, b, c) angehängt.

| Probe | Richtung des γ -Strahls | 20°C | 124°C | 225°C | 311°C | 391°C | 467°C | 547°C |
|-------|-------------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|----------------------------------|--------|
| P1 | Pulver | | | | | | P1-467 | |
| P2 | Pulver | | | | | | P2-467 | |
| K1 | [100] | | | K1-225 | K1-311 | K1-391 | K1-467-1 K1-467-2 K1-467-3 | K1-547 |
| K2 | [010] | K2-RT | K2-124 | K2-225 | K2-311 | K2-391 | K2-467-1 K2-467-2 | K2-547 |
| K3 | [001] | | | K3-225 | K3-311 | K3-391 | K3-467-1 K3-467-2 | K3-547 |
| K3 | 45° zw. [100] u. [001] | | | | | | K3a-467 | |
| K2 | 45° zw. [100] u. [010] | | | | | | K2a-467 | |
| K2 | 45° zw. [010] u. [001] | | | | | | K2b-467 | |
| K2 | 45° zw. [010] u. [00 $\bar{1}$] | | | | | | K2c-467 | |

Um die Auswertung der Spektren unter Verwendung des Transmissionsintegrals zu ermöglichen, wurde für jedes Spektrum der Strahlungsuntergrund bestimmt. Der Strahlungsuntergrund ist der Anteil der registrierten Ereignisse, die nicht aus dem Mößbauerübergang der Quelle stammen, sondern der Grundlinie des Spektrums (Abb. 4.10). Er wird fast ausschließlich durch Strahlung höherer Energie verursacht, die im Zählrohr nur teilweise absorbiert wurde. Filtert man die Mößbauerstrahlung heraus, so erhält man ein Spektrum, das nur aus Strahlungsuntergrund besteht; Mößbauerlinien treten nicht auf. Ein Vergleich mit einem Spektrum, das ohne diesen Filter, aber über den gleichen Zeitraum und mit unvariierteter Geometrie aufgenommen wurde, liefert den Strahlungsuntergrund als Verhältnis der Höhen der Grundlinien. Zwei solche Vergleichsspektren (mit und ohne Filter) wurden daher zu jeder Messung aufgezeichnet. Als Filter wurde eine Nickelfolie (Dicke 25 μm) verwendet. Diese absorbiert die 14.4 keV-Strahlung fast vollständig, Strahlung höherer Energie jedoch nur zu einem geringen Teil. Da aus diesen Vergleichsspektren lediglich die Höhe der Grundlinie bestimmt werden sollte, war eine Versuchsdauer von 3600 s ausreichend.

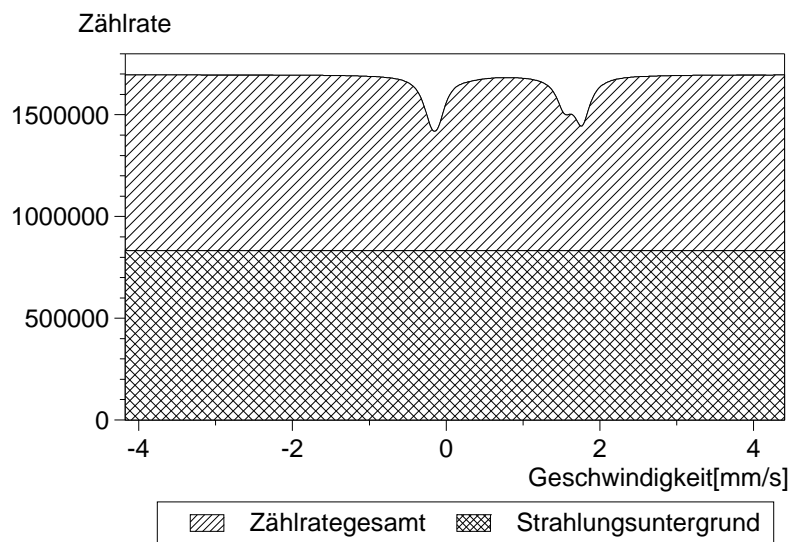


Abb. 4.10. Ein Teil der Zählrate bildet den nichtresonanzfähigen Strahlungsuntergrund

Der Vielkanalanalysator registrierte ein Spektrum zunächst lediglich als Liste von Zählraten, die jeweils einem von 512 Kanälen zugeordnet sind. Um die Kanalzahlen in Geschwindigkeiten (also Energien) umrechnen zu können, wurden daher Spektren von α -Eisenfolien aufgenommen. Dies geschah grundsätzlich bei Raumtemperatur.

Die Abbildungen 4.11, 4.12 und 4.13 zeigen exemplarisch drei Spektren; die Kanalzahlen wurden bereits in Geschwindigkeit umgerechnet (Kap. 5.2.1). Abb. 4.11 und Abb. 4.13 zeigen das typische Aussehen der Spektren von pulverförmigen Proben (Abb. 4.11) und Einkristallen (Abb. 4.13), jeweils bei hoher Temperatur. Der Vergleich zwischen Abb. 4.12 (Raumtemperatur) und Abb. 4.13 (467°C) verdeutlicht den Unterschied zwischen Raum- und Hochtemperaturspektren des Olivins.

Alle weiteren Spektren werden in Anhang A dargestellt.

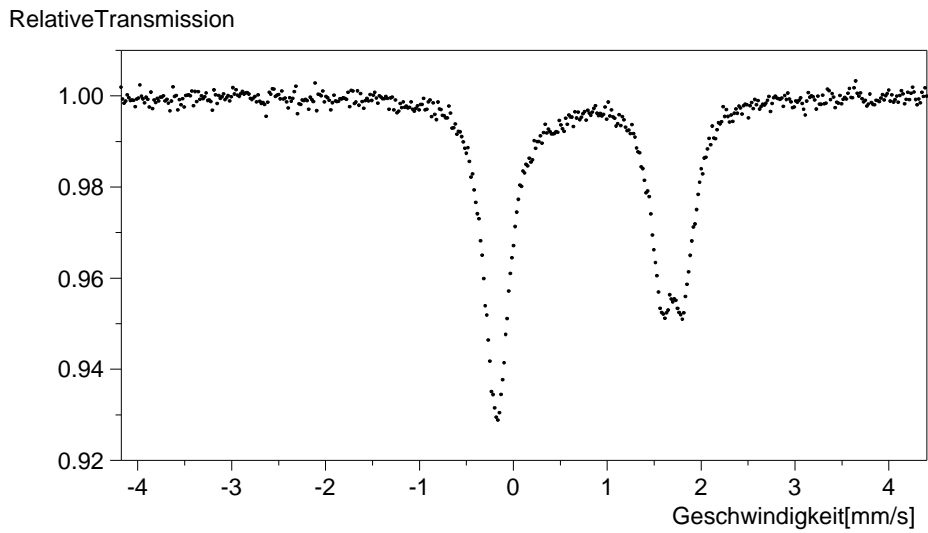


Abb. 4.11.MössbauerspektrumP2 -500:ProbeP2(Pulver),467°C

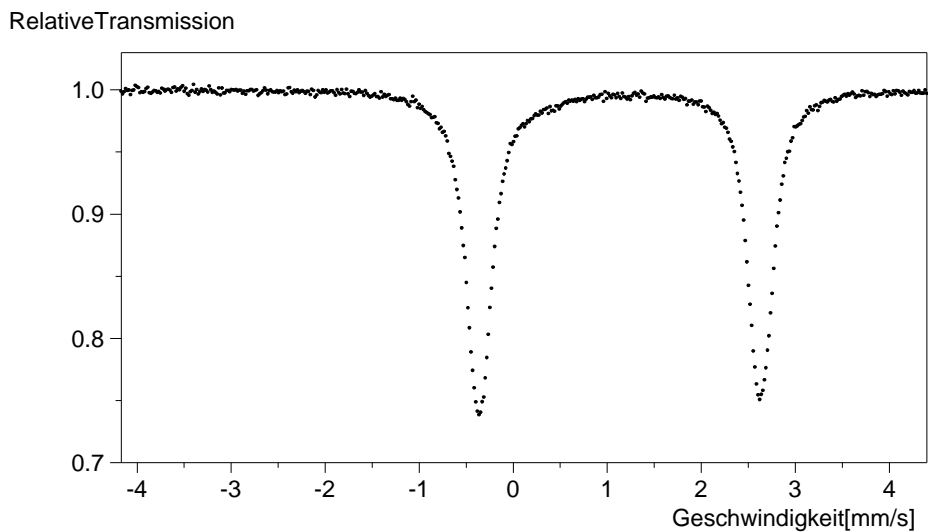


Abb. 4.12.Mössbau erspektrumK2 -RT:ProbeK2, γ -Strahl \perp [010],Raumtemperatur

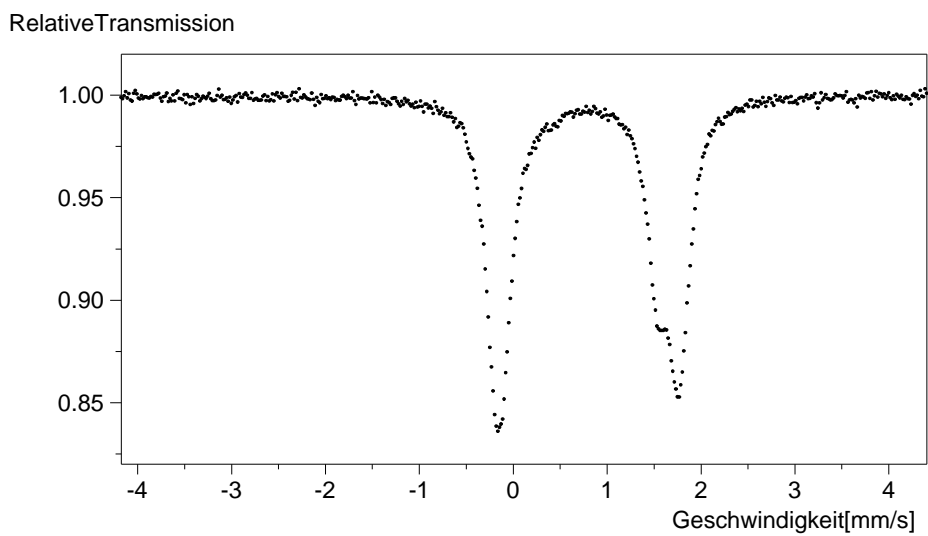


Abb. 4.13.MössbauerspektrumK1 -500-2:ProbeK1, γ -Strahl \perp [100],467°C

4.4.4 Das Konversionselektronenspektrometer

Umerstmals CEMS -Spektrenvon oxidierten Olivin-Einkristallen aufzunehmen, wurde ein CEMS-Detektor vom Typ WisselRikon 5 in ein Mößbauerspektrometer eingebaut und in Betrieb genommen (Abb. 4.14). Es handelt sich dabei um einen Gasdurchfluß-Proportionalzähler, bei dem die Probe im Inneren des Detektors montiert wird (Abb. 4.15) [Wag92]. Als Probenträger dienten Aluminiumschälchen; die Proben wurden darin mit einer Graphitsuspension („Leit-C“) aufgebracht (Abb. 4.16). Als Zählgas wurde Helium mit einer Beimischung von 10% Methanal-Löschgas verwendet; durch eine Schicht von 8 mm Helium (bei Atmosphärendruck) werden die Elektronen vollständig abgebremst, die γ - und Röntgenstrahlung jedoch nur zu einem geringen Teil absorbiert (0.01% für 14.4 keV). Die Regulierung des Gasflusses erfolgte über einen gewöhnlichen Blasen-Zähler; als Zuleitung für das Zählgas wurden PVC-Schläuche verwendet¹². Nachdem einbauder Probe und vordem Einschaltender Hochspannung mußte der Detektor 24 Stunden mit dem Zählgas gespült werden, um Sauerstoff und Feuchtigkeit zu entfernen; die Anwesenheit dieser Gase hätte eine erhebliche Zerstörung der Zähldrähte zur Folge.

Die verwendeten Geräte und Materialien sind in Tab. 4.9 zusammengestellt. Darüberhinaus entsprach das Spektrometer dem in Kap. 4.4.1 beschriebenen Aufbau.

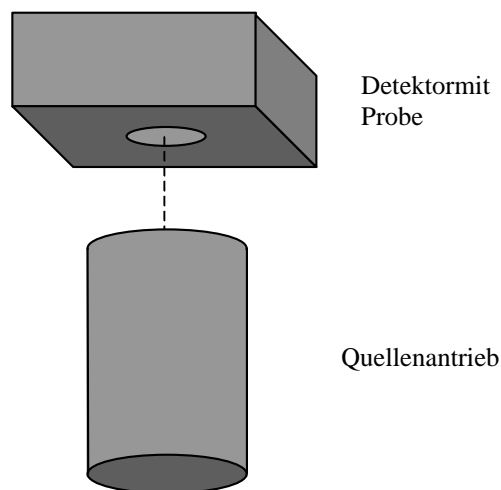


Abb. 4.14 CEMS -Spektrometer, schematisch

Tab. 4.9 Für CEMS verwendete Geräte und Materialien

| | |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| Detektor | WisselRikon 5 |
| Zählgas | 90% He/10% CH ₄ (Linde) |
| Verstärker und Einkanal diskriminator | Berthold LB2251 |

¹²Silikonschläuche dürfen nie eingesetzt werden, da diese bekanntermaßen eine hohe Durchlässigkeit für Wasserdampf haben.

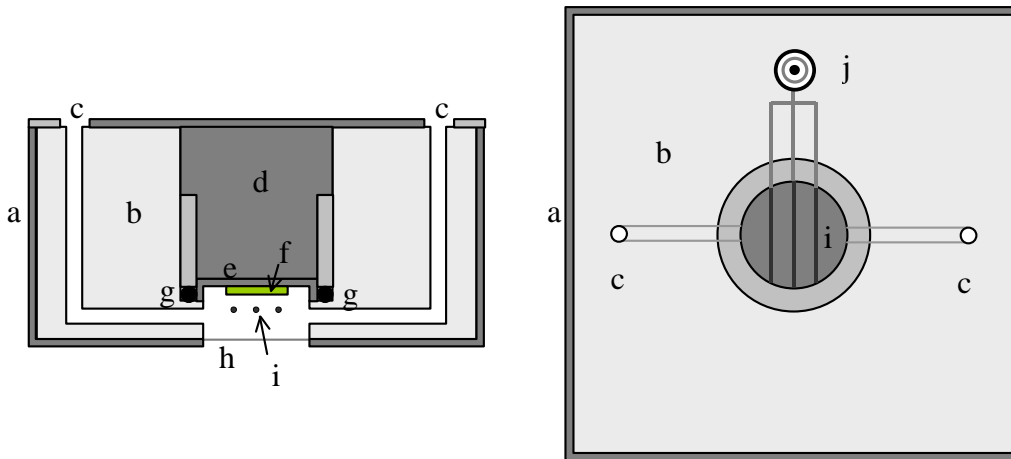


Abb. 4.15 Seitenansicht und Aufsicht des CEMS -Detektors (Aufsicht ohne Gehäusedeckel)

- a Gehäuse (Aluminium)
- b Kunstharzblock
- c Ein- und Auslaßöffnungen für Zählgas
- d Stempel (Aluminium) zur Erdung des Probenträgers
- e Probenträger
- f Probe
- g Dichtungsring
- h Fenster (Aluminium)
- i Zähldrähte (Wolfram/Rhenium, vergoldet)
- j Hochspannungsanschluß

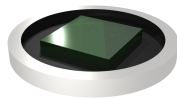


Abb. 4.16 Probenträger für CEMS

Vorversuch mit α -Eisenfolie (^{57}Fe -angereicht oder natürliches Isotopengemisch) verliefen erfolgreich; Abb. 4.17 zeigt exemplarisches solches Spektrum.

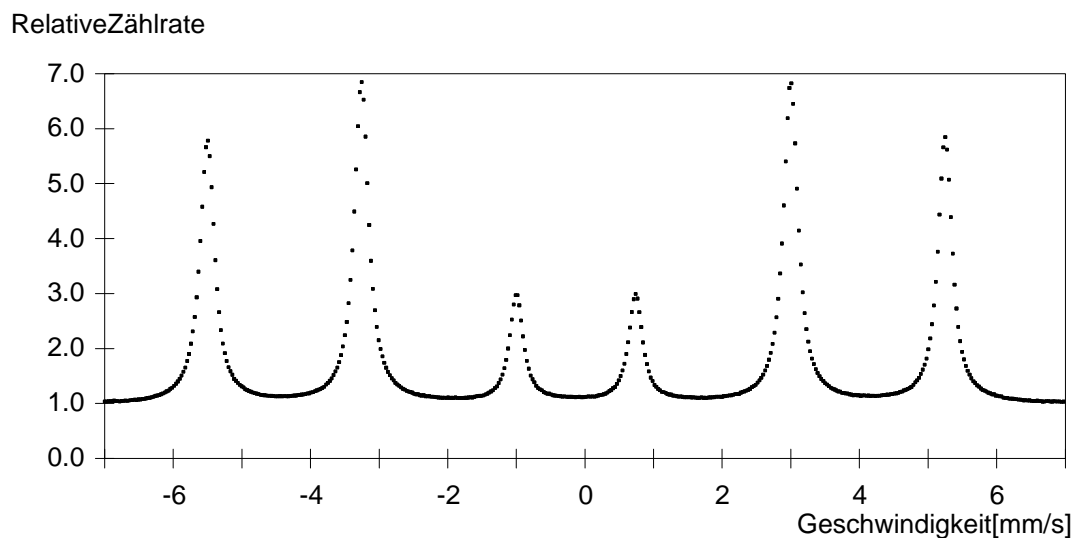


Abb. 4.17 Konversionselektronenspektrum einer α - ^{57}Fe -Folie

Bei Olivinproben hingegen stellt sich die resonante Zählrate als weniger befriedigend heraus, besonders im Verhältnis zum nichtresonanten Strahlungsuntergrund. Hierfür gibt es mehrere Gründe:

- Das untersuchte Material war natürlichen Ursprungs und enthielt daher nur 2,2% ^{57}Fe (relativ zum Gesamteisengehalt). Die Herstellung eines künstlichen Olivin-Einkristalls mit angereichertem ^{57}Fe ist jedoch äußerst aufwendig: Neben der erforderlichen hohen Temperatur und der langsamen Abkühlung ist insbesondere eine genaue Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes erforderlich, da es andernfalls zur Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} oder zur Reduktion zu Fe^0 kommt [Sch67].
- Der Eisenanteil am Gesamtkationengehalt (Eisen und Magnesium) betrug nur 8,6 Atom-% (Kap. 5.1.2). Leider sind größere, gut ausgebildete Olivinkristalle mit deutlicher Höhe im Eisenanteil außerordentlich selten.
- Eine große Anzahl Photo- und Compton-Elektronen entsteht durch die Strahlung der Quelle: Neben der 14,4 keV-Strahlung treten die 122- und 137-keV-Strahlungen sowie die charakteristische Strahlung der Rhodium-Matrix auf.
- Durch die austretenden Elektronen lädt sich die nichtleitende Probe mit zunehmender Versuchsdauer elektrostatisch auf. Die Feldstärke zwischen Probenoberfläche und Zählröhren wird also kleiner, und der Verstärkungsfaktor geht zurück.
- Die Größe der Zählimpulse war so gering, daß sie sich nicht gänzlich vom elektronischen Rauschen des Verstärkerstromen ließen.

Um die Zählstatistik zu verbessern und damit die Meßzeit zu verkürzen, wurden verschiedene Maßnahmen durchgeführt:

Zwischen Quelle und Detektor wurde eine Blende aus Blei montiert, die verhindert, daß neben der Probe unnötig viel Strahlung in den Detektor fällt und dort Photoelektronen auslöst. Die freie Fläche des Probenträgers (Aluminium) wurde mit Graphitsuspension bestrichen, da die Anzahl der Photoelektronen mit wachsender Ordnungszahl zunimmt. Ferner wurde während der Meßzeit die Hochspannungsoerhöht, daß möglichst die gleiche Zählrate wie bei Versuchsbeginn beibehalten wurde. Auf diese Weise sollte die zunehmende Aufladung der Probenoberfläche ausgeglichen werden. Wegen der Gefahr eines Überschlages kann die Spannung aber nicht auf über 1250 V erhöht werden. Zusätzlich wurde die Probe mit einigen Windungen eines dünnen hochreinen Aluminiumdrahtes umwickelt, der leitend mit dem Probenträger verbunden war. Diese eigentlich hier für vorgesehene Drahtgitter aus dem Lieferumfang des CEMS-Detektors erwies sich als ungeeignet: Zum einen waren die Drähte so dick, daß sie einen erheblichen Teil der Probenoberfläche verdeckten, zum anderen enthielten sie offenbareinennicht zu vernachlässigenden Anteil Eisen, der im Mößbauerspektrum erkennbar wurde.

Um eine gezielte Optimierung der Werte für die Hochspannung, die Strömungsgeschwindigkeit des Zählgases und die Einstellung des Einkanal-Diskriminators vornehmen zu können, wurde als Maß für die „Güte“ eines Spektrums das Verhältnis von Linienintensität N zur Standardabweichung σ der Grundlinie definiert, das in konstanter Meßdauer erreicht wird:

$$G = \frac{N}{\sigma} = \frac{N_{\text{Linie}} - N_{\text{Grund}}}{\sqrt{N_{\text{Grund}}}} \quad (4.1)$$

Darin ist N_{Linie} die Zählrate innerhalb und N_{Grund} die Zählrate außerhalb der Resonanz. Da die Zählrate der Poisson-Verteilung gehorcht, ist ihre Standardabweichung gleich der Wurzel der Zählrate. Die genannten Geräteparameter wurden in Testmessungen mit gleichbleibender Meßzeit variiert, daß Geinen maximalen Wert erreichte.

Es stellt sich heraus, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Zählgases im vom Hersteller empfohlenen Bereich von 20 - 50 Blasen/min kein signifikanten Einfluß hat. Der günstigste

Bereich für die Hochspannung ist 1000 - 1100 V. Als kritischer Hinweis auch die Einstellung des Einkanal Diskriminators, die natürlich gerätespezifisch ist.

Selbstverständlich besteht immer die Möglichkeit, die Zählrate durch Verringerung des Abstandes zwischen Quelle und Probe zu erhöhen. Wird der Abstand jedoch zu klein gewählt, kann es aus zwei Gründen zu einer Verzerrung des Spektrums kommen:

- Da Quelle und Probenichtpunkt förmig sind, verläuft die Richtung der γ -Strahlung nicht vollständig parallel zur Bewegungsrichtung der Quelle.
- Ist die Schwingungsamplitude der Quellenicht mehr klein gegenüber dem Abstand zur Probe, hängt die Zählrate vom Momentanen Position der Quelle ab.

Der verwendete Abstand betrug 65 mm. Die Auswirkungen dieses vergleichsweise geringen Abstandes auf die Spektren - und Linienform werden in Kap. 5.2.3 dargestellt.

Durch die beschriebenen Maßnahmen wurde erreicht, daß ein CEMS -Spektrum, abhängig von der Stärke der verwendeten Quelle, in 3 - 6 Wochen aufgenommen werden konnte (Kap. 4.4.5).

4.4.5 CEMS-Messungen

Die in Kap. 4.2 aufgeführten oxidierten Kristalle sowie eine nicht oxidierte Scheibe mit gleicher kristallographischer Orientierung wurden mit CEMS untersucht. Abb. 4.18 zeigt exemplarisch das Spektrum der Probe O5 -800/4; alle weiteren Spektren sind im Anhang B aufgeführt.

Ebenso wie bei den Messungen in Transmissionsanordnung wurden zur Geschwindigkeitskalibrierung Spektren von α -Eisen angefertigt; um die Meßzeiten abzukürzen, wurde hier an gereichertem ^{57}Fe verwendet. Die Auswertung dieses Spektren wird in Kap. 5.2.1 beschrieben. Die Bestimmung des Strahlungsuntergrundes aus Vergleichsspektren ist bei CEMS nicht erforderlich (Kap. 3.3 und 4.4.3).

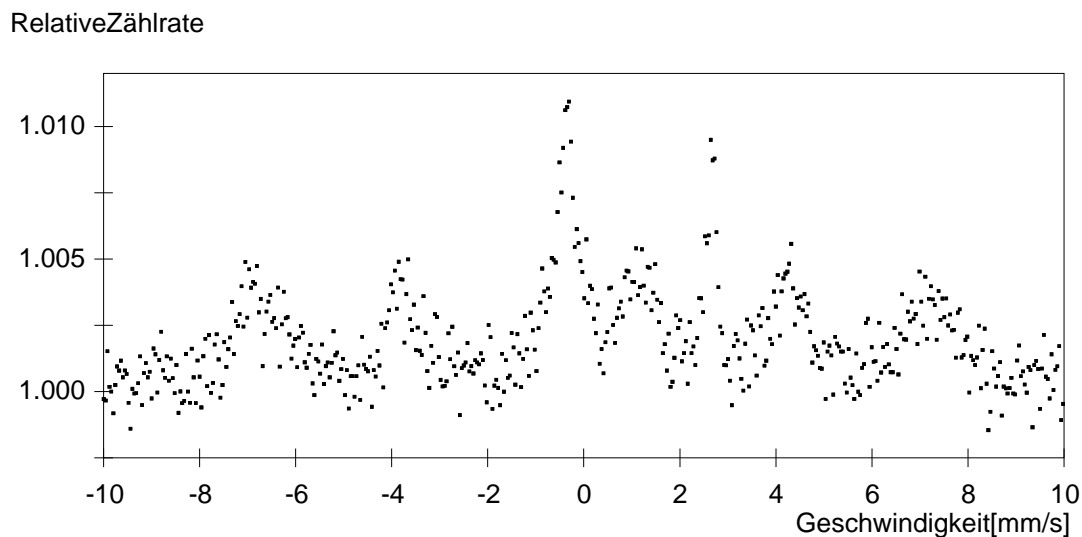


Abb. 4.18 CEMS -Spektrum der Probe O5 -800/4

4.5 Sicherheit und Entsorgung

4.5.1 Gefährliche Arbeitsstoffe

Die folgende Tabelle listet die verwendeten gefährlichen Arbeitsstoffe mit ihren Gefahrensymbolen, den R- und S-Sätzen sowie die erforderliche Entsorgung auf:

Tab. 4.10 Verwendete gefährliche Arbeitsstoffe

| Substanz | Gefahrensymbole | R- und S -Sätze | Entsorgung/Sammelbehälter: |
|---|-----------------|---|---|
| Bisphenol-A-Diglycidether (Einbettmittel Epofix) | Xi | R:36/38 -43 S:28.1 -37/39 | Polymerisiertes Endprodukt zu Feststoffabfällen |
| Triethylenamin (Härter für Epofix) | C | R:21 -34-43-52/53 S:26 -36/37/39-45-61 | Polymerisiertes Endprodukt zu Feststoffabfällen |
| Kühlmittel Lubricant Blue | F | R:11 S:9 -16 | (keine zu entsorgenden Rückstände) |
| Diamantspray | F | R:11 S:16 | Poliertücher mit Diamantpulver und Mineralien abrieb zu kontaminierten Arbeitsmitteln |
| Ethanol | F | R:11 S:7 -16 | Nicht halogenierte Lösungsmittel |
| Petrolether | F, Xn | R:11 -65 S:9 -16-29-33-62 | Nicht halogenierte Lösungsmittel |
| Zählgas für CEMS - Spektrometer (Helium mit 10% Methan) | F+ | R:12 S:9 -16-33 | Rückgabe der Druckgasflasche mit Restdruck an Hersteller |

Die Sammelbehälter wurden bei der zuständigen Stelle zur Entsorgung abgegeben.

4.5.2 Radioaktive Strahlung

Das Wesende der Mößbauerspektroskopie macht den Umgang mit radioaktiver Strahlung für den Anwender zugänglich. Die rechtliche Grundlage für die Sicherheitsvorkehrungen bildet die Strahlenschutzverordnung [Str90].

Nach wie vor liegen keine gesicherten Erkenntnisse über die Gefährlichkeit kleiner Mengen radioaktiver Strahlung vor. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß auch eine geringfügige Erhöhung der Strahlenbelastung über das natürliche Niveau hinaus die Wahrscheinlichkeit gesundheitlicher Spätschäden erhöht.

Zur Vermeidung einer unnötigen Exposition wurden folgende Maßnahmen getroffen:

- Minimierung der Expositionszeit: Das Labor, in dem die Mößbauerspektrometer aufgestellt sind, ist kein ständiger Arbeitsplatz. Der Aufenthalt wurde auf das Maß beschränkt, das unmittelbar zur Durchführung der Experimente (Auf- und Umbau der Spektrometer, Probenwechsel) erforderlich war.
- Abstand: Die Strahlenbelastung verhält sich umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes. Beim Wechsel einer Mößbauerquelle wurde die Quelle daher nicht direkt mit der Hand montiert, sondern mit einem ca. 50 cm langen Stab, der am Ende mit einer speziellen Greifvorrichtung ausgestattet ist. Allerdings wird durch das kompliziertere Handling mit diesem Werkzeug und die dadurch verlängerte Arbeitsdauer ein Teil der gewonnenen Sicherheit wieder aufgegeben.
- Abschirmung: Die Spektrometer wurden durch Bleiplatten, Bleiziegel und gegossene Bleiummantelungen abgeschirmt. Eine Lage von 5 mm Blei soll ausreichend sein, um die Strahlung inerten typischen Mößbauerquelle ausreichend zu absorbieren [Mey92]. Messungen haben jedoch ergeben, daß dies nicht der Fall ist. Mögliche Gründe hierfür sind geringe Mengen anderer radioaktiver Kobaltisotope in der Quelle oder andere Zerfallsar-

tendes ^{57}Co : Miteiner Wahrscheinlichkeit von 0.18% zerfällt ^{57}Co in einen höherangeregten Zustand des ^{57}Fe , bei dessen Übergang in den Grundzustand γ -Quanten von 0.7 MeV entstehen [Bro86]. Diese Strahlung wird bei weitem weniger stark durch Blei absorbiert. Eine Reduktion der Strahlungsintensität auf das natürliche Niveau ist nicht zu erreichen.

5 Auswertung

5.1 ErgebnissederProbencharakterisierung

5.1.1 Röntgendiffraktometrie

Im Falle der vorliegenden Raumgruppe $Pm\bar{c}n$ sind bei der Auswertung der röntgendiffraktometrischen Untersuchung die in Tab. 5.1 aufgeführten Reflexionsbedingungen zu beachten.

Tab. 5.1 Reflexionsbedingungen für Raumgruppe $Pm\bar{c}n$

| Symmetrieelement | betroffene Reflexe | Reflexionsbedingung |
|-------------------|--------------------|---------------------|
| $c \perp b$ | $h0l$ | $l = 2n$ |
| $n \perp c$ | $hk0$ | $h + k = 2n$ |
| $2_1 \parallel a$ | $h00$ | $h = 2n$ |
| $2_1 \parallel b$ | $0k0$ | $k = 2n$ |
| $2_1 \parallel c$ | $00l$ | $l = 2n$ |

Die Reflexe in den Röntgenbeugungsdiagrammen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren sind in Tab. 5.2 zusammengestellt. Die Berechnung der Gitterebenenabstände erfolgt wie üblich anhand der Bragg'schen Reflexionsbedingung:

$$2 \sin \Theta \cdot d = \lambda \quad (\lambda = 154.178 \text{ pm}) \quad (5.1)$$

Tab. 5.2 Röntgenbeugungsreflexe (Debye-Scherrer)

| Probe | Θ | $d[\text{pm}]$ | hkl | $d_{\text{theor}}[\text{pm}]$ |
|-------|--------------|----------------|-------|-------------------------------|
| K1 | 14.9° | 300 | 200 | 300 |
| K1 | 31.0° | 150 | 400 | 150 |
| K2 | 19.0° | 237 | 020 | 238 |
| K3 | 8.7° | 510 | 002 | 512 |

Die Indizierung von Laue-Aufnahmen ist schwieriger, da wegen der Verwendung „weißer“ Röntgenstrahlung die Bragg'sche Gleichung nicht angewendet werden kann, um die zuden Reflexen gehörenden Gitterebenenabstände zu berechnen. Andererseits kann eine Hypothese über die Orientierung der Probe überprüft werden, indem ein theoretisches Beugungsbild berechnet und mit der Laue-Aufnahme verglichen wird. Zu diesem Zweck wurde ein einfaches Computerprogramm erstellt, das die Lage der Reflexe ermittelt, und zwar aus den Angaben über Gitterkonstanten, Richtung des Röntgenstrahls im kristallographischen Koordinatensystem, Abstand der Probe zum Film und den Reflexionsbedingungen (Tab. 5.1). So wurden (unter Vernachlässigung der Reflexintensitäten) Beugungsbilder für die Strahlrichtungen $[100]$, $[010]$ und $[001]$ simuliert. In Abb. 5.1 sind die Laue-Aufnahme von Probe K1 und das theoretische Beugungsbild für $[100]$ gegenübergestellt.

Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung nach der Laue- und nach der Debye-Scherrer-Methode hinsichtlich der kristallographischen Orientierung der Proben stimmen überein. Sie sind in Tab. 5.3 zusammengestellt.

Tab. 5.3 Kristallographische Orientierung der Probenoberfläche

| Probe | Gitterebene |
|-------|-------------|
| K1 | (100) |
| K2 | (010) |
| K3 | (001) |

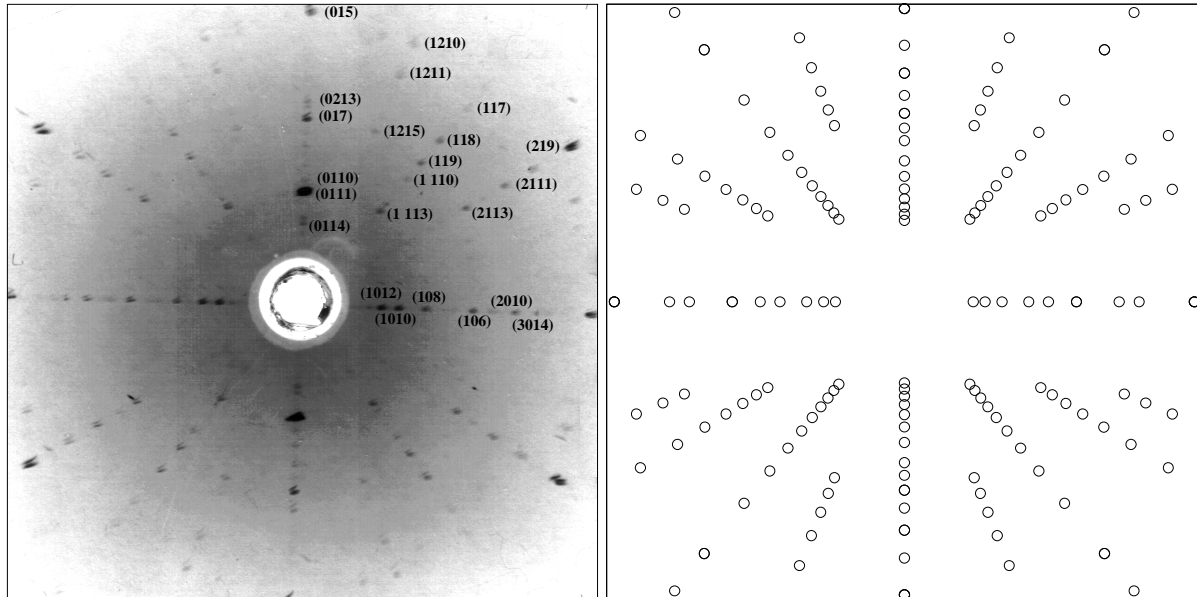


Abb. 5.1 Reale und simulierte Laue - Aufnahme einer Kristallscheibe in (100) - Orientierung (Probe K1)

5.1.2 Energiedispersive Elektronenstrahl - Mikrobereichsanalyse (EDX)

Die Elementzusammensetzung des untersuchten Olivins wurde durch Auswertung der durchgeführten EDX - Analysen (Kap. 4.3.3) ermittelt:

In erster Näherung ist die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung proportional zum Massenanteil des jeweiligen Elements in der Probe. Durch Vergleich mit der Linienintensität I_0 bei Verwendung des reinen Elements unter identischen Versuchsbedingungen erhält man den sogenannten k - Wert:

$$k = \frac{I}{I_0} \quad (5.2)$$

In der Praxis verzichtet man jedoch gewöhnlich auf die Vergleichsmessungen mit reinen Elementen und damit auf die Ermittlung absoluter k - Werte; relative k - Werte (das Verhältnis zweier k - Werte verschiedener Elemente, also in erster Näherung das Massenverhältnis dieser Elemente in der Probe) erhält man aus den Intensitäten mittels einer elementspezifischen Proportionalitätskonstanten P :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{P_1 \cdot k_1}{P_2 \cdot k_2} \quad (5.3)$$

Diese Proportionalitätskonstante wird von der Auswertungssoftware „SUPERQUANT“ berechnet. Die folgenden Faktoren fließen in P ein:

- Der Wirkungsquerschnitt $\Psi(E)$ (Einheit: m^2) beschreibt die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines Röntgenquants bestimmter Energie, bezogen auf die Wegstrecke, die ein Elektron mit der Energie E in der Probe zurücklegt. Ψ ist das Produkt aus Ionisationsquerschnitt, Fluoreszenz ausbeute und relativer Übergangswahrscheinlichkeit (die Wahrscheinlichkeit, daß die Elektronen lücken durch ein Elektron aus einer bestimmten Schale aufgefüllt wird).
- Es müssen nur Elektronen mit einer Energie größer als die Ionisierungsenergie berücksichtigt werden. Da die Elektronen durch die Stöße Energie verlieren, ist die Wegstrecke, auf der sie Atome ionisieren können, beschränkt. Dies wird durch das Massenbremsvermögen beschrieben.
- Bei den Stößen können Elektronen in der Nähe der Probenoberfläche so abgelenkt werden, daß sie wieder aus der Probe austreten und für weitere Ionisierungsvorgänge nicht zur Verfügung stehen. Dies wird durch den Rückstreufaktor berücksichtigt.
- Neben den Elektronen können auch Röntgenquanten höherer Energie zur Ionisation führen (Photoeffekt). Bei Reinelementproben können diese Quanten nur aus der Bremsstrahlung stammen, bei anderen Proben jedoch auch aus der charakteristischen Röntgenstrahlung eines anderen Elements (s.u.: Fluoreszenzkorrektur).
- Auf dem Weg zur Probenoberfläche kann die Röntgenstrahlung absorbiert werden (Selbstabsorption). Dieser Faktor hängt auch von der Geometrie der Anordnung ab, nämlich dem Anstrahlungswinkel.
- Der Detektor weist eine für die jeweilige Energiespezifische Ansprechwahrscheinlichkeit auf (Detektoreffizienz).
- Schließlich wird in der verwendeten Software „SUPERQUANT“ der empirische element-spezifische Faktor $PEIF$ (pure element intensity factor) eingeführt.

Durch Normierung der Massen- oder Stoffmengenanteile auf 100% erhält man die Zusammensetzung der Probe. Der Sauerstoffanteil konnte nicht direkt gemessen werden, da das Berylliumfenster des Detektors die charakteristische Strahlung der leichtesten Elemente stark absorbiert. Es ergibt sich jedoch aus der bekannten Stöchiometrie der Verbindung. Das so ermittelte Ergebnis stellt auf Grund der unterschiedlichen Eigenschaften von Probe und Reinelement lediglich eine grobe Näherung dar; um zugenauere Resultate zu bekommen, wurde ein Verfahren verwendet, das als ZAF-Korrektur bekannt ist. Dabei werden die gemessenen Linienintensitäten mit den Faktoren Z , A und F korrigiert; die Bedeutung dieser Faktoren kann wie folgt beschrieben werden:

- Z (Ordnungszahlkorrektur): Abbremsverhalten und Rückstreufaktor sind von Art und Konzentration aller vorhandenen Elemente abhängig. Sind die Atome des interessierenden Elements in eine Matrix leichter Atome eingebettet, so ist Z größer als 1; besteht die Matrix aus schwereren Atomen, ist Z kleiner als 1.
- A (Absorptionskorrektur): Die Wahrscheinlichkeit für die Absorption der Röntgenstrahlung in der Probe wird ebenfalls von allen Atomen beeinflusst.
- F (Fluoreszenzkorrektur): Liegen verschiedene Elemente in der Probe vor, so kann die charakteristische Strahlung eines Elements Atome eines anderen Elements ionisieren (charakteristische Fluoreszenz). Daneben ist auch die Intensität der kontinuierlichen Bremsstrahlung von der Zusammensetzung der Probe abhängig (kontinuierliche Fluoreszenz).

Diese Faktoren sind hängen zumeist von Versuchs- und Geräteparametern ab (u.a. Beschleunigungsspannung und Anstrahlungswinkel), zum anderen auch von der Zusammensetzung der Probe (den Konzentrationen der enthaltenen Elemente). Ihre Berechnung ist daher ein iteratives Verfahren: Aus der ersten Abschätzung der Elementanteile (ohne ZAF-Korrektur) werden zunächst in erster Satz von Faktoren und daraus neue, genauere Werte für die Z und

sammensetzung berechnet. Diese Schritte werden wiederholt, bis die Ergebnisse sich im Rahmen der vorgegebenen Genauigkeit nicht mehr ändern. Das verwendete Auswertungsprogramm „SUPERQUANT“ führt die Berechnung der ZAF-Faktoren und die Iteration automatisch durch.

Mit der ZAF-Methode ist also im Prinzip eine standardlose semiquantitative EDX-Analyse möglich. Allerdings kann die Genauigkeit verbessert werden, wenn zusätzlich Standards vermessen werden; die vermutete Zusammensetzung der Probe soll teiler Standard möglichst ähnlich sein. Da die Elementanteile in den Standards bekannt sind, können durch eine „inverse“ ZAF-Korrektur theoretische Werte berechnet werden; durch Vergleich mit den Werten, die aus den EDX-Messungen an den Standards errechnet werden, ergibt sich verbesserte PEI-Faktoren:

$$PEIF_{alt} \cdot k_{gemessen} = PEIF_{neu} \cdot k_{berechnet} \quad (5.4)$$

Die vorgegebenen, gemessenen und berechneten Daten der verwendeten Standards sind in Tab. 5.4 aufgeführt; das Analyseergebnis ist in Tab. 5.5 zusammengestellt. Korrigiert man die Ergebnisse so, daß die Anzahl der Kationen (Mg²⁺, Fe²⁺ und Ni²⁺) pro Formeleinheit ergibt, so erhält man folgende Summenformel: Mg_{1.820}Fe_{0.171}Ni_{0.009}SiO₄.

Tab. 5.4 Daten der verwendeten EDX-Standards

| Element | Massen-% (Element) | Z | A | F | k _{berechnet} | k _{gemessen} |
|--|-----------------------|-------|-------|-------|------------------------|-----------------------|
| Forsterit Mg _{1.988} Fe _{0.012} SiO ₄ | | | | | | |
| Mg | 34.10 | 0.982 | 0.579 | 1.003 | 0.1852 | 0.1946 |
| Si | 19.97 | 0.981 | 0.553 | 1.000 | 0.1162 | 0.1083 |
| Fe | 0.47 | 0.864 | 1.006 | 1.000 | 0.0047 | 0.0041 |
| Olivin Mg _{1.823} Fe _{0.170} Ni _{0.007} SiO ₄ | | | | | | |
| Mg | 30.16 | 0.988 | 0.521 | 1.003 | 0.1413 | 0.1558 |
| Si | 19.60 | 0.987 | 0.550 | 1.000 | 0.1095 | 0.1064 |
| Fe | 6.46 | 0.870 | 1.006 | 1.001 | 0.0697 | 0.0566 |
| Ni | 0.29 | 0.883 | 0.998 | 1.000 | 0.0027 | 0.0026 |

Tab. 5.5 Ergebnis der EDX-Analyse

| Element | PEIF | Z | A | F | Massen-% (Element) | Anzahl Atome pro Formeleinheit |
|---------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-----------------------------------|
| Mg | 0.594 | 0.988 | 0.500 | 1.003 | 29.91(4) | 1.820(2) |
| Si | 0.745 | 0.987 | 0.532 | 1.000 | 19.46(6) | |
| Fe | 0.887 | 0.870 | 1.006 | 1.002 | 6.44(7) | 0.171(2) |
| Ni | 0.767 | 0.883 | 0.998 | 1.000 | 0.38(2) | 0.009(1) |

5.2 Vorbereitung der Mößbauerspektren zur Auswertung

Bevor mit der Bestimmung der Mößbauerparameter aus einem Spektrum begonnen werden kann, sind einige vorbereitende Schritte erforderlich:

- „Faltung“,

- Geschwindigkeitskalibrierung (Umrechnung der Kanalzahlen in Geschwindigkeiten),
- Nur für Transmissionsspektren: Bestimmung des Strahlungsuntergrundes, um das TMI-Verfahren für Spektren mit starken Absorptionen anwenden zu können.

5.2.1 Faltung und Geschwindigkeitskalibrierung

Wie aus Abb. 4.4 hervorgeht, durchläuft die Quelle im Verlaufe einer Schwingung jede Geschwindigkeit zweimal. Dementsprechend besteht ein Mößbauerspektrum zunächst aus zwei spiegelbildlichen Hälften. Addiert man jeweils die Zählraten in den beiden Kanälen, die der gleichen Geschwindigkeit entsprechen, so erhält man ein neues Spektrum mit 512 statt 1024 Kanälen, indem jede Geschwindigkeit nur einfach auftritt. Anschaulich kann dieser Vorgang als „Falten“ des Spektrums gedeutet werden (Abb. 5.2).

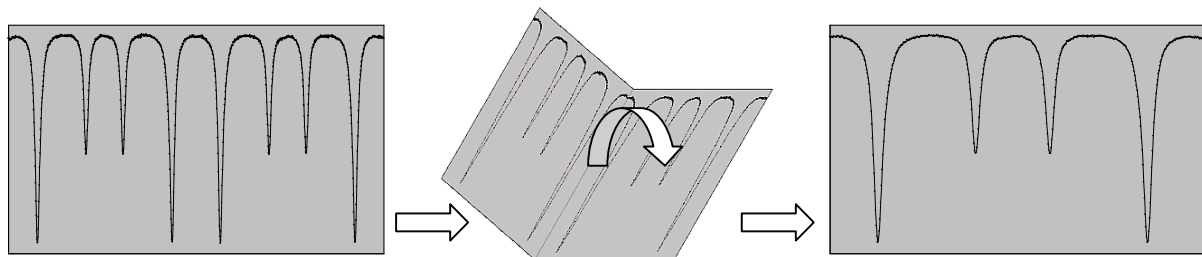


Abb. 5.2, „Falten“ eines Mößbauerspektrums ¹³

Das Computerprogramm, mit dem die Berechnung der Mößbauerparameter erfolgen sollte, erwartet für die Geschwindigkeitskalibrierung folgende Angaben:

- v_1 Geschwindigkeit beim ersten Kanal des Spektrums
- Δv Geschwindigkeitsdifferenz zwischen zwei benachbarten Kanälen

Diese Werte wurden durch Auswertung der α -Eisen-Spektren ermittelt. Die Parameter von α -Eisen sind:

$$\delta = 0 \text{ mm/s (Definition)}$$

$$\Delta E_M = 10.6248 \pm 0.0016 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}, \text{ entsprechend } 33 \text{ T [Bar80]}$$

Die Auswertung der Kalibrierungsspektren erfolgte, indem für v_1 und Δv zunächst geschätzte Werte eingesetzt wurden, z.B.:

$$v_{1,\approx} = -4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta v_{\approx} = -2 \cdot v_{1,\approx} / 512 \text{ Kanäle} = 0.015625 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} / \text{Kanal}$$

Unter Verwendung dieser Zahlen paßt das Optimierungsprogramm das Kalibrierungsspektrum in ein symmetrisches Sextett an. Die resultierenden Parameter dieses Sextetts, δ_{\approx} und $\Delta E_{M,\approx}$, werden mit den bekannten Parametern δ und ΔE_M verglichen undermöglichsodie Berechnung der wahren Werte für v_1 und Δv :

¹³Ob die erste Hälfte des Spektrums gespiegelt wird (wie in Abb. 5.2 und allen hier ausgewerteten Spektren) oder die zweite Hälfte, hängt vom Aufbau des Spektrometers ab; in allen vorliegenden Spektren entspricht Kanal 1 als maximaler positiver Geschwindigkeit.

$$v_1 = (v_{1,\approx} - \delta_{\approx}) \cdot \Delta E_M / \Delta E_{M,\approx} + \delta$$

$$\Delta v = \Delta v_{\approx} \cdot \Delta E_M / \Delta E_{M,\approx}$$

5.2.2 Bestimmung des Strahlungsuntergrundes in den Transmissions-Mößbauerspektren

Die Berechnung des Anteils der nichtresonanzfähigen Untergrundstrahlung p_U in jedem Mößbauerspektrum erfolgte aus den dafür aufgezeichneten Vergleichsspektren:

$$p_U = \frac{1}{0.98} \cdot \frac{N_{G,Ni}}{N_{G,V}} \quad (5.5)$$

In dieser Gleichung ist $N_{G,Ni}$ die Intensität der Grundlinie im Spektrum, das unter Verwendung eines Nickel filters aufgenommen wurde. $N_{G,V}$ ist dementsprechend die Intensität der Grundlinie im zweiten Vergleichsspektrum (ohne Filter). Der Faktor 0.98⁻¹ korrigiert die Absorption von 2% resonanzfähiger Strahlung durch den Nickel filter.

$N_{G,Ni}$ ergibt sich einfach als Mittelwert der Zählraten in allen Kanälen, da in diesem Spektrum keine Mößbauer absorptionen auftreten können. Für die Berechnung von $N_{G,V}$ wurden nur die Kanäle in die Mittelwertbildung miteinbezogen, die von Absorptionslinien hinreichend weit entfernt sind.

Der Anteil p_U wurde von der Grundlinie des Mößbauerspektrums rechnerisch abgezogen. Die zu subtrahierende Zählrate $N_{G,U}$ ergibt sich aus der Intensität der Grundlinie $N_{G,U}$ und p_U :

$$N_{G,U} = p_U \cdot N_G \quad (5.6)$$

N_G wurde berechnet, indem von dem Fitprogramm ein theoretisches Spektrum zunächst ohne Berücksichtigung des Sättigungseffektes angepaßt wurde. Obwohl die Absorption durch die verwendeten Proben tatsächlich zu groß ist, um die Näherung des dünnen Absorbers anzuwenden zu können, ergibt dieses Verfahren für N_G hinreichend genaue Werte.

Ein Teil der aus dem Mößbauerübergang stammenden Strahlung wird unter Veränderung des Schwingungszustandes des Kristallgitters emittiert; dieser Anteil trägt ebenfalls zum Strahlungsuntergrund bei. Er kann aber mit dem hier angewendeten Verfahren nicht bestimmt werden, da er, ebenso wie die resonanzfähige Strahlung, von der Nickel folie absorbiert wird. Daher muß der Debye-Waller-Faktor der Quelle f_Q bekannt sein. Wie aus Gl. (3.7) und (3.9) hervorgeht, wird auch die Breite der Quellenlinie Γ_Q zur Berechnung benötigt. Die verwendeten Werte sind: $f_Q = 0.8$, $\Gamma_Q = 0.1$ mm/s.

5.2.3 Beurteilung der geometrischen Effekte in den Spektren

Wegen des endlichen Abstands zwischen Quelle und Probe kann es zu einer Verzerrung des Spektrums und somit zu einer Verfälschung der Spektrumparameter kommen, insbesondere, wenn der Abstand kleiner als üblich gewählt wurde. Dies war bei den CEMS-Messungen der Fall, um die unbefriedigende Zählrate zu erhöhen. Zwei geometrische Effekte sind zu beachten:

Zu einem verlaufend die Strahlenbündel nicht genau parallel zur Bewegungsrichtung der Quelle (nicht ideale Kollimation) [Ara70]. Dies stellt Abb. 5.3 dar.

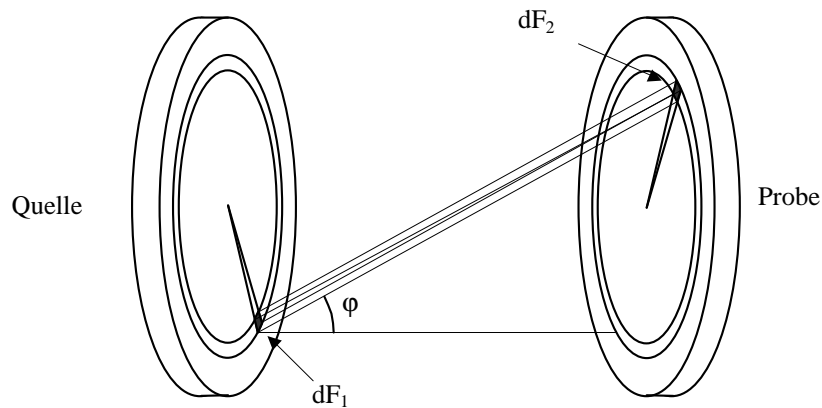


Abb. 5.3 Ein kleiner Abstand Quelle – Probe führt zu schlechter Kollimation

Die Projektion des Geschwindigkeitsvektors auf die Richtung des Strahlenbündels ist kleiner als die Absolutgeschwindigkeit $v_{||}$ der Quelle:

$$v = v_{||} \cdot \cos \varphi \quad (5.7)$$

Daher tritt die Resonanz erst bei einer höheren Geschwindigkeit auf und das Spektrum erscheint verbreitert. Solange jedoch das zugehörige Kalibrierungsspektrum in der gleichen Geometrie gemessen wird, ist dies unerheblich. Zusätzlich tritt jedoch eine Verbreiterung der Linien und eine Verzerrung der Linienform ein, da stattdessen ein einziges Dopplergeschwindigkeit eine Geschwindigkeitsverteilung vorhanden ist. Der Anteil dp einer bestimmten Geschwindigkeit an dieser Verteilung ergibt sich aus den Flächendifferentialen dF_1 und dF_2 sowie ihrem Abstand, der größer ist als der Abstand der Mittelpunkte von Quelle und Probe:

$$dp = \frac{dF_1 \cdot dF_2}{\cos^2 \varphi} \quad (5.8)$$

Die numerische Berechnung dieser Verteilung ist mit einem Computer leicht möglich; das Ergebnis ist in Abb. 5.4 dargestellt. Dabei wurden die Parameter der in Kap. 4.4.4 beschriebenen Messung zugrunde gelegt:

Tab. 5.6 Experimentelle Parameter mit Einfluß auf die Kollimation

| | | |
|-------------------------------|------------------|---------|
| Durchmesser der Quelle | | 7.4 mm |
| Durchmesser der größten Probe | ^{14,15} | 10 mm |
| Abstand Quelle – Probe | | 65 mm |
| Geschwindigkeit der Quelle | ¹⁶ | 10 mm/s |

¹⁴Obwohl die verwendeten Proben unregelmäßig geformt waren, wurde bei dieser Berechnung von einer Kreisform ausgegangen.

¹⁵Im Fall von Transmissionsmessungen kann auch die Größe des Zählrohrfensters statt der der Probe schei-

dend sein, nämlich dann, wenn das Fenster aus „Sicht“ der Quelle den kleineren Raumwinkel einnimmt.

¹⁶Alle tatsächlich auftretenden Resonanzen lagen bei niedrigeren Geschwindigkeiten

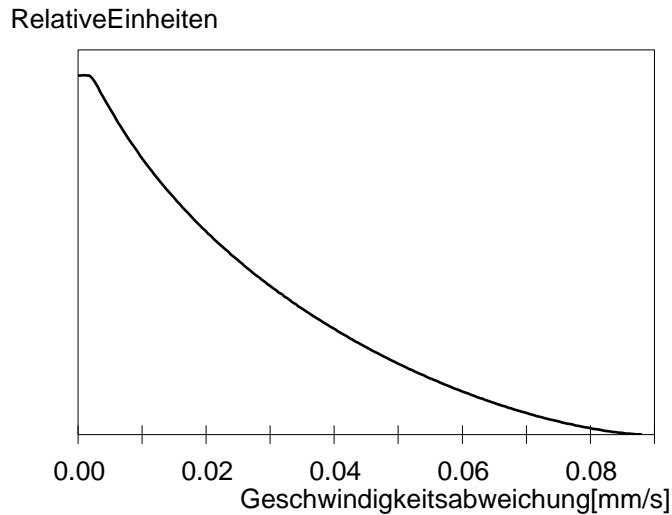


Abb. 5.4 Geschwindigkeitsverteilung bei schlechter Kollimation

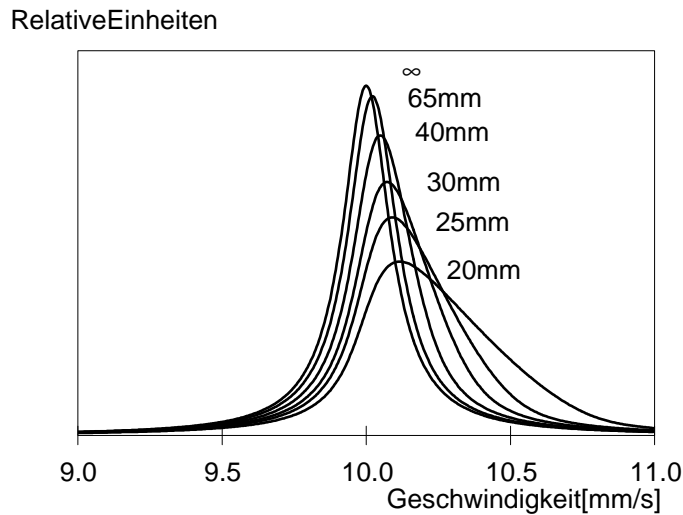


Abb. 5.5 Zunehmende Verzerrung einer Mößbauerlinie bei verringertem Abstand Quelle - Probe

DiesichergebendenLinienformensindfürverschiedeneAbständeDin Abb. 5.5dargestellt. WirdieLinie,diesichfürD = 65 mmergibt,mit einerLorentzlinieangepaßt,erhältman eineum0.007 mm/shöhereLinienbreite. Angesichtsder beträchtlichenErhöhungderZähl - rate,diedurcheineVerringerungdesAbstandserzieltwird,mußdiesegeri ngfügigeVerfäl - schungderLinienparameterhingenommenwerden.

DerzweiteEffekt,derzueinerVerzerrungdesSpektrumsführenkann,wirddurchdieAus - lenkungderQuelleausderRuhelagebewirkt: DurchdieVeränderungdesAbstandeszur Probeerhöhtoderv ermindertsichdieZählrateimVerlaufeinerSchwingungsperiode,unddie GrundliniedesSpektrumsistnichtmehrkonstant. DieBedeutungdiesesEffektsnimmtzu, wenndieAuslenkungnichtmehrkleinegegenüberdemAbstandQuelle - Probeist,wiedie folgendeRechnungzeigt:

Aus Abb. 4.4lassensichdieRandbedingungenfürdieBewegungsgleichungderQuelleable - sen:

$$\begin{aligned} v(0) &= -v_{\max} \\ v(T/2) &= v_{\max} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Darin ist die Momentangeschwindigkeit v der Quelle, v_{\max} die Maximalgeschwindigkeit (bei den durchgeführten CEMS - Untersuchungen immer 10 mm/s) und T die Schwingungsdauer der Quelle (immer 1/14 s). Damit erhält man für die Auslenkung x als Funktion der Zeit:

$$x(t) = 2v_{\max} \left(\frac{t^2}{T} - \frac{t}{2} \right) \quad (5.10)$$

Als größte Auslenkung ergibt sich:

$$\begin{aligned} x\left(\frac{1}{4}T\right) &= -\frac{1}{8}v_{\max}T = -0.089 \frac{\text{mm}}{\text{s}} \\ x\left(\frac{3}{4}T\right) &= +\frac{1}{8}v_{\max}T = +0.089 \frac{\text{mm}}{\text{s}} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Die relative Änderung $\Delta N/N_0$ der Zählrate N gegenüber der Zählrate N_0 , wenn sich die Quelle in der Ruhelage befindet, ist:

$$\begin{aligned} \Delta N/N_0 &= \frac{N - N_0}{N_0} \\ &= \frac{1}{(D-x)^2} - \frac{1}{D^2} \\ &= \frac{1}{D^2} \\ &\approx 2 \frac{x}{D} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Dieser Wert kann sich vernachlässigt werden, solange x kleiner ist als die Standardabweichung (auf 1 normierten) Grundlinie σ_G . In einem „Leerspektrum“ ohne Mößbauer Resonanzen ist die Grundlinie N_0 gleich dem Mittelwert der Zählraten in allen Kanälen. Da diese Zählraten Poisson-verteilt sind, gilt für σ_G

$$\sigma_G = \sqrt{\frac{1}{N_0(Z-1)}}; \quad (5.13)$$

darin ist Z die Anzahl der Kanäle, hier 512. Diese Rechnung ergibt, daß bereits bei einer Zählrate von 260 Ereignissen/Kanal die Grundlinien nicht mehr als konstant angenommen werden kann.

Im allgemeinen erhält man ein Mößbauerspektrum jedoch erst durch das „Falten“ (Kap. 5.2.1) zweier spiegelbildlicher Hälften; dabei werden die Zählraten (N_1 und N_2) zweier Kanäle addiert, bei denen eine positive Quelle auslenkung beim ersten Kanal in eine gleich große negative Auslenkung beim zweiten Kanal gegenübersteht (Abb. 4.4). Statt Gl. (5.12) gilt dann:

$$\Delta N/N_0 = \frac{N_1 - N_0}{N_0} + \frac{N_2 - N_0}{N_0} \quad (5.14)$$

$$= \frac{\frac{1}{(D-x)^2} - \frac{1}{D^2}}{\frac{1}{D^2}} + \frac{\frac{1}{(D+x)^2} - \frac{1}{D^2}}{\frac{1}{D^2}}$$

$$\approx 6 \frac{x^2}{D^2}$$

Indiesem Fall wird die Nichtkonstanz der Grundlinie erst bedeutsam, wenn die Zählrate größer als $15 \cdot 10^6$ Ereignisse/Kanal ist. Dies ist normalerweise und auch bei den hier gezeigten Spektren nicht der Fall.

5.3 Auswertung der Transmissions- Mößbauerspektren

5.3.1 Verfahren zur Bestimmung der Mößbauerparameter

Zur Berechnung der Mößbauerparameter wurde ein Programm verwendet, das auf einem handelsüblichen PC unter dem Betriebssystem MS-DOS läuft. Als Eingabe erwartet das Programm zwei Dateien:

- Das Spektrum als Textdatei mit den aufgelisteten Zählraten,
- Eine Parameterdatei, in der die zu berechnenden Parameter definiert und mit Startwerten versehen werden.

Eine einzelne Mößbauerlinie wird mit drei Parametern definiert:

- Isomerieverschiebung δ ,
- Halbwertsbreite Γ ,
- Fläche A ,

alle in mm/s. Die Parameter eines Dubletts sind:

- Isomerieverschiebung δ ,
- Halbwertsbreite Γ ,
- Fläche A ,
- Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (in mm/s)

und gegebenenfalls

- Flächenverhältnis von rechter zu linker Linie a_{rl} ,
- Verhältnis der Halbwertsbreiten von rechter und linker Linie γ_{rl} .

a_{rl} und γ_{rl} haben die Dimension 1.

Das Programm gestattet es anzugeben, welche Parameter zu optimieren sind und welche als konstant betrachtet werden. Als weitere Angaben werden die Werte zur Geschwindigkeitskalibrierung benötigt (Kap. 5.2.1).

Als Ergebnis der Berechnung (des „Fits“) erhält man eine Datei mit den optimierten Parametern und deren Standardabweichung.

Wegen der großen Dicken der Proben konnte die Näherung für dünne Absorber (Lorentzförmige Linien) nicht angewendet werden; die Auswertung aller Transmissionsspektren erfolgte durch Berechnung des Transmissionsintegrals. In diesem Fall werden Angaben über die Intensität des Strahlungsuntergrundes, die Halbwertsbreite und den Debye-Waller-Faktor der Quelle erforderlich (Kap. 5.2.2). In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß die Linienbreiten in den folgenden Kapiteln die Breite der Absorberlinien sind; in der Näherung für dünne Absorber dagegen ist es üblich, die Breite der Linien anzugeben, wie sie im Spektrum erscheint, also als Summe von Quellen- und Absorberlinienbreite.

5.3.2 Mößbauerparameter der Pulverspektren

Wie zu erwarten (Kap. 2.4), zeigen die Spektren P1-467 und P2-467 (Tab. 4.8 und Abb. 4.11) zwei Quartriplett-Dubletts, deren linke Linien zusammenfallen, wohingegen die rechten Linien getrennt sind. Da nicht alle Linien aufgelöst werden können, können die Intensitäten der Dubletts nicht direkt bestimmt werden. Es gilt jedoch: In Spektren von pulverisierten Proben haben beide Linien eines Dubletts die gleiche Intensität¹⁷, also die gleiche Fläche (Kap. 3.2.7). Daher ist das Flächenverhältnis der beiden rechten Linien zu einem anderen gleich dem Flächenverhältnis der beiden Dubletts. Wenn man für die M1- und M2-Gitterplätze gleiche Debye-Waller-Faktoren voraussetzt (Kap. 2.4), entspricht es außerdem dem Besetzungsverhältnis dieser Gitterplätze durch Fe²⁺-Ionen.

Der physikalischen Realität würde es entsprechen, wenn man die Parameter von zwei Dubletts an das experimentelle Spektrum anpassen würde. Dieses Verfahren ist geeignet und wurde angewendet, um die Isomerieverchiebung δ und die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q zu bestimmen. Um die Flächen der Mößbauerlinien zu ermitteln, ist diese Vorgehensweise jedoch ungeeignet: Wegen der vollständigen Überlappung der beiden linken Linien können die Parameter dieser Linien vom Auswertungsprogramm in weiten Grenzen variiert werden, ohne daß die Qualität des Fits sich signifikant ändert. Daraus resultieren eine unrealistische Fehlerabschätzung und lange Rechenzeiten. Daher wurde ein anderer Parametersatz verwendet: Die beiden rechten Linien wurden als Dublett aufgefaßt (tatsächlich gehören sie zu unterschiedlichen Linien systemen) und das Verhältnis ihrer Flächen als zu optimierender Parameter definiert. Dieses Verhältnis ist genau der Wert, der in die Auswertung der Einkristallspektren Eingang findet; es wardahervon Bedeutung, direkte Fehlerabschätzung für diesen Wert zu erhalten und ihn nicht aus mehreren anderen fehlerbehafteten Parametern berechnen zu müssen.

In Tab. 5.7 sind die Parameter der Pulverspektren zusammengestellt.

Tab. 5.7 Mößbauerparameter der Transmissionsspektren von Olivinpulver.
 $a_{M2/M1}$ ist das Intensitätsverhältnis des M2-Dubletts zum M1-Dublett.

| Probe | M1-Dublett | | | M2-Dublett | | | $a_{M2/M1}$ |
|--------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-------------|
| | δ [mm/s] | Γ [mm/s] | ΔE_Q [mm/s] | δ [mm/s] | Γ [mm/s] | ΔE_Q [mm/s] | |
| P1-467 | 0.721(2) | 0.149(6) | 1.740(3) | 0.791(2) | 0.158(5) | 2.050(4) | 0.98(3) |
| P2-467 | 0.724(2) | 0.163(6) | 1.719(4) | 0.799(2) | 0.173(5) | 2.028(4) | 0.99(3) |

5.3.3 Mößbauerparameter der Einkristallspektren

Die Auswertung der Einkristallspektren wurde in der gleichen Weise vorgenommen wie die der Pulverspektren: Zunächst wurden für die beiden Dubletts die Parameter Isomerieverchiebung, Quadrupolaufspaltung und Halbwertsbreite bestimmt. In Tab. 5.8 sind diese Werte aufgeführt. Tab. 5.9 zeigt die Mittelwerte dieser Parameter für die verschiedenen Temperaturen.

¹⁷ Dies gilt nicht, wenn die Kristallite des Pulvers nicht über alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt sind (Textur-Effekt) oder beim Goldanski-Karyagin-Effekt (siehe Fußnote 5, Seite 23).

Tab. 5.8 Mößbauerparameter der Transmissionsspektren von Olivin -Einkristallen

| Spektrum | T[°C] | M1-Dublett | | | M2-Dublett | | |
|----------|-------|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|
| | | δ [mm/s] | Γ [mm/s] | ΔE_Q [mm/s] | δ [mm/s] | Γ [mm/s] | ΔE_Q [mm/s] |
| K1-225 | 225 | 0.919(2) | 0.147(3) | 2.250(5) | 0.989(1) | 0.131(2) | 2.539(3) |
| K2-225 | | 0.946(1) | 0.149(1) | 2.355(3) | 1.004(1) | 0.140(2) | 2.636(4) |
| K3-225 | | 0.917(1) | 0.202(2) | 2.285(4) | 0.983(1) | 0.177(3) | 2.573(4) |
| K1-311 | 311 | 0.842(1) | 0.141(2) | 2.014(3) | 0.916(2) | 0.136(2) | 2.317(5) |
| K2-311 | | 0.866(1) | 0.150(1) | 2.117(2) | 0.930(1) | 0.133(3) | 2.428(3) |
| K3-311 | | 0.866(3) | 0.141(7) | 2.087(9) | 0.932(3) | 0.157(6) | 2.403(8) |
| K1-391 | 391 | 0.780(1) | 0.135(3) | 1.823(3) | 0.853(2) | 0.138(2) | 2.136(4) |
| K2-391 | | 0.804(1) | 0.139(1) | 1.917(3) | 0.872(1) | 0.135(2) | 2.235(3) |
| K3-391 | | 0.802(2) | 0.136(4) | 1.902(6) | 0.875(2) | 0.154(3) | 2.218(5) |
| K1-467-1 | 467 | 0.717(2) | 0.138(3) | 1.645(4) | 0.789(1) | 0.148(2) | 1.953(3) |
| K2-467-1 | | 0.700(2) | 0.165(3) | 1.684(5) | 0.769(3) | 0.143(7) | 2.003(8) |
| K3-467-1 | | 0.722(1) | 0.140(2) | 1.723(3) | 0.791(1) | 0.143(2) | 2.036(3) |
| K1-467-2 | | 0.720(2) | 0.121(3) | 1.668(4) | 0.796(2) | 0.141(2) | 1.971(5) |
| K2-467-2 | | 0.741(1) | 0.138(2) | 1.737(3) | 0.809(1) | 0.138(2) | 2.053(3) |
| K3-467-2 | | 0.723(1) | 0.138(2) | 1.707(2) | 0.797(1) | 0.150(1) | 2.016(2) |
| K2a-467 | | 0.751(2) | 0.147(4) | 1.759(6) | 0.816(2) | 0.150(4) | 2.087(6) |
| K2b-467 | | 0.741(1) | 0.144(2) | 1.730(3) | 0.807(1) | 0.139(3) | 2.057(3) |
| K2c-467 | | 0.745(1) | 0.150(1) | 1.753(2) | 0.812(1) | 0.142(2) | 2.071(2) |
| K3a-467 | | 0.725(2) | 0.134(6) | 1.701(6) | 0.795(4) | 0.159(4) | 2.015(9) |
| K1-547 | 547 | 0.657(2) | 0.131(3) | 1.538(4) | 0.729(2) | 0.128(2) | 1.825(4) |
| K2-547 | | 0.685(2) | 0.135(2) | 1.624(4) | 0.752(1) | 0.120(3) | 1.935(4) |
| K3-547 | | 0.682(3) | 0.150(5) | 1.586(7) | 0.746(2) | 0.156(3) | 1.890(4) |

Tab. 5.9 Mößbauerparameter der Transmissionsspektren von Olivin -Einkristallen bei verschiedenen Temperaturen

| T[°C] | M1-Dublett | | | M2-Dublett | | |
|-------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| | δ [mm/s] | Γ [mm/s] | ΔE_Q [mm/s] | δ [mm/s] | Γ [mm/s] | ΔE_Q [mm/s] |
| 225 | 0.927(13) | 0.166(26) | 2.30(4) | 0.992(9) | 0.150(20) | 2.58(4) |
| 311 | 0.856(10) | 0.153(15) | 2.07(4) | 0.924(7) | 0.149(16) | 2.38(4) |
| 391 | 0.793(10) | 0.137(2) | 1.87(4) | 0.864(10) | 0.144(8) | 2.19(4) |
| 467 | 0.728(15) | 0.142(11) | 1.71(4) | 0.798(13) | 0.145(6) | 2.03(4) |
| 547 | 0.671(12) | 0.140(8) | 1.58(3) | 0.738(11) | 0.138(14) | 1.88(4) |

Zur Berechnung der absoluten und relativen Intensitäten wurden wiederum die linken und die rechten Linien jeweils in Dublett angepaßt. Man erhält die absoluten Intensitäten der beiden Dubletts A_L und A_R sowie die relativen Intensitäten $a_{M2/M1,R}$ der beiden rechten Linien zueinander. In Tab. 5.10 sind diese Werte zusammengestellt. Es soll hier noch einmal darauf hingewiesen werden, daß diese beiden Dubletts lediglich aus praktischen Gründen eingeführt

wurden; tatsächlich werden beide Linien der Dubletts von Eisenatomen auf verschiedenen kristallographischen Plätzen verursacht.

Für die Berechnung des elektrischen Feldgradienten werden die reduzierten Intensitäten der beiden rechten Linien des M1- und M2-Dubletts ($A_{M1,R}$ und $A_{M2,R}$), also ihre Intensitäten relativ zu den Gesamtintensitäten dieser Dubletts (A_{M1} und A_{M2}) benötigt (Kap. 3.2.7):

$$a_{M1,R} = \frac{A_{M1,R}}{A_{M1}} \quad \text{und} \quad a_{M2,R} = \frac{A_{M2,R}}{A_{M2}} \quad (5.15)$$

Diese Werte können aus den Spektren allein nicht bestimmt werden, da die linken Linien nicht aufgelöst werden können. Die Berechnung ist jedoch möglich, wenn das Intensitätsverhältnis $a_{M2/M1}$ der M1- und M2-Dubletts zueinander bekannt ist; dieses kann aus den Pulverspektren ermittelt werden. Es gelten die Beziehungen:

$$a_{M2/M1,R} = \frac{A_{M2,R}}{A_{M1,R}} \quad (5.16)$$

$$a_{M2/M1} = \frac{A_{M2}}{A_{M1}}$$

$$A_{M1,R} + A_{M2,R} = A_R$$

$$A_{M1} + A_{M2} = A_R + A_L$$

Man erhält:

$$a_{M1,R} = \frac{1 + a_{M2/M1}}{1 + a_{M2/M1,R}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{A_L}{A_R}} \quad (5.17)$$

$$a_{M2,R} = \frac{1 + a_{M2/M1}^{-1}}{1 + a_{M2/M1,R}^{-1}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{A_L}{A_R}}$$

Diese Werte sind in Tab. 5.11 aufgeführt.

Tab. 5.10 Mößbauerparameter der Transmissionsspektren von Olivin -Einkristallen: Intensitäten

| Spektrum | Richtung des γ -Strahls | T[°C] | A _L | A _R | a _{M2/M1,R} |
|----------|-----------------------------------|-------|----------------|----------------|----------------------|
| K1-225 | [100] | 225 | 0.1508(6) | 0.1737(3) | 1.603(15) |
| K1-311 | | 311 | 0.1332(5) | 0.1559(3) | 1.803(16) |
| K1-391 | | 391 | 0.1225(7) | 0.1418(3) | 1.949(19) |
| K1-467-1 | | 467 | 0.1005(5) | 0.1131(2) | 1.750(15) |
| K1-467-2 | | 467 | 0.1125(6) | 0.1269(3) | 1.914(18) |
| K1-547 | | 547 | 0.1059(5) | 0.1164(2) | 1.736(17) |
| K2-225 | [010] | 225 | 0.1799(5) | 0.1725(3) | 0.411(4) |
| K2-311 | | 311 | 0.1663(5) | 0.1615(3) | 0.407(4) |
| K2-391 | | 391 | 0.1609(6) | 0.1543(3) | 0.434(4) |
| K2-467-1 | | 467 | 0.1089(8) | 0.1052(4) | 0.451(8) |
| K2-467-2 | | 547 | 0.1469(6) | 0.1408(3) | 0.383(4) |
| K2-547 | | 547 | 0.1261(6) | 0.1217(3) | 0.397(5) |
| K3-225 | [001] | 225 | 0.1656(5) | 0.1423(2) | 0.924(6) |
| K3-311 | | 311 | 0.0466(5) | 0.0431(2) | 1.106(23) |
| K3-391 | | 391 | 0.0878(6) | 0.0764(2) | 1.206(15) |
| K3-467-1 | | 467 | 0.1463(5) | 0.1317(2) | 1.234(10) |
| K3-467-2 | | 467 | 0.1179(3) | 0.1071(2) | 1.252(8) |
| K3-547 | | 547 | 0.0948(6) | 0.0836(3) | 1.230(16) |
| K3a-467 | 45°zw. [100]u.[001] | 467 | 0.0877(8) | 0.0968(4) | 1.477(24) |
| K2a-467 | 45°zw. [100]u.[010] | 467 | 0.0720(7) | 0.0750(3) | 0.977(15) |
| K2b-467 | 45°zw. [010]u.[001] | 467 | 0.1298(7) | 0.1190(3) | 0.723(9) |
| K2c-467 | 45°zw. [010]u.[00 $\bar{1}$] | 467 | 0.1706(4) | 0.1546(2) | 0.714(4) |

Tab. 5.11 Mößbauerparameter der Transmissionsspektren von Olivin -Einkristallen: Relative Intensitäten

| Spektrum | Richtung des γ -Strahls | T[°C] | $a_{M1,R}$ | $a_{M2,R}$ |
|----------|-------------------------------------|-------|------------|------------|
| K1-225 | [100] | 225 | 0.411(6) | 0.659(9) |
| K1-311 | | 311 | 0.385(5) | 0.694(9) |
| K1-391 | | 391 | 0.364(5) | 0.709(10) |
| K1-467-1 | | 467 | 0.385(6) | 0.674(9) |
| K1-467-2 | | 467 | 0.364(5) | 0.696(10) |
| K1-547 | | 547 | 0.383(6) | 0.665(9) |
| K2-225 | [010] | 225 | 0.694(9) | 0.285(4) |
| K2-311 | | 311 | 0.700(9) | 0.285(4) |
| K2-391 | | 391 | 0.683(9) | 0.297(4) |
| K2-467-1 | | 467 | 0.677(10) | 0.305(5) |
| K2-467-2 | | 547 | 0.708(10) | 0.271(4) |
| K2-547 | | 547 | 0.703(10) | 0.279(4) |
| K3-225 | [001] | 225 | 0.480(6) | 0.444(6) |
| K3-311 | | 311 | 0.456(8) | 0.505(9) |
| K3-391 | | 391 | 0.431(7) | 0.519(8) |
| K3-467-1 | | 467 | 0.424(6) | 0.523(7) |
| K3-467-2 | | 467 | 0.423(6) | 0.529(7) |
| K3-547 | | 547 | 0.420(6) | 0.571(8) |
| K3a-467 | 45° zw. [100] u. [001] | 467 | 0.424(7) | 0.626(10) |
| K2a-467 | 45° zw. [100] u. [010] | 467 | 0.516(8) | 0.504(8) |
| K2b-467 | 45° zw. [010] u. [001] | 467 | 0.555(8) | 0.401(6) |
| K2c-467 | 45° zw. [010] u. [00 $\bar{1}$] | 467 | 0.555(7) | 0.396(5) |

Eine Auswertung der Spektren, die bei Raumtemperatur und bei 124°C aufgenommen wurden, konnten nicht vorgenommen werden: Hier überlappen auch die beiden rechten Linien fast vollständig, und eine getrennte Bestimmung der Parameter beider Dubletts ist nicht möglich.

Wie in Kap. 3.2.7 beschrieben, können mit Hilfe der Gl. (3.76), (3.78) und (3.79) die Komponenten des EFG aus den reduzierten Intensitäten abgerechnet werden. Diese Methode ist bereits erfolgreich für verschiedene Mineralien angewendet worden, z.B. für Biotit [Ten92] und Hedenbergit [Ten00]. Ein Versuch, die EFG-Komponenten im Olivin nach diesem Verfahren zu ermitteln [Dun72], führte zu keinem eindeutigen Ergebnis, da die Autoren lediglich Raumtemperaturspektren verwendeten; ferner wurden die Symmetrieelemente der Kristallstruktur nicht beachtet [Bal89].

Es ist zweckmäßig, das Koordinatensystem so zu legen, daß die Achsen mit den kristallographischen Achsen des untersuchten Kristalls zusammenfallen. Wählt man als Richtung für den γ -Strahl z.B. die kristallographische Richtung (100), so folgt aus Gl. (3.76) zunächst:

$$a = a_{aa} \quad (5.18)$$

Die weiteren Diagonalelemente des Intensitätstensors lassen sich entsprechend bestimmen. Im Falle des Olivins wird die Berechnung der EFG-Komponenten jedoch dadurch erschwert, daß die Elementarzelle jeweils vier $M1$ - und $M2$ -Plätze enthält, die zwar kristallographisch äquivalent sind, sich je doch in ihrer Orientierung zu einer gegebenen Raumrichtung, z.B. der Richtung des γ -Strahls, unterscheiden. Die gemessenen reduzierten Intensitäten sind also Mittelwerte über die Intensitäten der vier einzelnen Plätze:

$$a = \frac{1}{4} (a_{(1)} + a_{(2)} + a_{(3)} + a_{(4)}) \quad (5.19)$$

Aus Gl. (3.76)-(3.79) geht hervor, daß die reduzierten Intensitäten linear abhängig sind von den Komponenten des EFG-Tensors. Statt die einzelnen Intensitäten a_1, a_2 usw. zu berechnen, kann man also einen „makroskopischen“ EFG-Tensor definieren, dessen Komponenten in Gl. (3.79) eingesetzt werden können:

$$\hat{V}_{\Sigma} = \frac{1}{4} (\hat{V}_{(1)} + \hat{V}_{(2)} + \hat{V}_{(3)} + \hat{V}_{(4)}) \quad (5.20)$$

Von den mößbauerspektroskopisch gemessenen Intensitäten ausgehend ist es im allgemeinen Fall also nicht möglich, die Komponenten eines bestimmten EFG-Tensors zu bestimmen. Aufgrund der im Kristallgitter vorhandenen Symmetrieelemente sind die Tensoren an den vier kristallographisch äquivalenten Gitterplätzen jedoch nicht unabhängig voneinander. Vielmehr gehen die Gitterplätze durch Spiegel- oder Gleitspiegelebenen ineinander über (Abb. 2.4), und in den Tensoren findet man diese Symmetriebeziehung wieder. Zur Veranschaulichung dient Abb. 5.6: Zwei Gitterplätze (1) und (2) lassen sich durch eine Gleitspiegelung ineinander überführen; die Spiegelung erfolgt senkrecht zur x -Achse. Eine Ladung q an den Koordinaten (x, y, z) liefert zum EFG an Position (1) den Beitrag $V(1)$; eine gleich große Ladung befindet sich relativ zur Position (2) an den Koordinaten $(-x, y, z)$ und erzeugt dort den Beitrag $V(2)$. Für die Komponenten des EFG-Tensors gilt:

$$\text{Diagonalelemente: } dV_{xx} = \frac{dq}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3x^2 - r^2}{r^5} \quad (5.21)$$

$$\text{Andere Elemente: } dV_{xy} = \frac{dq}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3xy}{r^5}$$

Andere Koordinaten entsprechend.

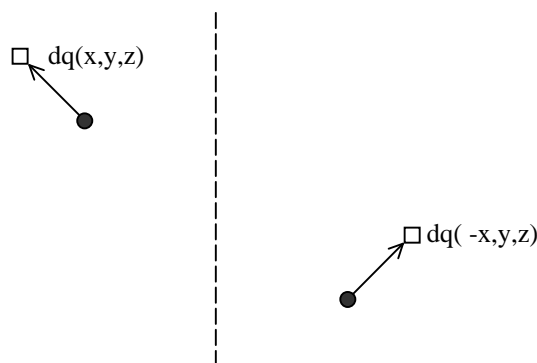


Abb. 5.6 Einfluß einer Gleitspiegelebene auf den makroskopischen EFG-Tensor.

Die Tensorelemente, in denen die x -Koordinate in erster Potenz auftritt, wechseln also bei der Spiegelung das Vorzeichen. Allgemein gilt also für die EFG-Tensoren an den Positionen (1) und (2):

$$\hat{V}_{(1)} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{xy} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{xz} & V_{yz} & V_{zz} \end{pmatrix}, \quad \hat{V}_{(2)} = \begin{pmatrix} V_{xx} & -V_{xy} & -V_{xz} \\ -V_{xy} & V_{yy} & V_{yz} \\ -V_{xz} & V_{yz} & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

Die vier M1-Gitterplätze in der Olivin-Elementarzelle lassen sich durch Spiegel- oder Gleitspiegeloperationen parallel zu (100), (010) und (001) ineinander überführen. Für die vier Tensoren gilt also:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{(1)} &= \begin{pmatrix} V_{aa} & V_{ab} & V_{ac} \\ V_{ab} & V_{bb} & V_{bc} \\ V_{ac} & V_{bc} & V_{cc} \end{pmatrix}, \quad \hat{V}_{(2)} = \begin{pmatrix} V_{aa} & -V_{ab} & -V_{ac} \\ -V_{ab} & V_{bb} & V_{bc} \\ -V_{ac} & V_{bc} & V_{cc} \end{pmatrix}, \\ \hat{V}_{(3)} &= \begin{pmatrix} V_{aa} & -V_{ab} & V_{ac} \\ -V_{ab} & V_{bb} & -V_{bc} \\ V_{ac} & -V_{bc} & V_{cc} \end{pmatrix}, \quad \hat{V}_{(4)} = \begin{pmatrix} V_{aa} & V_{ab} & -V_{ac} \\ V_{ab} & V_{bb} & -V_{bc} \\ -V_{ac} & -V_{bc} & V_{cc} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Der in Gl. (5.20) definierte makroskopische Tensor ist daher:

$$\hat{V}_{\Sigma} = \begin{pmatrix} V_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & V_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & V_{cc} \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

Mößbauer spektroskopisch sind also nur die Diagonalelemente bestimmbar; der Einfluß der anderen Tensorkomponenten summiert sich zu null.

Durch die M2-Gitterplätze verlaufen Spiegelebenen parallel zu (100). Dies hat die folgende Konsequenz für den EFG-Tensor veranschaulicht Abb. 5.7.

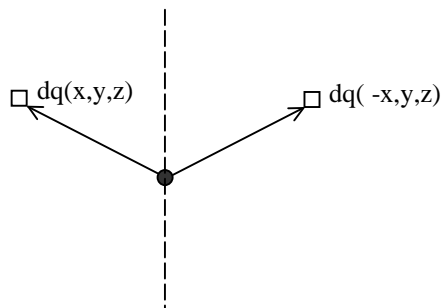


Abb. 5.7 Einfluß einer Spiegelebene auf den EFG-Tensor

Hier summieren sich die Beiträge zweier spiegelbildlich angeordneter Ladungen q so, daß die Tensorelemente V_{ab} und V_{ac} zu null werden:

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} V_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & V_{bb} & V_{bc} \\ 0 & V_{bc} & V_{cc} \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

Im Unterschied zu den M1 -Plätzen betrifft dies bereits den Tensor an einem einzelnen Platz und nicht erst die Mittelung über mehrere Plätze. Darüber hinaus stehen auch hier die verschiedenen M2 -Plätze durch Gleitspiegelungen in Beziehung zueinander, daß Gl. (5.24) auch in diesem Fall gilt. Die Komponente eV_{bc} kann also nicht direkt bestimmt werden. Wegen Gl. (5.24) vereinfacht sich Gl. (3.76) zu:

$$a = a_{aa}e_a^2 + a_{bb}e_b^2 + a_{cc}e_c^2 \quad (5.26)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können die Elemente des Intensitätstensors auch aus den Messungen bestimmt werden, in denen der γ -Strahl parallel zur Winkelhalbierenden zwischen zwei kristallographischen Achsen ausgerichtet war. Für die Parameter der Spektren K2a -467, K3a-467 und K2b -467 gilt:

$$\begin{aligned} a(K2a-467) &= 0.5 a_{aa} + 0.5 a_{bb} \quad \text{mit } \vec{e} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right) \\ a(K3a-467) &= 0.5 a_{aa} + 0.5 a_{cc} \quad \text{mit } \vec{e} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \\ a(K2b-467) &= 0.5 a_{bb} + 0.5 a_{cc} \quad \text{mit } \vec{e} = \left(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \end{aligned} \quad (5.27)$$

Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} a_{aa} &= a(K2a-467) + a(K3a-467) - a(K2b-467) \\ a_{bb} &= a(K2a-467) - a(K3a-467) + a(K2b-467) \\ a_{cc} &= -a(K2a-467) + a(K3a-467) + a(K2b-467) \end{aligned} \quad (5.28)$$

Die Parameter der Spektren K2b -467 und K2c -467 sollten gleich sein, da die Elemente des Richtungsvektors für den γ -Strahl quadratisch in Gl. (5.26) eingehen. Wie aus Tab. 5.10 ersichtlich, ist diese Annahme im Rahmen der Meßgenauigkeit guterfüllt. In den Tabellen 5.12 und 5.13 sind die Diagonalelemente der spurfreien Intensitätstensoren zusammengestellt, die aus den Spektrenparametern in Tab. 5.11 errechnet wurden. Abb. 5.8 zeigt diese Werte nochmals als Diagramm in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tab. 5.12 Diagonalelementederspurfreien Intensitätstensoren: M1 -Gitterplatz

| Temperatur[°C] | Bemerkung | I _{aa} | I _{bb} | I _{cc} |
|----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 225 | | -0.141(5) | 0.152(9) | -0.011(7) |
| 311 | | -0.142(5) | 0.170(9) | -0.028(8) |
| 391 | | -0.140(5) | 0.178(9) | -0.038(7) |
| 467 | Spektrereihe -1 | -0.132(5) | 0.185(10) | -0.053(6) |
| 467 | Spektrereihe -2 | -0.140(5) | 0.197(9) | -0.056(6) |
| 467 | diagonaleSpektrereihe | -0.125(14) | 0.141(14) | -0.016(14) |
| 547 | | -0.126(6) | 0.187(10) | -0.061(7) |

Tab. 5.13 Diagonalelementederspurfreien Intensitätstensoren: M2 -Gitterplatz

| Temperatur[°C] | Bemerkung | I _{aa} | I _{bb} | I _{cc} |
|----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 225 | | 0.206(6) | -0.177(11) | -0.028(7) |
| 311 | | 0.202(5) | -0.201(11) | -0.001(8) |
| 391 | | 0.204(5) | -0.209(11) | -0.004(7) |
| 467 | Spektrereihe -1 | 0.189(6) | -0.199(16) | 0.010(6) |
| 467 | Spektrereihe -2 | 0.198(5) | -0.220(12) | 0.022(6) |
| 467 | diagonaleSpektrereihe | 0.222(14) | -0.234(14) | 0.012(14) |
| 547 | | 0.180(5) | -0.199(4) | 0.019(7) |

Aus Gl. (3.49) und (3.79) folgt:

$$\sum_i \sum_j I_{ij}^2 = \frac{3}{32} \text{ mit } i, j = a, b, c \quad (5.29)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich abschätzen, wie groß die noch unbekanntenen Tensorelemente sind. Insbesondere für den M2 -Platz kann so der Betrag von I_{bc} berechnet werden (Tab. 5.14).

Tab. 5.14 Größenabschätzung der unbekanntenen Tensorelemente

| Temperatur [°C] | M1 | | M2 | | I _{bc} |
|--------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|-----------------|
| | $\sqrt{I_{aa}^2 + I_{bb}^2 + I_{cc}^2}$ | in% von $\sqrt{3/32}$ | $\sqrt{I_{aa}^2 + I_{bb}^2 + I_{cc}^2}$ | in% von $\sqrt{3/32}$ | |
| 225 | 0.208(7) | 68(2) | 0.272(7) | 89(2) | 0.14(1) |
| 311 | 0.223(8) | 73(2) | 0.285(8) | 93(2) | 0.11(2) |
| 391 | 0.229(8) | 75(3) | 0.292(8) | 95(3) | 0.09(3) |
| 467 (Reihe -1) | 0.233(9) | 76(3) | 0.275(10) | 90(3) | 0.13(2) |
| 467 (Reihe -2) | 0.248(8) | 81(3) | 0.297(9) | 97(3) | 0.08(3) |
| 467 (diagonal) | 0.189(14) | 62(5) | 0.323(14) | 105(5) | - |
| 547 | 0.234(8) | 76(3) | 0.269(9) | 88(3) | 0.15(2) |

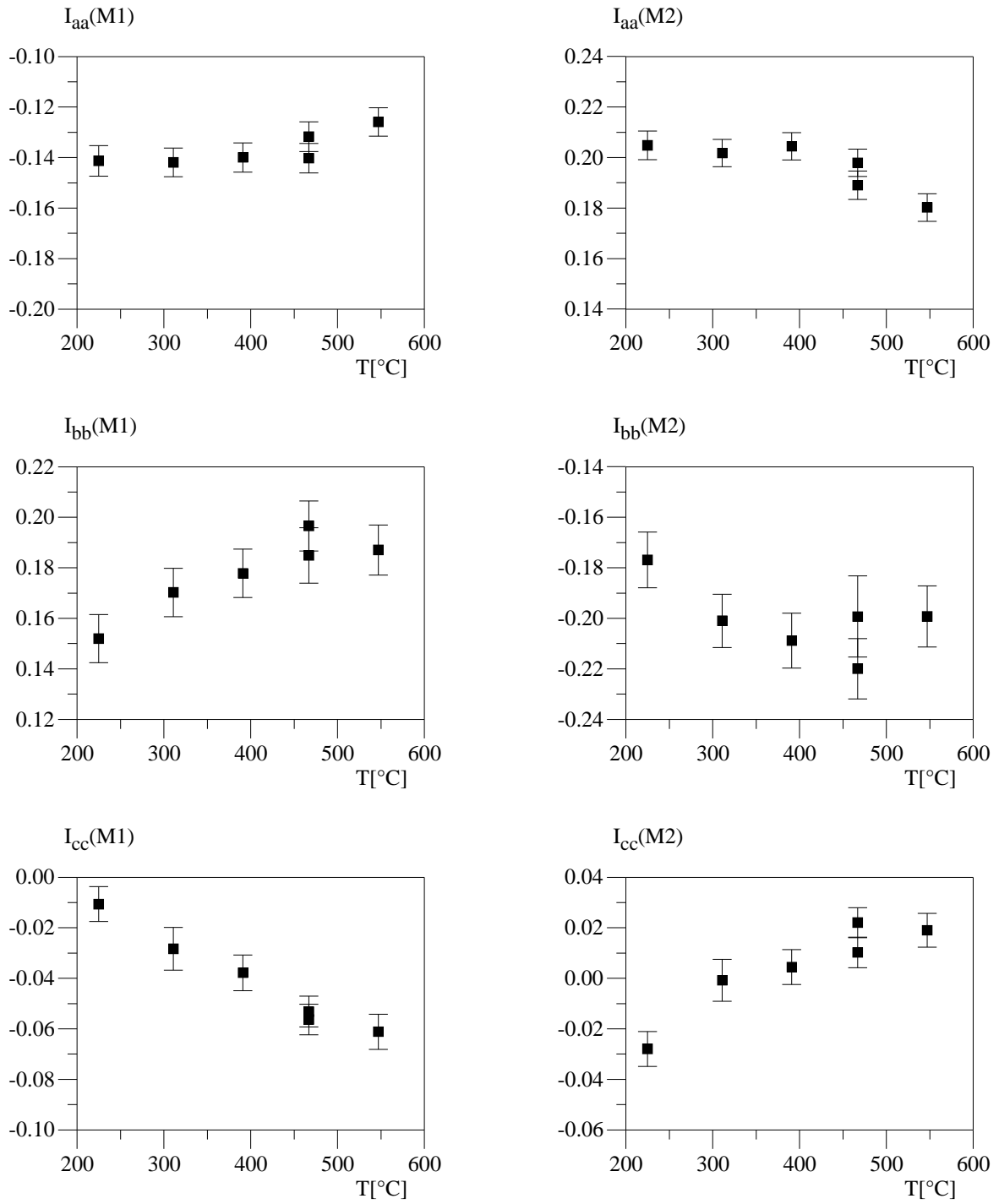


Abb. 5.8 Die Komponenten I_{aa} , I_{bb} und I_{cc} des purfreien Intensitätstensors als Funktion der Temperatur

5.3.4 Interpretation der berechneten EFG -Komponenten

- M2-Gitterplatz

Die elektrische Feldgradienten am M2 -Gitterplatz bleibt das Vorzeichen der Komponente I_{zz} unbestimmt; ihr Wert ist ferner mit relativ großer Unsicherheit behaftet, die die anderen Komponenten eine Größenordnung überschreitet. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sie nicht direkt gemessen wurde, sondern als „fehlender“ Beitrag zur Gesamtgröße der Quadrupol aufspaltung berechnet wurde.

Aus den vorliegenden Messungen lassen sich I_{zz} (im Hauptachsensystem des EFG) und η durch Diagonalisierung der Matrix bestimmen (Tab. 5.15). I_{zz} ist negativ und liegt in der bc -Ebene (100). Der Winkel α , den I_{zz} mit der b -Achse einschließt, ist ebenfalls in Tab. 5.15 aufgeführt. Wegen des unbekanntes Vorzeichens von I_{bc} kann auch das Vorzeichen von α nicht bestimmt werden. Die dem Betrag nach zweitgrößte Hauptkomponente I_{xx} ist parallel zur a -Achse ausgerichtet.

Tab. 5.15 Spurfreie Intensitätstensoren im Hauptachsensystem des EFG: M2 -Gitterplatz

| Temperatur[°C] | Bemerkung | I_{zz} | η | α [°] |
|----------------|--------------------------|----------|----------|--------------|
| 225 | | -0.26(1) | 0.58(6) | $\pm 31(1)$ |
| 311 | | -0.25(2) | 0.62(10) | $\pm 26(5)$ |
| 391 | | -0.24(2) | 0.69(14) | $\pm 20(5)$ |
| 467 | Spektrereihe -1 | -0.26(2) | 0.45(9) | $\pm 26(3)$ |
| 467 | Spektrereihe -2 | -0.24(2) | 0.62(11) | $\pm 17(6)$ |
| 467 | diagonale Spektre nreihe | -0.23(2) | 0.90(10) | 0 |
| 547 | | -0.27(2) | 0.31(8) | $\pm 27(2)$ |

Das negative Vorzeichen von I_{zz} steht scheinbar im Widerspruch zu Ergebnissen anderer Autoren, die mittels Tieftemperatur -Mößbauerspektroskopie im antiferromagnetischen Zustand von Fe^{2+} erzielt wurden [Kün67, Sta86, Haf90, Lot95, Lot96]. Hier wurde stattdessen ein positives Vorzeichen für V_{zz} ermittelt. Für diese Diskrepanz lassen sich zwei Erklärungen angeben: Zumein kann natürlich bei tiefen Temperaturen (unterhalb des Néel -Punktes von Fe^{2+} , 65K) andere Verhältnisse vorliegen; zum anderen ist die Ermittlung des Vorzeichens durch Ausrichtung unklar, wenn η groß ist: Eine große, positive Komponente entlang einer Hauptachse steht eine nahezu gleich große, negative auf der zweiten Achse gegenüber; der Betrag der dritten Komponente ist sehr viel kleiner. Das Aussehen des Mößbauerspektrums mit kombinierten Hyperfeinwechselwirkungen wird dann von der Komponente dominiert, die parallel oder näherungsweise parallel zur Richtung des magnetischen Hyperfeinfeldes ausgerichtet ist; im Falle des M2 -Gitterplatzes im Olivin ist dies die kristallographische a -Achse mit der positiven I_{xx} bzw. V_{xx} -Komponente. Angesichts der beträchtlichen Unsicherheiten in den hier vorliegenden Werten kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß der Betrag von I_{xx} tatsächlich größer ist als der von I_{zz} .

In älteren Arbeiten [Kün67, Sta86] wurde der Asymmetrieparameter η als klein angenommen (ca. 0.2). Die hier vorliegenden Werte bestätigen jedoch die Ergebnisse in neueren Veröffentlichungen [Haf90, Lot95, Lot96]: Obwohl η nicht sehr genau bestimmt werden konnte, kann doch klar gezeigt werden, daß dieser Wert tatsächlich ungewöhnlich groß ist. Für Fe^{2+} im schwachen oktaedrischen Ligandenfeld (Term symbol 5D) ist normalerweise ein kleiner Beitrag für η zu erwarten: Von sechs d -Elektronen erzeugen fünf eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung; einen Beitrag zum EFG liefert nur das sechste Elektron. Die Ladungsverteilung in einer d -Wellenfunktion ist jedoch axialsymmetrisch, also sollte $\eta = 0$ sein. Anderes

ist zu erwarten, wenn mehrere d -Wellenfunktionen aufgrund thermischer Anregung in unterschiedlichem Maße zur Elektronenverteilung beitragen. Daher hohe Wert für η jedoch bis hin zu tiefen Temperaturen, bei denen nur der Grundzustand besetzt sein dürfte, erhalten bleibt, scheidet diese Deutung aus. Eine andere mögliche Erklärung liefert der Gitterbeitrag des EFG: Ist dieser groß und liegend seine Hauptachsen fernab von den Hauptachsen des elektronischen EFG-Beitrags, so kann dies die Ursache für die beobachtete Asymmetrie sein. Im untersuchten Temperaturbereich sind zwei Tendenzen in den Veränderungen der EFG-Komponenten erkennbar (Tabellen 5.13, 5.14 und 5.15):

- Die Komponente I_{cc} ändert ihr Vorzeichen von $-$ nach $+$; dementsprechend wird η zunächst größer und bei 547°C wieder kleiner;
- Die Beträge von I_{bc} und α werden kleiner und bei 547°C wieder größer: Das Hauptachsensystem des EFGs scheint sich um die a -Achse zu drehen. Da aber der Fehler bei der Bestimmung von I_{bc} relativ groß ist, kann nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden, daß es sich hier um eine zufällige Schwankung der Meßergebnisse handelt.

Dabei diesen Temperaturen keine wesentlichen Veränderungen des Kristallgitters zu erwarten sind, müssen diese Effekte auf eine Änderung der elektronischen Konfiguration zurückgeführt werden. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um den zunehmenden Beitrag angeregter Zustände zur Elektronenverteilung, der sich nicht nur in einer Abnahme der Quadrupolaufspaltung, sondern auch in einer veränderten räumlichen Orientierung des EFG ausdrückt. Bei diesen Zuständen handelt es sich vermutlich um eine oder zwei der t_{2g} -Funktionen; bei den vorliegenden Kristallfeldern nehmen mehrere Symmetrieelemente die Entartung der drei t_{2g} -Funktionen vollständig aufgehoben und der Grundzustand wird durch eine dieser Funktionen gebildet. Ein wesentlicher Beitrag der e_g -Funktionen im betrachteten Temperaturbereich ist nicht zu erwarten, da die kubische Aufspaltung der Zustände in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (ca. 1.25 eV oder 10000 cm^{-1}) liegt [Ehr93].

- M1-Gitterplatz

Die Ergebnisse zu den EFG-Komponenten am M1-Gitterplatz sind schwieriger zu interpretieren, da die drei Nicht-Diagonalelemente unbekannt bleiben. I_{zz} und η können daher allein aufgrund der vorhandenen Werte nicht bestimmt werden. Die Größen der bekannten EFG-Komponenten läßt erkennen, daß ein großer Teil der EFG-„Intensität“ außerhalb der Diagonalen liegt: Es ist also zu erwarten, daß die Hauptachsen des EFG erheblich von den Kristallachsen abweichen.

I_{bb} und I_{cc} zeigen eine signifikante Temperaturabhängigkeit. Wie im vorangehenden Abschnitt diskutiert, ist dies auf die zunehmende Besetzung von angeregten Elektronenzuständen zurückzuführen.

5.3.5 Zuordnung der Mößbauer-Liniensysteme zu den Gitterplätzen

In der neueren Literatur und auch in dieser Arbeit wird davon ausgegangen, daß in Hochtemperatur-Mößbauerspektren das Liniendublett mit der größeren Quadrupolaufspaltung dem M2-Gitterplatz zugeordnet werden kann. Diese Zuordnung ist aufgrund theoretischer Argumente vorgenommen worden, wird aber heute weitgehend akzeptiert (Kap. 2.4). Die hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse erlauben eine Überprüfung dieser Annahme: Aus Neutronenbeugungsuntersuchungen [San66, Lot86] ist bekannt, daß die magnetischen Momente der Eisenatome auf dem M2-Platz im Falle der Parallelzura-Achse ausgerichtet sind. Da die M2-Gitterplätze die Punktgruppen C_{2v} aufweisen, muß ein EFG-Hauptachsenparallel zum magnetischen Moment ausgerichtet sein. Wie Mößbaueruntersuchungen bei tiefen Temperaturen gezeigt haben [Kün67, Sat86, Haf90, Lot95, Lot96], ist dies nur für eines der dort beobachteten Liniensysteme der Fall; folglich wurde dieses System dem

M2-Platz zugerechnet [Kün67]. Die fragliche EFG -Komponente ist positiv. In der hiervor liegenden Arbeit wurde die EFG -Komponente parallel zu a (I_{aa}) für beide Liniendubletts bestimmt: Sie ist positiv für das Dublett mit der größeren Aufspaltung und negativ für das Dublett mit der kleineren Aufspaltung. Somit ist klar, daß ersteres zum M2 -Gitterplatz gehört. Immerhin kann die Frage erhoben werden, ob es sinnvoll ist, die Ergebnisse von Hoch- und Tieftemperaturmessungen miteinander zu kombinieren. In dem hier untersuchten Temperaturbereich von 498 bis 820 K ändert sich die Quadrupolaufspaltung jedoch stärker als in dem Bereich von 65 bis 498 K, in dem sich die Liniensysteme der getrennten Beobachtung ziehen. Ein Vorzeichenwechsel deutet sich jedoch nur für I_{cc} (M2) an, dessen Absolutbetrag viel kleiner ist als der von I_{aa} für beide Systeme. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß der EFG im nicht beobachteten Temperaturbereich nur geringfügigen Veränderungen unterworfen ist.

5.3.6 Gitter- und Elektronenbeitrag zum elektrischen Feldgradienten

Der elektrische Feldgradient für Mg^{2+} in Mg_2SiO_4 wurde von Derighetti et al. [Der78] bestimmt; die ab-initio-Rechnungen von Winkler et al. [Win96] stimmen damit sehr gut überein (Tabellen 5.16 und 5.17). Durch Vergleich mit diesen Ergebnissen können Abschätzungen des Gitter- und Elektronenbeitrags zum EFG für Fe^{2+} vorgenommen werden.

Tab. 5.16 EFG für Mg^{2+} in Mg_2SiO_4 : V_{ZZ} und η (Werte von Derighetti et al. [Der78] und Winkler et al. [Win96])

| Gitterplatz | V_{ZZ} [10^{21} V/m ²] | η |
|-------------|---|--------|
| M1 | 1.03 | 0.96 |
| M2 | 0.89 | 0.40 |

Tab. 5.17 EFG für Mg^{2+} in Mg_2SiO_4 : Winkel zwischen den Hauptachsen des EFG und den kristallographischen Achsen (Werte von Derighetti et al. [Der78] und Winkler et al. [Win96])

| | | a | b | c | Einheitsvektoren(a,b,c) |
|----|----------|-------|-------|-------|--------------------------|
| M1 | V_{XX} | 122.9 | 51.4 | 124.2 | (-0.543, 0.624, -0.562) |
| | V_{YY} | 132.8 | 136.0 | 98.2 | (-0.679, -0.719, -0.143) |
| | V_{ZZ} | 119.6 | 72.3 | 35.4 | (-0.494, 0.304, 0.815) |
| M2 | V_{XX} | (90) | 71.8 | 18.2 | (0.000, 0.312, 0.950) |
| | V_{YY} | (0) | (90) | (90) | (1.000, 0.000, 0.000) |
| | V_{ZZ} | (90) | 18.2 | 108.2 | (0.000, 0.950, -0.312) |

Die Elementarzelle des Olivins enthält jeweils vier M1- und M2-Gitterplätze, die untereinander über Spiegel- und Gleitspiegelebenen in Symmetriebeziehung stehen. Ebenso sind die Hauptachsen des EFG zueinander spiegelbildlich angeordnet. Das Vorzeichen der Winkel in Tab. 5.17 ist daher von der Wahl der konkreten Instanz eines Gitterplatzes abhängig; das gleiche gilt für die Vorzeichen der Nicht-Diagonalkomponenten des EFG. Um diese Vorzeichen zu bestimmen, wurde der Gitteranteil am EFG der neutralementen unter Verwendung eines einfachen Punktladungsmodells berechnet. Dazu wurden die Beiträge aller Ionen innerhalb eines Quaders mit der Kantenlänge von 141 Elementarzellen ($78.5 \cdot 10^6$ Ionen) aufaddiert (Gl. (3.56)). Die effektiv en Ionenladungen entspre chenden den, die Hiroi und Takeda [Hir92] für Kristalle

feldberechnungeneingesetzt haben. Für den Sternheimer -Anti-Abschirmfaktor γ (Gl. (3.57)) [Ste72] wurde der Wert $-3,5$ verwendet. Folgende Matrizen wurden erhalten:

$$\hat{V}(M1) = \begin{pmatrix} -0.159 & 0.328 & -0.363 \\ 0.328 & 0.027 & 0.407 \\ -0.363 & 0.407 & -0.186 \end{pmatrix} \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2 \quad (5.30)$$

$$\hat{V}(M2) = \begin{pmatrix} -0.653 & 0 & 0 \\ 0 & 0.372 & -0.411 \\ 0 & -0.411 & 0.281 \end{pmatrix} \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$$

Durch Diagonalisierung erhält man die Richtung der Hauptachsen; diese sind in Tab. 5.18 als Einheitsvektoren im Koordinatensystem der kristallographischen Achsen dargestellt. Sie gelten für die Gitterplätze mit den Koordinaten $(0,0,0)$ für M1 und $(1/4, 0, 0.9896, 0.2777, c)$ für M2.

Tab. 5.18 Ergebnisse der EFG -Berechnung nach dem Punktladungsmodell: V_{zz} und die Richtung der Hauptachsen

| Gitterplatz | Hauptachse | Einheitsvektor(a,b,c) |
|-------------|------------|-------------------------|
| M1 | V_{xx} | (-0.829, -0.543, 0.130) |
| | V_{yy} | (-0.303, 0.632, 0.713) |
| | V_{zz} | (0.469, -0.552, 0.689) |
| M2 | V_{xx} | (0.000, 0.667, 0.745) |
| | V_{yy} | (1.000, 0.000, 0.000) |
| | V_{zz} | (0.000, -0.745, 0.667) |

Für V_{zz} wurden $-0.76 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ (M1) und $0.74 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ (M2) berechnet. Diese Wertewie - chendeutlich von denen in Tab. 5.16 ab. Die Gründe dafür sind in der Verwendung eines einfachen Punktladungsmodells zu suchen: Zum einen wurden die Polarisierbarkeit der Ionen und damit höhere elektrische Momente vernachlässigt, zum anderen wurde auch die Überlappung zwischen den Elektronenwolken des Zentralions und den benachbarten Ionen nicht berücksichtigt; die Auswirkungen dieser Beiträge wurden von Rager und Schmidt [Rag81] berechnet.

Für V_{zz} (M1) wurde ein negatives Vorzeichen erhalten, im Gegensatz zu den Messungen von Derighetti et al. [Der78]. Angesichts des großen Asymmetrieparameters η (0.96) ist dieser scheinbare Widerspruch leichter erklärbar: Es liegen zwei EFG -Komponenten mit entgegengesetztem Vorzeichen vor, deren Beträge nahezu gleich sind. Kleine Abweichungen in den Berechnungen oder Messungen können dazu führen, daß mal die eine, mal die andere entsprechend der Konvention als V_{zz} bezeichnet werden muß. Für den Vergleich der hier berechneten Werte mit denen in den Tabellen 5.17 und 5.18 müssen im Falle des Gitterplatzes M1 also die Achsen entsprechend vertauscht werden.

Die geschilderten Abweichungen sind zwar deutlich, jedoch nicht so groß, daß nicht eine Zuordnung der Vorzeichen der Winkel bzw. der Komponenten der Einheitsvektoren (Tab. 5.18) zu den genaueren experimentellen und theoretischen Werten von Derighetti et al. [Der78] und Winkler et al. [Win96] möglich wäre.

Für Mg^{2+} auf dem M2 -Gitterplatz zeigt der Vergleich zwischen den Tabellen 5.17 und 5.18, daß die Vorzeichen der Komponenten der Einheitsvektoren übereinstimmen mit Ausnahme

von V_{zz} ; daher alle von Null verschiedenen Komponente das Vorzeichen wechseln, ist dies bedeutungslos, daher Vektor durch diese Operation nicht gedreht wird. Die Vektoren in Tab. 5.17 sind also die Richtungen der EFG-Hauptachsen für den Gitterplatz mit den Koordinaten $(1/4 a, 0.9896 b, 0.2777 c)$. Es ergibt sich der folgende elektrische Feldgradient im kristallographischen Koordinatensystem (Rechnung siehe Anhang D):

$$\hat{V}_{Mg^{2+}}(M2) = \begin{pmatrix} -0.623 & 0 & 0 \\ 0 & 0.777 & -0.343 \\ 0 & -0.343 & -0.154 \end{pmatrix} \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2 \quad (5.31)$$

Diese Werte gelten für Mg^{2+} ; für Fe^{2+} muß ein anderer Anti-Shielding-Faktor berücksichtigt werden: $\gamma(Fe^{2+}) = -10.972$ [Ste72]:

$$\hat{V}(Fe^{2+}) = \frac{1 - \gamma(Fe^{2+})}{1 - \gamma(Mg^{2+})} \cdot \hat{V}(Mg^{2+}) \quad (5.32)$$

Diese Umrechnung ist nicht unproblematisch: Es wird vernachlässigt, daß die Überlappungsbeiträge zum EFG für Mg^{2+} und Fe^{2+} nicht notwendigerweise gleichzusetzen sind [Rag81, Sta86]. Zumindest erlaubt das Verfahren jedoch eine Abschätzung von Größe und Ausrichtung des Gitterbeitrags zum EFG. Man erhält:

$$\hat{V}_{Fe^{2+}}(M2) = \begin{pmatrix} -1.657 & 0 & 0 \\ 0 & 2.068 & -0.912 \\ 0 & -0.912 & -0.411 \end{pmatrix} \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2 \quad (5.33)$$

Dies durch den Gitterbeitrag hervorgerufene Quadrupolaufspaltung beträgt $3.64 \cdot 10^{-27} \text{ J} = 0.473 \text{ mm/s}$ (Gl. (3.55)). Wie zu erwarten, ist der Gitterbeitrag viel kleiner als der Elektronenbeitrag.

Der Vergleich von Tab. 5.13 und Gl. (5.33) zeigt, daß zumindest die EFG-Komponenten mit großem Betrag (V_{aa} und V_{bb}) des Gesamt-EFG das entgegengesetzte Vorzeichen tragen wie die entsprechenden Komponente des Gitterbeitrags. Dies ist der Theorie nach auch zu erwarten. Es scheint daher plausibel anzunehmen, daß dies auch für V_{bc} gilt.

Eine experimentelle Bestimmung des Vorzeichens von V_{bc} aus den hier vorgestellten Untersuchungen ist nicht möglich; auch der Vergleich mit Tieftemperatur-Mößbauerspektren anderer Autoren [Haf90, Lot95, Lot96] bringt keine Erkenntnisse: Im Prinzip können zwar ein nem Mößbauer-Liniensystem mit kombiniert en Hyperfeinwechselwirkung der Polarwinkel Φ (zwischen Magnetfeldrichtung und V_{zz}) sowie der Azimutwinkel Θ (zwischen V_{xx} und der Projektion der Magnetfeldrichtung auf die xy -Ebene des EFG-Hauptachsensystems) bestimmt werden, Spektren von sehr guter Qualität vorausgesetzt. Daim vorliegenden Fall jedoch $\Phi = 0^\circ$ ist, ist Θ bedeutungslos.

Aufgrund der vorstehenden Überlegung wird als die Annahme gemacht, daß zumindest bei tieferer und untersuchten Temperaturen das Vorzeichen von V_{bc} für den M2-Gitterplatz bei $(1/4 a, 0.9896 b, 0.2777 c)$ positiv ist. In Tab. 5.19 sind die EFG-Komponenten aus den Tabellen 5.13 und 5.14, in V/m^2 umgerechnet, zusammengestellt; die Fragen nach dem Vorzeichen von V_{bc} bei 547°C wurde bewußt offengelassen (Kap. 5.3.4).

Tab. 5.19EFG -Komponenten:M2 -Gitterplatz

| Temperatur[°C] | $V_{ij}[10^{21} \text{ V/m}^2]$ | | | |
|----------------|---------------------------------|----------|----------|---------------|
| | V_{aa} | V_{bb} | V_{cc} | V_{bc} |
| 225 | 10.9(4) | -9.4(6) | -1.5(4) | -7.4 (5) |
| 311 | 9.9(3) | -9.8(5) | 0.0(4) | -5.4 (10) |
| 391 | 9.2(3) | -9.4(5) | -0.2(3) | -4.1 (14) |
| 467(Reihe -1) | 7.9(3) | -8.3(7) | 0.4(3) | -5.4 (8) |
| 467(Reihe -2) | 8.3(3) | -9.2(5) | 0.9(3) | -3.3 (13) |
| 467(diagonal) | 9.3(6) | -9.8(6) | 0.5(6) | - |
| 547 | 7.5(3) | -8.3(2) | 0.8(3) | ± 6.3 (8) |

Tab. 5.20EFG -KomponentendesElektronenbeitrags:M2 -Gitterplatz

| Temperatur[°C] | $V_{ij}[10^{21} \text{ V/m}^2]$ | | | |
|----------------|---------------------------------|----------|----------|--------------|
| | V_{aa} | V_{bb} | V_{cc} | V_{bc} |
| 225 | 12.6(4) | -11.5(6) | -1.1(4) | -6.5 (5) |
| 311 | 11.6(3) | -11.9(5) | 0.4(4) | -4.5 (10) |
| 391 | 10.9(3) | -11.5(5) | 0.2(3) | -3.2 (14) |
| 467(Reihe -1) | 9.6(3) | -10.4(7) | 0.8(3) | -4.5 (8) |
| 467(Reihe -2) | 10.0(3) | -11.3(5) | 1.3(3) | -2.4 (13) |
| 467(diagonal) | 11.0(6) | -11.9(6) | 0.9(6) | - |
| 547 | 9.2(3) | -10.4(2) | 1.2(3) | 6.7/ -5.9(8) |

Tab. 5.20 zeigt den Beitrag der d-Elektronen zum EFG. Ausgehend von der Annahme, daß der Gitterbeitrag dem Elektronenbeitrag entgegengerichtet ist, erhält man für den Elektronenbeitrag eine hohe Asymmetrie, z.B. ist bei 225 °C $\eta = 0.72$. Eine Erklärung für dieses Ergebnis kann zur Zeit nicht gegeben werden. Auch wenn für V_{bc} (des Gesamt-EFG) ein positives Vorzeichen angenommen wird, erhält man $\eta = 0.56$, was gleichfalls eine erhebliche Abweichung von der axialen Symmetrie bedeutet. In Abb. 5.9 sind die EFG-Hauptachsen in das Raumgruppendiagramm für die bc-Ebene eingezeichnet. Die dritte Hauptachse (V_{xx}) steht senkrecht auf der Zeichnungsebene. Abb. 5.10 zeigt die Hauptachsen im Koordinationsoktaeder eines einzelnen M2-Platzes. Die Längen der Pfeile und die Richtung der Pfeilspitzen symbolisieren Betrag und Vorzeichen der entsprechenden EFG-Komponente; eine nach innen gerichtete Pfeilspitze steht für ein negatives Vorzeichen.

Aus Abb. 5.10 geht hervor, daß die Richtung von V_{xx} ungefähr der Winkelhalbierenden des Bindungswinkels O3-M2-O3 entspricht. Die Richtung von V_{yy} wurde nicht eingezeichnet; sie fällt nahezu mit den Bindungen O1-M2 bzw. O2-M2 zusammen.

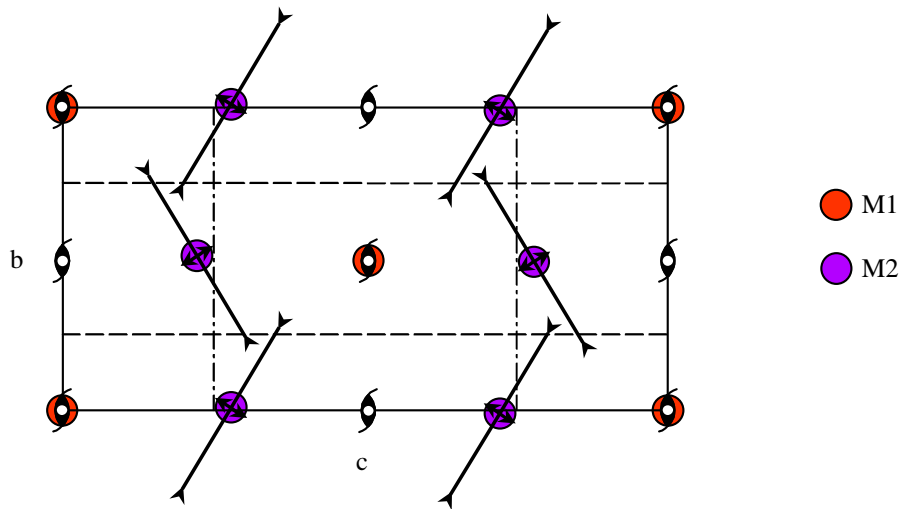


Abb. 5.9 Raumgruppendiagramm für die bc -Ebene mit eingezeichneten Hauptachsenelektrischen Feldgradienten am $M2$ -Gitterplatz

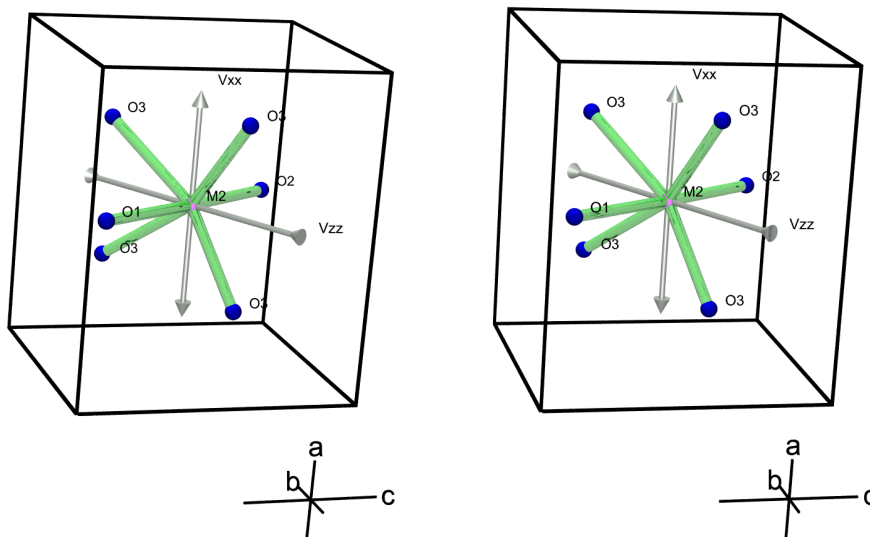


Abb. 5.10 Stereobilder der EFG-Hauptachsen im Koordinationsoktaeder des $M2$ -Gitterplatzes

Um die fehlende EFG-Komponenten für den $M1$ -Platz zu berechnen, ist ein Vergleich mit den Tieftemperatur-Mößbauerspektren und Neutronenbeugungsexperimenten von Lotter *et al.* sinnvoll [Lot86, Lot95, Lot96]. In diesen Untersuchungen wurde die Orientierung der magnetischen Momente relativ zu den kristallographischen Achsen (Winkel φ und ϑ) und die Orientierung im Hauptachsensystem des EFG (Winkel Φ und Θ) bestimmt. Abb. 5.11 erläutert die geometrischen Beziehungen. Unbestimmt bleibt dabei der Winkel Ψ , die Drehung des EFG um die Achse des magnetischen Moments.

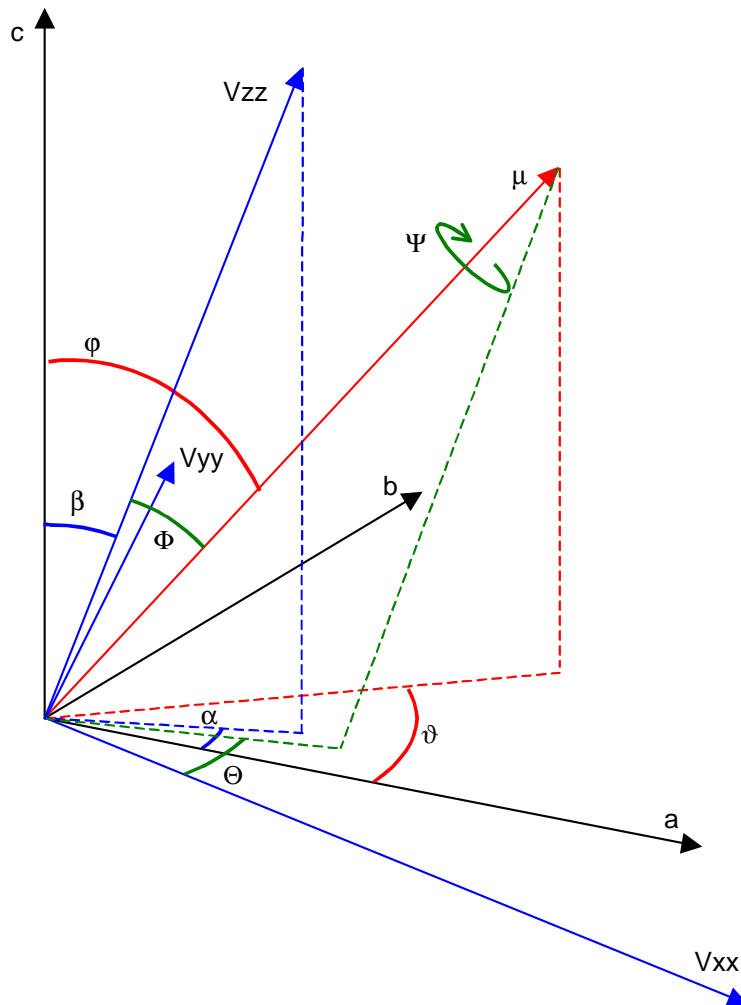


Abb. 5.11 Geometrische Beziehungen zwischen den kristallographischen Achsen (schwarz), den Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten (blau) und dem magnetischen Moment (rot)

Lottermoser et al. [Lot96] berechneten aus Tieftemperatur-Mößbauerspektren von Olivin-Einkristallen auch die Lage der EFG-Hauptachsen relativ zu den kristallographischen Achsen, die parallel zur Richtung des γ -Strahls ausgerichtet wurden (Winkel α und β). Es zeigte sich jedoch, daß die Bestimmung dieser Parameter, insbesondere α , mit großen Ungenauigkeiten behaftet ist.

Die Kombination der Ergebnisse von Lottermoser et al. mit den hier gezeigten Untersuchungen ermöglicht nun die Berechnung bzw. Überprüfung der räumlichen Orientierung des EFG im kristallographischen Achsensystem: Dazu soll der Winkel Ψ variiert werden, da bei einer optimalen Übereinstimmung der nach den beiden Methoden ermittelten EFG-Komponenten erreicht wird.

Aus den Berechnungen von Lottermoser et al. sind die Komponenten des EFG in einem Hauptachsensystem bei 50 K bekannt. Eine Koordinatentransformation \hat{M} überführt den EFG \hat{V} in das Koordinatensystem der kristallographischen Achsen (Anhang D):

$$\hat{M} = \hat{\vartheta} \cdot \hat{\phi} \cdot \hat{\Psi} \cdot \hat{\Phi}^{-1} \cdot \hat{\Theta}^{-1} \quad (5.34)$$

$$\hat{D}' = \hat{M} \cdot \hat{V} \cdot \hat{M}^T$$

Die elektrischen Feldgradienten wurden nach Gl. (3.79) in Intensitätstensoren umgerechnet (normiert), um den Einfluß der unterschiedlichen Absolutbeträge der Quadrupolaufspaltung zu eliminieren. Die Diagonalkomponenten des oberechneten Matrix wurden mit den aus den Hochtemperaturuntersuchungen für 225°C ermittelten Diagonalkomponenten verglichen. Die beste Übereinstimmung wurde für $\Psi = 193^\circ$ erhalten. Aus dem so erhaltenen EFG kann auch der Winkel β berechnet werden; die kleinste Differenz zu den von Lottermoser et al. gemessenen Werten ergibt sich für $\Psi = 167^\circ$.

Die Abweichung zwischen diesen beiden Ergebnissen ist zwar erheblich, aber nicht unerwartet: Zumeinen ist die Berechnung von β aus den Tieftemperaturmessungen [Lot96] nicht sehr genau möglich, da dieser Parameter nur einen geringen Einfluß auf das Aussehen des Mößbauerspektrums ausübt. Zum anderen ist natürlich der Vergleich von Hoch- und Tieftemperaturuntersuchungen problematisch; es wird dabei davon ausgegangen, daß sich die Orientierung des EFG nur geringfügig ändert. Welcher der beiden berechneten Werte für Ψ eher zutreffend ist, läßt sich aufgrund dieser Schwierigkeiten nicht beantworten; immerhin ist die Übereinstimmung so gut, daß sie als Bestätigung der zugrunde gelegten Überlegungen dienen kann. Abb. 5.12 stellt die EFG-Hauptachsen für $\Psi = 193^\circ$ im Koordinationsoktaeder des M1 -Gitterplatzes dar.

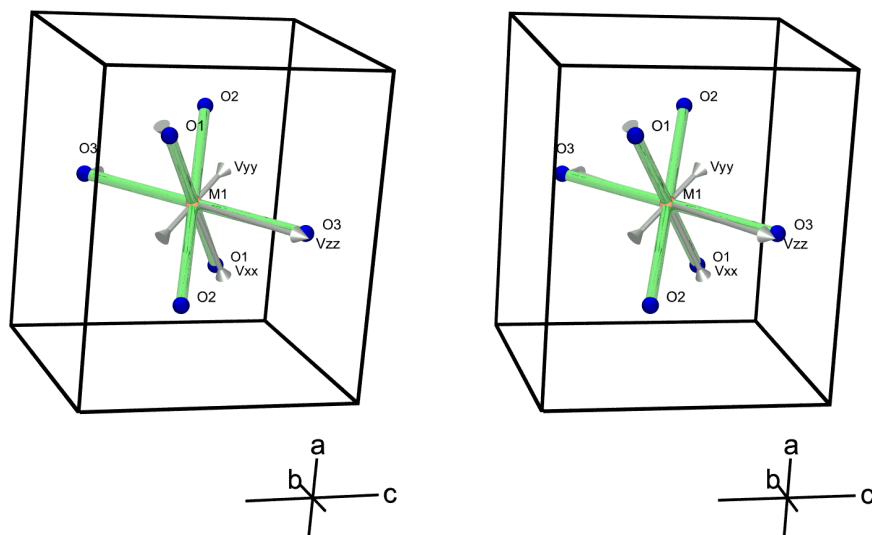


Abb. 5.12 Stereobilder der EFG-Hauptachsen im Koordinationsoktaeder des M1 -Gitterplatzes

5.4 Auswertung der Konversionselektronen-Mößbauerspektren

5.4.1 Mößbauerparameter der CEMS-Spektren

Die Auswertung der CEMS-Spektren erfolgte mit dem gleichen Programm, das auch für die Transmissionsspektren eingesetzt wurde. Die Spektren sind in Anhang B aufgeführt. Wegen der geringen Austrittstiefe der Elektronen (wenige 100 nm) wurde davon ausgegangen, daß die Absorption der Mößbauerstrahlung auf dieser Wegstrecke zu gering ist, um zu einer Sättigung der Linienintensität zu führen; daher wurden keine Transmissionsintegrale berechnet, sondern lorentzförmige Linien angepaßt. Dementsprechend bezeichnen die Angaben

zu Linienbreiten hier, im Gegensatz zu den Parameter der Transmissionsspektren, die Summe aus Quellen- und Absorberlinienbreite.

In allen Spektren sind die Emissionslinien des Olivins zu erkennen. Obwohl sich dabei eigentlich um zwei einander stark überlagernde Dubletts handelt (Kap. 2.4), wurden sie mit nur einem Dublett angepaßt; bei der niedrigen Signalintensität der CEMS-Spektren erschiene die Anpassung mit zwei Dubletts nichts sinnvoll. Es wurde angenommen, daß beide Linien die gleiche Halbwertsbreite aufweisen; auf die Problematik der relativen Linienintensitäten wird im nächsten Absatz eingegangen.

Ein weiteres Linien dublett weist aufgrund seiner Position auf eine Fe^{3+} -Phase hin. Lediglich aus den Spektren der Proben O1-600/64, O1-600/256 und O1-800/16 (Abbildungen B.2, B.3 und B.6) konnten sinnvolle Werte für Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung bestimmt werden; wegen der Überlappung der rechten Linien dieses Dubletts mit der vierten Linie des Sextetts (s.u.) neigt das Auswertungsprogramm dazu, in den weiteren Spektren der 800°C-Reihe diese beiden Linien zusammenzufassen. Daher wurden die aus den oben angeführten Spektren gewonnenen Werte in den anderen Spektren als nicht variierbare Parameter vorgegeben und nur die Linienintensitäten angepaßt.

Da sich bei den untersuchten Proben nicht um isotrope Pulver, sondern um natürliche (Quasi-)Einkristalle handelt, können die relativen Linienintensitäten der Dubletts voneinander abweichen. Dies gilt mit Sicherheit für das Olivin-Dublett, aber auch für das Fe^{3+} -Dublett, da es möglich und sogar wahrscheinlich ist, daß die Kristallite dieser Phase in einer bevorzugten Orientierung zum Olivin-Kristallgitter entstehen. Da die linken Linien der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Dubletts jedoch nahezu die gleiche Position aufweisen, konnten die relativen Linienintensitäten nicht bestimmt werden: Dieser Parameter kann in weiten Grenzen variiert werden, ohne daß die Qualität der Anpassung wesentlich betroffen ist. Das Intensitätsverhältnis der Linien des Olivin-Dubletts wurde daher auf einen Wert gesetzt, der aus dem CEMS-Spektrum einer nicht oxidierten Probe berechnet wurde (1.14). Für das Fe^{3+} -Dublett wurde das Intensitätsverhältnis 1.0 angenommen.

In den Spektren der bei 800°C oxidierten Proben zeigt sich das stark verbreiterte Linien sextett einer weiteren Fe^{3+} -Phase. Die große Linienbreite läßt auf verteilte Hyperfeinfelder schließen; ein zur Verfügung stehendes Programm zur Berechnung von Feldverteilungen aus den Spektren konnte jedoch nicht angewendet werden, da die Qualität der Spektren hierfür nicht ausreichte. In den Spektren der Proben O1-800/16 und O1-800/64 (Abbildungen B.6 und B.7) ist eine Asymmetrie der äußeren Sextettlinien zu erkennen; in diesen beiden Fällen wurde die Anpassung mit zwei Linien sextetts vorgenommen. Versuche zur Berechnung der Quadrupolaufspaltung zeigten, daß diese im Rahmen der Rechengenauigkeit null ist.

Auch das Spektrum der Probe O1-600/256 (Abb. B.3) läßt bei genauer Betrachtung ein Linien sextett erkennen. Die Linienhöhe ist jedoch so gering, daß eine Berechnung der Parameter nicht möglich ist.

In den Tabellen 5.21 – 5.24 sind die Mößbauerparameter der an die CEMS-Spektren angepaßten Linien systeme zusammengestellt. Werte in Klammern wurden nicht berechnet, sondern vorgegeben.

Tab. 5.21 Parameter des Olivin -Dubletts

| Probe | δ [mm/s] | ΔE_Q [mm/s] | Γ [mm/s] | A_R/A_L |
|------------|-----------------|---------------------|-----------------|-----------|
| O1-600/16 | 1.15(1) | 3.00(1) | 0.25(2) | (1.14) |
| O1-600/64 | 1.15(1) | 3.00(1) | 0.26(1) | (1.14) |
| O1-600/256 | 1.16(1) | 2.99(1) | 0.25(1) | (1.14) |
| O1-800/1 | 1.15(1) | 3.01(1) | 0.28(1) | (1.14) |
| O1-800/4 | 1.15(1) | 3.03(1) | 0.26(2) | (1.14) |
| O1-800/16 | 1.14(1) | 3.02(1) | 0.28(2) | (1.14) |
| O1-800/64 | 1.14(1) | 3.03(1) | 0.32(4) | (1.14) |

Tab. 5.22 Parameter des Fe³⁺-Dubletts

| Probe | δ [mm/s] | ΔE_Q [mm/s] | Γ [mm/s] | A_R/A_L |
|------------|-----------------|---------------------|-----------------|-----------|
| O1-600/16 | (0.39) | (0.85) | (0.5) | (1.0) |
| O1-600/64 | 0.39(1) | 0.85(2) | 0.58(3) | (1.0) |
| O1-600/256 | 0.39(1) | 0.84(2) | 0.44(4) | (1.0) |
| O1-800/1 | (0.39) | (0.85) | 0.66(17) | (1.0) |
| O1-800/4 | (0.39) | (0.85) | 0.72(7) | (1.0) |
| O1-800/16 | 0.39(3) | 0.86(5) | 0.80(9) | (1.0) |
| O1-800/64 | (0.39) | (0.85) | (0.7) | (1.0) |

Tab. 5.23 Parameter des Fe³⁺-Sextetts

| Probe | δ [mm/s] | H_f [T] | |
|-----------|-----------------|-----------|-----------|
| | | 1.Sextett | 2.Sextett |
| O1-800/1 | 0.25(2) | 41.8(2) | |
| O1-800/4 | 0.26(2) | 43.2(1) | |
| O1-800/16 | 0.29(1) | 44.3(2) | 39(1) |
| O1-800/64 | 0.30(1) | 44.2(2) | 40(2) |

Tab. 5.24 Flächenanteile in den CEMS -Spektren in %

| Probe | Olivin | Fe ³⁺ (Dublett) | Fe ³⁺ (Sextett) | Fe ³⁺ (gesamt) |
|------------|--------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| O1-600/16 | 76(4) | 24(1) | - | 24(1) |
| O1-600/64 | 54(2) | 46(2) | - | 46(2) |
| O1-600/256 | 60(3) | 40(3) | - | 40(3) |
| O1-800/1 | 31(1) | 11(2) | 58(6) | 69(6) |
| O1-800/4 | 17(1) | 14(1) | 69(5) | 83(5) |
| O1-800/16 | 11(1) | 14(1) | 75(4) | 89(4) |
| O1-800/64 | 6(1) | 5(1) | 89(4) | 94(4) |

5.4.2 Identifikation der eisenhaltigen Phasen

- Fe³⁺-Sextett

Unter den Fe³⁺-Verbindungen, die bei Raumtemperatur magnetische Ordnung zeigen, sind Hämatit (α -Fe₂O₃), Magnetit (Fe₃O₄), Magnesioferritspinell (MgFe₂O₄) und Goethit (α -FeOOH) als Oxidationsprodukte des Olivins bekannt. Letzteres kommt nicht in Betracht, da es als wasserhaltiges Oxid bei den gewählten Herstellungsbedingungen nicht stabil ist. Die beste Übereinstimmung der gefundenen Werte für das magnetische Hyperfeinfeld ergibt sich mit den Parametern von kleinen Magnesioferritspinell-Teilchen [Ham94]; dafür spricht auch die Quadrupolaufspaltung von ca. 0 mm/s. Hämatit zeigt eine deutlich höhere magnetische Hyperfeinaufspaltung (52.1 T für kompaktes Material [Cam95], ca. 51 T für kleine Teilchen [Mor85]); auch das typische Linienmuster des Magnetits (zwei Sextetts mit unterschiedlicher Isomerieverschiebung) zeigt sich nicht in den vorliegenden Spektren.

Bei Oxidationsversuchen mit magnesiumreichem, pulverförmigem Olivin unter vergleichbaren Bedingungen (500–800°C, Luft) wurde in den Mößbauerspektren ein Liniensystem mit einer wesentlich größeren magnetischen Aufspaltung (ca. 50 T) gefunden [Rüf92, Rüf95]. Bei dieser Phase handelt es sich wahrscheinlich um kleine Hämatitpartikel; diese Interpretation wird insbesondere durch die Beobachtung des Morin-Übergangsgestützt. Wegen der wesentlich anderen Mößbauerparameter kann es sich nicht um die gleiche Phase wie die handeln, die sich in den hier vorgestellten Spektren zeigt. Dagegen wurde Magnesioferritspinell auch von Khisina et al. [Khi95, 98, 99] als Oxidationsprodukt beschrieben (Oxidation von eisenarmem Olivin an Luft, 600–700°C).

Die Identifikation der zum Fe³⁺-Sextett gehörigen Phase als Magnesioferritspinell wird auch durch die Linienform gestützt: In den Spektren O1-800/16 und O1-800/64 können zwei Sextetts mit unterschiedlicher magnetischer Hyperfeinaufspaltung unterschieden werden; von Hamdeh et al. wurden diese Systeme an beiden verschiedenen Gitterplätzen des Fe³⁺ im Magnesioferritspinell zugewiesen: Das innere Sextett wird von Fe³⁺ auf Tetraederlücken, das äußere Sextett von Fe³⁺ auf Oktaederlücken hervorgerufen. Wie O'Neill et al. [One92] gezeigt haben, eignet sich das Intensitätsverhältnis dieser Systeme auch, den Inversionsgrad des Spinells zu bestimmen. Die Qualität der hier gezeigten Spektren ist leider nicht ausreichend, um hier zu quantitative Aussagen zu machen; immerhin zeigt sich, daß die Intensität des inneren Sextetts kleiner ist als die des äußeren, sodaß der Inversionsgrad kleiner als 1 sein muß¹⁸.

Die erheblich vergrößerte Linienbreite der Systeme kann zum Teil ebenfalls mit der Verteilung der Fe³⁺-Ionen auf zwei unterschiedliche Gitterplätze erklärt werden: Liegt der Inversionsgrad zwischen 0 und 1 und nimmt man eine statistische Verteilung der Fe³⁺- und Mg²⁺-Ionen auf die Tetraederplätze an, so existieren für einen gegebenen Gitterplatz unterschiedliche Möglichkeiten zur Besetzung der umgebenden Gitterplätze mit Fe³⁺- und Mg²⁺-Ionen; daraus resultiert eine Verteilung der Hyperfeinparameter [Ham94].

Für die Linienverbreiterung und das Vorliegen der zwei Liniensextetts ist als alternative Erklärung eine Größenverteilung der Magnesioferritspinellpartikel denkbar; ferner könnten Oberflächeneffekte und Gitterdefekte zu einer Hyperfeinverteilung beitragen. Gestützt wird diese These durch das ungewöhnlich kleine magnetische Hyperfeinfeld: Während andere Autoren von 45 bis 47 T berichten [Ham94], zeigen die hier vorliegenden Spektren Werte zwischen 42 und 44 T. Hinweise für einen experimentellen Fehler konnten nicht gefunden werden; wie in Kap. 5.2.3 ausgeführt, solltensich mögliche geometriebedingte Meßfehler gleichermaßen auf das Kalibrierungsspektrum auswirken und damit eliminiert werden. Es ist vorstellbar, daß die Blockingtemperatur der untersuchten Teilchen nur wenig oberhalb der Untersuchungstemperatur (Raumtemperatur) liegt; da jedoch keine Möglichkeit zur Durchführung

¹⁸Es wird angenommen, daß der Debye-Waller-Faktor für beide Plätze etwa gleich groß ist [ONE92].

von CEMS-Messungen bei höherer Temperaturbestand, konnten diese Fragen nicht endgültig geklärt werden. Unter Verwendung von Gl. (3.82) ergibt sich eine untere Grenze für den Teilchendurchmesser von 17 nm; dabei wurden folgende Werte zugrunde gelegt: $K=3900 \text{ J/m}^3$, $A=12$, $\tau_0=10^{-9} \text{ s}$, $\tau_L=1.5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ [Ham94]. Diese Zahl stellt nur eine grobe Abschätzung dar; insbesondere wurde bei der Berechnung von annähernd kugelförmigen Teilchen ausgegangen, ohnedies diese Annahme experimentell verifiziert werden konnte. Eine weitere Berechnungsmöglichkeit für die Teilchengröße ergibt sich aus dem verminderten Hyperfeinfeld von ca. 44 T nach Gl. (3.85): Mit $B_0=52.6 \text{ T}$ [Cam95] erhält man einen Durchmesser von 15 nm.

- Fe³⁺-Dublett

Die Parameter dieses Systems weisen auf „Ferriolivin“, also Fe³⁺ im Olivin-Gitter hin. Die Isomerieverschiebung und besonders die Quadrupolaufspaltung sind untypisch hoch für Eisenoxide [Mor85, Bur93a, Ham94]. Insofern besteht hier Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Khisina [Khisina95a, 96, 98].

Nebendem Laihunit mit der Summenformel $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_2$ ist auch ein Magnesium-Analogon, der „Ferri-Forsterit“ $\text{MgFe}_2(\text{SiO}_4)_2$ als Oxidationsprodukt magnesiumreichen Olivins diskutiert worden. Beim Vorliegen von Laihunit ist im Mößbauerspektrum ein weiteres Dublett, hervorgerufen von Fe²⁺ auf den M1-Gitterplatz, zu erwarten. Dieses kann jedoch, zumindest bei Raumtemperatur, nicht von den Linien des nicht oxidierten Ausgangsmaterials unterschieden werden: Es kommt zu einer Überlagerung von drei Dubletts, nämlich Fe²⁺ (Olivin, M1), Fe²⁺ (Olivin, M2) und Fe²⁺ (Laihunit, M1). Eine Unterscheidung von Laihunit und „Ferri-Forsterit“ erscheint daher auf Grundlageder Mößbauerspektren nicht möglich; andererseits wurde von Khisina et al. [Khisina95a] diese Methode angewendet und die entstandene Phase als „Ferri-Forsterit“ gedeutet.

Andere Autoren [Rüf92, Rüf95, Khi95a] haben in den Mößbauerspektren von unter ähnlichen Bedingungen oxidiertem Olivin ein weiteres Dublett nachgewiesen, dessen Parameter auf kleine, superparamagnetische Oxidpartikel schließen lassen. Möglicherweise aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses der in dieser Arbeit gezeigten CEMS-Messungen konnte dieses Linien system nicht gefunden werden; seine Existenz kann jedoch auch nicht ausgeschlossen werden.

- Fe²⁺-Dublett

Dieses Dublett wird zu einem von dem nicht oxidierten Ausgangsmaterial verursacht; zum anderen kann auch Fe²⁺ im „Ferriolivin“ dazu beitragen. Die beiden Anteile können, wie im letzten Abschnitt ausgeführt, nicht unterschieden werden.

Ein Vergleich der Flächenanteile der verschiedenen Systeme zeigt jedoch, daß in allen Spektren ein Anteil nicht oxidierten Olivins vorhanden sein muß: Bei einem Laihunit wäre zwischen Fe²⁺ und Fe³⁺ ein Intensitätsverhältnis von ca. 1:2 zu erwarten¹⁹; dieses wird in allen Spektren überschritten (Kap. 5.4.1).

5.4.3 Zeitlicher Verlauf der Oxidation

Die Flächenanteile der verschiedenen Eisenphasen in den Mößbauerspektren sind in den Abbildungen 5.13 und 5.14 gegen die Versuchsdauer aufgetragen.

¹⁹Es wird angenommen, daß die Debye-Waller-Faktoren der beiden Eisen-Spezies sich nicht sehr stark unterscheiden.

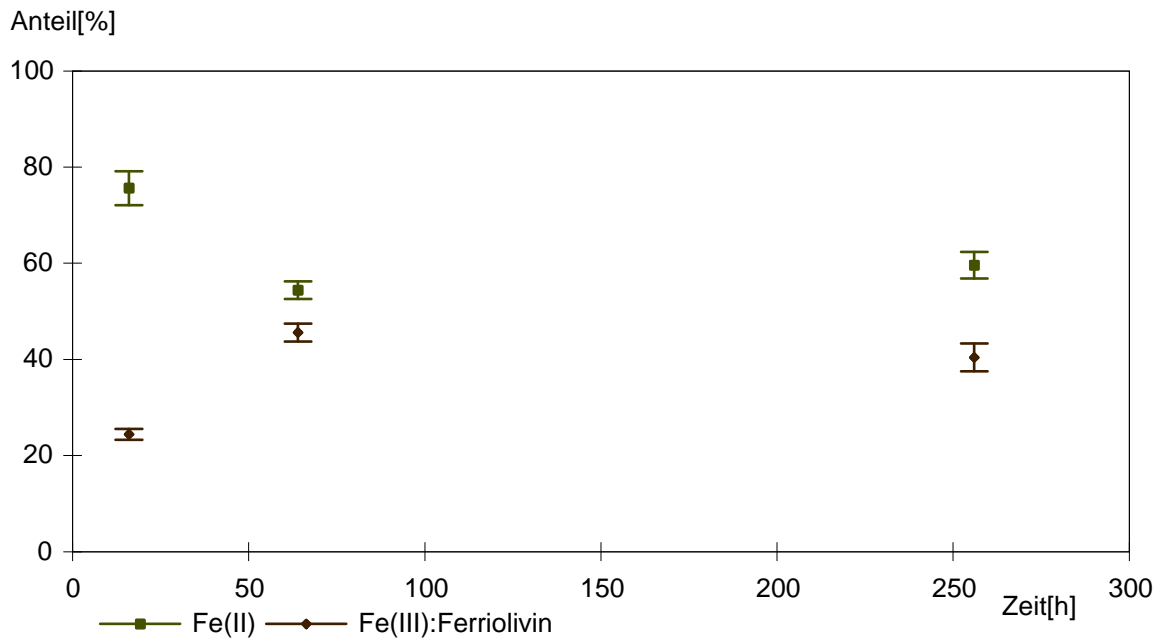


Abb. 5.13 Anteiler Liniensysteme im Mößbauerspektrum: Oxidation bei 600°C

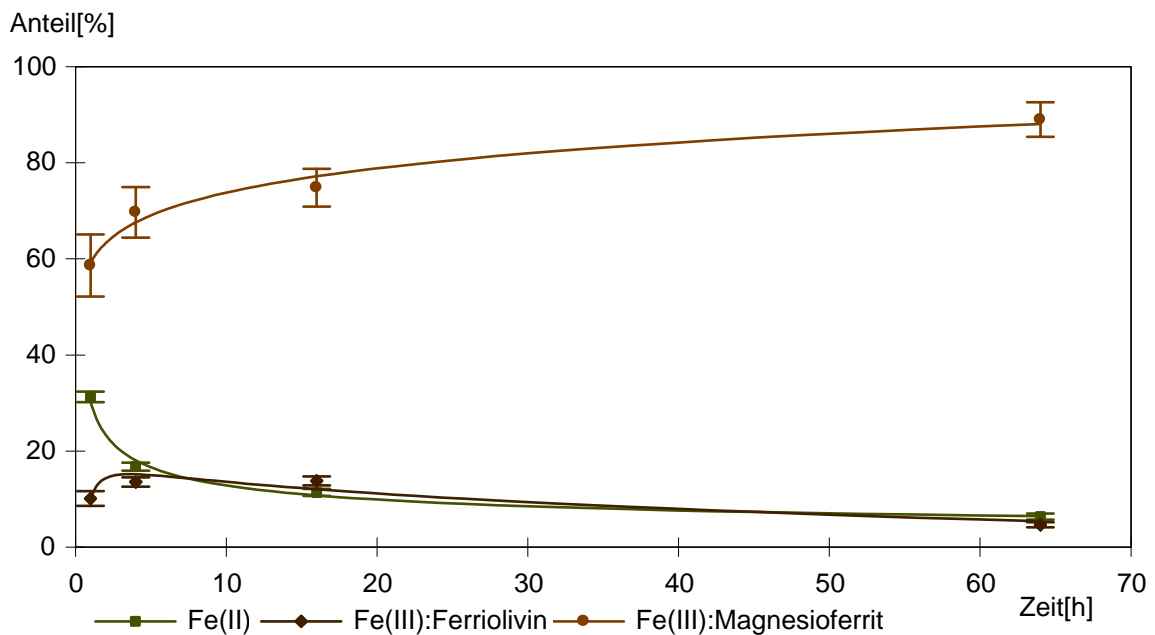


Abb. 5.14 Anteiler Liniensysteme im Mößbauerspektrum: Oxidation bei 800°C

Beiden Werten für die Oxidation bei 600°C fällt zunächst auf, daß der Fe³⁺-Anteil mit fortschreitender Versuchsdauer scheinbar wieder abnimmt. Bei diesem Phänomen handelt es sich wahrscheinlich um ein Artefakt: In dem Spektrum O1 -600/256 deutet sich die Ausbildung eines Liniensystems an, das dem Sextett in den Spektren der 800°C -Reihe entspricht. Durch die Verteilung der Peakfläche auf sechs breite Linien ist die Höhe dieser Linien, gemessen an der Standardabweichung der Grundlinie, sehr klein. Eine probeweise Berechnung des Flächenanteils dieses Systems ergab, daß bereits ca. 30% der Gesamtfläche in diesem Spektrum beiträgt. Da die Standardabweichung dieses Wertes jedoch in der gleichen Größenordnung wie der Wert selber liegt, wurde er nicht in Tab. 5.24 übernommen. Dies scheint eine Annahme des

Fe³⁺-Anteilserklärt sich als dadurch, daß die Summe der Flächen der verbleibenden Systeme unter Vernachlässigung dieses Sextetts auf 100 % normiert wurden. Unabhängig von ihrer Beobachtung im Mößbauerspektrum ergibt sich die Anwesenheit einer Oxidphase neben dem „Ferriolivin“ schon aus Grund des Ladungsausgleichs und der Stöchiometrie.

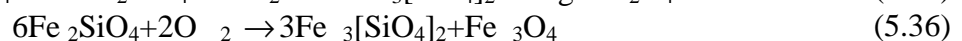
Sowohl bei 600 als auch 800°C nimmt der Anteil des Fe³⁺-Dubletts zunächst zu, später jedoch wieder ab. „Ferriolivin“ ist also in diesem Temperaturbereich ein metastabiles Zwischenprodukt der Olivinoxidation. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Resultaten von Khisina et al. [Khi95a, Khi98]: Diese Autoren interpretieren „Ferriolivin“ bei 700°C als stabiles Endprodukt der Oxidation; erst bei 800°C wird eine Weiteroxidation zu Magnetit oder Magnetioferritspinell angenommen.

Allerdings bietet sich noch eine andere Deutung für die hier gezeigten Verläufe an: Wie in Kap. 5.4.2. ausgeführt, enthält die Spektren möglicherweise ein weiteres Dublett, daß von kleinen Oxidpartikeln verursacht wird. Tritt mit fortschreitender Versuchsdauer ein Größenwachstum dieser Teilchen ein, sodaß ihre Blockingtemperatur die Raumtemperatur übersteigt, so soll die Intensität dieses Systems zugunsten des Fe³⁺-Sextetts abnehmen. Da das Oxid-Dublett jedoch bei der Auswertung nicht vom „Ferriolivin“-Dublett getrennt werden konnte, wird eine solche Abnahme als Abnahme des „Ferriolivin“-Dubletts gewertet. Für den geringfügigen Rückgang des Anteils des Fe³⁺-Dubletts in der 600°C-Reihe ist diese Interpretation sicher nicht auszuschließen.

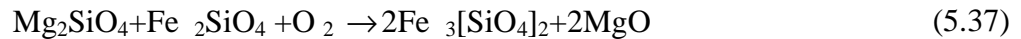
Wenn „Ferriolivin“ bei Temperaturen bis 700°C tatsächlich ein stabiles Endprodukt der Oxidation ist, so bleibt doch die Frage unbeantwortet, warum der Anteil des Oxids im Mößbauerspektrum weiter zunimmt, während der „Ferriolivin“-Anteil konstant bleibt. Wenn die Bildung von „Ferriolivin“ kinetisch begünstigt und das Produkt thermodynamisch stabil ist, ist unklar, warum der verbleibende Teil des Olivins zu Oxid und nicht ebenfalls zu „Ferriolivin“ reagiert. Die Vermutung liegt nahe, daß die Unveränderlichkeit des Anteils eines scheinbar stabilen „Ferriolivin“ auch bei tieferen Temperaturen nur ein kinetisch begünstigtes Zwischenprodukt ist. Ist folglich die Aktivierungsenergie für die Bildung von „Ferriolivin“ kleiner als die für die Bildung des Oxids, so soll mit steigender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit für die Entstehung des Oxids stärker zunehmen und dementsprechend der maximale Anteil des Zwischenprodukts mit steigender Temperatur zurückgehen. Dies läßt sich anhand der vorliegenden Messungen bestätigen: Bei 600°C beträgt der größte Anteil des „Ferriolivin“-Systems im Mößbauerspektrum 46%, bei 800°C jedoch nur 14%.

Der Vergleich mit den Messungen von Khisina et al. [Khi98] an oxidiertem Olivin-Pulver (Korngröße ca. 70 µm) zeigt für die Oxidation bei 600°C eine grobe Übereinstimmung des zeitlichen Verlaufs des Fe³⁺-Anteils. Dies ist zunächst überraschend: Eine deutlich schnellere Oxidation der Oberfläche und des oberflächennahen Bereichs wäre zu erwarten gewesen. Ein einfacher diffusionskontrollierter Mechanismus für die Reaktion kann damit ausgeschlossen werden, wie die folgenden Überlegungen zeigen:

Erfolgt die Oxidation durch den Transport von Fe²⁺-, Mg²⁺-Ionen und Elektronen an die Oberfläche, so ist dort die Bildung einer Oxidschicht zu erwarten, z.B.:



In einem CEMS-Spektrum eines solchen Probesollte das entsprechende Liniensystem viel stärker ausgeprägt sein als im Transmissionsspektrum; dies wurde nicht beobachtet. Diese Überlegung gilt unabhängig davon, ob die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch die Diffusion oder die eigentliche Oxidationsreaktion an der Oberfläche limitiert wird. Auch die ausschließliche Diffusion von Mg²⁺ (ohne die Beteiligung von Fe²⁺) an die Oberfläche ist denkbar. Das dabei gebildete MgO würde die Abwesenheit einer Eisenoxidschicht erklären:



Allerdings ist über die Bildung von Magnesiumoxid bei der Olivinoxidation bislang noch nicht berichtet worden; vielmehr wurde stattdessen eine Anreicherung des Magnesiums im Olivin beobachtet. Dagegen spricht auch der höhere Diffusionskoeffizient von Fe^{2+} in Olivin [Wu88]. Zudem müssten nach dieser Reaktionsgleichung für zwei reagierende Sauerstoffmoleküle vier Kationen zur Oberfläche transportiert werden; nach den Gleichungen (5.35) und (5.36) sind es nur drei, was diese Reaktionenzusätzlich begünstigen sollte.

Sollte Sauerstoff die diffundierende Spezies sein, so wäre eine viel schnellere Oxidation der oberflächennahen Bereiche zu erwarten, wenn die Diffusion der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Eine gleichmäßige Oxidation bis in eine Tiefe von mehreren 10 μm sollten nur dann auftreten, wenn nicht die Diffusion, sondern der Durchtritt durch die Oberfläche oder die Reaktion selbst den Geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen (oberflächenkontrollierte Reaktion). Da jedoch der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Olivin noch kleiner ist als der von Fe^{2+} und Mg^{2+} , ist dies nicht zu erwarten [And89].

Der in dieser Arbeit und von anderen Autoren [Khi98] beobachtete zeitliche Verlauf der Oxidation lässt sich erklären, wenn man annimmt, daß der Sauerstoff durch Sprünge oder Gitterbaufehler schnell tief in die Kristalle eindringen kann. Von hier ausgehend, erfolgt die eigentliche Oxidation, entweder durch Diffusion von Kationen zu den Fehlstellen hin oder durch Diffusion des Sauerstoffs von den Fehlstellen ins Innerere des ungestörten Gitters. Auf diese Weise setzt die Oxidation nicht nur an der Oberfläche, sondern auch in größerer Tiefe ein. Diese Überlegung wird auch durch die Beobachtung von Oxidations-Ausscheidungen im Inneren des Kristalls in Transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen gestützt: Neben Magnetit oder Magnesioferritspinell [Ban90, Khi95] wurden auch Hämatit [Ker89] oder beide Oxide [Cha70, Koh75, Kon85] gefunden.

Andere Veröffentlichungen dagegen zeigen für die Oxidation von Olivin-Pulver an Luft bei 800°C ein deutlich langsameren Reaktionsverlauf [Rüf92, Rüf95]. Auch wurde dabei eine weitere Oxidphase mit einer deutlich größeren magnetischen Hyperfeinaufspaltung gefunden, bei der es sich vermutlich um Hämatit handelt (Kap. 5.4.2). Diese Beobachtungen wiederum stützen die Annahme, daß es zur Ausbildung einer äußeren Oxidschicht kommt, die sich im CEMS-Spektrum deutlich zeigt, im Transmissionsspektrum dagegen nur so wenig zur Gesamtaborption beiträgt, daß sie nicht als eigenes Liniensystem erkannt werden kann. Die Entstehung einer äußeren Oxidschicht bedeutet, daß es sich bei den diffundierenden Ionen um Spezies von Fe^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen handelt. Die Diffusion von Sauerstoff ist für einen solchen Reaktionsverlauf nicht erforderlich.

Auch in anderen Arbeiten wird über die Ausbildung einer äußeren und einer inneren Oxidschicht berichtet. So finden Wu und Kohlstedt [Wu88] im Temperaturbereich von 700 bis 1100°C bei der Oxidation von Olivin mit 11% Stoffmengenanteil Fayalite eine äußere Schicht von Magnesium- und Eisenoxiden. Die von den Autoren eingesetzte Analysetechnik (Rutherfordbackscattering spectroscopy) erlaubt leider nicht die Bestimmung der Art des Oxids, aber es kann sicherlich nicht ausgeschlossen werden, daß es sich auch hier um Magnesioferritspinell handelt. Bei der Oxidation von Fayalit bei 770°C beobachtet Mackwell [Mac92] die Entstehung einer äußeren Hämatitschicht.

Literaturverzeichnis

- Aka93** Akamatsu, T.; Kumazawa, M.: Kinetics of Intracrystalline Cation Redistribution in Olivine and its Implication.; *Phys. Chem. Miner.* 19(1993)423
- Aka93a** Akamatsu, T.; Kumazawa, M.; Aikawa, N.: Pressure Effect on the Divalent Cation Distribution in Nonideal Solid Solution of Forsterite and Fayalite.; *Phys. Chem. Miner.* 19(1993)431
- And89** Andersson, K.; Borchardt, G.; Scherrer, S.: Self-Diffusion in Mg_2SiO_4 (Forsterite) at High Temperature. A Model Case Study For SIMS Analyses on Ceramic Surfaces.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 333(1989)383
- Ann82** Annersten, H.; Ericsson, T.; Filippidis, A.: Cation Ordering in Ni-Fe-Olivines; *Amer. Mineral.* 67(1982)1212 -1217
- Ann84** Annersten, H.; Adentunji, J.; Filippidis, A.: Cation Ordering in Fe-Mn Silicate Olivines; *Amer. Mineral.* 69(1984)1110 -1115
- Ara70** Aramu, F.; Maxia, V.: Shift and Broadening of Mössbauer Peaks by Lack of Collimation; *Nucl. Instr. Meth.* 80(1970)35 -39
- Art94** Artioli, G.; Bellotto, M.; Palosz, B.: High-Temperature In Situ Rietveld Study of Fe, Mg Cation Partitioning in Olivine.; *Powder Diffr.* 9(1994)63
- Art95** Artioli, G.; Rinaldi, R.; Wilson, C.C.; Zanazzi, P.F.: High-Temperature Fe-Mg Cation Partitioning in Olivine: In Situ Single-Crystal Neutron Diffraction Study.; *Amer. Mineral.* 80(1995)197
- Bak67** Baker, I.; Haggerty, S.E.: The Alteration of Olivine in Basaltic and Associated Lavas. Part II: Intermediate and Low Temperature Alteration; *Contrib. Mineral. Petr.* 16(1967)258 -273
- Bal87** Ballet, O.; Fuess, H.; Fritzsche, T.: Magnetic Structure and Cation Distribution in $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ (Olivine) by Neutron Diffraction; *Phys. Chem. Miner.* 15(1987)54
- Bal89** Ballet, O.: Note on the ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy of Oriented Paramagnetic Minerals; *Phys. Chem. Miner.* 16(1989)331 -333
- Bal89a** Ballet, O.; Fuess, H.; Wacker, K.: Magnetisation Measurements of the Synthetic Olivine Single Crystals A_2SiO_4 with $\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}$ or Co .; *J. Phys. Condens. Mat.* 1(1989)4955
- Ban67a** Bancroft, G.M.; Maddock, A.G.; Burns, R.G.: Application of the Mössbauer Effect to Silicate Mineralogy; *Geochim. Cosmochim. Acta* 31(1967)2219
- Ban90** Banfield, J.F.; Veblen, D.R.; Jones, B.F.: Transmission Electron Microscopy of Subsolidus Oxidation and Weathering of Olivine.; *Contrib. Mineral. Petr.* 106(1990)110
- Ban92** Banfield, J.F.; Dyar, M.D.; McGuire, A.V.: The Defect Microstructure of Oxidized Mantle Olivine from Dish Hill, California.; *Amer. Mineral.* 77(1992)977
- Bar80** Barb, D.: Grundlagen und Anwendung der Mössbauerspektroskopie; Akademie-Verlag; Berlin 1980
- Bas79** Basso, R.; Dal Negro, A.; Della Giusta, A.; Rossi, G.: Fe/Mg Distribution in the Olivine of Ultrafemic Nodules from Assab (Ethiopia); *Neues Jb. Miner. Mh.* 5(1979)197 -202
- Bec92** Becker, K.D.; Dreher, S.; Wißmann, S.: A High-Temperature Mossbauer Study of Fayalite, Fe_2SiO_4 : Cation Diffusion and Reactivity.; *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 96(1992)1778 -1783
- Bir68** Birle, J.D.; Gibbs, G.V.; Moore, P.B.; Smith, J.V.: Crystal Structures of Natural Olivines; *Amer. Mineral.* 53(1968)807 -824

- Bis81** Bish, D.L.: Cation Ordering in Synthetic and Natural Ni²⁺-Mg Olivines; *Amer. Mineral.* 66(1981)770 -776
- Bra26** Bragg, W.L.; Brown, G.B.: Die Struktur des Olivins; *Z. Kristallogr.* 63(1926) 538 -556
- Bre88** Brewster, D.; O'Reilly, W.: Magnetic Properties of Synthetic Analogues of the Altered Olivines of Igneous Rocks; *Geophys. J.* 95(1988)421 -432
- Bro59** Brown, G.; Stephen, I.: A Structural Study of Iddingsite from New South Wales, Australia; *Amer. Mineral.* 44(1959)251 -260
- Bro73** Brown, G.E.; Prewitt, C.T.: High Temperature Crystal Chemistry of Hortonolite; *Amer. Mineral.* 58(1973)577 -587
- Bro82** Brown, G.E.: Olivines and Silicate Spinels; in: Ribbe, P.H.: *Reviews in Mineralogy, Band 5: Orthosilicates*; Mineralogical Society of America; Washington, DC; 2. Auflage 1982; Seiten 275 -381
- Bro86** Browne, E.; Firestone, R.B.: *Table of Radioactive Isotopes*; John Wiley & Sons; New York 1986
- Bur70b** Burns, R.G.: Site Preference of Transition Metal Ions in Silicate Crystal Structure; *Chem. Geol.* 5(1970)275 -283
- Bur72** Burns, R.G.: Site Preference of Ni²⁺ and Co²⁺ in Clinopyroxene and Olivine: Limitations of the Statistical Approach; *Chem. Geol.* 9(1972)67 -73
- Bur93a** Burns, R.G.: Mineral Mössbauer Spectroscopy: Correlations between Chemical Shift and Quadrupole Splitting Parameters; *International Conference on the Application of the Mössbauer Effect 1993*
- Bus70** Bush, W.R.; Hafner, S.S.; Virgo, D.: Some Ordering of Iron and Magnesium at the Octahedrally Coordinated Sites in Magnesium-Rich Olivine; *Nature* 227(1970) 1339-1341
- Cam95** McCammon, C.: Mössbauer Spectroscopy of Minerals; in: Ahrens, T.J.: *Minerals physics and crystallography. A handbook of physical constants, AGU Reference Shelf 2*; American Geophysical Union; Washington DC; 1995
- Cha68** Champness, P.E.; Gay, P.: Oxidation of Olivines; *Nature* 218(1968)157 -158
- Cha70** Champness, P.E.: Nucleation and Growth of Iron Oxides in Olivines (Mg, Fe)₂SiO₄; *Mineral. Mag.* 37(1970)790 -800
- Che96** Chen, J.; Li, R.; Weidner, D.J.: Pressure-Induced Ordering in (Ni, Mg)₂SiO₄ Olivine.; *Amer. Mineral.* 81(1996)1519
- Com77** Computing Group and Mineral-Physical Group: The Study of the Mössbauer Effect of Ferrifayalite; *Sci. Geol. Sinica*(1977)161 -167
- Con69** Condie, K.C.; Madison, J.A.: Compositional and Volume Changes Accompanying Progressive Serpentinization of Dunites from the Webster-Addie Ultramafic Body, North Carolina; *Amer. Mineral.* 54(1969)1173 -1179
- Das72** Dasgupta, H.C.: Site Preference of Ni²⁺ and Co²⁺ in Clinopyroxene and Olivine: A Statistical Approach; *Chem. Geol.* 9(1972)57 -65
- Dee82** Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussmann, J.: *Rock-Forming Minerals, Band 1A: Orthosilicates*; Longman; London, New York; 2. Auflage 1982
- Der78** Derighetti, B.; Hafner, S.S.; Marxer, H.; Rager, H.: NMR of ²⁹Si and ²⁵Mg in Mg₂SiO₄ with Dynamical Polarization Technique; *Phys. Lett.* 66A(1978)150 -152
- Don75** van Dongen Torman, J.; Jogannathan, R.; Trooster, J.M.: Analysis of ⁵⁷Fe Mössbauer Hyperfine Spectra; *Hyperfine Interact.* 1(1975)135-144
- Dun72** Duncan, J.F.; Johnston, J.H.: The Determination of the Cation Distribution in Olivine from Single Crystal Mössbauer Spectroscopy; *Aust. J. Chem.* 26(1972)231 -239

- Dya98** Dyar, M.D.; Delaney, J.S.; Sutton, S.R.; Schaefer, M.: Fe³⁺ Distribution in Oxidized Olivine: A Synchrotron Micro-XANES Study; *Amer. Mineral.* 83(1998) 1361
- Ehr93** Ehrenberg, H.; Fuess, H.: Analytical Interpretation and Simulation of the Static Magnetic Properties of Synthetic Fe_2SiO_4 ; *J. Phys. - Condens. Mat.* 5(1993) 3663
- Eib67** Eibschütz, M.; Ganiel, H.: Mössbauer Studies of Fe²⁺ in Paramagnetic Fayalite (Fe_2SiO_4); *Solid State Commun.* 5(1967) 267
- Eri86** Ericsson, T.; Filippidis, A.: Cation Ordering in the Limited Solid Solution $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$; *Amer. Mineral.* 71(1986) 1502 - 1509
- Eri97** Ericsson, T.; Holényi, K.; Amcoff, Ö.: A Mössbauer Study of $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$, Having the Olivine Structure: Comparison with Fayalite and Related Minerals.; *J. Phys. - Condens. Mat.* 9(1997) 3943
- Faw65** Fawcett, J.J.: Alteration Products of Olivine and Pyroxene in Basalt Lavas in the Isle of Mull; *Mineral. Mag.* 35(1965) 55 - 68
- Fer76** Ferrifayalite Research Group: Ferrifayalite and its Crystal Structure; *Acta Geol. Sinica*(1976) 161 - 175
- Fer78** Ferrifayalite Research Group: New Mineral Names. Ferrifayalite (=Laihunite); *Amer. Mineral.* 63(1978) 424 - 425
- Fis86** Fischer, G.: *Lineare Algebra*, 9. Auflage; Vieweg; Braunschweig 1986; S. 193
- Fle74** Fleet, M.E.: Distortions in the Coordination Polyhedra of M Site Atoms in Olivines, Clinopyroxenes, and Amphiboles; *Amer. Mineral.* 59(1974) 1083 - 1093
- Fra80** Francis, C.A.; Ribbe, P.H.: The Forsterite - Tephroite Series: Crystal Structure Refinements; *Amer. Mineral.* 65(1980) 1263 - 1269
- Fu79** Fu, P.; Kong, Y.; Zhang, L.: Domain Twinning of Laihunite and Refinement of its Crystal Structure; *Geokhimiya*(1979) 103 - 119
- Fuj81** Fujino, K.; Sasaki, S.; Takéuchi, Y.; Sadanaga, R.: X-ray Determination of Electron Distributions in Forsterite, Fayalite and Tephroite.; *Acta Crystallogr. B* 37(1981) 513
- Gal95** Galois, L.; Calas, G.; Brown, G.E.: Intracrystalline Distribution of Ni in San Carlos Olivine: An EXAFS Study.; *Amer. Mineral.* 80(1995) 1089 (1085?)
- Gay61** Gay, P.; LeMaitre, R.W.: Some Observations on 'Iddingsite'; *Amer. Mineral.* 46(1961) 92 - 111
- Gho74** Ghose, S.; Wan, C.: Strong Site Preference of Co²⁺ in Olivine, $\text{Co}_{1.10}\text{Mg}_{0.90}\text{SiO}_4$; *Contrib. Mineral. Petr.* 47(1974) 131 - 140
- Gho76** Ghose, S.; Wan, C.; McCallum, I.S.: Fe²⁺-Mg²⁺ Order in Olivine from the Lunar Anorthosite 67075 and the Significance of Cation Order in Lunar and Terrestrial Olivines; *Ind. J. Earth Sci.* 3(1976) 1 - 8
- Goo74** Goode, A.D.T.: Oxidation of Natural Olivines; *Nature* 248(1974) 500 - 501
- Haf90** Hafner, S.S.; Stanek, J.; Stanek, M.: ⁵⁷Fe Hyperfine Interactions in the Magnetic Phase of Fayalite, Fe_2SiO_4 .; *J. Phys. Chem. Solids* 51(1990) 203
- Hag67** Haggerty, S.E.; Baker, I.: The Alteration of Olivine in Basaltic and Associated Lavas. Part I: High Temperature Alteration; *Contrib. Mineral. Petr.* 16(1967) 233 - 257
- Hah92** Hahn, T.: *International Tables for Crystallography, Band A*; Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, Boston, London; 3. Auflage 1992
- Ham94** Hamdeh, H.H.; Xia, Z.; Foehrweiser, R.; McCormick, B.J.; Willey, R.J.; Busca, G.: Mössbauer Spectrometry Study of Magnesian Ferrite Particles.; *J. Appl. Phys.* 76(1994) 1135
- Haw83** Hawthorne, F.C.: Quantitative Characterization of Site Occupancies in Minerals; *Amer. Mineral.* 68(1983) 287 - 306

- Haz77** Hazen, R.M.: Effects of Temperature and Pressure on the Crystal Structure of Ferromagnesian Olivine; *Amer. Mineral.* 62(1977)286 -295
- Hei99** Heinemann, R.; Staack, V.; Kirfel, A.: Temperature Dependence of Fe, Mg Partitioning in Acaapulco Olivine.; *Amer. Mineral.* 84(1999)1400
- Hir92** Hiroi, T.; Takeda, H.: Crystal Field Theory Calculations for Fe²⁺ Ions in Bronzite, Augite, and Olivine.; *Phys. Chem. Miner.* 19(1992)229
- Hof86** Hoffmann, V.; Soffel, H.C.: Magnetic Properties and Oxidation Experiments with Synthetic Olivines (Fe_xMg_{1-x})₂SiO₄, 0 ≤ x ≤ 1; *J. Geophys.* 60(1986)41 -46
- Hoy72** Hoye, G.S.; O'Reilly, W.: A Magnetic Study of the Ferromagnesian Olivines (Fe_xMg_{1-x})₂SiO₄, 0 < x < 1; *J. Phys. Chem. Solids* 33(1972)1827 -1834
- Hoy73** Hoye, G.S.; O'Reilly, W.: Low Temperature Oxidation of Ferromagnesian Olivines - A Gravimetric and Magnetic Study; *Geophys. J. R. astr. Soc.* 33(1973)81 -92
- Hry73** Hryniewicz, A.Z.; Kulgawczuk, D.S.; Mazanek, E.S.; Wlasak, J.; Wyderko, M. E.: Mössbauer Absorption in Calcium Iron Olivines; *Phys. Stat. Sol. A* 16(1973) 235
- Iis89** Iishi, K.: Synthesis of Laihunitite by Heating Fe-Mn Olivine in Air. With 4 Figures and 1 Table in the Text.; *Neues Jb. Miner.* (1989)245
- Jan98** Janney, D.E.; Banfield, J.F.: Distribution of Cations and Vacancies and the Structure of Defects in Oxidized Intermediate Olivine by Atomic Resolution TEM and Image Simulation.; *Amer. Mineral.* 83(1998) 799
- Kan85** Kan, X.; Coey, J.M.D.: Mössbauer Spectra, Magnetic and Electric Properties of Laihunitite, a Mixed Valence Iron Olivine Mineral; *Amer. Mineral.* 70(1985)576 -580
- Kar66** Karyagin, S.W.: Determination of the Local Field Parameters in Mössbauer Hyperfine Spectra; *Sov. Phys. Solid State* 8(1966)391 -396
- Kat89** Katsura, T.; Ito, E.: The System Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ at High Pressures and Temperatures: Precise Determination of Stabilities of Olivine, Modified Spinel, and Spinel.; *J. Geophys. Res. - Solid Earth* 94(1989)15663
- Ker88a** McKernan, S.; Carter, C.B.: Growth of hematite by surface oxidation of olivine; *Proceedings of the 46th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America* (1988)800 -801
- Ker89** McKernan, S.; Carter, C.B.: The Growth of Hematite by Oxidation of Iron Bearing Olivine.; *Ultramicroscopy* 30(1989)256
- Khi95** Khisina, N.R.; Urusov, V.S.: Changes in Fe-Mg Order-Disorder on Olivines with Temperature, Oxygen Fugacity, and Composition; *Geochem. Int. (Geokhimiya)* 32 (1995)28 -45
- Khi95a** Khisina, N.R.; Khramov, D.A.; Taylor, L.A.: Formation of Ferriolivine and Magnesioferrite from Mg-Fe-Olivine: Reactions and Kinetics of Oxidation.; *Phys. Chem. Miner.* 22(1995)241
- Khi96** Khisina, N.R.; Khramov, D.A.; Rusakov, V.S.: Mössbauer Spectroscopy Data on Oxidation Kinetics of Mg-Fe-Olivine.; *Phys. Chem. Miner.* 23(1996)284
- Khi96a** Khisina, N.R.; Kleshchev, A.A.; Trofimov, V.B.; Khramov, D.A.: Change of Olivine Unit Cell Parameters During Oxidative Annealing; *Geochem. Int. (Geokhimiya)* 33 (1996)31
- Khi98** Khisina, N.R.; Khramov, D.A.; Langer, K.: Laihunitization as a Mechanism of Olivine Oxidation.; *Eur. J. Mineral.* 10(1998)229
- Khi99** Khisina, N.R.; Rusakov, V.S.; Kleshchev, A.A.: Laihunitite and the PO₂-T Conditions of Its Formation.; *Geochem. Int. (Geokhimiya)* 37(1999)891
- Kir96** Kirfel, A.: Cation Distributions in Olivines and Orthopyroxenes: An Interlaboratory Study; *Phys. Chem. Miner.* 23(1996)503 -519

- Kit84** Kitamura, M.; Shen, B.; Banno, S.; Morimoto, N.: Fine Textures of Laihunitite, a Nonstoichiometric Distorted Olivine-Type Mineral; *Amer. Mineral.* 69(1984)154 - 160
- Koh75** Kohlstedt, D.L.; vander Sande, J.B.: An Electron Microscopy Study of Naturally Occurring Oxidation Produced Precipitates in Iron-Bearing Olivines; *Contrib. Mineral. Petr.* 53(1975)13 - 24
- Kol62** Koltermann, M.: Der thermische Zerfall fayalithaltiger Olivine bei hohen Temperaturen; *Neues Jb. Miner. Monat.* (1962)181 - 192
- Kon85** Kondoh, S.; Kitamura, M.; Morimoto, N.: Synthetic Laihunitite [$(1-x)\text{Fe}^{2+}_{2-3x}\text{Fe}^{3+}_{2x}\text{SiO}_4$] an Oxidation Product of Olivine; *Amer. Mineral.* 70(1985)737 - 746
- Kün67** Kündig, W.; Cape, J.A.; Lindquist, R.H.; Constabaris, G.: Some Magnetic Properties of Fe_2SiO_4 from 4°K to 300°K; *J. Appl. Phys.* 38(1967)947
- Lag78a** Lager, G.A.; Meagher, E.P.: High-Temperature Structure Studies of Six Olivines; *Amer. Mineral.* 63(1978)365 - 377
- Lag81** Lager, G.A.; Ross, F.K.; Rotella, F.J.; Jorgensen, J.D.: Neutron Powder Diffraction of Forsterite, Mg_2SiO_4 : A Comparison with Single-Crystal Investigations.; *J. Appl. Cryst. allogr.* 14(1981)137
- Lai76** Laihunitite Research Group: Laihunitite - A New Iron Silicate Mineral; *Geochimica* 2 (1976)95 - 106
- Lai77** Laihunitite Research Group: New Mineral Names. Laihunitite; *Amer. Mineral.* 62 (1977)1058
- Lot86** Lottermoser, W.; Müller, R.; Fuess, H.: Antiferromagnetism in Synthetic Olivines; *J. Magn. Magn. Mater.* 54-57(1986)1005
- Lot95** Lottermoser, W.; Forcher, K.; Fuess, H.: Powder- and Single Crystal Mossbauer Spectroscopy on Synthetic Fayalite.; *Phys. Chem. Miner.* 22(1995)259
- Lot96** Lottermoser, W.; Forcher, K.; Hosoya, S.: Single Crystal Mossbauer Spectroscopy on the Three Principal Sections of a Synthetic Fayalite Sample in the Antiferromagnetic State.; *Phys. Chem. Miner.* 23(1996)432
- Mac92** Mackwell, S.J.: Oxidation Kinetics of Fayalite (Fe_2SiO_4); *Phys. Chem. Miner.* 19 (1992)220
- Mas88** Massouh, S.; Perez, A.; Serughetti, J.: Complex Precipitation Phenomena in Iron Implanted Forsterite Annealed at High Temperature; *Nucl. Instr. Meth. B* 32(1988) 71-74
- Mey92** Meyer, M.: Darstellung und Mössbauer spektroskopische Untersuchungen von Alkalidithioferrat(III)-Mischkristallen; Diplomarbeit
- Mor85** Morris, R.V.; Lauer jr., H.V.; Lawson, C.A.; Gibson jr., R.K.; Nace, G.A.; Stewart, C.: Spectral and Other Physicochemical Properties of Submicron Powders of Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Magnetite (Fe_3O_4), Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) and Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$); *J. Geophys. Res.* 90(1985)3126 - 3144
- Mør87** Mørup, S.: Mössbauer Effect Studies of Microcrystalline Materials; in: Long, G.J.: Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Band 2; Plenum Press; New York 1987
- Mül97** Müller-Sommer, M.; Hock, R.; Kirel, A.: Rietveld Refinement Study of the Cation Distribution in (Co, Mg)-Olivine Solid Solution.; *Phys. Chem. Miner.* 24(1997)17
- Nor82** Nord, A.G.; Annersten, H.; Filippidis, A.: The Cation Distribution in Synthetic Mg-Fe-Ni Olivines; *Amer. Mineral.* 67(1982)1206 - 1211
- Nov81** Nover, G.; Will, G.: Structure Refinements of Seven Natural Olivine Crystals and the Influence of the Oxygen Partial Pressure on the Cation Distribution; *Z. Kristallogr.* 155(1981)27 - 45

- Oli91** deOliveira, J.C.P.; M.I. da Costa Jr.; Schreiner, W.H.; Vasquez, A.: Magnetic Properties of Some Iron -Poor Natural Olivines; *J. Magn. Magn. Mater.* 98(1991) 239-244
- One92** O'Neill, H.St.C.; Annersten, H.: The Temperature Dependence of the Cation Distribution in Magnesioferrite (MgFe_2O_4) from Powder XRD Structural Refinements and Mossbauer Spectroscopy.; *Amer. Mineral.* 77(1992)725
- Pri85** Princivalle, F.; Secco, L.: Crystal Structure Refinement of 13 Olivines in the Forsterite-Fayalite Series From Volcanic Rocks and Ultramafic Nodules; *Tschermaks. Min. Petr. Mitt.* 34(1985)105 -115
- Put79** Putnis, A.: Electron Petrography of High -Temperature Oxidation in Olivine from the Rhum Layered Intrusion; *Mineral. Mag.* 43(1979)293 -296
- Rag81** Rager, H.; Schmidt, P.C.: Electric Field Gradient Calculations in Forsterite, Mg_2SiO_4 ; *Phys. Chem. Miner.* 7(1981)169 -176
- Ram78** Ramdohr, P.; Strunz, H.: Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie; Ferdinand Enke Verlag; Stuttgart; 16. Auflage 1978
- Ran89** Rancourt, D.G.: Accurate Site Populations from Mössbauer Spectroscopy; *Nucl. Instr. Meth. B* 44(1989)199 -210
- Red96** Redfern, S.A.T.; Henderson, C.M.B.; Knight, K.S.: Determination of Olivine Cooling Rates from Metal -Cation Ordering.; *Nature* 381(1996)407
- Red97** Redfern, S.A.T.; Henderson, C.M.B.; Knight, K.S.; Wood, B.J.: High -Temperature Order -Disorder in $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{SiO}_4$ and $(\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{SiO}_4$ Olivines: An In -Situ Neutron -Diffraction Study; *Eur. J. Mineral.* 9(1997)287 -300
- Red98** Redfern, S.A.T.; Knight, K.S.; Henderson, C.M.B.; Wood, B.J.: Fe -Mn Cation Ordering in Fayalite -Tephroite $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ Olivines: A Neutron Diffraction Study.; *Mineral. Mag.* 62(1998)607
- Rös88** Rösler, H.J.: Lehrbuch der Mineralogie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig; 4. Auflage 1988
- Rüf92** Rüffler, R.; Neumann, H.: Oxidationsphänomene an Olivinen; Bunsentagung Wien 1992
- Rüf95** Rüffler, R.; Meyer, M.; Pries, M.: Subsolidus Oxidation of Natural Olivines - A Mössbauer and Magnetic Study; International Conference on the Application of the Mössbauer Effect; Rimini 1995
- San66** Santoro, R.P.; Newnham, R.E.; Nomura, S.: Magnetic Properties of Mn_2SiO_4 and Fe_2SiO_4 ; *J. Phys. Chem. Solids* 27(1966)655
- Sch67** Schwab, R.G.: Die Bedeutung und die experimentelle Beherrschung des Sauerstoffpartialdrucks bei der Synthese und Untersuchung Fe^{2+} -haltiger Silikate; *Neues Jb. Miner. Monat.* (1967)244 -254
- Sch77** Schwab, R.G.; Küstner, D.: Präzisionsgitterkonstantenbestimmung zur Festlegung röntgenographischer Bestimmungskurven für synthetische Olivine der Mischkristallreihe Forsterit -Fayalite; *Neues Jb. Miner. Monat.* (1977)205 -215
- Sch83** Schaefer, M.W.: Measurements of Fe(III) -Rich Fayalites; *Nature* 303(1983)325 -327
- Sch85** Schaefer, M.W.: Site Occupancy and Two -Phase Character of "Ferrifayalite"; *Amer. Mineral.* 70(1985)729 -736
- She86** Shen, B.; Tamada, O.; Kitamura, M.; Morimoto, N.: Superstructure of Laihunite -3M $[(\text{O}_{0.4}\text{Fe}^{2+}_{0.8}\text{Fe}^{3+}_{0.8})\text{SiO}_4]$; *Amer. Mineral.* 71(1986)1455 -1460
- Shi74** Shinno, I.; Hayashi, M.; Kuroda, Y.: Mössbauer Study of Natural Olivines; *Mineral. J. Japan* 7(1974)344 -358
- Smy75** Smyth, J.R.: High -Temperature Crystal Chemistry of Fayalite; *Amer. Mineral.* 60(1975)1092 -1097

- Smy73** Smyth, J.R.; Hazen, R.M.: The Crystal Structure of Forsterite and Hortonolite at Several Temperatures up to 900°C; *Amer. Mineral.* 58(1973)588 -593
- Spi84** Spiering, H.: The Electric Field Gradient and the Quadrupole Interaction; in: Long, G.J.: Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Band 1; Plenum Press; New York 1984
- Sta86** Stanek, J.; Hafner, S.S.; Sawicki, J.A.: Local States of Fe²⁺ and Mg²⁺ in Magnesium-Rich Olivine; *Amer. Mineral.* 71(1986)127 -135
- Ste72** Sternheimer, R.M.: Quadrupole Shielding and Antishielding Factors for Several Atomic Ground States; *Phys. Rev.* A6(1972)1702
- Str90** Strahlenschutzverordnung in der ab 1. Mai 1990 geltenden Fassung; R. König Verlag GmbH, München 1990
- Sun57** Sun, M.S.: The Nature of Iddingsite in Some Basaltic Rocks of New Mexico; *Amer. Mineral.* 42(1957)525 -533
- Tam83** Tamada, O.; Fujino, K.; Sasaki, S.: Structures and Electron Distributions of Co₂SiO₄ and Ni₂SiO₄ (Olivine Structure); *Acta Crystallogr. B* 39(1983)692
- Tam83a** Tamada, O.; Shen, B.; Morimoto, N.: The Crystal Structure of Laihunite [(_{0.4}Fe²⁺_{0.8}Fe³⁺_{0.8}SiO₄)] - Nonstoichiometric Olivine - Type Mineral; *Mineral. J. Japan* 11(1983)382 -391
- Ten92** Tennant, W.C.; Finch, J.; Aldridge, L.P.: The Electric Field Gradient and Mean Squared Displacement Tensor in 1M Biotites Investigated by Mössbauer Spectroscopy; *J. Phys. - Condens. Mat.* 4(1992)5447
- Ten00** Tennant, W.C.; McCammon, C.A.; Miletich, R.: Electric -Field Gradient and Mean - Squared-Displacement Tensors in Hedenbergite from Single -Crystal Mössbauer Milliprobe Measurements.; *Phys. Chem. Miner.* 27(2000)156
- Vir72** Virgo, D.; Hafner, S.S.: Temperature Dependent Mg, Fe Distribution in a Lunar Olivine; *Earth Planet. Sci. Lett.* 14(1972)305 -312
- Wag92** Wagner, W.: Konstruktion, Bau und Anwendung eines Gasdurchfluß - Proportionalzählrohres für Konversions -Elektronen Mößbauerspektroskopie (CEMS); Diplomarbeit; Erlangen -Nürnberg 1992
- Weg66** Wegener, H.: Der Mössbauer -Effekt und seine Anwendung in Physik und Chemie; Bibliographisches Institut; Mannheim 1966
- Wen73** Wenk, H.-R.; Raymond, K.N.: Four New Refinements of Olivine; *Z. Kristallogr.* 137(1973)86 -105
- Wil58** Wilshire, H.G.: Alteration of Olivine and Orthopyroxenes in Basic Lavas and Shallow Intrusions; *Amer. Mineral.* 43(1958)120 -147
- Wil78** Will, G.; Nover, G.: X -Ray Structure Determination of the Fe/Mg Distribution in Natural Olivines in Dependence of the Oxygen Partial Pressure; *Phys. Chem. Miner.* 3(1978)95
- Wil79** Will, G.; Nover, G.: Influence of Oxygen Partial Pressure on the Mg/Fe Distribution in Olivines; *Phys. Chem. Miner.* 4(1979)199 -208
- Win96** Winkler, B.; Blaha, P.; Schwarz, K.: Ab Initio Calculation of Electric -Field-Gradient Tensors of Forsterite.; *Amer. Mineral.* 81(1996)545
- Woo74** Wood, B.J.: Crystal Field Spectrum of Ni²⁺ in Olivine; *Amer. Mineral.* 59(1974)244-248
- Wu88** Wu, T.; Kohlstedt, D.L.: Rutherford Backscattering Study of the Kinetics of Oxidation of (Mg, Fe)₂SiO₄; *J. Amer. Ceram. Soc.* 71(1988)540 -545
- Zim75** Zimmermann, R.: A Method for Evaluation of Single Crystal ⁵⁷Fe Mössbauer Spectra (FeCl₂·4H₂O); *Nucl. Instr. Meth.* 128(1975)537 -543
- Zor65** Zory, P.: Nuclear Field Gradient Determination Utilizing the Mössbauer Effect (Fe⁵⁷); *Phys. Rev. A* 140(1965)1401 -1407

Anhang

A Hochtemperatur-Mößbauerspektren

Die Abbildungen A.3 – A.21 zeigen die Hochtemperatur - Mößbauerspektren von natürlichen Olivin-Einkristallscheiben. In dem Fall, daß bei einer Kombination von Temperatur und Strahlorientierung mehrere Spektren angefertigt wurden, ist nur eines dargestellt. Zum Vergleich sind für ein Spektrum eines Pulvers (Abb. A.1) und ein Raumtemperaturspektrum (Abb. A.2) aufgeführt.

Wegen der Dicker der Proben wurde zur Berechnung der Spektrenparameter das Transmissionsintegral-Verfahren angewendet. Die dargestellte Halbwertsbreite der einzelnen Linien ist daher nur die Linienbreite des Absorbers (Kap. 5.3.1); die Fläche der Linien füllt daher die Fläche des Gesamtspektrums nicht aus.

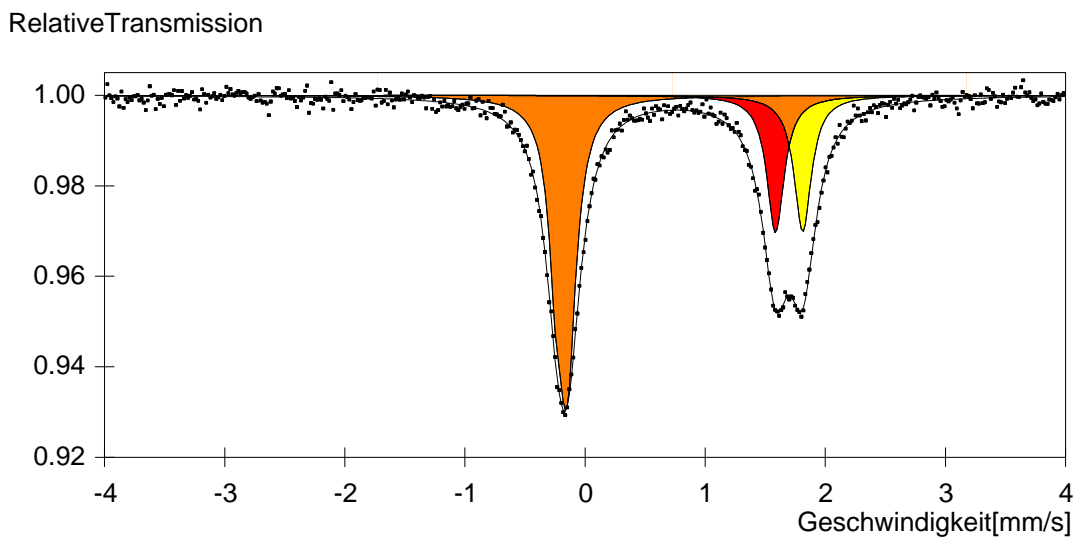


Abb.A.1 Spektrum P2 -467: T = 467°C, Pulver

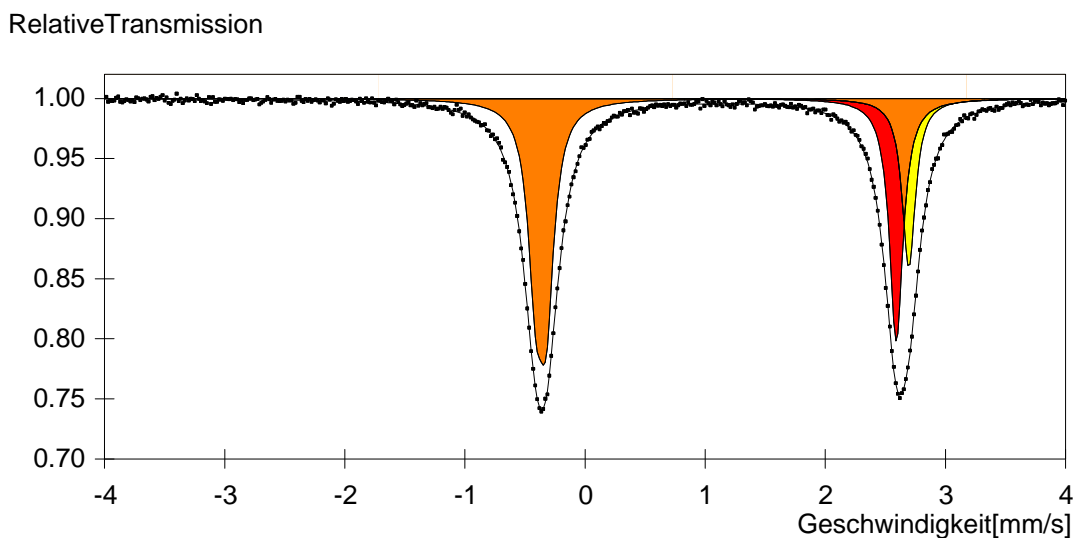


Abb.A.2 Spektrum K2 -RT: Raumtemperatur, γ -Strahl \perp [010]

■ M1 ■ M2 ■ Überlappung von M1 und M2

RelativeTransmission

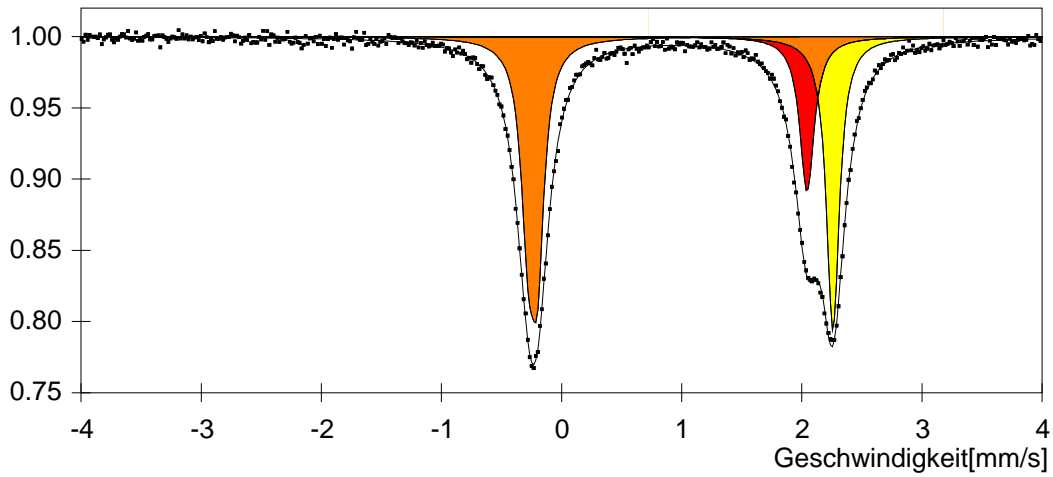


Abb.A.3 SpektrumK1 -225:T = 225°C, γ -Strahl \perp [100]

RelativeTransmission

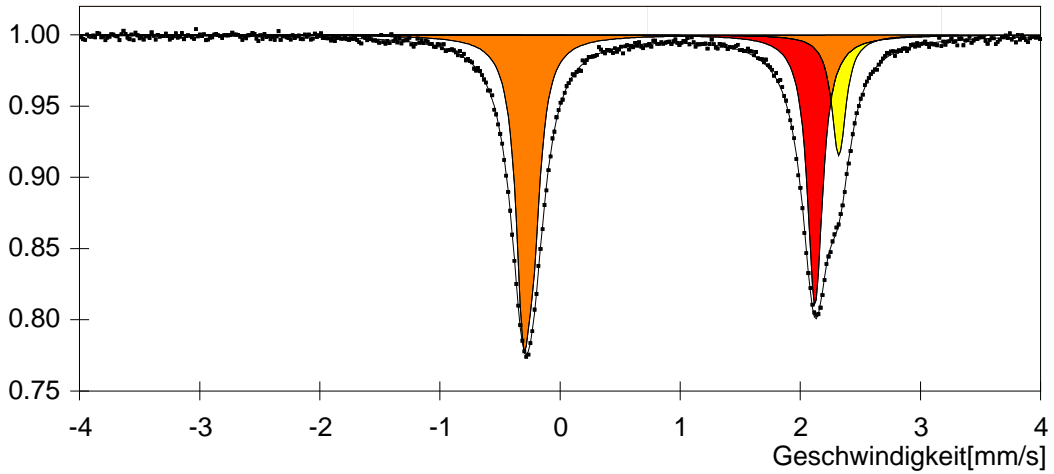


Abb.A.4 SpektrumK2 -225:T = 225°C, γ -Strahl \perp [010]

RelativeTransmission

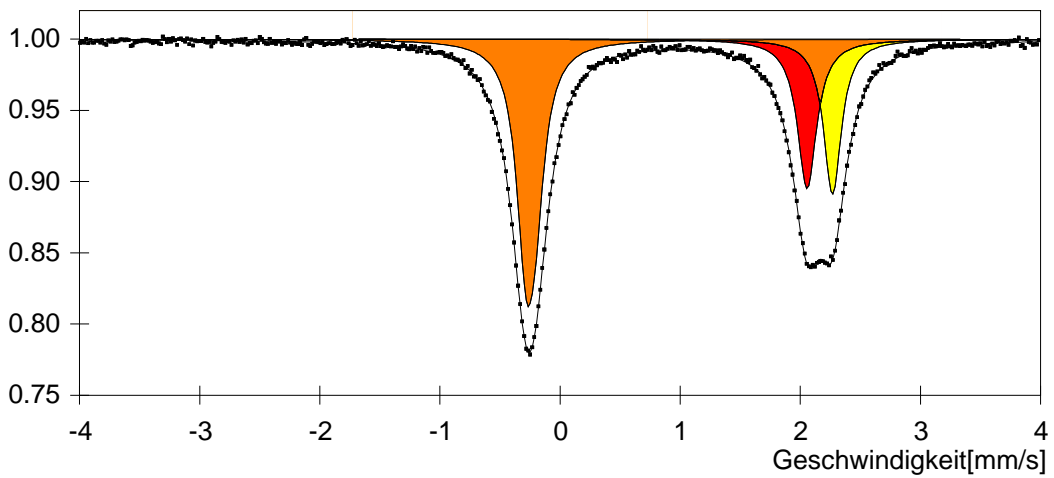


Abb.A.5 SpektrumK3 -225:T = 225°C, γ -Strahl \perp [001]

■ M1 ■ M2 ■ Überlappung von M1 und M2

RelativeTransmission

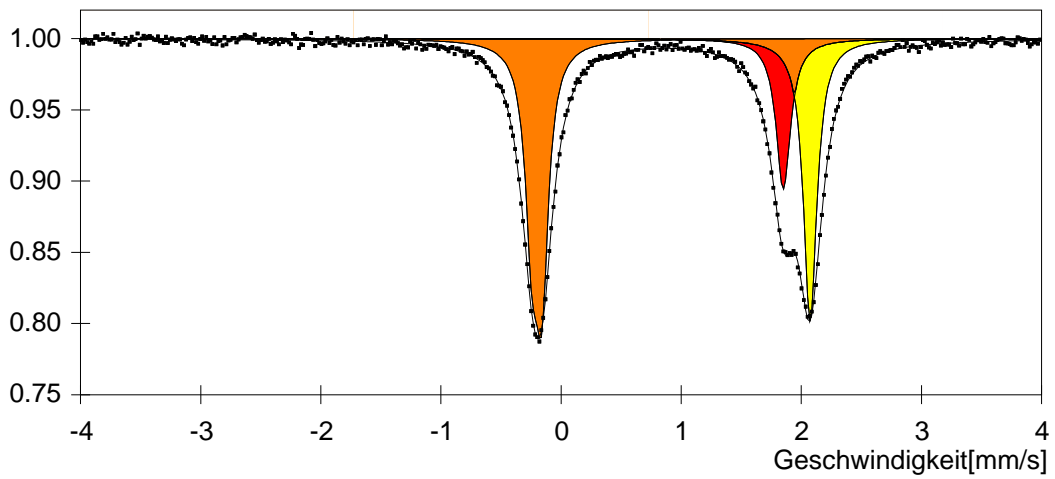


Abb.A.6 SpektrumK1 -311:T = 311°C, γ -Strahl \perp [100]

RelativeTransmission

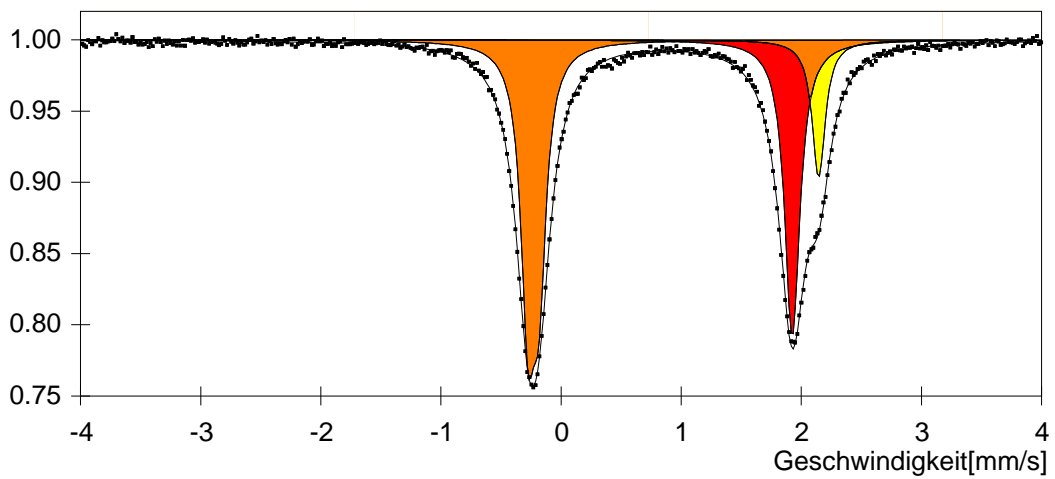


Abb.A.7 SpektrumK2 -311:T = 311°C, γ -Strahl \perp [010]

RelativeTransmission

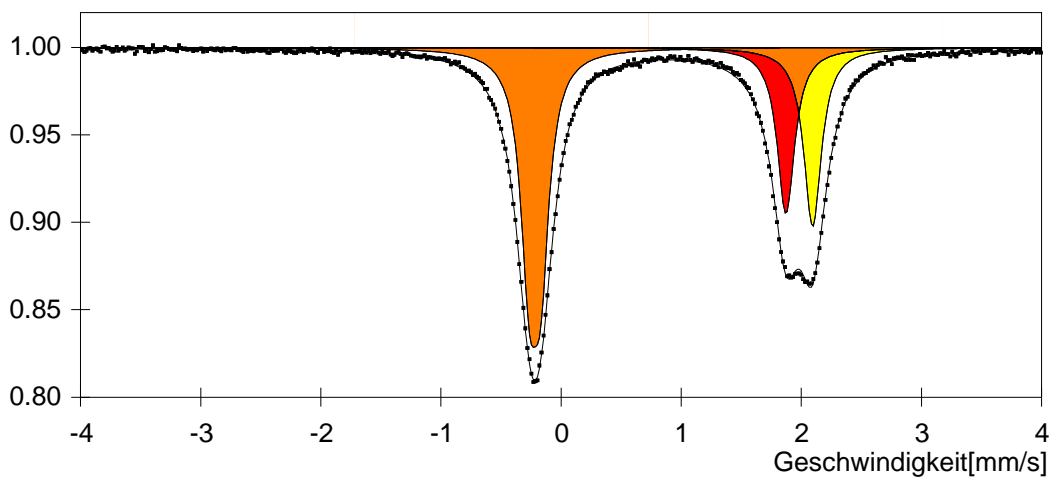


Abb.A.8 SpektrumK3 -311:T = 311°C, γ -Strahl \perp [001]

■ M1 ■ M2 ■ Überlappung von M1 und M2

RelativeTransmission

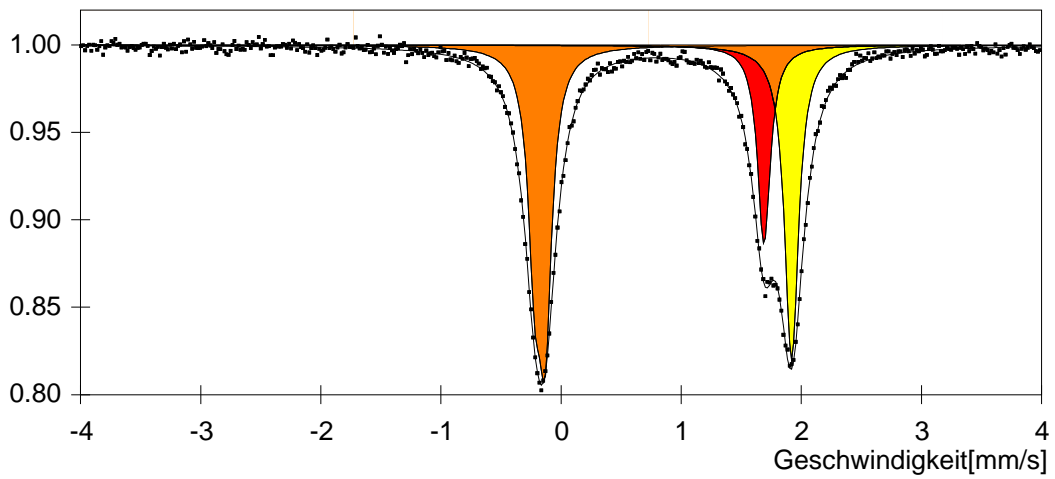


Abb.A.9 SpektrumK1 -391:T = 391°C, γ -Strahl \perp [100]

RelativeTransmission

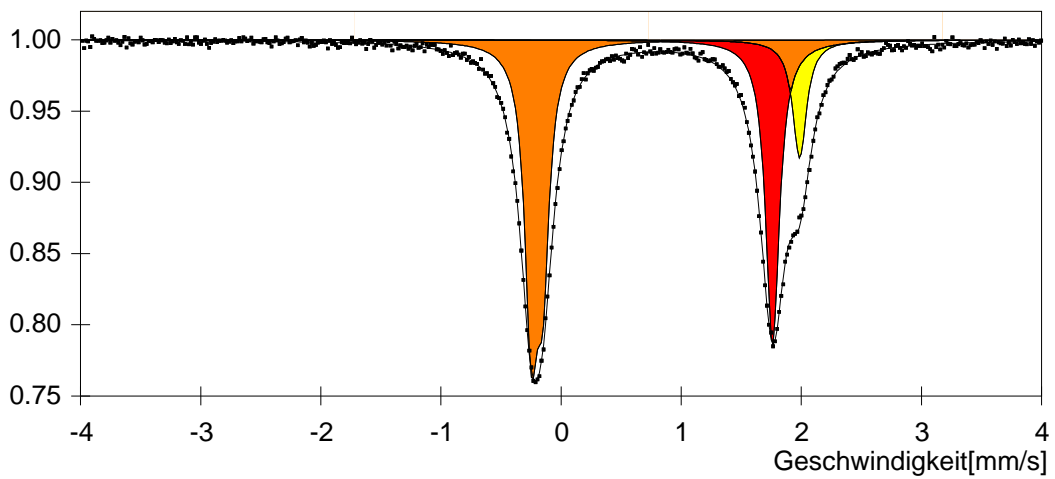


Abb.A.10 SpektrumK2 -391:T = 391°C, γ -Strahl \perp [010]

RelativeTransmission

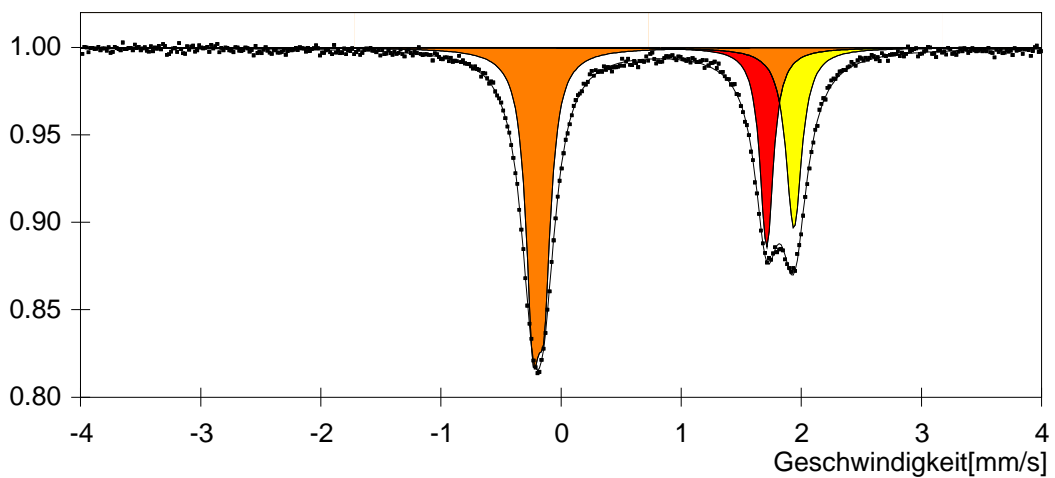


Abb.A.11 SpektrumK3 -391:T = 391°C, γ -Strahl \perp [001]

■ M1 ■ M2 ■ Überlappung von M1 und M2

RelativeTransmission

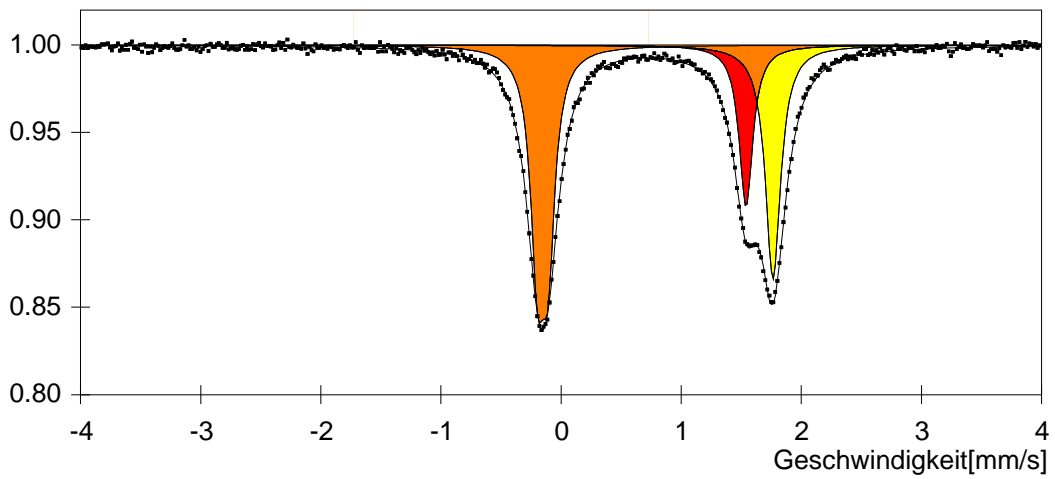


Abb.A.12 SpektrumK1 -467-1:T = 467°C, γ -Strahl \perp [100]

RelativeTransmission

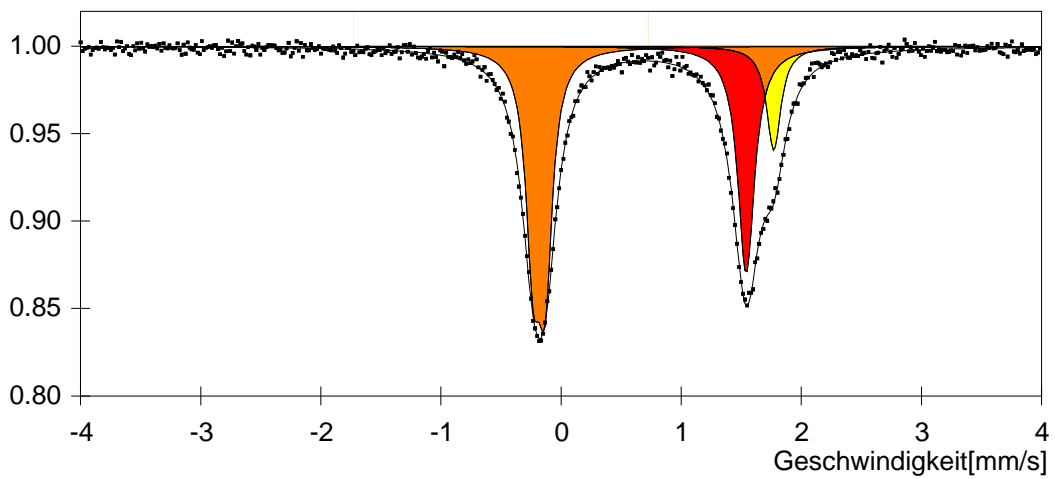


Abb.A.13 SpektrumK2 -467-1:T = 467°C, γ -Strahl \perp [010]

RelativeTransmission

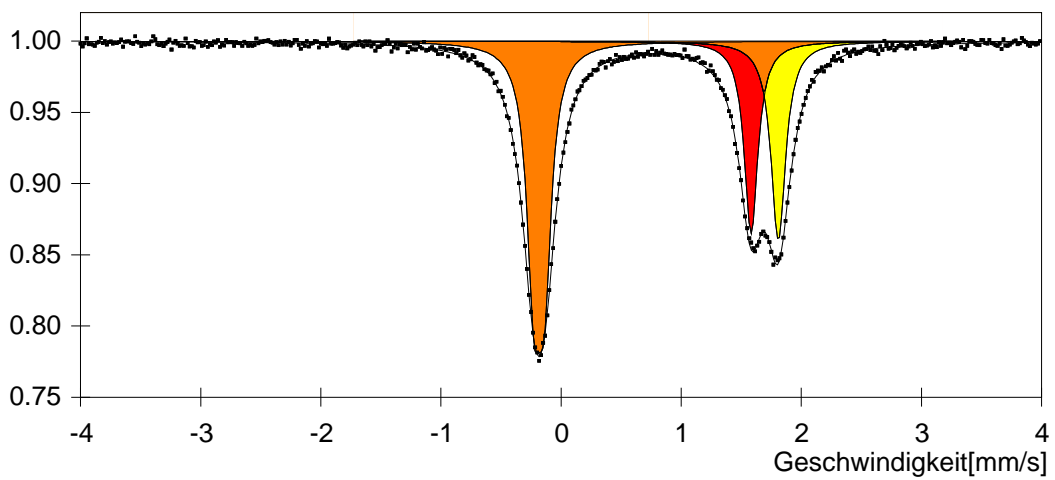


Abb.A.14 SpektrumK3 -467-1:T = 467°C, γ -Strahl \perp [001]

■ M1 ■ M2 ■ Überlappung von M1 und M2

RelativeTransmission

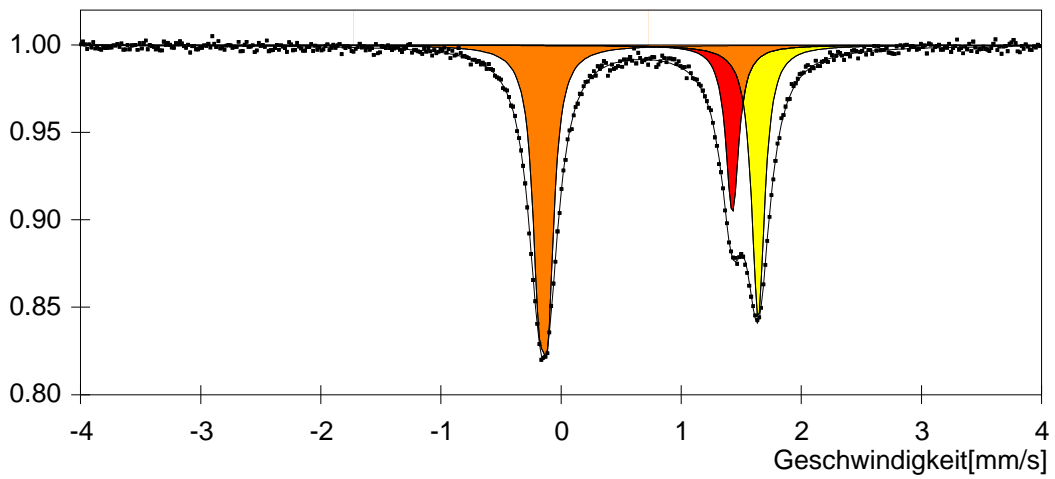


Abb.A.15 SpektrumK1 -547:T = 547°C, γ -Strahl \perp [100]

RelativeTransmission

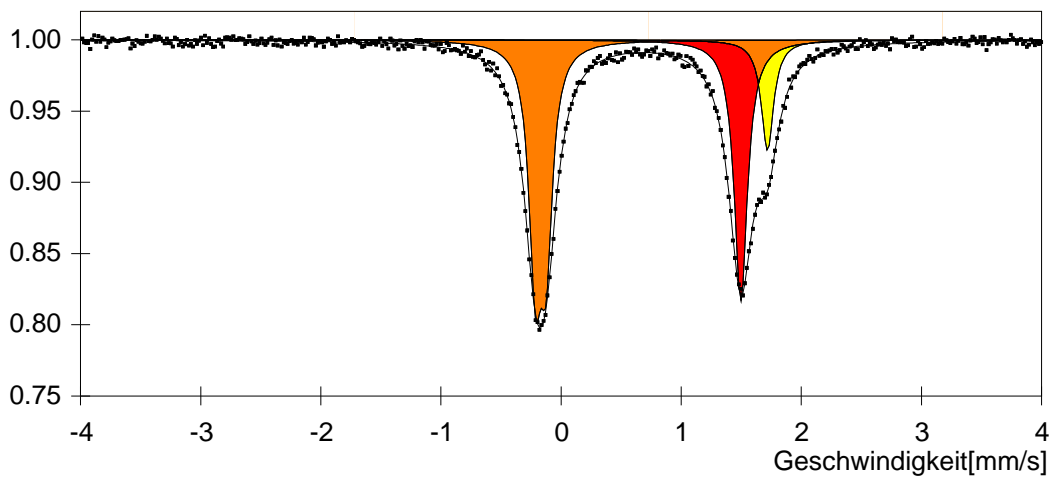


Abb.A.16 SpektrumK2 -547:T = 547°C, γ -Strahl \perp [010]

RelativeTransmission

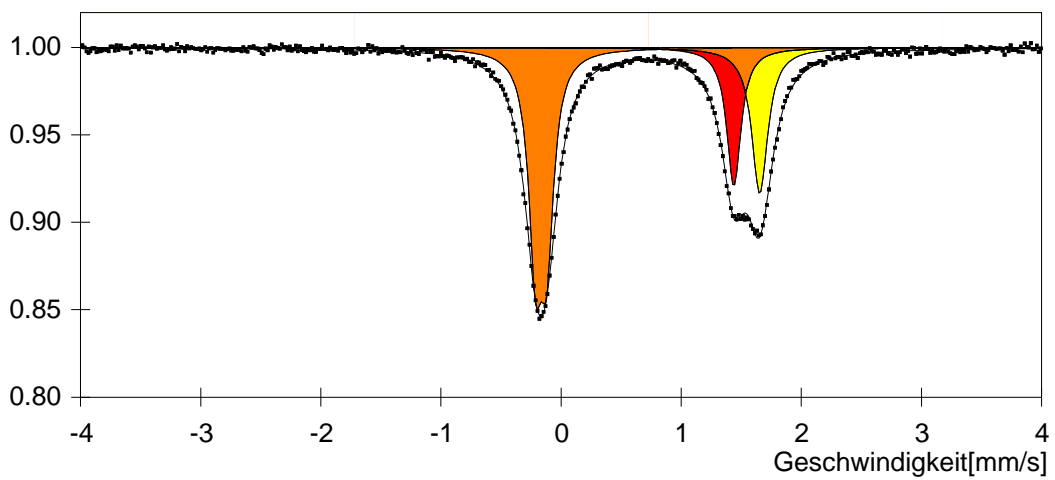


Abb.A.17 SpektrumK3 -547:T = 547°C, γ -Strahl \perp [001]

■ M1 ■ M2 ■ Überlappung von M1 und M2

RelativeTransmission

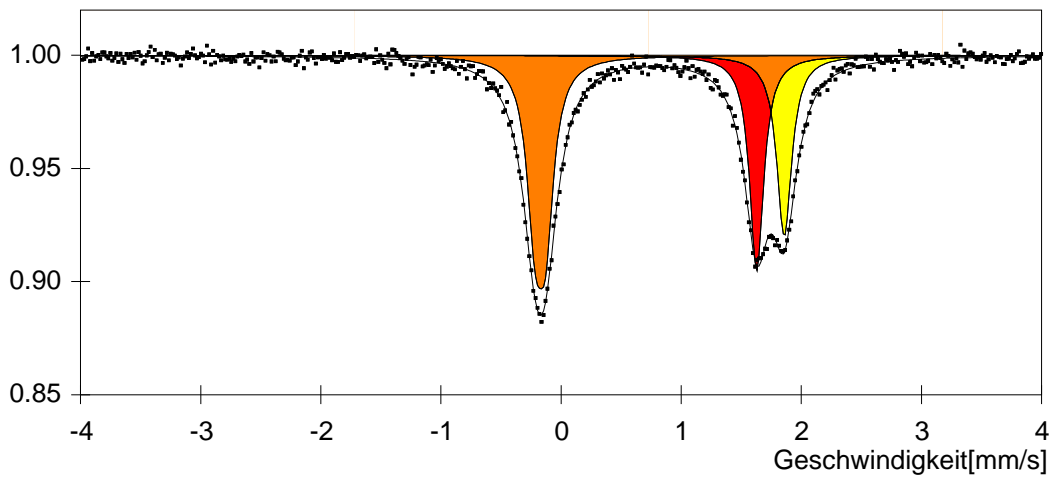


Abb.A.18 SpektrumK2a -467:T = 467°C, γ -Strahl45°zwischen[100]und[010]

RelativeTransmission

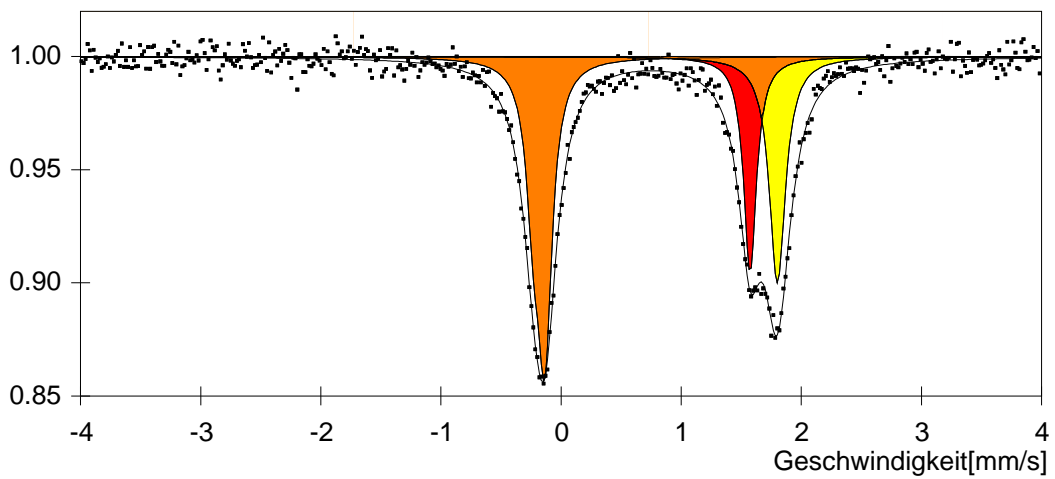


Abb.A.19 SpektrumK3a -467:T = 467°C, γ -Strahl45°zwischen[100]und[001]

RelativeTransmission

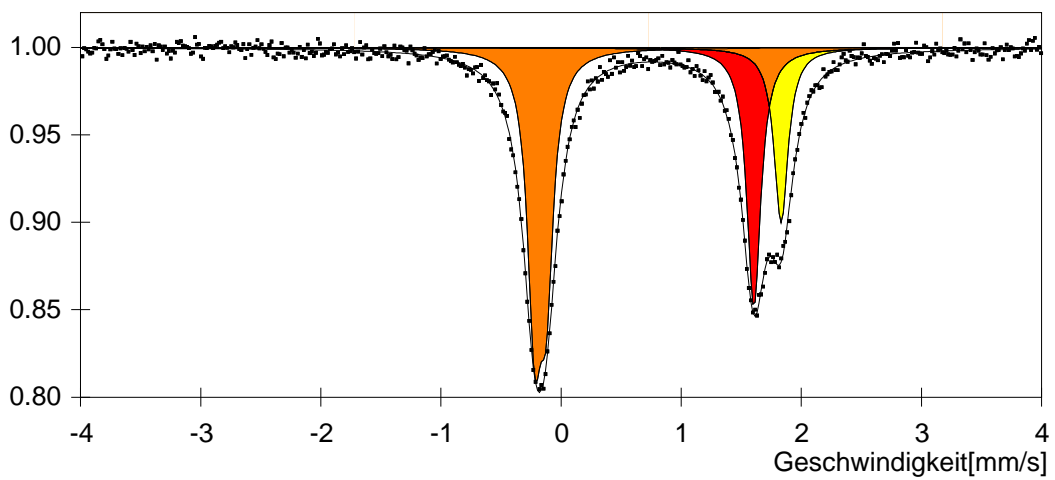


Abb.A.20 SpektrumK2b -467:T = 467°C, γ -Strahl45°zwischen[010]und[001]

■ M1 ■ M2 ■ ÜberlappungvonM1undM2

Relative Transmission

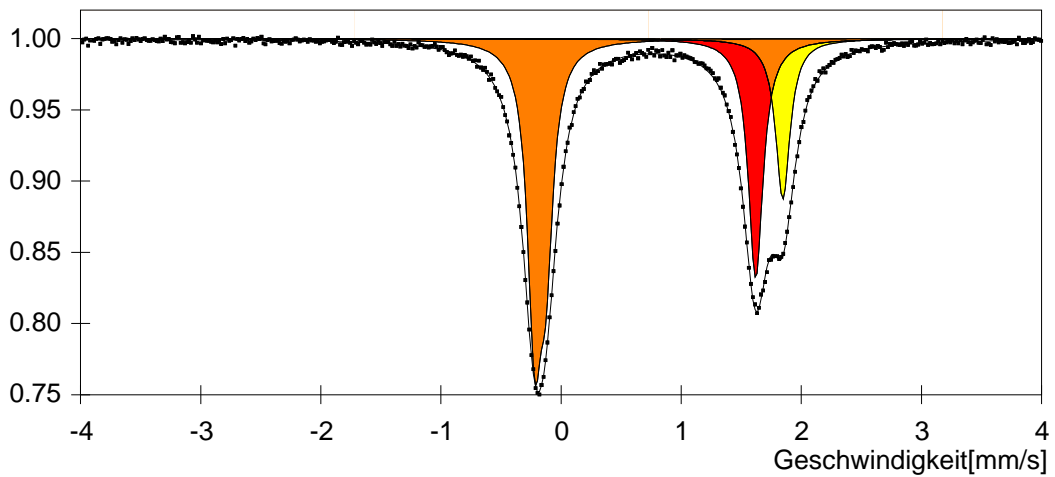


Abb.A.21 Spektrum K2c-467: $T = 467^\circ\text{C}$, γ -Strahl 45° zwischen $[010]$ und $[00\bar{1}]$

■ M1 ■ M2 ■ Überlappung von M1 und M2

B Konversionselektronen-Mössbauerspektren

Die Abbildungen B.1 – B.7 zeigen die CEMS -Spektren von oxidierten Olivin -Einkristallscheiben.

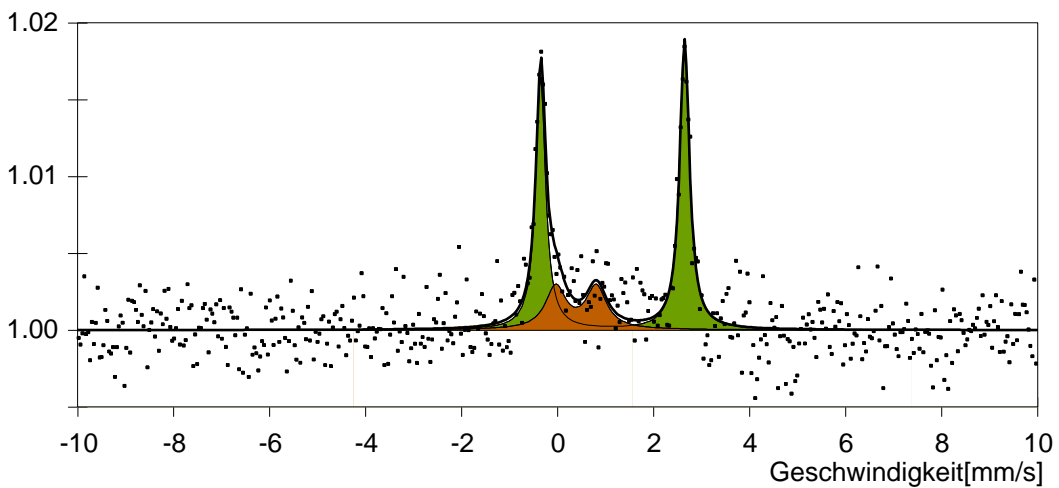


Abb.B.1 Spektrum der Probe O1 -600/16 (Oxidation 16 Stunden bei 600°C)

■ Fe^{2+} (Olivin) ■ Fe^{3+} (Ferriolivin) ■ Fe^{3+} (Magnesioferritspinell)

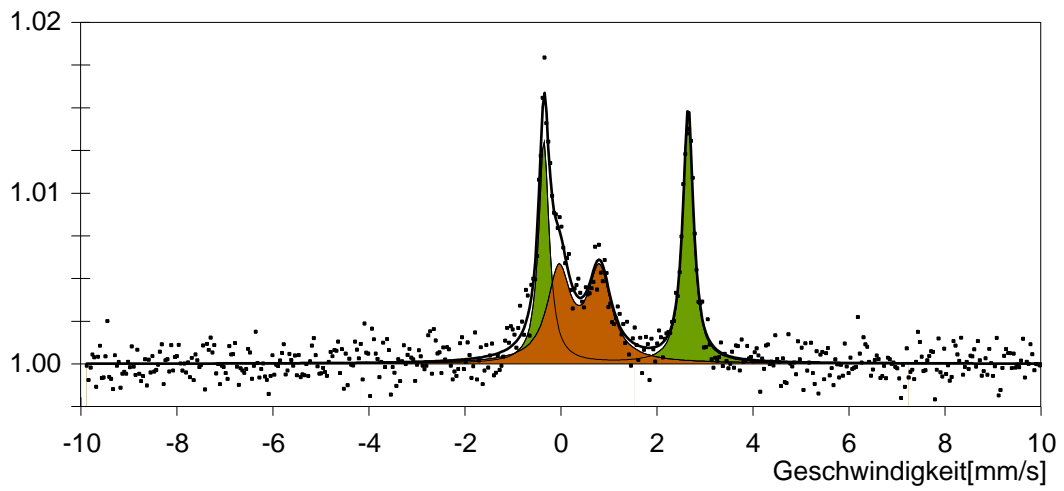


Abb.B.2 Spektrum der Probe O1 -600/64 (Oxidation 64 Stunden bei 600°C)

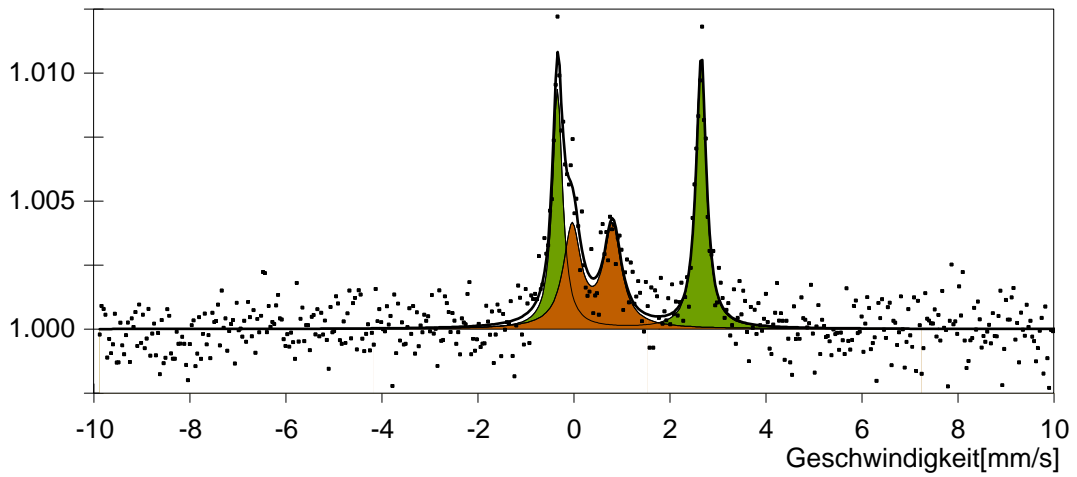


Abb.B.3 Spektrum der Probe O1 -600/256 (Oxidation 256 Stunden bei 600°C)

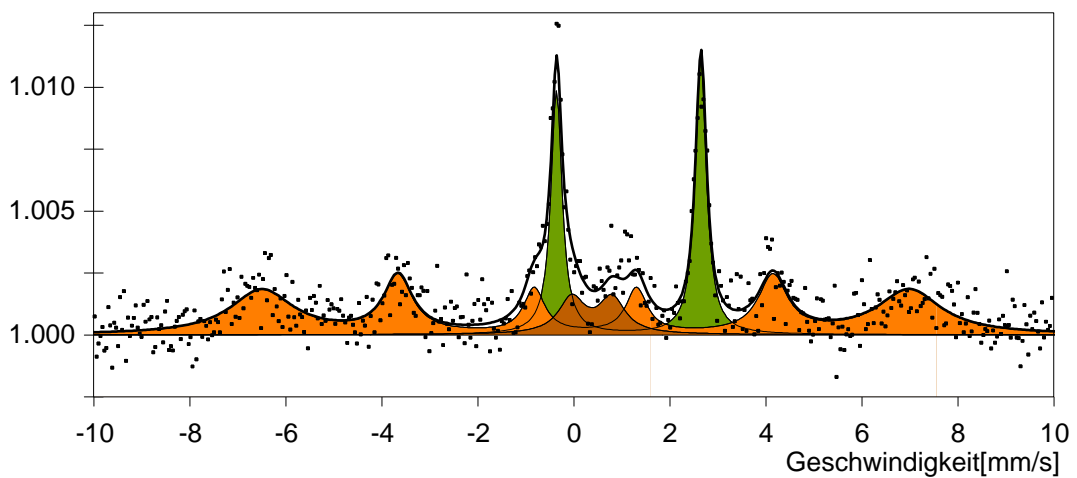


Abb.B.4 Spektrum der Probe O1 -800/1 (Oxidation 1 Stunde bei 800°C)

■ Fe²⁺ (Olivin)
 ■ Fe³⁺ (Ferriolivin)
 ■ Fe³⁺ (Magnesioferritspinell)

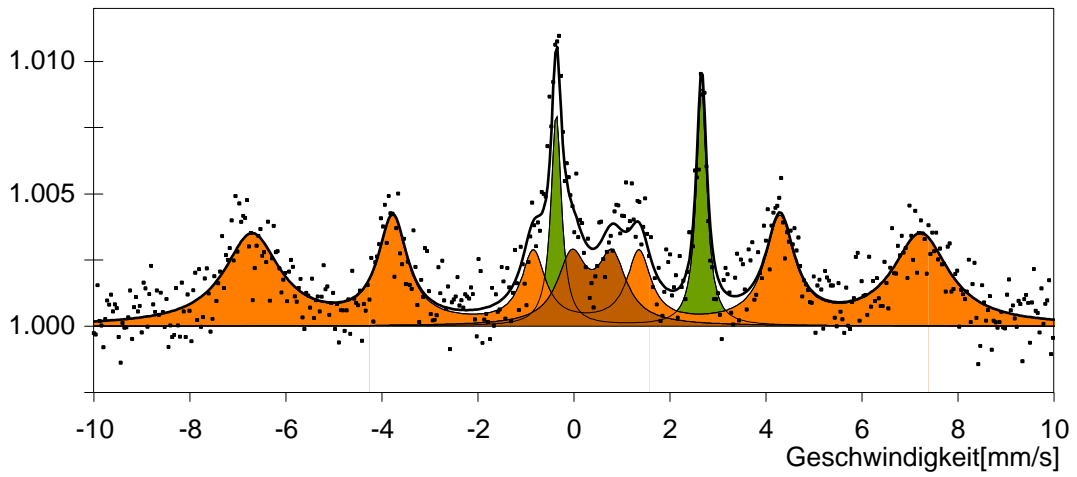


Abb.B.5 Spektrum der Probe O1 -800/4 (Oxidation 4 Stunden bei 800°C)

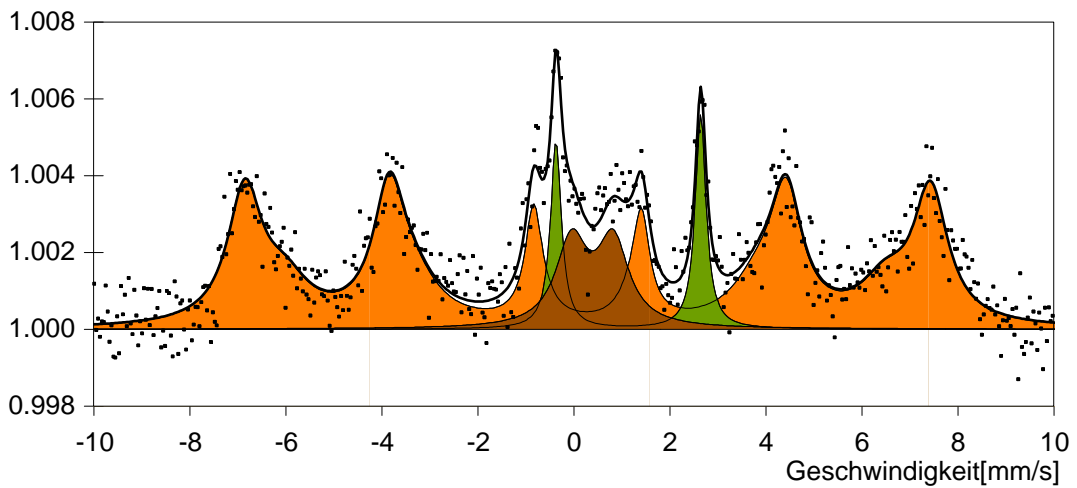


Abb.B.6 Spektrum der Probe O1 -800/16 (Oxidation 16 Stunden bei 800°C)

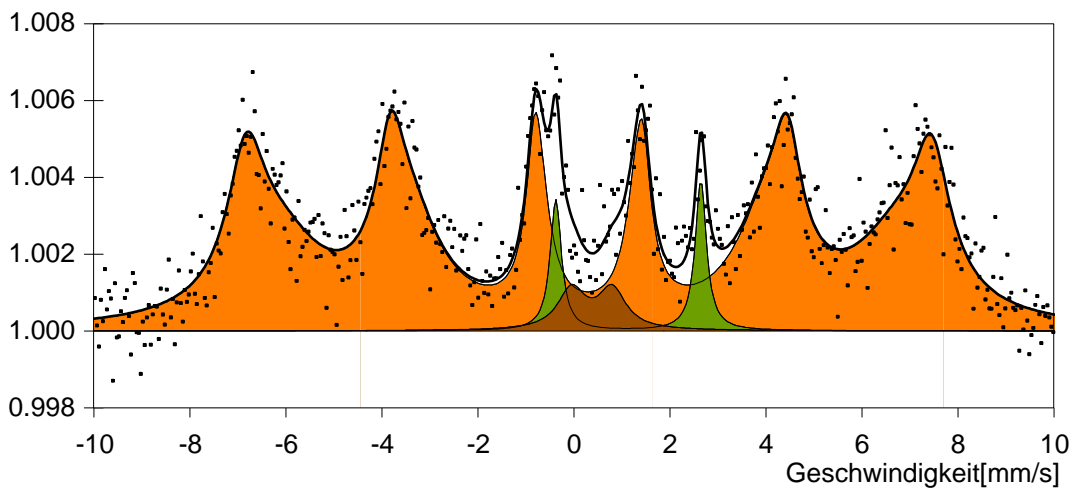


Abb.B.7 Spektrum der Probe O1 -800/64 (Oxidation 64 Stunden bei 800°C)

■ Fe²⁺ (Olivin)
 ■ Fe³⁺ (Ferriolivin)
 ■ Fe³⁺ (Magnesioferritspinell)

C Orthonormierte Eigenvektoren von \hat{H}_Q

Zur Vereinfachung der Schreibweise werden einige Hilfsgrößen definiert:

$$a_0 = 3v_0, \quad a_2 = 2\sqrt{3}v_2, \quad a_1 = 2\sqrt{3}v_1, \quad w = \sqrt{a_0^2 + a_1 a_1^* + a_2 a_2^*} \quad (\text{C.1})$$

Damit wird der Matrixoperator aus Gl. (3.48) zu:

$$\begin{pmatrix} a_0 & -a_1 & a_2 & 0 \\ -a_1^* & -a_0 & 0 & a_2 \\ a_2^* & 0 & -a_0 & a_1 \\ 0 & a_2^* & a_1^* & a_0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

Mit Kenntnis der Eigenwerte $E_Q = \pm \frac{1}{4} e_0 Q \cdot w$ kann daraus z.B. der folgende Satz nichtnormierter Eigenvektoren $C_1 \dots C_4$ errechnet werden:

$$\begin{aligned} C_1 &= (w + a_0, -a_1^*, a_2^*, 0) \\ C_2 &= (a_1, w + a_0, 0, -a_2^*) \\ C_3 &= (w - a_0, a_1^*, -a_2^*, 0) \\ C_4 &= (-a_1, w - a_0, 0, a_2^*) \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

C_1 und C_4 gehören zum Eigenwert $+\frac{1}{4} e_0 Q \cdot w$, C_2 und C_3 zu $-\frac{1}{4} e_0 Q \cdot w$. Die Vektoren zum gleichen Eigenwert sind in diesem Fall zueinander nicht orthogonal; Vektoren C_2' und C_4' , die zu C_3 bzw. C_1 orthogonal sind, können nach dem Verfahren von E. Schmidt konstruiert werden [Fis86]:

$$\begin{aligned} C_2' &= C_2 - \frac{C_3^* \cdot C_2}{|C_3| \cdot |C_2|} \cdot C_3 \\ C_4' &= C_4 - \frac{C_1^* \cdot C_4}{|C_1| \cdot |C_4|} \cdot C_1 \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Man erhält:

$$\begin{aligned} C_2' &= \left(a_1 \cdot \left(1 - \frac{w - a_0}{\sqrt{w^2 - a_0^2}} \right), w + a_0 - \frac{a_1 a_1^*}{\sqrt{w^2 - a_0^2}}, \frac{a_1 a_2^*}{\sqrt{w^2 - a_0^2}}, -a_2^* \right) \\ C_4' &= \left(-a_1 \cdot \left(1 - \frac{w + a_0}{\sqrt{w^2 - a_0^2}} \right), w - a_0 - \frac{a_1 a_1^*}{\sqrt{w^2 - a_0^2}}, \frac{a_1 a_2^*}{\sqrt{w^2 - a_0^2}}, a_2^* \right) \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Die Normierung von C_1, C_2', C_3, C_4' erfolgt wie üblich:

$$C_{1,\text{norm}} = \frac{C_1}{\sqrt{C_1 \cdot C_1^*}} \text{ und entsprechend.} \quad (\text{C.6})$$

D Koordinatentransformation des EFG -Tensors

Bei der Berechnung des elektrischen Feldgradienten kann es erforderlich sein, die EFG-Matrix von einem Koordinatensystem, z.B. dem Hauptachsensystem, in ein anderes Koordinatensystem, z.B. das Laborsystem oder das kristallographische Koordinatensystem, zu transformieren.

Die Komponenten des EFG -Tensors, die eine Ladung q an den Koordinaten $\vec{p} = (x, y, z)$ im Koordinatenursprung erzeugt, sind durch Gl. (3.56) gegeben. Faßt man die Konstanten und r zusammen,

$$K = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3}{r^5} \quad (\text{D.1})$$

laut die Gleichungen (andere Koordinaten entsprechend):

$$V_{xy} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} = K \cdot xy \quad (\text{D.2})$$

$$V_{xx} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = K \cdot \left(x^2 - \frac{1}{3} r^2 \right)$$

Die Transformation \hat{M} überführt \vec{p} in den Ortsvektor \vec{p}' :

$$\vec{p} = \hat{M} \cdot \vec{p}' \quad (\text{D.3})$$

Die Spalten von \hat{M} sind die Basisvektoren des neuen Koordinatensystems im alten Koordinatensystem, sie sind orthogonal und normiert.

Für die Komponenten der transformierten EFG-Matrix \hat{V}' folgt dann:

$$V'_{xy} = K \cdot x' y' = K \cdot (m_{xx} x + m_{xy} y + m_{xz} z)(m_{yx} x + m_{yy} y + m_{yz} z) \quad (\text{D.4})$$

$$V'_{xx} = K \cdot \left(x'^2 - \frac{1}{3} r'^2 \right) = K \cdot \left[(m_{xx} x + m_{xy} y + m_{xz} z)^2 - \frac{1}{3} r^2 \right]$$

Durch Ausmultiplizieren und Einsetzen von (D.2) erhält man allgemein:

$$V'_{ij} = \sum_k \sum_l m_{ik} m_{jl} V_{kl} \quad \text{mit } i, j, k, l = x, y, z \quad (\text{D.5})$$

Dies kann geschrieben werden als :

$$\hat{V}' = \hat{M} \cdot \hat{V} \cdot \hat{M}^T \quad (\text{D.6})$$

E Mineraliennamen

In den folgenden Tabellen sind die Mineralien- und Gesteinsnamen, die in dieser Arbeit genannt werden, mit einer kurzen Erläuterung aufgeführt. Darüber hinaus wurden einige Namen aufgenommen, die in der zitierten Literatur gefunden werden können.

Tab.E.1 Mineralien mit Olivinstruktur und verwandte Mineralien

| | |
|-----------------|--|
| Chrysoberyll | Al_2BeO_4 |
| Chrysolith | Fe, Mg-Olivin, Fayalitanteil 10 - 30% (nicht zu verwechseln mit Chrysotil!) |
| Fe-Horthonolith | Fe, Mg-Olivin, Fayalitanteil 70 - 90% |
| Fayalit | Fe_2SiO_4 ; auch angewendet auf Fe, Mg -Olivin mit Fayalitanteil > 90% |
| Ferrifayalit | Fayalit mit hohem Fe^{3+} -Gehalt (Mischkristall aus Fayalit und Laihunit) |
| Forsterit | Mg_2SiO_4 ; auch angewendet auf Fe, Mg -Olivin mit Fayalitanteil < 10% |
| Glaukochroit | CaMnSiO_4 |
| Horthonolith | Fe, Mg-Olivin, Fayalitanteil 50 - 70% |
| Hyalosiderit | Fe, Mg-Olivin, Fayalitanteil 30 - 50% |
| Kirschsteinit | CaFeSiO_4 |
| Knebelit | $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ |
| Laihunit | $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}(\text{SiO}_4)_2$: Verzernte Olivinstruktur, monoklin |
| Monticellit | CaMgSiO_4 |
| Olivin | $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ (im engeren Sinn) |
| Peridot | Bezeichnung für Olivin bei Verwendung als Schmuckstein |
| Picotephroit | $(\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ |
| Ringwoodit | Hochdruckmodifikation von Olivin, Spinellstruktur |
| Tephroit | Mn_2SiO_4 |

Tab.E.2 Gesteine

| | |
|------------|---|
| Basalt | Basischer, feinkörniger, sehr dunkler Vulkanit, Bestandteile: Plagioklas, Pyroxen, Eisenoxide, Olivin |
| Diorit | Grob-bismittelkörniger, intermediärer Plutonit; Bestandteile: Plagioklas, Amphibole, Biotit, Pyroxene |
| Dunit | Peridotit, der fast ausschließlich aus Olivin besteht. |
| Gabbro | Grob-bismittelkörniger, basischer Plutonit; Bestandteile: Plagioklas und Pyroxene |
| Harzburgit | Ein Peridotit: 60 - 90% Olivin, 10 - 40% Orthopyroxen, 2 - 10% Klinopyroxen, 3-10% Granat |
| Lherzolit | Ein Peridotit: 60 - 90% Olivin, 10 - 40% Orthopyroxen, 0 - 5% Klinopyroxen, 0-20% Granat |
| Peridotit | Ultrabasisches Gestein, vorwiegender Bestandteil: Olivin. Weitere Mineralien: Verschiedene Pyroxene, Glimmer, Granat, Amphibole |

Tab.E.3 Weitere Mineralien

| | |
|----------------|--|
| Albit | $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8](\text{Na} \text{-Plagioklas})$ |
| Amphibole | Inosilikat mit Zweier -Zweifachkette ($\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ -Struktureinheit) |
| Anorthit | $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8](\text{Ca} \text{-Plagioklas})$ |
| Antigorit | Blättrige Serpentin -Varietät ("Wellblech" -Struktur) |
| Augit | $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$, ein Klinopyroxen |
| Biotit | $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3[(\text{OH})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, ein Glimmer |
| Bixbyit | $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ |
| Bowlingit | Mikrokristallines Umwandlungsprodukt des Olivins, grüne Färbung. Enthält Phyllosilikate. |
| Bronzit | $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ mit geringem Eisengehalt, ein Orthopyroxen |
| Brucit | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ |
| Calcit | CaCO_3 (Kalkspat), trigonal |
| Chlorit | Gruppe von Phyllosilikaten, z.B. $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2$ (zwischen den Talk -Schichten sind Brucit -Schichten eingelagert) |
| Chrysotil | Faserige Serpentin -Varietät |
| Cristobalit | SiO_2 -Modifikation, bei Raumtemperatur metastabil |
| Diopsid | $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, ein Klinopyroxen |
| Dolomit | $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ |
| Enstatit | $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, ein Orthopyroxen |
| Glimmer | Phyllosilikat mit eingelagerten Schichten aus zwölf koordinierten Alkaliionen, z.B. Muskovit, Biotit (Engl.: mica) |
| Goethit | $\alpha\text{-FeOOH}$, orthorhombisch |
| Granat | Gruppe kubischer Nesosilikate, allg.: $\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]_3$ |
| Hämatit | Fe_2O_3 , hexagonal |
| Hedenbergit | $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, ein Klinopyroxen |
| Hypersthen | $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ mit höherem Eisengehalt, ein Orthopyroxen |
| Iddingsit | Mikrokristallines Umwandlungsprodukt des Olivins, braune Färbung. Enthält Phyllosilikate und Goethit. |
| Kalkstein | Calcit, Dolomit (Engl.: limestone) |
| Kaolinit | Phyllosilikat, $\text{Al}_4[(\text{OH})_8 \text{Si}_4\text{O}_{10}]$, Strukturähnlich Serpentin. |
| Klinopyroxen | Monokline Pyroxene, z.B. Diopsid, Augit, Hedenbergit |
| Lizardit | Blättrige Serpentin -Varietät |
| Magnesioferrit | MgFe_2O_4 , genauer: Magnesioferritspinell |
| Magnetit | Fe_3O_4 , kubisch (inverser Spinell) |
| Muskovit | $\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, ein Glimmer |
| Orthopyroxen | Orthorhombischer Pyroxen, z.B. Enstatit, Bronzit, Hypersthen |
| Plagioklas | Triklone Na, Ca -Feldspäte, z.B. Albit, Anorthit |
| Pyroxen | Inosilikat mit Zweier -Einfachkette ($\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ -Struktureinheit) |
| Quarz | SiO_2 -Modifikation |
| Serpentin | Mikrokristallines Phyllosilikat, $\text{Mg}_6^{[6]}[(\text{OH})_8 \text{Si}_4\text{O}_{10}]$, Strukturähnlich Kaolinit. Verschiedene Varietäten: Antigorit, Chrysotil, Lizardit |
| Spinell | MgAl_2O_4 , kubisch. Namensgebend für diesen Strukturtyp, allgemein: AB_2SiO_4 |
| Talk | $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}]$, ein Phyllosilikat |
| Tridymit | SiO_2 -Modifikation, bei Raumtemperatur metastabil |

Ich bedank mich...

... bei Frau Dr. R. Ruffler für die Vergabe des Themas, die engagierte und außerordentlich kompetente wissenschaftliche Betreuung, die unermüdlige Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit,

... bei Herrn Prof. Dr. K. Nagorny für die Möglichkeit zur Durchführung der mößbauerspektroskopischen Untersuchungen und ganz besonders für die Bereitschaft, in der Endphase die Betreuung meiner Arbeit zu übernehmen,

... bei Herrn Prof. Dr. B. Kastening für das immerwährende Interesse am Fortgang der Arbeit und die Schaffung angenehmer Arbeitsbedingungen,

... bei der Doktorandenförderung der Universität Hamburg für die finanzielle Unterstützung durch ein Stipendium,

... bei den Mitgliedern des Arbeitskreises Kastening für die herzliche Atmosphäre und eine schöne Zeit,

... bei den Mitgliedern des Arbeitskreises Nagorny für die freundliche (Wieder-)Aufnahme als „assoziertes“ Mitglied,

... bei Frau Seemann und Frau Schober für die Durchführung der röntgendiffraktometrischen Messungen,

... bei den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt unter Herrn Ruth für die Erfüllung meiner „Sonderwünsche“,

... bei der Firma IT Warehouse AG für die technischen Möglichkeiten zum Druck der Arbeit und das Verständnis für meine „Gespaltenheit“.

Aber mein größter Dank gilt Sabine, denn ohne Dich wäre das alles nicht möglich gewesen.

Die vorliegende Arbeit habe ich selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt.
Ich habe zu vor noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Lebenslauf

Name Matthias Meyer

Anschrift Culinstraße 42, 22111 Hamburg

Geburtsdatum 23.10.1966

Geburtsort Lübeck

Eltern Christel Meyer, geb. Schwerdtfeger
Rolf Meyer

Schulbesuch August 1973 - Juli 1977
Grundschule in Lübeck
8.9.1977 - 14.6.1986
Gymnasium in Lübeck

Abitur 28.5.1986

Studium 20.10.1986 - 30.6.1992
Studium der Chemie an der Universität Hamburg

Zwischenprüfung 15.11.1988
Diplomvorprüfung in Chemie

Abschlußprüfung 30.06.1992
Diplomhauptprüfung in Chemie
Thema der Diplomarbeit: „Darstellung und Mössbauerspektroskopische Untersuchungen von Alkalidithioferrat(III) - Mischkristallen“
Betreuer der Diplomarbeit: Prof. Dr. Nagorny

Promotionsstudium seit April 1993
Anfertigung einer Doktorarbeit mit dem Arbeitstitel „Oxidationsphänomene an Olivinen“ im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
Betreuung durch Prof. Dr. Kastening und Dr. Rüdfler, seit Januar 2000 durch Prof. Dr. Nagorny und Dr. Rüdfler

Stipendium April 1993 – März 1996
Finanzierung des Promotionsstudiums durch ein Stipendium der Doktorandenförderung der Universität Hamburg

Berufstätigkeit September 1996 – Februar 1997
Nebenberufliche Tätigkeit im Einzelhandel
seit März 1997
Tätigkeit als Softwareentwickler

Familie 15.05.1998
Hochzeit mit Sabine Nause
11.04.1999
Geburt von Philipp René Nause

Veröffentlichungen

1. M. Bauer, M. Meyer, K. Nagorny: Elektronische und magnetische Eigenschaften von Alkalidithioferraten(III), Posterbeitrag zur Bunsen-Tagung, Wien 1992
2. M. Bauer, M. Meyer, K. Nagorny: Elektronische und magnetische Eigenschaften von Alkalidithioferraten(III), Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96 (1992) 1677
3. M. Meyer: Darstellung und Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen von Alkalidithioferrat(III) - Mischkristallen, Diplomarbeit, Hamburg 1992
4. R. Rüffler, M. Meyer: Oxidationsverhalten an Olivinen, Posterbeitrag zur 6. Tagung Festkörperanalytik, Chemnitz 1993
5. R. Rüffler, M. Meyer: Oxidation Experiments with Natural Olivines, Posterbeitrag zum Fourth Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy, Seeheim 1994
6. M. Meyer, R. Rüffler: High Temperature Mössbauer Characterization of Oriented Olivine Single Crystals, Posterbeitrag zur International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME), Rimini 1995
7. R. Rüffler, M. Meyer, M. Priese: Subsolidus Oxidation of Natural Olivines - A Mössbauer and Magnetic Study -, Posterbeitrag zur International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME), Rimini 1995