

Mössbauereffekt an 195Pt

Autor(en): **Rüegg, Walter**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **46 (1973)**

Heft 6

PDF erstellt am: **24.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114508>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Mössbauereffekt an ^{195}Pt

von Walter Rüegg

Laboratorium für Hochenergiephysik, ETH Zürich

(16.VII.73)

Abstract. Using a ferromagnetic $\text{Fe}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ alloy as absorber we investigated the magnetic hyperfine interaction of the 99 keV and the 130 keV state of ^{195}Pt . From the 99 keV Mössbauer spectrum we determined an internal field of $H_i = -1.34 \pm 0.09$ MG and an isomer shift of $IS = -1.74 \pm 0.08$ mm/s. Using the 130 keV transition we measured the magnetic moment of the 130 keV state, $\mu_{130} = 0.90 \pm 0.08$ nm. From the isomer shifts of the two transitions we obtained the ratio of the changes in the mean square charge radius of the two excited states $\Delta\langle r^2 \rangle_{130}/\Delta\langle r^2 \rangle_{99} = 1.3 \pm 0.2$. It is shown that a modified Daniel–Friedel model is able to explain the variation of the internal fields in the neighbourhood of platinum.

From the Mössbauer measurements on PtO_2 , PtCl_4 , PtCl_2 and PtI_2 we deduced isomer shifts, f -factors and line widths.

We have measured the Mössbauer spectra of the one-dimensional conductor $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ and of $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}$. From the isomer shifts and from the symmetry of the Mössbauer spectra we conclude that in $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ charge is not localized on an atomic scale. From the line widths of these spectra we determined the half-life of the 99 keV level, $\tau_{1/2} = 163 \pm 2$ ps.

1. Einleitung

Die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Elektronenhülle und Kern verursacht äusserst kleine Energieverschiebungen der Kernniveaus. Bei γ -Uebergängen ändert sich dadurch die Energie des γ -Quants. Der Mössbauereffekt ist die bisher einzige Methode, mit der man solche extrem kleinen γ -Energieänderungen direkt messen kann. Zugleich gehört der Mössbauereffekt zu den wenigen Methoden, die es gestatten, Eigenschaften eines angeregten Kernzustandes (wie elektromagnetische Momente, Kernradiusänderungen, Lebensdauern) zu messen. Die Messung dieser Grössen am ^{195}Pt -Kern ist eines der Hauptziele dieser Arbeit. Der ^{195}Pt -Kern befindet sich im Uebergangsgebiet zwischen den noch deformierten Osmiumkernen und den sphärischen Kernen in der Umgebung des 'doppeltmagischen' ^{208}Pb . Besonders interessant ist dieser Kern durch die Tatsache, dass er zu den wenigen Isotopen gehört die zwei Mössbauerübergänge (den 99 KeV- und den 130 keV-Uebergang) aufweisen. Dies gestattet insbesondere das von der Hüllenkonfiguration unabhängige Verhältnis der Kernradiusänderungen anzugeben.

Die gemessenen Grössen der Hyperfeinwechselwirkung hängen stets auch von Hüllen- und Festkörpereigenschaften ab. Mössbauerexperimente können deshalb Informationen über innere Magnetfelder, Feldgradienten (Quadrupolwechselwirkungen) und Elektronendichten am Kernort liefern. Die Messung und Interpretation solcher Grössen bei verschiedenen Verbindungen und Legierungen von Platin ist das andere Hauptziel dieser Arbeit. Besonders gut eignet sich der Mössbauereffekt um die

Magnetfelder am Kernort von nichtmagnetischen Atomen, die in ferromagnetische Gastgitter eingebaut wurden, zu messen. Diese von Samoilov et al. [1] entdeckten Magnetfelder werden durch verschiedene, zum Teil erst wenig erforschte Mechanismen verursacht. Dank einer grossen Anzahl solcher Magnetfeldmessungen hat der Mössbauereffekt wesentlich zur Klärung des Ursprungs der inneren Magnetfelder beigetragen. Da aber gerade bei den Uebergangselementen mit fast gefüllter d -Schale die Grösse des Core-Polarisations-Beitrages zum inneren Feld noch umstritten ist, sind Experimente an Platin ($5d^96s^1$ -Uebergangselement) besonders interessant.

Der Verlauf der inneren Felder bei den Elementen in der Umgebung von Platin konnte bisher nur unter der Annahme von teilweise recht grossen Core-Polarisations-Beiträgen erklärt werden. Die Existenz solcher Beiträge konnte aber nie direkt bewiesen werden. Da man mehrere Argumente gegen solche Beiträge anführen kann, haben wir versucht, das Modell von Daniel und Friedel [2], das nur den Beitrag der Leitungselektronenpolarisation beschreibt, so zu modifizieren, dass es den Verlauf der inneren Felder in der Umgebung von Platin wiedergibt.

Die Isomerieverschiebung ist eine weitere wichtige Grösse, die mit dem Mössbauereffekt gemessen werden kann. Da sie proportional zur Elektronendichte am Kernort ist, lassen sich daraus Aussagen machen über die elektronische Konfiguration der Hülle. Wir haben zu diesem Zwecke die Isomerieverschiebungen verschiedener Verbindungen und Legierungen von Platin gemessen. Relativ wenig beachtet ist die Tatsache, dass man mit der Isomerieverschiebung imstande ist, sonst nur schwer erhältliche Aussagen über den Ladungstransport in Legierungen zu machen. Solche aus Isomerieverschiebungen gewonnenen Aussagen sind für die von uns vorgenommene Modifikation des Modells von Daniel und Friedel von entscheidender Wichtigkeit.

Der Mössbauereffekt des 99 keV-Zustandes (Zerfallsschema siehe Figur 4) wurde schon vor einiger Zeit nachgewiesen: Harris et al. [3] massen die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors von Platin, über ähnliche Messungen berichteten Buyrn und Grodzins [4]. Das Interesse konzentrierte sich in der Folge auf die Untersuchung der Hyperfeinwechselwirkung. Als erste berichten Buyrn und Grodzins [4] über Messungen an Platin-Eisen-Legierungen. Daraus konnten Aussagen über das innere Magnetfeld und über das magnetische Moment des 99 keV-Zustandes gemacht werden. Aehnliche Arbeiten wurden später von Benczer-Koller et al. [5], Atac et al. [6], Agresti et al. [7] und Buyrn und Grodzins [8] durchgeführt, wobei auch teilweise Platin-Nickel und Platin-Kobalt-Legierungen untersucht wurden. Agresti et al. [7] bestimmten die Isomerieverschiebung an einigen Platinverbindungen und schlossen daraus auf eine negative Kernradiusänderung. Die bisher einzige Abschätzung der Grösse der Kernradiusänderung zwischen dem 99 keV- und dem Grundzustand von ^{195}Pt wurde in der kürzlich erschienenen Arbeit von Walcher [9] durchgeführt.

Mössbauermessungen am zweiten angeregten Zustand von ^{195}Pt , dem 130 keV-Zustand, sind aus folgenden Gründen recht schwer durchzuführen: Der Mössbauerabsorptionsquerschnitt ist wegen der hohen Uebergangsenergie und der kleinen Uebergangswahrscheinlichkeit recht klein. Zudem ist, wegen der kleinen Uebergangswahrscheinlichkeit (nur *ca.* 0,8% der ^{195}Au -Zerfälle ergeben ein 130 keV-Quant), die Stosszahl klein. Aus diesen Gründen existieren bis heute nur wenige Mössbauermessungen am 130 keV-Uebergang. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Stosszahl haben Harris et al. [10] als erste den Mössbauereffekt an diesem Uebergang nachgewiesen. Mössbauerspektren von Platinmetallabsorbern wurden von Wilenzick et al. [11] und von Wolbeck und Zioutas [12] gemessen. Aus der gemessenen Linienbreite wurde eine untere Grenze für die Lebensdauer des 130 keV-Zustandes angegeben.

Ueber erste Teilresultate von Messungen der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung am 130 keV-Zustand haben wir als erste berichtet [13]. In der Zwischenzeit haben Walcher [9] und Wolbeck und Zioutas [14] ebenfalls über Untersuchungen der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung berichtet. Wir haben für unsere Messungen eine Platin-Eisen-Legierung mit 10 Gew.% Platin gewählt. Diese Legierung wurde am 99 keV-Uebergang von ^{195}Pt mehrfach untersucht (Benczer-Koller et al. [5], Agresti et al. [7], Buyrn und Grodzins [8]) und erzeugt am Kernort Magnetfelder von etwa 1,3 MG. Aus unseren Messungen können wir einen recht genauen Wert für das bis anhin unbekannte magnetische Moment des 130 keV-Zustandes und für das Verhältnis der Kernradiusänderung des 130 keV- und des 99 keV-Zustandes angeben.

Eine interessante Anwendung des ^{195}Pt -Mössbauereffektes ergab sich nach der vor kurzem erfolgten Entdeckung der eindimensionalen Leitung in $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ -Einkristallen durch Kuse und Zeller [15]. Bei diesen Mössbauerexperimenten galt es zu entscheiden, ob bei tiefen Temperaturen ein Metall-Isolator-Uebergang mit Lokalisierung der Leitungselektronen an den einzelnen Platinatomen stattfindet. Bei einer solchen Lokalisierung erwartet man, dass sich 85% der Platinatome in einem formal zweiwertigen und 15% in einem formal vierwertigen Zustand befinden. Da die Isomerieverschiebungen für diese beiden Wertigkeitsstufen sicherlich verschieden sind, erwartet man bei Lokalisierung der Leitungselektronen eine Asymetrie der Mössbauerlinie. Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit D. Kuse und H. R. Zeller (Brown, Boveri, Baden) durchgeführt.

Wir geben im Folgenden eine kurze Uebersicht über den Aufbau der Arbeit. In Kapitel 2 beschreiben wir den Helium-Kryostat, die Elektronik und das von uns benützte Lasersystem. Kapitel 3 enthält die verschiedenen Messungen an der Fe-Pt-Legierung (99 keV und 130 keV), die Messungen an den Platinverbindungen (PtO_2 , PtCl_2 , PtCl_4 , PtJ_2), sowie die Untersuchungen am eindimensionalen Leiter. Im gleichen Kapitel werden jeweils die Auswertungsprozeduren und die Resultate angegeben, und, falls vorhanden, mit den Werten aus anderen Arbeiten verglichen. In Kapitel 4 werden in einem ersten Teil die Schwierigkeiten bei der Berechnung der Elektronendichte am Kernort und die damit verbundene Problematik bei der Bestimmung der Kernradiusänderung untersucht. Im zweiten Teil wird die Isomerieverschiebung bei Platin und seinen beiden Nachbarn, Gold und Iridium, diskutiert. Die von den Isomerieverschiebungswerten von Legierungen dieser Elemente untereinander und mit Eisen, Kobalt und Nickel erhaltenen Informationen über den Ladungstransport werden mit verschiedenen Modellen verglichen. Im nächsten Kapitel (4.2) werden die Mechanismen, die bei Platin und seinen Nachbarn die inneren Felder erzeugen können, besprochen. Insbesondere wird das Modell von Daniel und Friedel in einer modifizierten Form zur Erklärung des Verlaufes der inneren Felder herangezogen. Die beiden letzten Kapitel der Diskussion betreffen das magnetische Moment des 130 keV-Zustandes und die Untersuchungen am eindimensionalen Leiter.

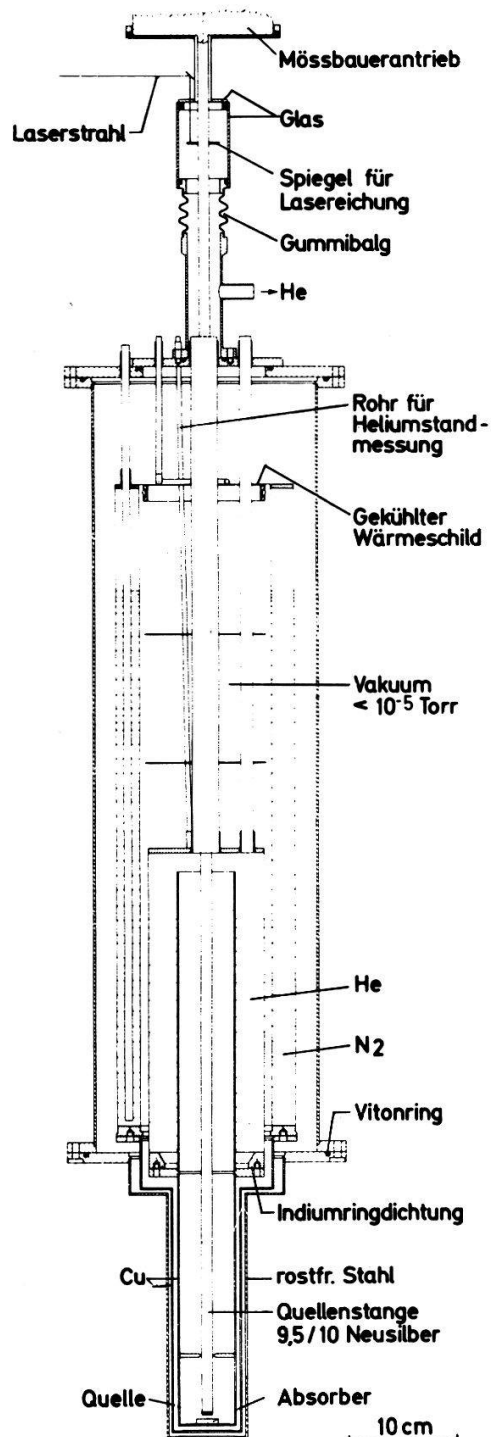
Von unserer Arbeit haben wir erste Teilresultate in [13], [16], [17] und [18] publiziert.

2. Experimenteller Aufbau

2.1. Kryostat und Elektronik

Mössbauerexperimente mit Uebergangsenergien um 100 keV oder mehr sind nur bei tiefen Temperaturen durchführbar. Wir haben für die Messungen einen konventionel

aufgebauten Heliumkryostaten konstruiert, der es gestattet, sowohl Quelle als auch Absorber auf 4,2°K zu halten. Der Aufbau des Kryostaten ist aus Figur 1 ersichtlich. Das innere Kupferrohr besitzt am oberen Teil zwei verschliessbare Löcher. Sie erlauben, je nach Bedarf, auch den Innenteil mit Quelle und Absorber unter flüssiges Helium zu

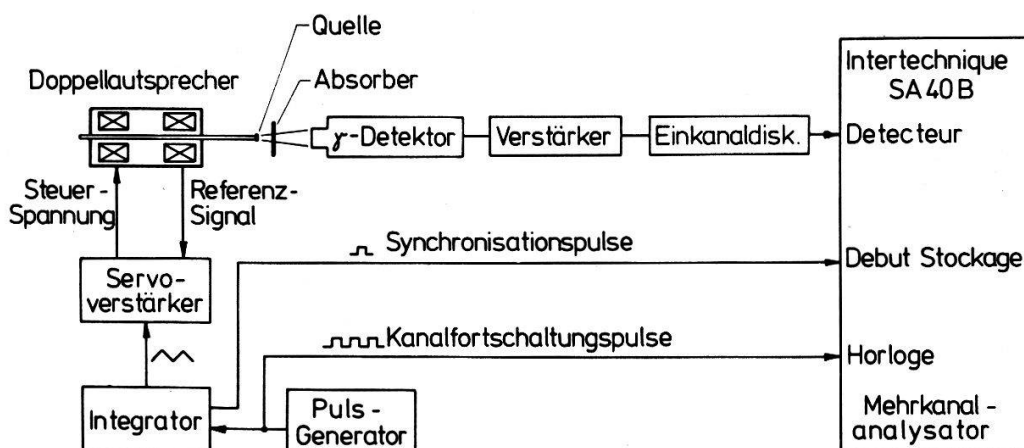


Figur 1
Der Heliumkryostat mit dem Mössbauerantrieb.

setzen. Die Temperatur wird an verschiedenen Stellen mittels Kupfer-Konstantan-Thermoelementen und 100 Ω Allen-Bradley-Widerständen kontrolliert. Um die Verluste, die durch Wärmestrahlung entstehen zu verkleinern, wurde der Heliumteil

(ohne Kupferfortsatz) und der Stickstoffteil mit vielen Schichten Superisolation (aluminisiertes Mylar) umwickelt. Der untere Fortsatz und die oberen Wärmeschilder wurden vergoldet. Eine Heliumfüllung (ca. 2 lt) hielt mindestens zwei Tage. Das entstehende Heliumgas wurde in eine Rückgewinnungsanlage geleitet. Um jeden Einfluss von Heliumdruckschwankungen auf die Bewegung auszuschliessen, wurde der gesamte Mössbauerantrieb inklusive Lautsprecher nach aussen abgedichtet und mit dem Heliumsystem verbunden. Der untere, abmontierbare Fortsatz (mit Indiumringdichtung beim Heliumteil) besitzt seitlich (für Streumessungen) und unten (für Transmissionsmessungen) dünne Fenster.

Figur 2 zeigt den Aufbau des Antriebssystems und der Elektronik. Die Quelle wurde mittels eines rückgekoppelten elektromechanischen Schwingensystem, wie es im



Figur 2

Der Aufbau des Antriebssystems und der Elektronik für Mössbauermessungen.

Prinzip von Kankleit [19] beschrieben wurde, angetrieben. Der Doppellautsprecher arbeitete mit konstanter Beschleunigung. Das dafür benötigte dreieckförmige Referenzsignal wurde entweder durch Integration der Kanalfortschaltungsimpulse gewonnen oder einem Funktionsgenerator entnommen. Die vom γ -Detektor stammenden Pulse wurden synchron mit der Bewegung in einem Mehrkanalanalysator (Intertechnique SA40B) eingeordnet (Multiscaling Betrieb).

2.2. Lasereichung

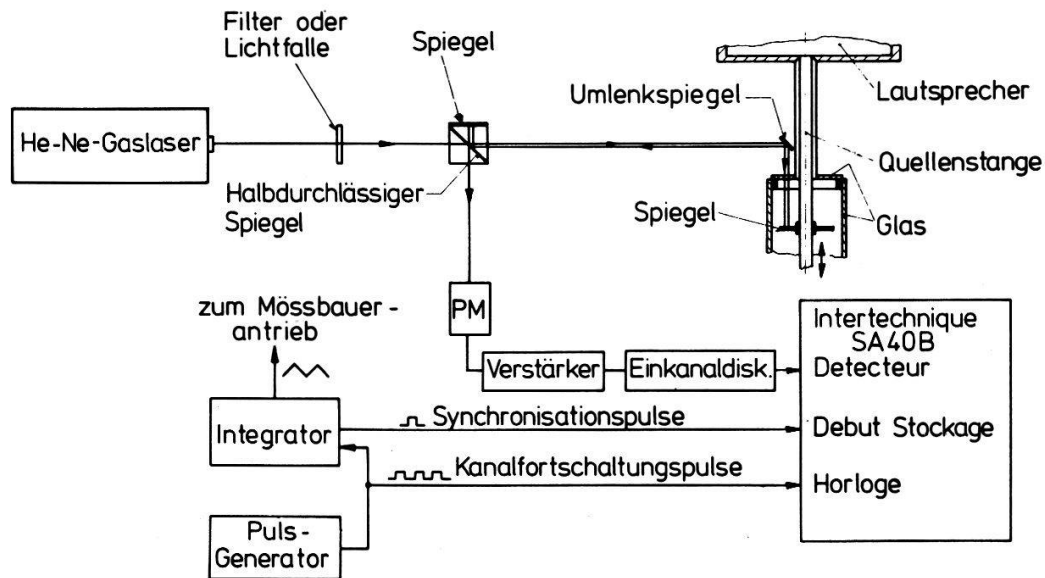
Die Geschwindigkeit eines Mössbauerantriebs wird meistens mittels eines bekannten Mössbauerspektrums (z.B. das von reinem Eisen) geeicht. Diese Eichmethode besitzt mehrere Nachteile:

- 1) Da die Eichspektren nur aus einzelnen Linien bestehen, muss man strenge Linearität der Bewegung voraussetzen. Dies gilt insbesondere dann, wenn die zu eichenden Geschwindigkeitsbereiche bedeutend grösser sind als diejenigen der benutzten Eichspektren.
- 2) Da zur Eichung jeweils ein ganzes Mössbauerspektrum aufgenommen werden muss, und da man zudem mit kleinen Raumwinkeln und dünnen Absorbern messen muss (siehe 3) benötigt man für eine genaue Eichung relativ viel Zeit.

- 3) Die Genauigkeit der Eichung wird durch Verzerrungen des Spektrums, verursacht durch Raumwinkel- und Absorberdickeeffekte, beeinträchtigt.

Das von uns benützte Laser-Interferenzsystem besitzt alle diese Nachteile nicht. Eine ausführliche Beschreibung dieses Systems wird in einem separaten Artikel [20] gegeben.

Der Aufbau des Eichsystems ist aus Figur 3 ersichtlich. Es handelt sich im wesentlichen um ein Michelson Interferometer. Mittels eines Strahlenteilers wird der Laserstrahl (1 mW He-Ne Gaslaser der Firma Spectra-Physics, Typ 132, oder 5 mW Typ 130



Figur 3

Der Aufbau des Lasereichsystems mit der dazu benötigten Elektronik. Anstelle des Photomultipliers wurde auch eine Photodiode benutzt.

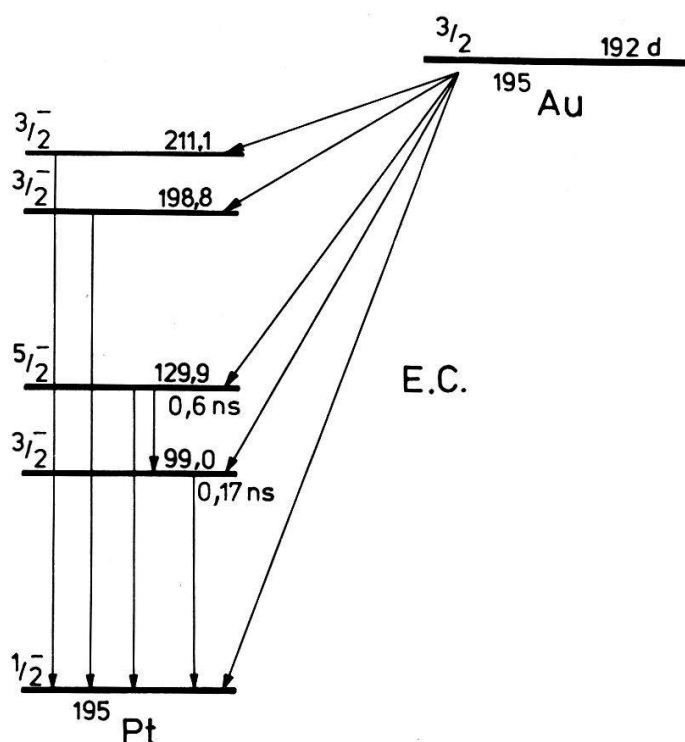
der selben Firma) in zwei Teilstrahlen aufgesplittet. Der eine Teilstrahl wird an einem an der Quellenstange befestigten Spiegel reflektiert, wobei die Frequenz wegen des Dopplereffektes um $\Delta\nu = 2v/c$ geändert wird. Der andere Teilstrahl wird an einem festen Spiegel reflektiert und mit dem ersten Strahl wieder überlagert. Die Strahlen werden in einem Photomultiplier oder mit einer Photodiode aufgefangen, wobei der Strom mit der Schwungsfrequenz $\Delta\nu$, die ihrerseits proportional zur Quellengeschwindigkeit v ist, oszilliert. Mittels eines Diskriminators werden die Schwingungen in Impulse umgewandelt und, wie die Mössbauerimpulse, zeitgerecht zur Bewegung in den Mehrkanalanalysator eingeordnet. Man erhält somit für jeden Kanal des Mehrkanalanalysators die Dopplerfrequenz und daraus die Absolutgeschwindigkeit. In [20] wird gezeigt, dass die statistischen Fehler als Funktion der Dopplerfrequenz (bzw. der Geschwindigkeit) in periodischen Abständen Maxima aufweisen. Allerdings sind auch diese maximalen Fehler bei Messzeiten von einigen Minuten höchstens von der Größenordnung 1%. Neben dieser Genauigkeit ist es vor allem der Zeitgewinn, den man gegenüber konventionellen Eichmethoden (mit Hilfe bekannter Mössbauerspektren) erzielt, als Vorteil hervorzuheben. Mit dieser Eichmethode lassen sich auch Schwingungen des Kryostaten (bzw. des Absorbers) feststellen; dazu braucht man lediglich den einen Spiegel am betreffenden Ort zu befestigen. Der Lautsprecher selbst kann solche Schwingungen erzeugen, die unter ungünstigen Bedingungen bei gewissen Resonanzfrequenzen mit

nicht mehr zu vernachlässigender Intensität auftreten können. Durch geeignete Wahl der Bewegungsfrequenz und mittels Anwendung von schwingungsdämpfenden Elementen konnten diese Schwingungen auf weniger als 0,001 mm/s reduziert werden.

3. Experimente

3.1. Die magnetische Hyperfeinwechselwirkung am 99 keV Uebergang

3.1.1. *Messungen.* Figur 4 zeigt das Niveauschema des ^{195}Pt . Eine käuflich erworbene ^{195}Au -Quelle (mittels einer $^{195}\text{Pt}(p,n)^{195}\text{Au}$ -Reaktion hergestellt) von etwa 4 mCi Anfangsaktivität, die in eine Platinfolie von 0,001" Dicke hineindiffundiert



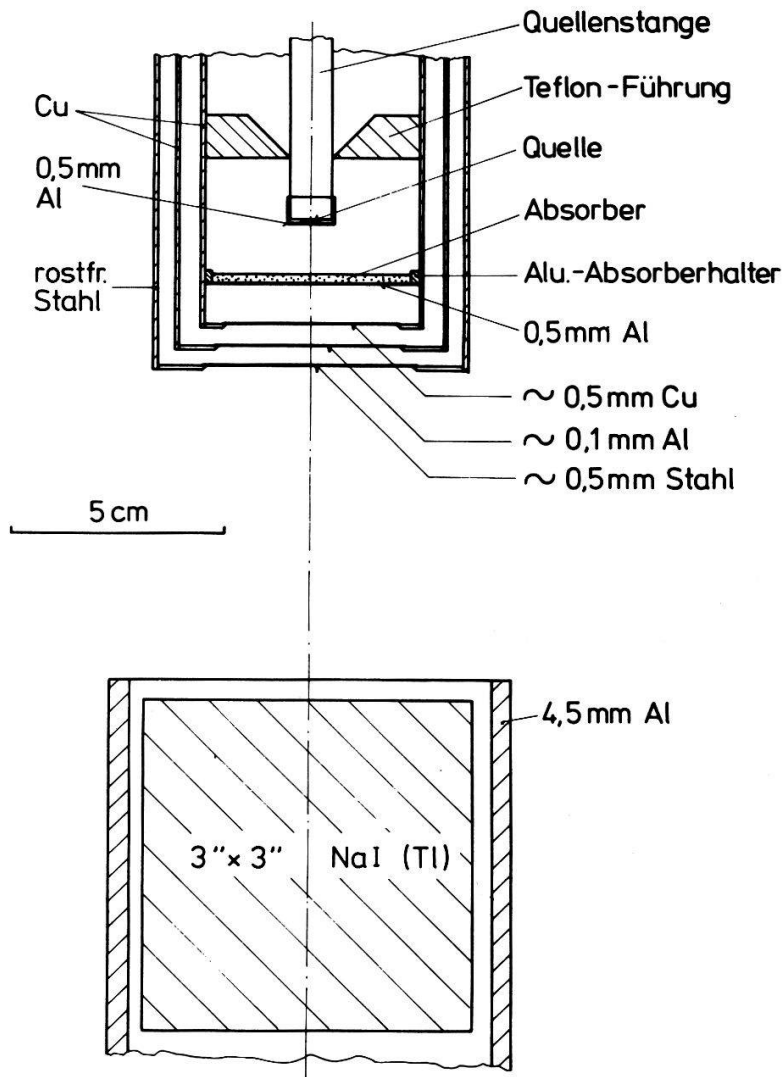
Figur 4

Vereinfachtes Niveauschema von ^{195}Pt . Die Energien sind in keV angegeben.

wurde, diente uns für alle Messungen an Platin als Quelle. Der Durchmesser der aktiven Zone beträgt etwa 4 mm. Wie die nachfolgend beschriebenen Messungen zeigen, emittiert diese Quelle eine lorentzförmige Linie von natürlicher Breite.

Als Absorber benutzten wir eine ferromagnetische Eisen-Platin-Legierung mit einem Platingehalt von 10 Gew.%. Der Absorber wurde aus einem feinen Pulver hergestellt, damit erreicht man eine völlig isotrope Verteilung der Magnetisierung. Die Dicke des Absorbers betrug 520 mg/cm² (ohne Aluminiumabsorberhalter und Bindemittel für das Pulver), was etwa 17 mg/cm² ^{195}Pt entspricht (es wurde nicht angereichertes Platin benutzt).

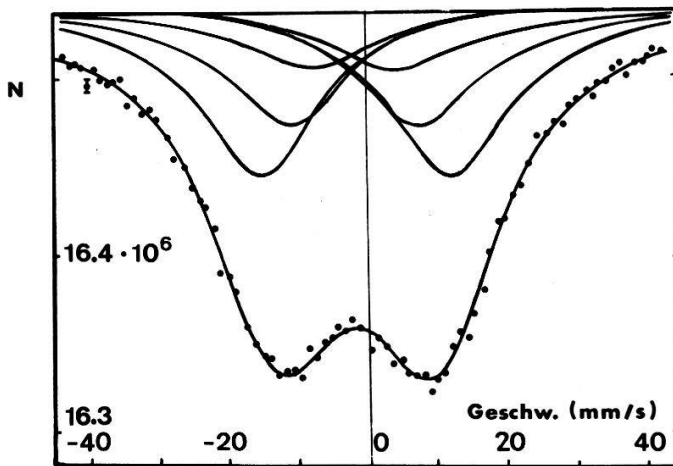
Figur 5 zeigt die Messgeometrie. Als Detektor wurde ein 3" × 3" NaI(Tl) benutzt, die Energieauflösung betrug 15% bei 100 keV γ -Energie. Um die Unsicherheit, die durch die Raumwinkelkorrektur herrührt, möglichst klein zu halten, wurde bei dieser Messung ein relativ grosser Quelle-Detektor Abstand von 33,5 cm gewählt.



Figur 5

Der untere Teil des Heliumkryostaten mit der für die 99 keV-Messung der Fe-Pt-Legierung benützten Geometrie. Der NaJ(Tl)-Detektor befindet sich in Wirklichkeit in einem Abstand von 33,5 cm von der Quelle.

3.1.2. Resultate und Auswertungen. Das nach zwei Wochen Messzeit erhaltene Spektrum zeigt Figur 6. Die ausgezogene Linie ist die Ueberlagerung von sechs Lorentzlinien gleicher Breite, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an das Spektrum angepasst wurden. Die relativen Intensitäten der einzelnen Linien (3:2:1:1:2:3) entsprechen einem reinen M1-Uebergang und einer isotropen Magnetisierung und wurden fest vorgegeben. Angepasst wurden neben Untergrund und Effekt die Aufspaltung des Grund- und des angeregten Zustandes, die Isomeriever-schiebung sowie die Linienbreite. Tabelle I zeigt die von uns erhaltenen Parameter zusammen mit den entsprechenden Werten von anderen Mössbauermessungen. Alle in Tabelle I enthaltenen Linienbreiten wurden auf Absorberdicke null extrapoliert. Berücksichtigt man bei unserer Messung noch die Verbreiterung der Linie durch Selbstabsorption in der Quelle (unter Annahme einer homogenen Verteilung der aktiven Goldkerne), so reduziert sich die gemessene Linienbreite auf $18,2 \pm 0,9$ mm/s. Wegen der kurzen Lebensdauer des Niveaus sind elektronische Zeitmessungen nur schwer



Figur 6

Das 99 keV-Mössbauerspektrum von $\text{Fe}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$ bei 4,2°K. Die ausgezogene Linie ist die Überlagerung von sechs Lorentzlinien gleicher Breite die an das Spektrum angepasst wurden.

Tabelle I
Resultate der $\text{Pt}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$ -Messungen

	H_i (MG)	Γ (mm/s)	I.S. (mm/s)	χ^2
ohne BK	1,34(9)	19,6(9)	-1,67(8)	1,17
ohne QWW		18,2(9)†		
mit BK	1,34(9)	19,6(9)	-1,74(8)	1,10
ohne QWW		18,2(9)†		
mit BK	1,39(10)	19,8(9)	-1,55(16)	1,09
mit QWW		18,4(9)†		
mit BK				
ohne QWW	1,33(9)	19,6(9)	-1,74(8)	1,10
mit 1,8% E2		18,2(9)†		
Agresti et al. [7]	1,19(4)	17,4(3)	-1,90(11)	—
Walcher [9]	1,30(6)	—	-1,52(7)	—
Wolbeck und Zioutas [14]	1,274(63)	18,6(5)	-1,92(12)	—

†) Unter Berücksichtigung der Verbreiterung durch Selbstabsorption in der Quelle.

BK = Boltzmannkorrektur.

QWW = Quadrupolwechselwirkung (Achsiäle, ein zusätzlicher Parameter bei der Anpassung).

durchzuführen; Blaugrund [21] erhielt $\tau_{1/2} = 140$ ps (ohne Fehlerangabe), während Bloess et al. [22] eine obere Grenze von $\tau_{1/2} \leq 160$ ps angeben. Diese Werte entsprechen einer Linienbreite von 19,8 mm/s bzw. 17,3 mm/s. Genauere Angaben über die Halbwertszeit des Niveaus können im Prinzip Mössbauermessungen liefern, so haben Harris et al. [3] mit einer Einlinienquelle (^{195}Au in 0,001" Pt) und einem Platinabsorber eine Linienbreite von $16,2 \pm 2,0$ mm/s gemessen, was einer Halbwertszeit von 170 ± 20 ps entspricht. Neuere Einlinienmessungen an Platinabsorbern wurden von Buyrn und Grodzins [23] durchgeführt, sie erhielten mit einer ^{195}Au in Cu Quelle 155 ± 14 ps oder $17,9 \pm 1,6$ mm/s. Die kürzlich erfolgten Messungen von Walcher [9] ergaben $25,78 \pm 1,04$ mm/s (keine Absorptionskorrekturen, Quelle ^{195}Au in Pt), und die von Wolbeck und Zioutas [14] $18,31 \pm 0,52$ mm/s (Quelle $^{195}\text{Pt}^m$ in Pt), bei beiden Messungen wurde ein Platinabsorber benutzt. Wo nicht anders vermerkt, sind bei obigen Mössbauermessungen die Linienbreiten auf Absorberdicke null extrapoliert worden.

Die von uns gemessene Linienbreite von $18,2 \pm 0,9$ mm/s (mit Fe-Pt-Absorber) stimmt mit den meisten der obigen Messungen gut überein. Nur knapp verträglich ist sie hingegen mit den genauesten unserer an Einlinienabsorbern gemessenen Linienbreiten. So erhielten wir mit einem PtCl_4 -Absorber eine Linienbreite von $16,6 \pm 0,5$ mm/s und mit $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2$ eine solche von $16,9 \pm 0,3$ mm/s, siehe Kapitel 3.3. und 3.4.

Das Magnetfeld am Kernort wurde mit Hilfe des bekannten magnetischen Momentes des Grundzustandes, $\mu = 0,60591$ nm [24], zu $1,34 \pm 0,09$ MG bestimmt, was etwas grösser ist als der von Agresti et al. [7] angegebene Wert von $1,19 \pm 0,04$ MG, aber, wie aus Tabelle I zu entnehmen ist, mit den übrigen aus Mössbauermessungen an Fe-Pt bestimmten Werten gut verträglich ist. Eine gute Übereinstimmung ist auch beim Vergleich mit den NMR-Messungen an Fe-Pt-Legierungen von Kontani und Itoh [25] festzustellen, sie erhielten bei Platinkonzentrationen von kleiner als 2 at.% ein inneres Feld von $1,28 \pm 0,03$ MG. Ho und Phillips [36] erhielten mit einer kalorimetrischen Messung an einer Fe-Pt-Legierung ein inneres Feld von 1,39 MG.

An das Spektrum wurde auch eine Kombination von magnetischer Dipol- und elektrischer Quadrupolwechselwirkung angepasst, doch konnte dadurch das normierte χ^2 nur ganz unwesentlich verbessert werden (siehe Tabelle I). Unter der (willkürlichen) Annahme einer achsialsymmetrischen Quadrupolwechselwirkung liefert die Anpassung eine nur knapp von null verschiedene Wechselwirkungsenergie von $eQV_{zz}/4 = (2,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-7}$ eV, somit lässt sich eine kleine Quadrupolwechselwirkung nicht ganz ausschliessen.

Eigentlich erwartet man wegen der kubischen Gitterstruktur der Fe-Pt-Legierungen (siehe z.B. Röntgen-Gitterstrukturbestimmungen von Benczer-Koller et al. [5]) keine Quadrupolwechselwirkung. Da aber der Radius der Platinatome deutlich grösser ist als derjenige der Eisenatome wird das Gitter in der Umgebung eines Platinatoms etwas deformiert. Dies kann zur Folge haben, dass am Orte eines benachbarten Platinatoms ein Feldgradient herrscht. Es sind auch noch andere Mechanismen bekannt die zu einer Quadrupolwechselwirkung führen können. Insbesondere geben Fremdatome, die als Verunreinigung in ein Gastgitter eingebaut werden, Anlass zu oszillatorisch schwankenden Ladungsdichtestörungen der Leitungselektronen um das Fremdatom herum. So wurde von Rowland [26] bei NMR-Messungen an (kubischem) Kupfer, das kleine Mengen Fremdatome enthielt, Linienverbreiterungen gefunden. Diese Linienverbreiterungen wurden einer Quadrupolwechselwirkung zugeschrieben, man fand, dass die Verunreinigung im Gastgitter einen relativ langreichweitigen Feldgradienten, der mit etwa r^{-3} abklingt, verursacht.

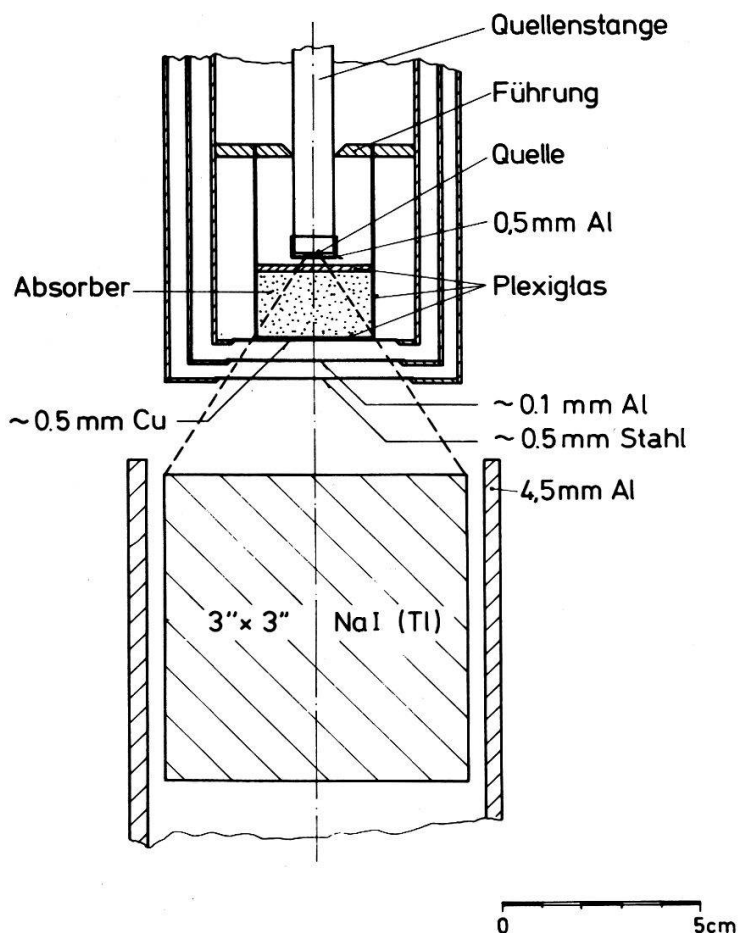
Gemäss den Messungen von Ahlesten [27] ist der 99 keV Uebergang kein reiner M1-Uebergang, sondern besitzt eine E2-Beimischung von $1,77 \pm 0,23\%$. Ein dieser Beimischung entsprechendes Hyperfeinstrukturspektrum wurde an das gemessene Spektrum angepasst. Dabei erhält man aber, wie aus Tabelle I zu entnehmen ist, praktisch dieselben Parameterwerte wie bei der reinen M1-Anpassung.

Beachtenswert ist eine kleine Asymetrie des Spektrums, im positiven Geschwindigkeitsbereich ist der Effekt etwas grösser als im negativen Teil. Diese Asymetrie wurde schon von Agresti et al. [7] erwähnt und lässt sich bei fast allen Fe-Pt-Spektren feststellen. Sie lässt sich, zumindest teilweise, durch die unterschiedlichen Boltzmannbesetzungen des aufgespalteten Grundzustandes erklären. Dank der relativ grossen Aufspaltung des Grundzustandes von ca. $4,3 \cdot 10^{-6}$ eV ist bei einer Temperatur von 4,2°K der obere Zustand ($m = +1/2$) etwa 1,4% weniger stark bevölkert als der untere. Dies führt dazu, dass die drei Linien, die zu $m = +1/2$ gehören, 1,4% weniger intensiv

sind als diejenigen die zu $m = -1/2$ gehören. Vernachlässigt man diesen Unterschied, so vergrößert sich beim Anpassen das normierte χ^2 von 1,09 auf 1,17. Dies ist bereits etwas ausserhalb des statistischen Fehlers von χ^2 , der bei dieser Messung $\pm 0,15$ beträgt. Ueberdies verkleinert sich bei dieser Vernachlässigung der Wert der Isomeriever-schiebung auf $-1,67$ mm/s, was den Wert mit demjenigen von Walcher [9] ($-1,52 \pm 0,07$ mm/s) besser verträglich machen würde. Dieser Effekt wurde bisher von keinem Autor berücksichtigt.

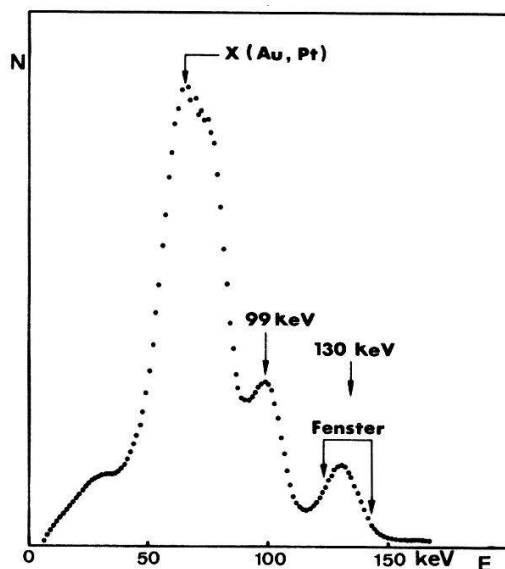
3.2. Die magnetische Hyperfeinwechselwirkung am 130 keV Uebergang

3.2.1. Messungen. Für die Messungen am 130 keV Uebergang benutzten wir als Absorber die gleiche Eisen-Platin-Legierung (10 Gew. % Pt) wie bei der 99 keV Messung. Die Dicke des pulverförmigen Absorbers betrug $6,5$ g/cm². Figur 7 zeigt die Messan-ordnung. Als Detektor wurde wieder ein $3'' \times 3''$ NaI(Tl)-Kristall benützt. Das γ -Spektrum, aufgenommen durch einen Eisen-Platin-Absorber von $6,5$ g/cm² Dicke, zeigt Figur 8. Wegen der gegenüber der 99 keV Messung mehr als 12 mal grösseren Absorberdicke, ist das Peak-to-Valley Verhältnis der 130 keV Linie wesentlich besser geworden als bei der 99 keV Messung. Trotzdem ist es nicht ganz auszuschliessen, dass die 99 keV-Quanten, die ins Fenster der 130 keV-Linie fallen, einen nicht zu vernach-lässigenden Einfluss auf das Mössbauerspektrum des 130 keV Ueberganges ausüben. Um dies zu überprüfen, wurde mittels einer, durch Neutronenaktivierung hergestellten



Figur 7

Der untere Teil des Heliumkryostaten mit der für die 130 keV-Messung der Fe-Pt-Legierung benützten Geometrie.



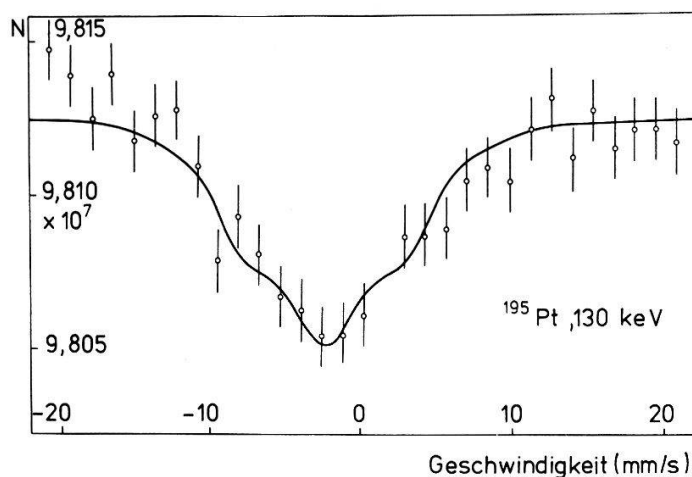
Figur 8

Das direkte γ -Spektrum, aufgenommen in der von Fig. 7 gezeigten Geometrie. Der Absorber bestand aus einer $6,5 \text{ g/cm}^2$ dicken $\text{Fe}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$ -Legierung wie sie für die 130 keV-Mössbauermessung benutzt wurde.

^{165}Dy -Quelle ein γ -Spektrum aufgenommen. ^{165}Dy besitzt bei 100 keV eine starke γ -Linie und eignet sich deshalb sehr gut um die 99 keV-Linie zu simulieren. Das γ -Spektrum von ^{165}Dy wurde mit derselben Geometrie, die für die 130 keV Mössbauer-messung benutzt wurde, aufgenommen. Um die Beiträge im 130 keV Fenster, die durch Pile-up der 99 keV-Quanten entstehen, ebenfalls zu erfassen, wurde das γ -Spektrum mit ungefähr gleicher Stosszahl wie in der Hauptmessung registriert. Die Beiträge der 100 keV-Quanten im Fenster für 130 keV erwiesen sich als kleiner als 5%. Zur Vorsicht wurde die untere Grenze des Einkanalns noch etwas gegen den 130 keV-Peak verschoben. Um den Einfluss der 99 keV-Quanten auf das Mössbauerspektrum des 130 keV Ueberganges abschätzen zu können, haben wir ein 99 keV Mössbauer-spektrum registriert. Als Absorber benutzten wir den für die 130 keV Messung vorgesehenen $6,5 \text{ g/cm}^2$ dicken Eisen-Platin-Absorber. Dieser für den 99 keV Mössbauer-effekt sehr dicke Absorber ergibt eine starke Linienverbreiterung, sodass die mittlere Einbuchtung des 99 keV-Mössbauerspektrums (siehe Figur 6) praktisch verschwindet. Mit dem für die 130 keV-Messung gewählten Geschwindigkeitsbereich von $\pm 10 \text{ mm/s}$ erhielten wir einen 99 keV Effekt von weniger als 0,7% (mit Untergrundkorrektur). Demzufolge wird das 130 keV Mössbauerspektrum durch den Beitrag der 99 keV-Quanten um höchstens $3,5 \cdot 10^{-6}$ verfälscht. Dies ist weniger als 3% des gemessenen Effektes und daher sicher vernachlässigbar.

3.2.2. Resultate und Auswertungen. Wir haben das Mössbauerspektrum des 130 keV-Ueberganges zweimal, je etwa ein Monat lang, gemessen. Das Resultat der ersten Messung zeigt Figur 9. Bei dieser Messung stand uns die Lasereichungseinrichtung, die uns eine öftere und genaue Kontrolle der Bewegung gestattet hätte, noch nicht zur Verfügung. Die erhaltenen Messresultate (siehe Tabelle II), die wir in [13] publizierten, könnten deshalb noch mit systematischen Fehlern behaftet sein.

Bei der zweiten Messung, die etwas mehr als ein Monat dauerte, wurde in regelmässigen Abständen (zweimal pro Tag) die Bewegung durch Aufnahme eines Laserinterferenzspektrums kontrolliert, die Schwankungen betrugen während der gesamten



Figur 9

Das 130 keV-Mössbauerspektrum von $\text{Fe}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$ bei 4,2°K (Messung 1). Die ausgezogene Linie ist eine an das Spektrum angepasste Ueberlagerung von zehn einzelnen Lorentzlinien gleicher Breite.

Tabelle II

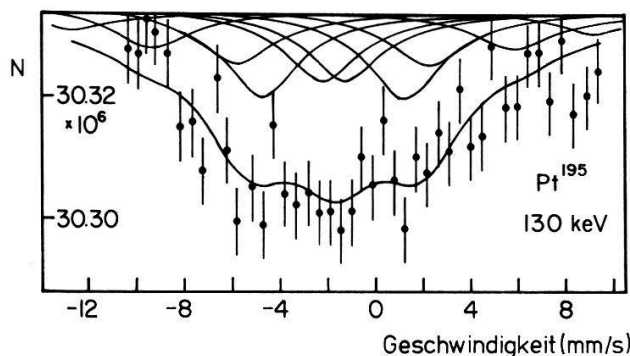
Resultate der 130 keV Messungen an $\text{Pt}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}$

	μ_{130} (nm)	Γ_A (mm/s)	IS (mm/s)	$\Delta\langle r^2 \rangle_{130} / \Delta\langle r^2 \rangle_{99}$	χ^2
ohne QWW	1,0(6)	3,7(1,2)	-2,0(5)	1,5(5)	1,25
Messung 1					
ohne QWW	$0,90 \pm 0,08$	3,5(7)	-1,71(21)	1,3(2)	0,996
Messung 2					
mit QWW	0,88(24)	3,8(10)	-1,50(30)	1,1(3)	1,027
Messung 2					
Walcher [9]	$0,81^{+0,15}_{-0,21}$	—	-1,70(14)	1,5(2)	1,2
(ohne QWW)					
Wolbeck und	0,875(105)	3,39(1,44)	-2,37(26)	1,61(20)	—
Zioutas [14]					
(ohne QWW)					

QWW = Quadrupolwechselwirkung.

Messdauer weniger als 5%. Für die Auswertung wurde ein gemittelttes Laserspektrum benutzt. Die zweite Messung wurde mit einem kleineren Geschwindigkeitsbereich und mit einem grösseren Raumwinkel (Quelle-Detektor-Abstand 5,5 cm statt 7 cm) vorgenommen, sie ist dadurch genauer als die erste Messung. Figur 10 zeigt das erhaltene Spektrum.

An beide Spektren wurde eine Ueberlagerung von 10 einzelnen lorentzförmigen Hyperfeinkomponenten variabler Breite angepasst. Die relativen Intensitäten entsprechen einem reinen E2-Uebergang (gemäss den Messungen von Ahlesten [27]) und einer isotropen Magnetisierung und wurden fest vorgegeben. Die aus der 99 keV-Messung bekannte Grundzustandsaufspaltung von $(4,28 \pm 0,30) \cdot 10^{-6}$ eV wurde für die Anpassung ebenfalls fest vorgegeben. Angepasst wurden hingegen, neben Untergrund und Effekt, die Aufspaltung des 130 keV-Zustandes, die Linienbreite und die Isomerieverschiebung. Da mit einem relativ grossen Raumwinkel gemessen wurde,



Figur 10

Das 130 keV-Mössbauerspektrum von $\text{Fe}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$ bei 4,2°K (Messung 2). Die ausgezogene Linie ist eine an das Spektrum angepasste Überlagerung von zehn einzelnen Lorentzlinien gleicher Breite.

musste eine Raumwinkel- zusammen mit einer Absorberdickekorrekturen angebracht werden. Für die einzelnen Lorentzlinien wurde folgender Ausdruck verwendet:

$$L(v) = \frac{\text{const.} \cdot \int_0^{\varphi_{\max}} \frac{\exp(-\bar{\sigma}nd/\cos\varphi) \cdot \sin\varphi \cdot d\varphi}{\left(\frac{v}{c} \cos\varphi \cdot E_0 - \mu_A H_i \frac{m_A}{I_A} + \mu_G H_i \frac{m_G}{I_G} - IS\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}}{\int_0^{\varphi_{\max}} \exp(-\bar{\sigma}nd/\cos\varphi) \cdot \sin\varphi \cdot d\varphi}$$

Dabei ist φ der Emissionswinkel des γ -Quants gegenüber der Quelle-Detektor-Achse, $\bar{\sigma}$ der totale γ -Absorptionsquerschnitt, n die Anzahl Absorberatome pro Volumeneinheit, d die Absorberdicke und v die Geschwindigkeit der Quelle. Die Integrale wurden bei jedem Iterationsschritt des Anpassungsprozesses durch den Computer numerisch neu berechnet.

Tabelle II zeigt die aus unseren zwei Messungen erhaltenen Parameterwerte. Ebenfalls tabelliert sind die kürzlich veröffentlichten Werte von Walcher [9] und von Wolbeck und Zioutas [14], die ebenfalls einen Eisen-Platin-Absorber von 10 Gew.% Platin benutzten. Die von uns erhaltene Linienbreite von $3,5 \pm 0,7$ mm/s (bzw. $3,7 \pm 1,2$ mm/s), die auf Absorberdicke null extrapoliert wurde, entspricht einer Halbwertszeit von $0,60 \pm 0,12$ ns (bzw. $0,57 \pm 0,21$ ns). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den elektronisch ermittelten Halbwertszeiten des 130 keV-Zustandes, Salling [28] erhielt $0,685 \pm 0,03$ ns, während Bloess et al. [22] $0,62 \pm 0,09$ ns massen. Aus Messungen der γ -Ausbeute nach Coulombanregung erhielt man ähnliche Resultate, Bruton et al. [29] erhielten $0,59 \pm 0,08$ ns und Grodzins et al. [30] $0,64 \pm 0,15$ ns. Eine gute Übereinstimmung unserer gemessenen Linienbreiten ist auch beim Vergleich mit den bisherigen Bestimmungen der Linienbreite aus unaufgespaltenen Mössbauermessungen des 130 keV-Überganges feststellbar; Wolbeck und Zioutas [12] erhielten $2,95 \pm 0,60$ mm/s, Walcher [9] $4,0 \pm 0,4$ mm/s und Wilenzick et al. [11] $4,4 \pm 0,4$ mm/s.

Unter der Voraussetzung einer vernachlässigbar kleinen Quadrupolwechselwirkung und eines reinen E2-Überganges erhalten wir aus der zweiten Messung für das magnetische Moment des 130 keV-($5/2^-$)-Zustandes:

$$\mu = 0,90 \pm 0,08 \text{ nm}$$

Im Fehler ist auch der Fehler der Grundzustandsaufspaltung, des inneren Feldes und der Raumwinkelkorrektur enthalten. Diese Fehler wurden bestimmt, indem man mit verschiedenen Grundzustandsaufspaltungen (bzw. inneren Felder) und verschiedenen Raumwinkelkorrekturen die Anpassung vornahm. Der Wert des magnetischen Momentes stimmt, wie man aus Tabelle II entnehmen kann, sehr gut mit den Werten von Walcher [9] und von Wolbeck und Zioutas [14] überein.

An das Spektrum der Messung 2 wurde auch eine Kombination von magnetischer Dipol- und elektrischer Quadrupolwechselwirkung angepasst. Unter der Annahme einer achsialsymmetrischen Quadrupolwechselwirkung erhält man eine Wechselwirkungsenergie von $eQV_{zz}/4 = -(7,8 \pm 17,4) \cdot 10^{-8}$ eV (entspricht $-0,18 \pm 0,41$ mm/s). Die übrigen Parameter ändern sich nur unwesentlich (siehe Tabelle II), der normierte χ^2 -Wert wurde etwas schlechter.

Die unterschiedlichen Boltzmannbesetzungen des Grundzustandes bewirken auch bei dieser Messung eine kleine Asymetrie, doch änderten sich bei einer, diese Asymetrie berücksichtigenden Anpassung, die Parameter im Verhältnis zu ihren Fehlern praktisch nicht.

Da wir, unter Benutzung derselben Absorbersubstanz (Fe-Pt-Legierung), die Isomerieverschiebung sowohl für den 99 keV wie auch für den 130 keV-Übergang bestimmt haben, lässt sich als weitere, von der Elektronenkonfiguration unabhängige Grösse, das Verhältnis der Differenz der quadratisch gemittelten Kernladungsradien zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand angeben:

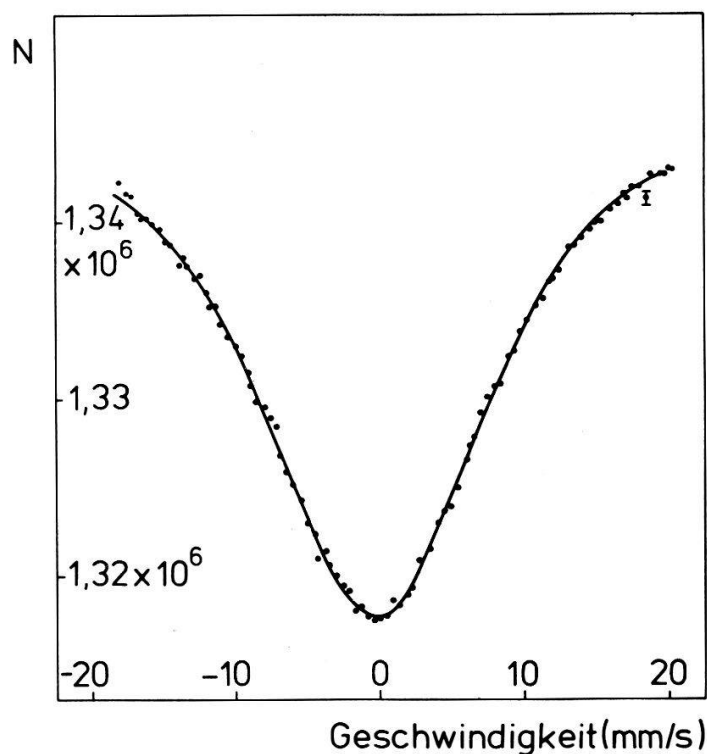
$$\frac{\Delta\langle r^2 \rangle_{130}}{\Delta\langle r^2 \rangle_{99}} = 1,3 \pm 0,2 \quad (\text{aus Messung 2})$$

Im Fehler ist auch der Fehler der Grundzustandsaufspaltung, des inneren Feldes und der Raumwinkelkorrektur enthalten, eine eventuelle Quadrupolwechselwirkung wurde als verschwindend klein angenommen. Der erhaltene Wert stimmt gut mit den Messungen von Walcher [9] und von Wolbeck und Zioutas [14] überein.

3.3. Messungen an PtO_2 , PtCl_4 , PtCl_2 und PtI_2

Wir haben in der gleichen Geometrie wie in Figur 5, aber mit einem Quelle-Detektor-Abstand von 17 cm, verschiedene Mössbauerabsorptionsspektren an diamagnetischen Substanzen gemessen. Das Absorbermaterial (natürliches Isotopengemisch) lag als mehr oder weniger feines Pulver vor, das, zusammen mit einem Bindemittel, in dünnwandige Aluminiumkapseln von 3 cm Durchmesser eingefüllt wurde. Als Bindemittel wurde Araldit oder Wachs (beim Vermischen flüssig gemacht) benutzt, zwei mit PtO_2 -Absorbern aufgenommene Spektren, eines mit Wachs und das andere mit Araldit hergestellt, zeigten keine Unterschiede.

Figur 11 zeigt das während einer Messdauer von 5 Tagen an einem PtO_2 -Absorber bei 4,2°K aufgenommene Spektrum. Die Absorberdicke betrug 0,1 g Pt/cm². Die Spektren von PtCl_4 , PtCl_2 und PtI_2 sehen ähnlich aus wie dasjenige von PtO_2 . Die Absorberdicken von PtCl_4 , PtCl_2 und PtI_2 betrugen 0,21 g/cm², 0,5 g/cm² bzw. 0,37 g/cm² Platin. An die gemessenen Spektren wurde jeweils eine einzige Lorentzlinie variabler Breite angepasst. Auf eine Raumwinkelkorrektur konnte, da mit einem relativ kleinen Raumwinkel gemessen wurde, verzichtet werden. Die Grösse der erhaltenen χ^2 -Werte (alle etwa eins) bestätigen, dass bei diesen Messungen und bei dieser Statistik keinerlei Korrekturen nötig sind. Tabelle III zeigt die erhaltenen



Figur 11

Das 99 keV-Mössbauerspektrum von PtO_2 bei 4,2°K. Die ausgezogene Linie ist eine Lorentzlinie die an das Spektrum angepasst wurde.

Tabelle III

Resultate der 99 keV Messungen von Platinverbindungen

Absorber	PtO_2	PtCl_4	PtCl_2	PtI_2
IS (mm/s)	-0,34(2)	0,03(5)	0,87(6)	0,58(6)
IS (mm/s) (Ref. [7])	-0,40(8)	-0,3(3)	-0,1(2)	—
Γ_A (mm/s)	19,0(8)	16,6(5)	20,0(11)	19,2(8)
f (%)	6,5(21)	1,7(6)	1,05(45)	1,35(50)

Parameter zusammen mit den Werten von Agresti et al. [7]. Die in der Tabelle angeführten Linienbreiten sind auf Absorberdicke null extrapoliert, die Linienverbreiterung in der Quelle wurde ebenfalls berücksichtigt. Die dünnste Linie, nämlich $16,6 \pm 0,5$ mm/s (entspricht einer Halbwertszeit von 167 ± 5 ps), wurde bei PtCl_4 gefunden. PtCl_4 hat als einzige der vier Substanzen ein Kristallgitter von kubischer Struktur [31]. Die Linienbreiten der übrigen Substanzen, insbesondere die von PtCl_2 , $20,0 \pm 1,1$ mm/s, scheinen etwas grösser zu sein, möglicherweise ist dies durch eine Quadrupolwechselwirkung verursacht. Allerdings kann an alle Spektren eine einzige Lorentzlinie angepasst werden, die erhaltenen χ^2 -Werte zeigen, dass im Rahmen der Messgenauigkeit keine Quadrupolaufspaltung nachzuweisen ist. Von Buyrn et al. [8] ist bei der Diskussion von Fe-Pt-Spektren darauf hingewiesen worden, dass übliche Quadrupolwechselwirkungsstärken wegen der grossen Linienbreite des 99 keV-Ueberganges

schwerlich einen Effekt auf das Spektrum haben, so verbreitert selbst ein qQ von ungefähr $5 \cdot 10^{-17} \text{ V/cm}^2$ die Linie um weniger als 3%. Es ist demnach zu vermuten, dass die Linienverbreiterung durch andere Ursachen (wie chemische Inhomogenitäten oder Relaxationseffekte) hervorgerufen wird.

3.4. Experimente am eindimensionalen Leiter $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$

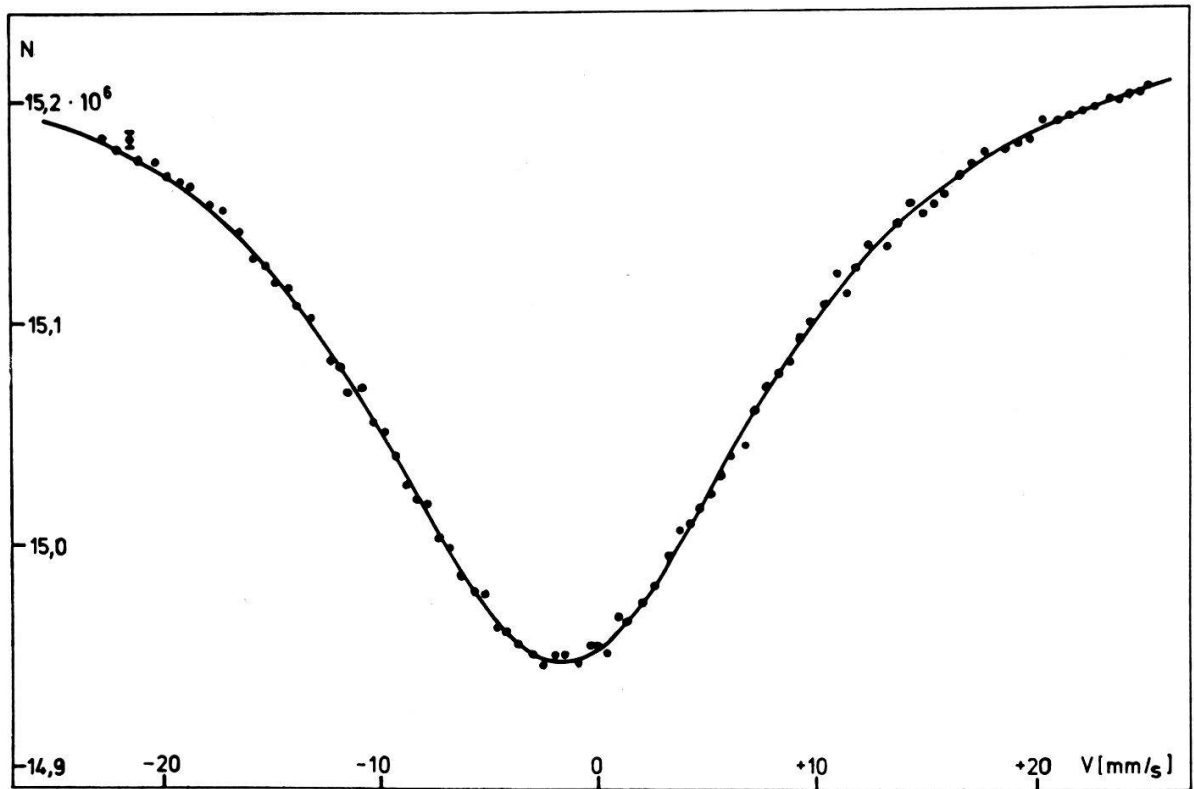
Die bei diesen Messungen benützte Geometrie ist die gleiche wie in Figur 5, um Raumwinkeleffekte möglichst klein zu halten, wurde ein relativ grosser Quelle-Detektor-Abstand von 25 cm gewählt. Da bei diesen Messungen kleinste Asymetrien nachgewiesen werden sollten, musste man besonders sorgfältig alle möglichen Ursachen sonstiger Asymetrien ausschalten bzw. bei der Auswertung entsprechend berücksichtigen. So können insbesondere durch Nichtlinearitäten des Mössbauerantriebes Asymetrien vorgetäuscht werden. Dank der sehr genauen und kanalweisen Geschwindigkeitseichung mittels des Laser-Interferenzsystems können solche Verzerrungen des Spektrums jedoch bei der Auswertung berücksichtigt werden. Während den Messungen wurde, um eventuelle Schwankungen der Geschwindigkeit festzustellen, eine grössere Anzahl Laser-Interferenzspektren aufgenommen. Die grössten zwischen diesen Spektren beobachteten Schwankungen betrugen etwa 2‰, sie waren eher zufälliger Natur (keine eindeutigen Drifts). Für die Auswertungen wurden jeweils gemittelte Geschwindigkeitsspektren benutzt: der mittlere Geschwindigkeitsfehler dürfte wesentlich kleiner als 1‰ sein.

Obwohl mit einem relativ kleinen Raumwinkel gemessen wurde, sind, da die gemessenen Spektren wegen der Isomerieverschiebung nicht um $v = 0$ symmetrisch sind, kleine Verzerrungen durch Raumwinkeleffekte denkbar. Wir haben deshalb bei der Auswertung eine Raumwinkel- zusammen mit einer Absorberdickekorrektur gemäss der Formel in Kapitel 3.2.2. durchgeführt.

Figur 12 zeigt eines der beiden gemessenen Absorptionsspektren von $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$. Beide Messungen dauerten etwa zehn Tage. Die Dicke des Absorbers, der mit Druck in eine dünnwandige Aluminiumkapsel eingepresst wurde (wir benutzten hier keinerlei Bindemittel) betrug *ca.* 1 g/cm^2 .

Mit derselben Geometrie und ähnlich langer Messdauer wurden auch die Spektren der unbromierten Ausgangssubstanz $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und des völlig bromierten $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2$ gemessen, die Absorberdicke betrug auch hier etwa 1 g/cm^2 .

An alle Spektren liess sich, bei sehr guten χ^2 -Werten, eine einzige Lorentzlinie anpassen. Die Resultate dieser Anpassungen sind in Tabelle IV zusammengefasst. Falls ein Metall-Isolator-Uebergang mit Lokalisierung der Leitungselektronen an den einzelnen Platinatomen stattfindet, erwartet man dass 85% der Platinatome in einem formal zweiwertigen Zustand und 15% in einem formal vierwertigen Zustand sind. Dies führt, da die beiden Wertigkeitsstufen verschiedene Isomerieverschiebungen aufweisen, zu einer Asymetrie des Mössbauerspektrums. Wir haben versucht, an die beiden $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ -Spektren zwei Lorentzlinien (im Verhältnis 85:15) anzupassen, wobei der Abstand der Linien variabel gelassen wurde. Trotzdem eine grosse Anzahl Versuche mit verschiedenen Anfangsparametern gemacht wurden, gelang es nicht eine stabile Position mit zwei eng benachbarten Linien zu finden. Bei verschiedenen, aber festgehaltenen Abständen (bis zu etwa 2 mm/s) wurde ebenfalls eine Anpassung vorgenommen. Dabei stellte man fest, dass die kleinsten χ^2 -Werte beim Zusammenlegen beider Linien erhalten wurden. Infolgedessen erscheint es am



Figur 12

Das 99 keV-Mössbauerspektrum des eindimensionalen Leiters $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ bei 4,2°K. Die ausgezogene Linie ist eine Lorentzlinie die an das Spektrum angepasst wurde.

Tabelle IV

Resultate der Experimente am eindimensionalen Leiter

	IS (mm/s)	Γ_A (mm/s)	f (%)	χ^2
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	-1,68(4)	16,8(3)	7,5(2)	0,94
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	-1,13(9)	18,7(5)	1,4(5)	1,05
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2$	-1,45(6)	16,9(3)	7,3(2)	1,03

Wahrscheinlichsten, dass die gemessenen Spektren nur aus einer einzigen Linie bestehen.

Aus Tabelle IV ist zu ersehen, dass die Linienbreiten, die zu Quellen- und Absorberdicke null extrapoliert wurden, recht genau bestimmt werden konnten. Dies gilt besonders für die beiden $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ -Spektren und für das $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2$ -Spektrum, da bei diesen Spektren die Genauigkeit wegen des viel grösseren Effektes besser war als beim $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ -Spektrum. Da bei beiden $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ -Spektren keinerlei Asymetrien nachgewiesen werden konnten und da das $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2$ -Spektrum ebenfalls mit sehr gutem χ^2 -Wert durch eine einzige Lorentzlinie angepasst werden konnte, kann man annehmen, dass man in beiden Fällen die natürliche Linienbreite sieht. Mittelt man die beiden Linienbreiten, so erhält man unter der Voraussetzung einer vernachlässigbar kleinen Quadrupolwechselwirkung für die Lebensdauer des 99 keV-Zustandes den recht genauen Wert von $\tau_{1/2} = 164 \pm 2$ ps. Dieser Wert ist mit den meisten der bisher bestimmten Lebensdauern (bzw. Linien-

breiten) in guter Uebereinstimmung. Eine Zusammenstellung der bisher bestimmten Werte wurde in Kapitel 3.1.2. gegeben.

4. Diskussion

4.1. Die Isomerieverschiebung von Platin in Metallen und chemischen Verbindungen

4.1.1. *Allgemeines.* Die in Mössbauerexperimenten gemessene Isomerieverschiebung rührt von der elektrostatischen Monopolwechselwirkung zwischen dem Atomkern und den Hüllenelektronen her. Sie wird üblicherweise durch folgende Näherung beschrieben:

$$W = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\psi(0)|^2 \cdot \langle r^2 \rangle \quad (1)$$

wobei Ze die Kernladung, $|\psi(0)|^2$ die Dichte der Elektronen am Kernort und $\langle r^2 \rangle$ der quadratisch gemittelte Ladungsradius des Kernes ist. Die zwischen einer Quelle und einem Absorber gemessene Isomerieverschiebung ist somit proportional zur Änderung $\Delta \langle r^2 \rangle$ des quadratisch gemittelten Ladungsradius und ebenfalls proportional zur Differenz $\Delta |\psi(0)|^2$ der Elektronendichten in Quelle und Absorber:

$$IS = \frac{2}{3}\pi Ze^2 \Delta |\psi(0)|^2 \cdot \Delta \langle r^2 \rangle \quad (2)$$

wobei

$$\Delta |\psi(0)|^2 = [|\psi(0)|_{\text{Abs}}^2 - |\psi(0)|_{\text{Qu}}^2]$$

und

$$\Delta \langle r^2 \rangle = [\langle r^2 \rangle_{\text{AZ}} - \langle r^2 \rangle_{\text{GZ}}]$$

ist.

Unter der Voraussetzung einer homogenen und kugelförmigen Ladungsverteilung des Kernes vom Radius R gilt:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{5}R^2 \quad \text{Mit } \Delta R^2 = 2R\Delta R$$

erhält man für die Isomerieverschiebung die häufig benutzte Formel:

$$IS = \frac{4}{3}\pi \cdot Ze^2 R^2 \cdot \Delta |\psi(0)|^2 \cdot \frac{\Delta R}{R} \quad (3)$$

Die Formeln (2) und (3) gelten unter der Voraussetzung, dass die Elektronendichte $|\psi(r)|^2$ über das ganze Kernvolumen konstant ist. Wie von Fricke und Waber [32] kürzlich gezeigt wurde, ist diese Voraussetzung bei schweren Kernen (wie z.B. Platin) nicht sehr gut erfüllt. Im Falle von Platin entsteht durch die Annahme einer konstanten Elektronendichte ein Fehler von etwa 8%. Da aber andererseits die Unsicherheit mit der $\Delta |\psi(0)|^2$ bestimmt werden kann meistens viel grösser ist, kann trotzdem Formel (2) oder (3) benutzt werden. In diesen Formeln wurde auch vorausgesetzt, dass die

Änderung der Elektronendichte keinen Einfluss auf die Ladungsverteilung des Kernes hat und umgekehrt. Dies führt aber, wie ebenfalls von Fricke und Waber [32] gezeigt wurde, zu einer Unsicherheit von höchstens einigen ‰, sodass obige Annahme für übliche Isomerieverschiebungsexperimente sicher gerechtfertigt ist.

Das Problem, aus der Messung von Isomerieverschiebungen auf die Kernradiusänderung zu schliessen, ist fast so alt wie der Mössbauereffekt selbst. Trotzdem ist es bis heute noch nicht gelungen es befriedigend zu lösen. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass es äusserst schwierig ist, zuverlässige und hinreichend genaue Berechnungen von Elektronendichtedifferenzen am Kernort durchzuführen. Wohl lassen sich neuerdings mit Hilfe von relativistischen Hartree-Fock-Slater-Rechnungen die Elektronendichten am Kernort für verschiedene elektronische Konfigurationen des freien Atoms auf Prozente genau angeben (siehe z.B. Raff et al. [33]). Aber erstens ist die Angabe der elektronischen Konfiguration der Hülle, insbesondere für nicht-ionische Verbindungen und für Legierungen, mit beträchtlichen Unsicherheiten verbunden, und zweitens entsprechen die am freien Atom berechneten Wellenfunktionen der äusseren Hüllenelektronen (die im wesentlichen die Elektronendichtedifferenzen bestimmen) nicht denjenigen des selben Atoms in einem festen Körper. Die früher häufig gemachte Annahme, dass der Einbau eines freien Atoms in einen festen Körper die Wellenfunktion eines äusseren Hüllenelektrons in Kernnähe nur unwesentlich ändert, scheint nicht gut erfüllt zu sein. Leider existieren bis heute nur einige wenige Berechnungen der Elektronendichte am Kernort bei denen realistische Elektronenwellenfunktionen eines festen Körpers benutzt wurden. So wurden von Ingalls [34] im Falle von metallischem Eisen unter Berücksichtigung der Zustandsdichten der *s*-, *p*- und *d*-Elektronen des Leitungsbandes die Elektronenwellenfunktionen berechnet. Gegenüber der Dichte eines äusseren *s*-Elektrons am Kernort eines freien Eisenatoms erhielt dieser Autor eine Erhöhung von ungefähr 50%. Eine ähnlich starke Erhöhung, nämlich *ca.* 70%, wurde von Tucker et al. [35] für ein 6*s*-Leitungselektron von Goldmetall errechnet. In einer Arbeit von Simanek und Sroubek [37] wurde bei Fe³⁺-Verbindungen die Erhöhung der Elektronendichte am Kernort mit Hilfe von Überlappungseffekten der Elektronenwellenfunktionen berechnet.

Für die wirkliche Dichte eines äusseren Elektrons am Kernort ist es zweckmässig, folgenden Ausdruck zu verwenden:

$$|\psi(0)|^2 = \xi |\psi_f(0)|^2 \quad (4)$$

wobei $|\psi_f(0)|^2$ die am freien Atom berechnete Dichte eines äusseren Elektrons am Kernort ist.

Experimentelle Angaben von ξ sind erst seit kurzem erhältlich. Pleiter und Kolk [38] ermittelten aus Konversionselektronenspektren und unter der Annahme, dass metallisches Eisen genau ein 4*s*-Leitungselektron besitzt, für dieses einen Wert von $\xi = 3,0 \pm 0,3$. Gemäss Fujioka und Hisatake [39] ist dieser Wert allerdings um einen Faktor 1,3 zu gross, sodass man ein ξ von etwa 2,3 erhält. Für Platin sind unseres Wissens noch keinerlei Angaben von ξ gemacht worden.

Die in den vorangehenden Abschnitten angeführten Schwierigkeiten, nämlich die Unsicherheit bei der Berechnung von $\Delta|\psi(0)|^2$ und die Unsicherheit bei der Angabe der elektronischen Konfiguration, erklären die bisherigen grossen Streuungen bei der Bestimmung von $\Delta R/R$. So schwanken die Werte von $\Delta R/R$ für ⁵⁷Fe, das am häufigsten untersucht wurde, von $\Delta R/R = 18 \cdot 10^{-4}$ (Walker et al. [40]) bis $3,1 \cdot 10^{-4}$ (Rüeggesser und Kündig [41]). Sorgfältig interpretierte Isomerieverschiebungsmessungen als

Funktion des Druckes ergeben im allgemeinen zuverlässigere Werte von $\Delta R/R$. Jedoch nur Experimente, bei denen die Kenntnis von $\Delta|\psi(0)|^2$ nicht benötigt wird, erlauben im Prinzip eine genaue Angabe von $\Delta R/R$ bzw. von $\Delta\langle r^2 \rangle$. Solche Experimente wurden kürzlich von Pleiter und Kolk [38] und von Rügsegger und Kündig [41] an ^{57}Fe durchgeführt. Bei den Experimenten von Rügsegger und Kündig [41] wurde die Notwendigkeit der theoretischen Bestimmung von $\Delta|\psi(0)|^2$ durch die Messung der Lebensdauer des angeregten Zustandes in verschiedenen chemischen Umgebungen umgangen. Da der Konversionskoeffizient α in guter Näherung proportional zur Elektronendichte am Kernort ist, gilt für die Änderung $\Delta\lambda$ der Zerfallskonstanten λ in verschiedenen chemischen Umgebungen (siehe Raff et al. [33]):

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{\Delta|\psi(0)|^2}{|\psi(0)|^2} \quad (5)$$

Unter Benützung von Formel (3) erhält man somit für die relative Kernradiusänderung:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{5\alpha \cdot \lambda \cdot IS}{4\pi Ze^2 R^2 (\alpha + 1) \Delta\lambda |\psi(0)|^2} \quad (6)$$

Die totale Elektronendichte $|\psi(0)|^2$ kann im Gegensatz zur Elektronendichtedifferenz $\Delta|\psi(0)|^2$ mittels Hartree-Fock-Slater-Rechnungen auf wenige Prozente genau berechnet werden. Dies rührt daher, dass die weitaus grössten Beiträge zu $|\psi(0)|^2$ von den s-Elektronen der (abgeschlossenen) inneren Schalen stammen, und diese Beiträge werden nur ganz unwesentlich durch die verschiedenen chemischen Umgebungen oder durch den Uebergang vom freien Atom zum festen Körper beeinflusst.

Im Falle von Platin existieren leider keine kombinierten Mössbauer-/Lebensdauer-Experimente. Wohl wurden von Marelus [42] an zwei chemisch verschiedenen Quellen von ^{193}Pt Lebensdauermessungen durchgeführt. Entsprechende Isomerieverschiebungsmessungen gibt es aber nur für eine der beiden Quellsubstanzen. Das von Marelus [42] benützte Quellenmaterial war einerseits metallisches Gold und andererseits Goldchlorid (AuCl_3). Das aktive ^{193}Au der Quelle wandelt sich durch β -Zerfall in angeregte Zustände von ^{193}Pt um. Die Lebensdauer eines dieser Zustände, des 1,64 keV-Zustandes, wurde bei beiden Quellen gemessen. Die Goldchloridquelle ergab eine um $4 \pm 2\%$ längere Lebensdauer als die Goldmetallquelle. Im Moment des Zerfalls des 1,64 keV-Zustandes hat man in der einen Quelle ein Platinatom in einem Goldmetallgastgitter und bei der anderen Quelle ein PtCl_3 -Molekül in einem Kristall von AuCl_3 . Leider ist PtCl_3 chemisch völlig instabil, sodass kein solcher Absorber für ein ^{195}Pt -Mössbauerexperiment hergestellt werden kann. Die einzige Möglichkeit würde darin bestehen eine Quelle aus $^{195}\text{AuCl}_3$ herzustellen. Beim Zerfall von ^{195}Au in ^{195}Pt hätte man dann, wie bei der Chloridquelle von Marelus [42], PtCl_3 in AuCl_3 . Bei der Metallquelle existiert hingegen eine entsprechende Isomerieverschiebungsmessung. Agresti et al. [7] haben die Isomerieverschiebung von $\text{Pt}_{0,2}\text{Au}_{0,8}$ gegenüber Platinmetall gemessen, und erhielten einen gegenüber üblichen Platin-Isomerieverschiebungen bemerkenswert grossen Wert von $0,75 \pm 0,20$ mm/s.

Die bisher einzige Abschätzung der Grösse der Kernradiusänderung zwischen dem 99 keV- und dem Grundzustand von ^{195}Pt wurde in der kürzlich erschienenen Arbeit von Walcher [9] durchgeführt. Auf Grund der wahrscheinlichsten elektronischen Konfiguration von Kaliumhexa- und Kaliumtetrachloroplatinat und unter Benützung von relativistischen Hartree-Fock-Slater-Rechnungen am freien Atom wurde die

Elektronendichtedifferenz am Kernort abgeschätzt. Aus der gemessenen Isomerieverschiebungsdifferenz erhält die Autorin für die Änderung des quadratisch gemittelten Kernladungsradius $\Delta\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle = -(1,6^{+4}_{-0,9}) \cdot 10^{-4}$.

4.1.2. Die elektronische Struktur der Ubergangsmetalle und deren Legierungen. Da sowohl die Isomerieverschiebung wie auch ein grosser Teil des inneren Feldes durch die äusseren s-Elektronen verursacht werden, ist es sehr wichtig, über deren Anzahl zuverlässige Aussagen machen zu können. Wir wollen uns zunächst einmal auf den Fall des reinen Metalls beschränken.

Leider muss man feststellen, dass auch heute noch die meisten Angaben über die Anzahl Leitungselektronen mit s-Charakter in einem Ubergangsmetall mit beträchtlichen Unsicherheiten verbunden sind. Da die Ubergangsmetalle sowohl unaufgefüllte *d*-Schalen wie auch unaufgefüllte s-Schalen besitzen, die sich zudem noch überlappen, sind Bandstrukturrechnungen nicht sehr einfach durchzuführen. Die s-Leitungselektronen können in guter Näherung als freie Teilchen behandelt werden. Für die *d*-Elektronen hingegen ist eine solche Beschreibung weniger sinnvoll, da sie sicher in einem gewissen Masse lokalisiert sind. Andererseits sind die *d*-Elektronen kaum so stark gebunden, dass ein 'tight-binding'-Modell eine völlig befriedigende Darstellung geben würde. Man muss deswegen zu recht aufwendigen Methoden, wie etwa zu der sogenannten 'augmented plane wave'-Methode (APW) und ihrer relativistischen Verallgemeinerung (RAPW), greifen. Besonders letztere scheint im Falle von Platinmetall eine vernünftige Beschreibung der Bänderstruktur zu liefern. Andersen und Mackintosh [43] fanden mit Hilfe von RAPW-Rechnungen, dass das *d*-Band in Platinmetall 0,4 Löcher aufweist. Dies entspricht einer $5d^9,6s^{0,4}$ -Konfiguration (das freie Atom besitzt eine $5d^96s^1$ -Konfiguration). De Haas-Van Alphen-Messungen von Ketterson et al. [44] ergaben ebenfalls 0,4 Löcher (bzw. 0,4 Leitungselektronen). Mit derselben Methode erhielten Ketterson und Windmiller [45] kürzlich 0,426 Löcher. Andererseits erhielten Clogston et al. [46] aus der Interpretation von Knight-Shift-Messungen 0,2 6s-Elektronen pro Atom. Allerdings sind alle diese Zahlen unter gewissen Voraussetzungen gemessen bzw. errechnet worden, sodass sie noch mit Unsicherheiten behaftet sind. Zudem ist es nicht sicher, ob die gemessene Anzahl Leitungselektronen solchen mit reinem s-Charakter entspricht. Vielmehr muss angenommen werden, dass an Stelle eines reinen 6s-Leitungsbandes ein $6sp$ -Band gibt. Wie gross der *p*-Anteil ist, ist beim heutigen Stand der Dinge nicht anzugeben. Zusammenfassend kann man feststellen, dass Platinmetall mit grösster Wahrscheinlichkeit nicht die $5d^96s^1$ -Konfiguration des freien Atoms besitzt, sondern kaum mehr als 0,4 $6sp$ -Elektronen aufzuweisen scheint; der relative Anteil an *p*-Elektronen ist unbekannt.

Legiert man Ubergangselemente unter sich oder mit Edelmetallen, so bereitet die Angabe der elektronischen Struktur noch mehr Schwierigkeiten als beim reinen Metall. Selbst die Existenz eines so fundamentalen Mechanismus wie den des Ladungstransportes von einer Komponente der Legierung zur andern ist in vielen Fällen umstritten. Dabei ist es gerade für die Interpretation der Isomerieverschiebung und des inneren Feldes sehr wichtig ob und in welcher Richtung ein Ladungstransport stattfindet. Ausgehend von der elektronischen Struktur der einzelnen Komponenten könnte man versuchen, Angaben über den Ladungstransport zu machen. Platin besitzt ein fast volles *5d*-Band. Aus experimentellen Bandstrukturbestimmungen (siehe z.B. Fadley und Shirley [47] und Baer et al. [48]) weiss man, dass die Fermigrenzenergie, wie bei allen Ubergangsmetallen, in einem Bereich hoher Zustandsdichte liegt. Im Gegensatz dazu weist z.B. Gold als Edelmetall ein vollständig gefülltes

$5d$ -Band auf, wobei die Fermigrenzenergie in einem Bereich kleiner Zustandsdichte liegt, nämlich im $6sp$ -Leitungsband, welches etwa ein Elektron enthält. Die Gold-Platin-Legierung ist für die Interpretation der Messungen von Marelus [42] wichtig. Bei dieser Legierung kann nun vermutet werden, dass die Leitungselektronen von Gold das $5d$ -Band von Platin, da hier die Zustandsdichte hoch ist, vollständig zu füllen versuchen. Dies würde bedeuten, dass ein Ladungstransport in Richtung Platin stattfindet. Dass dies nicht unbedingt richtig sein muss, ist am Beispiel der Kupfer-Nickel-Legierung ersichtlich. Da im periodischen System Gold unter Kupfer und Platin unter Nickel steht ist diese Legierung der Gold-Platin-Legierung ähnlich. Bis vor kurzem wurde in den Lehrbüchern der Festkörperphysik gerade die Kupfer-Nickel-Legierung als schönstes Beispiel für einen Ladungstransport angegeben. Die Eigenschaften der Kupfer-Nickel-Legierung (vor allem die magnetischen) konnte man recht überzeugend durch das Auffüllen des Nickel- $3d$ -Bandes durch die $4s$ -Elektronen des Kupfers erklären. Erst kürzlich konnte von Wenger et al. [49] durch direkte experimentelle Bestimmung der Anzahl $3d$ -Elektronen von Nickel (mittels Röntgenspektroskopie) gezeigt werden, dass diese Anzahl (9,5) beim Zulegieren von Kupfer sich nicht ändert. Diese eher überraschende Erscheinung ist in Uebereinstimmung mit dem von Lang und Ehrenreich [50] und Kirkpatrick et al. [51] vorgeschlagenen 'minimum polarity'-Modell. In diesem Modell wird angenommen, dass die elektronische Struktur der beiden Komponenten der Legierung beim Legieren sich nicht ändert. Dies hat natürlich zur Folge, dass auch kein Ladungstransport stattfindet.

4.1.3. Isomerieverschiebung und Elektronegativität. Mössbauerexperimente an Gold- und Platinlegierungen zeigen meistens erstaunlich grosse Isomerieverschiebungen, die sich kaum anders als durch starke Änderungen der elektronischen Struktur erklären lassen. Demzufolge ist es sicher, dass das 'minimum polarity'-Modell nicht für alle Legierungen der Uebergangsmetalle unter sich oder mit Edelmetallen gültig ist. Bei der, der Kupfer-Nickel-Legierung ähnlichen Gold-Nickel-Legierung ist, wie Mössbauereffektmessungen an ^{197}Au zeigen (siehe z.B. Roberts und Thomson [52]), ein starker Ladungstransport festzustellen. Dies folgert man aus der beachtlich grossen Isomerieverschiebung von etwa 5 mm/s zwischen reinem Gold und Gold in Nickel, wobei der Ladungstransport zum Goldatom hin erfolgt. Das Nickelatom verliert also Elektronen, ein Auffüllen des Nickel- $3d$ -Bandes findet also sicher nicht statt.

Aehnlich starke Isomerieverschiebungen findet man bei den Legierungen von Platin mit Nickel, Kobalt oder Eisen (siehe Agresti et al. [7] und unsere eigenen Werte). Auch bei diesen Legierungen muss ein Ladungstransport gegen das Platinatom hin angenommen werden. Die Richtung des Ladungstransportes folgt aus dem gemessenen Vorzeichen der Isomerieverschiebung; da beim 99 keV-Uebergang von ^{195}Pt die Kernradiusänderung negativ ist, bedeutet eine bei obigen Legierungen gemessene negative Isomerieverschiebung eine Erhöhung der Ladungsdichte der Elektronen am Kernort. Natürlich kann auch eine Verminderung der Anzahl $5d$ -Elektronen wegen der Verkleinerung der Abschirmwirkung zu einer Erhöhung der Elektronendichte führen. Da aber die Entfernung eines $5d$ -Elektrons zu einer viel kleineren Erhöhung der Elektronendichte führt als das Zuführen eines $6s$ -Elektrons (numerische Rechnungen siehe Raff et al. [33]), müssten die relativ grossen Isomerieverschiebungen durch eine sehr starke Abnahme der Anzahl d -Elektronen erklärt werden, was recht unwahrscheinlich ist. Ein weiteres Argument für einen Ladungsgewinn des Platinatoms erhält man, wie in den nächstfolgenden Abschnitten gezeigt wird, aus der Elektronegativität.

Auch bei der bereits erwähnten Platin–Gold-Legierung findet man eine relativ grosse Isomerieverschiebung ($+0,75 \pm 0,20$ mm/s von Agresti et al. [7] gegenüber Platinmetall gemessen). Aus dem positiven Vorzeichen kann geschlossen werden, dass in diesem Fall das Platinatom Elektronen verliert. Eine recht gute Erklärung für die Richtung und die ungefähre relative Stärke des Ladungstransportes in Legierungen wurde von Barrett et al. [53] gegeben. In dieser Arbeit konnte ein von der Elektronegativität abhängiger Ladungstransport nachgewiesen werden. Die Isomerieverschiebung von ^{197}Au , das in 19 verschiedene Gastgitter eingebaut wurde, erwies sich als einigermassen proportional zur Elektronegativitätsdifferenz zwischen Gold und dem Gastgitterelement. Da die Elektronegativität ein Mass ist für das Bestreben eines Atoms Elektronen aufzunehmen, ist obige Korrelation durchaus einleuchtend. Andererseits ist es überraschend, dass beispielsweise Gitterbau und Bänderstruktur nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheinen.

Da Gold elektronegativer ist als Platin (2,4 gegenüber 2,2 bei Platin, siehe Pauling [54]), erwartet man einen Elektronentransport in Richtung Gold. Dies ist in Uebereinstimmung mit dem oben erwähnten, von Agresti et al. [7] gemessenen ^{195}Pt -Isomerie-shift (Abnahme der Elektronendichte an Platin), aber auch mit der von Barrett et al. [53] gemessenen ^{197}Au -Isomerieverschiebung einer Platin–Gold-Legierung (Zunahme der Elektronendichte an Gold).

Platin ist andererseits elektronegativer als Eisen, Kobalt und Nickel (deren Elektronegativität zwischen 1,7 und 1,8 liegt). Erwartungsgemäss findet man bei diesen Legierungen fast gleich grosse, stark negative Isomerieverschiebungen, nämlich $-1,74 \pm 0,08$ mm/s für Fe–Pt (eigene Arbeit), $-1,96 \pm 0,09$ mm/s für Co–Pt und $-1,65 \pm 0,08$ mm/s für Ni–Pt (Agresti et al. [7]). Obwohl die Gitterstruktur und der Besetzungsgrad des $3d$ -Bandes der drei Gastgitter recht unterschiedlich ist, sind die Isomerieverschiebungen bemerkenswerterweise praktisch gleich gross.

Die verschiedentlich gemachte Annahme, dass die Verunreinigung das Leitungsband des Gastgitters praktisch nicht stört und dass dann die Anzahl Leitungselektronen mit s -Charakter am Orte der Verunreinigung dieselbe ist wie am Ort eines Gastgitteratoms, führt bei den Platinlegierungen zu Widersprüchen. Da Gold sicherlich mehr $6s$ -Elektronen aufweist als Platin, würde Platin, das als Verunreinigung in ein Goldgitter eingebaut wird, s -Elektronendichte gewinnen, beobachtet wird aber gerade das Gegenteil!

Bevor wir zum nächsten Kapitel übergehen, wollen wir noch einmal auf die Messungen von Marelus [42] eingehen. Nach Raff et al. [33] entspricht die von Marelus [42] gemessene Lebensdauerdifferenz von $4 \pm 2\%$ (zwischen einer Metall- und einer Choloridquelle) einer Änderung der Elektronendichte am Kernort von 703 ± 351 a.u. Allerdings konnten diese Autoren, selbst bei Annahme von rein ionischen Konfigurationen für das Chlorid ($5d^6 6s^0$ für Pt^{4+} oder $5d^8 6s^0$ für Pt^{2+}) und einer $5d^9 6s^1$ -Konfiguration für das Metall, diese grosse Elektronendichteänderung nicht verstehen. Die beiden ionischen Konfigurationen ergeben ein $\Delta|\psi(0)|^2$ von etwa 48 a.u. (für Pt^{4+}) bzw. 92 a.u. (für Pt^{2+}). Diese Werte wurden aber aus den Wellenfunktionen eines freien Atoms berechnet, die wirklichen Dichten sind um den (unbekannten) Faktor ξ grösser (siehe Gleichung (4)). Da ξ , wenigstens im Fall von Eisenmetall, um zwei herum zu sein scheint, ergeben sich immer noch zu kleine Werte. Ueberdies ist die von Raff et al. [33] gewählte $5d^9 6s^1$ -Konfiguration der Metallquelle nicht realistisch. Bei dieser Quelle handelt es sich um Platin in metallischem Gold. Wie bereits erwähnt wurde, hat Platin in Gold eine deutlich kleinere Elektronendichte als Platinmetall selbst. Da aber Platinmetall bereits relativ wenig $6s$ -Elektronen besitzt (vermutlich nicht mehr als 0,2 bis

0,4), muss Platin in Gold fast keine 6s-Elektronen mehr aufweisen. Eine $5d^9 6s^0$ -Konfiguration dürfte deswegen Platin in Gold wesentlich besser beschreiben als eine $5d^9 6s^1$ -Konfiguration. Dies hat aber zur Folge, dass $\Delta|\psi(0)|^2$ recht klein wird, insbesondere erwartet man zwischen $5d^8 6s^0$ (Pt^{2+}) und $5d^9 6s^0$ nur unwesentliche Isomerieverschiebungsdifferenzen. Dies wird durch unsere Messung an PtCl_2 bestätigt: Die Isomerieverschiebung des formal zweiwertigen PtCl_2 , $0,87 \pm 0,06$ mm/s, ist in Uebereinstimmung mit der von Agresti et al. [7] gemessenen Isomerieverschiebung von $0,75 \pm 0,20$ mm/s für Platin in Gold, wobei beide Isomerieverschiebungen gegenüber Platinmetall gemessen wurden. Beim formal vierwertigen PtCl_4 ist die Entleerung der 5d-Schale sicherlich ausgeprägter als bei PtCl_2 , wegen der dadurch verminderten Abschirmwirkung (und bei unveränderter Anzahl s-Elektronen) erhöht sich die Elektronendichte am Kernort. In Uebereinstimmung damit ist die von uns gemessene Isomerieverschiebung von PtCl_4 , $0,03 \pm 0,05$ mm/s, deutlich kleiner als bei PtCl_2 .

Die Werte von PtCl_2 und von PtCl_4 können nur grobe Anhaltspunkte für die an PtCl_3 (Chloridquelle von Marelus) zu erwartende Isomerieverschiebung liefern. Immerhin kann man vermuten, da keine sehr grossen Elektronendichtedifferenzen zu erwarten sind, dass die Isomerieverschiebung von PtCl_3 sich nicht sehr stark von derjenigen von Platin in Gold unterscheiden wird. Die von Marelus [42] gemessene äusserst grosse Elektronendichtedifferenz steht im Widerspruch zu obigen Ueberlegungen. Da gemäss diesen Messungen die Zerfallskonstante λ der Chloridquelle kleiner ist als diejenige der Metallquelle, muss nach Formel (5) $|\psi(0)|^2$ der Chloridquelle wesentlich kleiner sein als das schon recht kleine $|\psi(0)|^2$ der Metallquelle. Da bei dieser eine Konfiguration in der Umgebung von $5d^9 6s^0$ zu vermuten ist, ist es unmöglich für PtCl_3 eine Konfiguration anzugeben, die zu einem noch wesentlich kleineren $|\psi(0)|^2$ führt. So gehören denn auch die Isomerieverschiebungen von PtCl_2 und von Platin in Gold zu den positivsten (dies entspricht kleinen $|\psi(0)|^2$ -Werten) die man bis heute bei Platin kennt.

Eine Möglichkeit, die sehr grosse Elektronendichtedifferenz bei den Messungen von Marelus [42] zu erklären, bietet der Verstärkungsfaktor ξ (siehe Formel (4)). Da PtCl_3 wegen seiner chemischen Instabilität normalerweise nicht herstellbar ist, könnten in einem PtCl_3 -Molekül, das in einem AuCl_3 -Gitter eingebaut ist, derart abnormale Verhältnisse vorliegen, dass der ξ -Wert sehr klein wird, vielleicht sogar wesentlich kleiner als eins. Es wäre sehr interessant, dies mittels einer Isomerieverschiebungsmessung an einer solchen Quelle zu prüfen.

4.2. Zum Ursprung der Magnetfelder am Kernort von Uebergangsmetallen in einem ferromagnetischen Gastgitter

4.2.1. Allgemeines. Der Hamiltonoperator, der die magnetische Wechselwirkung zwischen dem Kern und einem Elektron beschreibt, kann wie folgt dargestellt werden:

$$\mathcal{H} = -gg_I \mu_0 \mu_N \cdot \left[\frac{\vec{I} \cdot \vec{L}}{r^3} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} + \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{8}{3} \pi \delta(\vec{r}) \cdot \vec{I} \cdot \vec{S} \right] \quad (7)$$

$\vec{L}$ und $\vec{S}$ sind die Operatoren des Bahndrehimpulses und des Spins des Elektrons, $\vec{I}$ ist der Spinoperator des Kernes, μ_0 und μ_N sind das Bohr'sche bzw. das Kernmagneton und g und g_I der elektronische und der Kern-g-Faktor. Der erste Term in der eckigen Klammer beschreibt den Beitrag des Bahndrehimpulses des Elektrons. Bei Uebergangsmetallen ist die unaufgefüllte d-Schale die äusserste Schale. Das (inhomogene)

Kristallfeld ist hier in der Lage eine in guter Näherung vollständige Auslöschung (quenching) des Bahndrehimpulses zu bewirken. Der Bahndrehimpuls trägt somit zum inneren Feld nicht bei. Die beiden nächsten Terme beschreiben die Dipol–Dipol–Wechselwirkung, bei kubischer Symetrie des Kristallgitters verschwindet dieser Beitrag. Der letzte Term ist die sogenannte ‘Fermi-Kontaktwechselwirkung’ (Fermi [55]), sie ist nur für s -Elektronen verschieden von null (abgesehen von kleinen relativistischen Beiträgen der p -Elektronen). Da alle anderen zusätzlichen Beiträge (äusseres Feld, Entmagnetisierungsfeld, Lorentzfeld) im Vergleich zur Kontaktwechselwirkung klein sind, können wir uns auf diese beschränken.

4.2.2. Die Kontaktwechselwirkung. Befindet sich ein Atom in einem ferromagnetischen Körper, so sind Kernspin und Hüllendrehimpuls wegen des starken Weiss’schen Feldes entkoppelt. Die durch die Kontaktwechselwirkung verursachte Energieverschiebung der Kernzustände kann in einem solchen Fall interpretiert werden als Wechselwirkung eines sogenannten ‘effektiven’ oder ‘inneren’ Feldes H_i am Kernort mit dem magnetischen Moment des Kernes:

$$H_i = \frac{8}{3} \pi g \mu_0 S |\psi(0)|^2 \quad (8)$$

$|\psi(0)|^2$ ist die Dichte der s -Elektronen am Kernort.

Bei Platin erzeugt ein äusseres (ungepaartes) $6s$ -Elektron ein Feld von 16,6 MG (im freien Atom). Die Felder, die ein inneres ungepaartes s -Elektron erzeugt, sind um viele Grössenordnungen höher. Da aber die s -Elektronen der inneren Schalen immer paarweise (mit entgegengesetztem Spin) auftreten, heben sich diese riesigen Felder in der Regel gegenseitig auf. Falls jedoch am Atom lokalisierte magnetische Momente existieren (bei Uebergangselementen durch die nur teilweise aufgefüllten d -Schalen verursacht), so kann folgender Mechanismus zu einem inneren Magnetfeld Anlass geben: Da die Wellenfunktionen der inneren s -Elektronen sich mit jenen der unabgesättigten und teilweise spinpolarisierten äusseren d -Schale überlappen, existiert eine s – d -Austauschwechselwirkung. Diese Wechselwirkung ist für die beiden Spinrichtungen der s -Elektronen verschieden, dadurch entstehen am Kernort je nach Spinrichtung verschiedene Elektronendichten und somit auch ein von null verschiedenes inneres Magnetfeld:

$$H_{CP} = \frac{8}{3} \pi g \mu_0 S [|\psi\uparrow(0)|^2 - |\psi\downarrow(0)|^2] \quad (9)$$

Die Polarisation abgeschlossener innerer s -Schalen wird meist ‘Core Polarisation’ (CP) genannt. Die ersten Berechnungen mittels nichtrelativistischen Hartree–Fock-Rechnungen unter Einbezug einer s – d -Austauschwechselwirkung wurden von Watson und Freeman [56] durchgeführt. Da die s -Elektronen, deren Spin entgegengesetzt zum totalen Spin der polarisierten d -Schale ist, wegen der s – d -Austauschwechselwirkung das Bestreben haben, das Ueberlappingsgebiet zu meiden, ergibt sich am Kernort ein Ueberschuss an antiparalleler Spindichte. Das dadurch bewirkte innere Magnetfeld ist somit negativ (zumindest die Beiträge der s -Schalen die ‘innerhalb’ der polarisierten d -Schale liegen). Die CP spielt vor allem bei den $3d$ -Uebergangselementen (wie Fe, Co, Ni) eine grosse Rolle, da diese Elemente grosse lokalisierte magnetische Momente besitzen.

Bei den $5d$ -Uebergangselementen (wie Platin), die in ferromagnetische Gastgitter eingebaut wurden, ist die Existenz von lokalisierten magnetischen Momenten (und

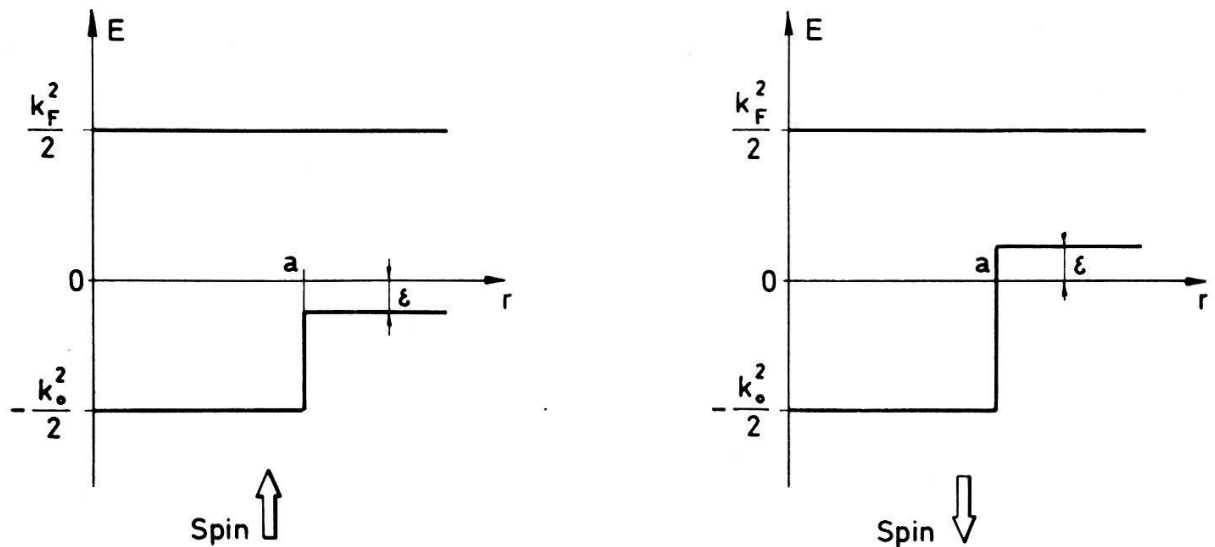
damit von CP), obwohl nicht direkt bewiesen, allgemein angenommen (siehe z.B. Shirley et al. [57], Campbell [58], Stearns [59]). Der bei diesen Elementen dominierende Beitrag stammt von der sogenannten Leitungselektronenpolarisation (conduction electron polarisation, CEP). Die Leitungselektronen können durch eine (indirekte) Rudermann–Kittel–Kasuya–Yosida-Austauschwechselwirkung und/oder durch eine direkte s - d -Austauschwechselwirkung (interband mixing) polarisiert werden (siehe z.B. Stearns [59]). Da diese beiden Wechselwirkungen zu einem verschiedenen Vorzeichen der CEP führen können, kann dieses nicht zum vornherein bestimmt werden. Bei reinem Eisen ist das Vorzeichen der CEP noch umstritten. Stearns [59] und Duff und Das [60] finden eine positive CEP während Campbell [58] eine negative CEP postuliert. Die typischen Polarisationsgrade sind aber in jedem Fall nur einige Prozente.

Ein wichtiger Unterschied gegenüber CP muss aber hervorgehoben werden: Bei CP ist die totale Spinpolarisation natürlich null, es existiert nur eine lokale (räumliche) Spinpolarisation. Diese existiert auch bei der CEP, nur ist in diesem Fall die totale Spinpolarisation nicht null d.h. es existiert eine gewisse Anzahl δn unabgesättigter s -Leitungselektronen. Dies zeigt folgendes einfaches, dem Pauli-Paramagnetismus des Elektronengases analoges Modell: Das s -Leitungsband eines Metalles denkt man sich zusammengesetzt aus zwei Halbbänder, die jeweils nur Elektronen der gleichen Spinrichtung beherbergen. Wegen der Austauschwechselwirkung ist in einem ferromagnetischen Metall das untere Ende des einen Halbbandes um das doppelte der Austauschenergie ϵ gegenüber demjenigen des anderen Halbbandes verschoben. Da beide Halbbänder bis zur gleichen Energie, der Fermienergie E_F , gefüllt sind, ergibt sich ein Ueberschuss δn von Elektronen der einen Spinrichtung. Da die Zustandsdichte von quasi-freien Leitungselektronen sicher nicht konstant ist (bei freien Elektronen ist die Zustandsdichtefunktion eine Parabel), ist δn , und damit auch ein damit verbundenes inneres Feld, nicht, wie manchmal angenommen wird, proportional zur gesamten Anzahl Leitungselektronen. Das innere Feld muss aber auch nicht proportional zu δn sein. Wie in der nachfolgend diskutierten Arbeit von Daniel und Friedel [2] gezeigt wird, kann das durch CEP verursachte innere Feld sogar ein von δn verschiedenes Vorzeichen haben.

4.2.3. Das Modell von Daniel und Friedel. Dieses Modell behandelt den Fall einer unmagnetischen Verunreinigung, die in ein ferromagnetisches Gastgitter eingebaut wird. Die (polarisierten) Leitungselektronen werden als ebene Wellen vom Blochtypus aufgefasst, in Kernnähe gleichen sie der Wellenfunktion des freien Atoms. Diese Wellen werden am Störpotential, das von der Verunreinigung erzeugt wird, gestreut. Der Radius a des Potentialkastens ist durch die Bedingung

$$k_F \cdot a = 2, \quad k_F = \text{Wellenzahl bei } E_F \quad (10)$$

gegeben. Nimmt man ein Leitungselektron pro Gastgitteratom, so ergibt dies einen Radius a der etwas grösser ist als der Atomradius. Die Tiefe E_0 des Kastens ist durch die Bedingung festgelegt, dass die von der Verunreinigung angezogene Ladung genau der Valenzdifferenz zwischen Gastgitter- und Verunreinigungsatom entspricht. E_0 ist somit eine monotone Funktion der Valenzdifferenz Z und wird unter Benützung der 'Friedel sum rule' [61] berechnet. Der Boden des aus zwei Halbbändern zusammengesetzten Leitungsbandes ist je nach Spinrichtung um plus oder minus die Austauschenergie ϵ verschoben, siehe Figur 13. Die Leitungselektronen verspüren somit je nach

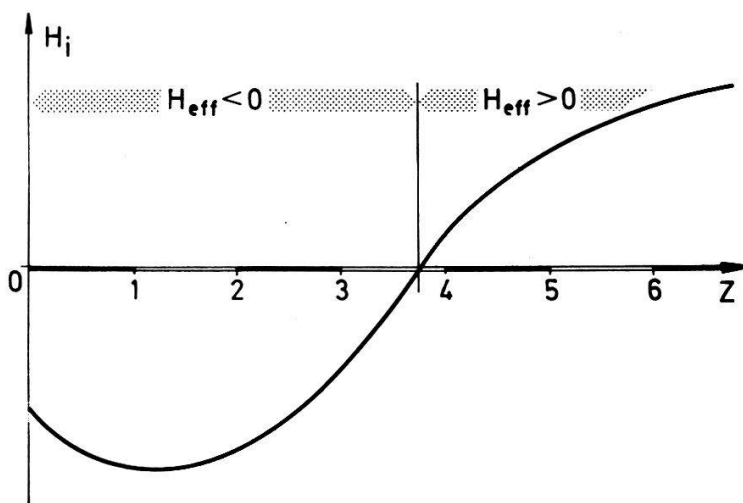


Figur 13

Das Potential, das gemäss dem Modell von Daniel und Friedel am Orte einer nichtmagnetischen Verunreinigung auf die Leitungselektronen wirkt. k_F ist die Wellenzahl eines Leitungselektrons bei der Fermigrenzenergie, die anderen Symbole sind im Text definiert.

ihrer Spinrichtung ein verschieden grosses anziehendes Potential. Führt die Austauschwechselwirkung im Gastgitter zu einer positiven CEP, so verspüren die positiv ($\uparrow$) polarisierten Leitungselektronen bei der Verunreinigung ein kleineres anziehendes Potential als die negativ polarisierten. Somit können die Dichten der negativ polarisierten Leitungselektronen am Kernort überwiegen und ein negatives inneres Feld erzeugen.

Allerdings können bei einem solchen rechteckförmigen Potentialkasten 'gebundene' Zustände auftreten. Ist nämlich $2k_0a = \pi$ (erste Brillouin-Zone), so treten im Kasten für $k=0$ stehende Wellen auf, die als gebundene Zustände interpretiert werden können. Unter Mitberücksichtigung solcher Zustände erhalten Daniel und Friedel [2] den in Figur 14 aufgezeichneten Funktionsverlauf. Für kleine Potentialtiefen überwiegt der Effekt des Potentialtiefenunterschieds, die negativ polarisierten Elektronen sehen ein grösseres anziehendes Potential als die positiv polarisierten, die Felder sind



Figur 14

Der mit Hilfe des Modells von Daniel und Friedel erhaltene Verlauf der inneren Felder als Funktion der Valenzdifferenz Z .

negativ. Bei einem sehr tiefen Potentialkasten sehen die positiv und die negativ polarisierten Elektronen praktisch dasselbe Potential, somit sieht der Kern die totale Leitungselektronenpolarisation δn des Gastgitters. Nur in diesem Fall gilt die Formel

$$H_{\text{CEP}} = n \cdot H(0) \cdot \xi \quad (11)$$

$H(0)$ ist das Feld, das ein einzelnes äusseres s-Elektron am Kernort eines freien Atoms erzeugt, ξ wurde, wie bei Formel (4), eingeführt, um den Unterschied der Elektronendichten am Kernort eines freien Atoms und eines Atoms das in einem festen Körper eingebaut ist, zu berücksichtigen.

Trotzdem das Daniel und Friedel-Modell sehr einfach ist, muss man feststellen, dass es den experimentellen Verlauf von H_{CEP} ganz grob richtig wiedergibt. Insbesondere wird bei einem Z zwischen 3 und 4 der Vorzeichenwechsel des inneren Feldes richtig vorausgesagt. Ferner sind bei sehr grossen wie auch bei sehr kleinen Z die Felder sehr gross (aber von umgekehrtem Verzeichen), was ebenfalls mit den experimentellen Daten übereinstimmt. (siehe z.B. die Zusammenstellungen von Shirley et al. [57] und von Campbell [58]).

Trotz diesen, wenn auch groben, Uebereinstimmungen, ist das Modell von Daniel und Friedel häufig kritisiert oder gar abgelehnt worden:

So finden Shirley et al. [57] unter anderem, dass der Verlauf der inneren Felder bei Uebergangselementen, die in ferromagnetische Gastgitter eingebaut wurden, nur schlecht mit den Voraussagen von Daniel und Friedel übereinstimmen. Bei Uebergangselementen, deren d -Schale nicht mehr als etwa zur Hälfte gefüllt ist, ist das innere Feld in den meisten Fällen einigermaßen proportional zu $H(0)$, dem Feld eines äusseren, ungepaarten s-Elektrons des freien Atoms. Bei stärkerer Füllung der d -Schale scheinen zusätzliche Beiträge die Felder zu vergrössern. Shirley et al. [57] nahmen an, dass die CEP-Beiträge zum inneren Feld immer proportional zu $H(0)$ sind:

$$H_{\text{CEP}} = p \cdot H(0) \quad (12)$$

Für die Konstante p wurde ein Mittelwert benutzt, der aus einigen (relativ stark schwankenden) experimentell bestimmten p -Werten von $d^{10}s^1$ - und $d^{10}s^2$ -Elementen berechnet wurde (man erwartete hier mit Sicherheit keine CP-Beiträge). Unter Benutzung dieses Mittelwertes haben diese Autoren alle Abweichungen (d.h. eigentlich nur die nach oben) von Formel (12) durch einen zusätzlichen CP-Beitrag erklärt. Bei den $5d$ -Uebergangselementen betrifft dies Osmium, Iridium und Platin, wo zu H_{CEP} gemäss Formel (12) noch CP-Beiträge von 36% (Os), 51% (Ir) und 23% (Pt) kommen. Diese Beiträge bedingen natürlich die Anwesenheit von grösseren lokalisierten magnetischen Momenten. Da Osmium, Iridium und Platin im periodischen System unter Eisen, Kobalt und Nickel stehen, ist die Anwesenheit von magnetischen Momenten nicht ganz unwahrscheinlich. Trotzdem ist die Existenz von grösseren CP-Beiträgen bei $5d$ -Uebergangselementen nicht direkt bewiesen. Die von Shirley et al. [57] getroffene Annahme, dass p in Formel (12) konstant sei, ist etwas willkürlich und selbst bei den für die Mittelwertbildung gewählten $d^{10}s^1$ - und $d^{10}s^2$ -Elementen nur schlecht erfüllt (z.B. ist $p = 0,082$ für Cu und $p = 0,046$ für Hg, siehe Shirley et al. [57]).

Folgende Argumente sprechen eher gegen einen CP-Beitrag (zumindest in der von Shirley et al. [57] angegebenen Grösse):

- 1) Von null verschiedene magnetische Momente bei $5d$ -Uebergangselementen (Os, Ir und Pt), die als Verunreinigung in ferromagnetische Gastgitter eingebaut

wurden, konnten bis heute nicht nachgewiesen werden (siehe Neutronenstreuemessungen von Collins und Low [62] und von Campbell [63]).

- 2) Mössbauer-Isomerieverschiebungsmessungen an Platin (siehe Kapitel 4.1) und an Iridium (siehe Messungen von Wagner et al. [64]), die in ein Eisengitter eingebaut wurden, ergeben eine sehr starke Erhöhung der Elektronendichte am Kernort. Entsprechende Messungen an Eisen, das in Iridium und Platin eingebaut wurde (siehe [65]), zeigen dass hier erwartungsgemäss die Elektronendichte sinkt. In Uebereinstimmung mit der grösseren Elektronegativität von Platin und Iridium gegenüber Eisen, kann dies als Ladungstransport von Eisen zu Platin und Iridium interpretiert werden (siehe 4.1.3). Die schon fast volle d -Schale von Platin dürfte dabei, wegen der hohen d -Zustandsdichte an der Fermigrenze, praktisch vollständig aufgefüllt werden. Grössere magnetische Momente würde man daher nicht erwarten.
- 3) Lokalisierte magnetische Momente der $5d$ -Schale müssten durch eine direkte oder indirekte Austauschwechselwirkung mit den polarisierten $3d$ -Zuständen der benachbarten Gastgitteratome entstehen. Diese Austauschwechselwirkung, die die Grösse des induzierten $5d$ -Momentes und damit auch den CP-Beitrag bestimmt, hängt sicherlich von der Anzahl $3d$ -Nachbarn ab. Bei ungeordneten Legierungen erwartet man somit nur bei einem sehr hohen Verdünnungsgrad dass alle Verunreinigungsatome dasselbe induzierte Moment aufweisen. Ist der Anteil nicht-magnetischer Verunreinigungsatome gross, so besitzen diese eine, bei ungeordneten Legierungen stark schwankende Anzahl nicht magnetischer Nachbarn. Bei grösseren CP-Beiträgen (und/oder falls die CEP-Beiträge direkt durch die Nachbarn und nicht durch einen Daniel-Friedel-Prozess erzeugt werden) erwartet man, dass die Verunreinigung nicht mehr ein einziges Feld sieht. Nach Buyrn und Grodzins [8] sieht Platin in Fe-Pt-Legierungen mit 10, 25 und 30 at. % Platin nur ein einziges inneres Feld, erst bei einer 50 at. %-Legierung ergibt ein etwas ausgeschmiertes Feld eine bessere Anpassung (Allerdings wurde hier mit einem sehr dicken Absorber gemessen, der ebenfalls eine gewisse Ausschmierung verursacht). Diese Messungen sprechen somit gegen einen grösseren CP-Beitrag.
- 4) Selbst wenn lokalisierte magnetische Momente auftreten, ist die Grösse des dadurch verursachten CP-Beitrages weitgehend unbekannt. Zwar existiert ein aus Knight-Shift-Messungen von Clogston et al. [46] erhaltener Wert von $H_{5d} = -1,18$ MG pro unabgesättigtem $5d$ -Spin, doch wurde dieser Wert aus Messungen an Platinmetall erhalten. Watson und Freeman [56] haben für ein freies Eisenatom den CP-Beitrag als Funktion der örtlichen Lage des Maximums der $3d$ -Wellenfunktion berechnet. Diese Rechnungen zeigen, dass der CP-Beitrag sehr empfindlich von der Lage dieses Maximums abhängt, verschiebt man es um wenige Prozente nach Innen, so wechselt der CP-Beitrag sogar das Vorzeichen! Da nun Platin im eigenen Gitter einen grösseren Platz zur Verfügung hat als in einem Eisengitter (Abstand zum nächsten Nachbarn ist 2,77 Å gegenüber 2,48 Å in Eisen) dürfte sich beim Einbau von Platin in Eisen das $5d$ -Maximum deutlich verschieben, womit Grösse und eventuell auch Vorzeichen des CP-Beitrages ungewiss werden. Damit sind auch die von Shirley et al. [57] aus den CP-Beiträgen abgeleiteten magnetischen Momente nur bedingt glaubhaft.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass, obwohl weder die Existenz noch die Nichtexistenz von lokalisierten magnetischen Momenten direkt bewiesen werden kann, doch viele Argumente gegen solche Momente sprechen. Um Argument 3

mehr Gewicht zu geben, wäre es wünschenswert sehr genaue Mössbauermessungen an verschiedenen ungeordneten Legierungen durchzuführen, insbesondere auch bei Iridium, wo die grössten CP-Beiträge vermutet worden sind.

Campbell [58] hat unter der Annahme von nur 0,25 4s-Elektronen im Leitungsband von Eisen das Daniel und Friedel-Modell neu gerechnet. Mit obiger Annahme erhält er bei $Z = 0$ ein CEP-Beitrag, der im Gastgitter und an der Verunreinigung dasselbe Vorzeichen aufweist. Die Uebereinstimmung mit den experimentellen Daten ist aber immer noch sehr grob. So wird der vorausgesagte Vorzeichenwechsel des Feldes bei $Z = 2$ und das Extremum bei $Z = 4$ nicht beobachtet und überdies sinkt bei grossen Z das Feld gegen null (beobachtet werden in diesem Gebiet sehr grosse Felder). Unter Annahme eines konstanten Z werden bei einigen Uebergangselementen, ähnlich wie bei Shirley et al. [57], CP-Beiträge gefunden.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Stearns [59] wird das Modell von Daniel und Friedel abgelehnt. Die CEP-Beiträge werden als Summe einzelner, durch benachbarte magnetische Atome erzeugte Beiträge dargestellt, wie bei Shirley et al. [57] werden bei gewissen Uebergangselementen CP-Beiträge eingeführt. Positive Felder werden durch Beiträge erklärt, die proportional zur Volumenüberlappung zwischen Gastgitter- und Verunreinigungsatom sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass allgemein bei gewissen Uebergangselementen bei konstantem CEP-Term grössere CP-Beiträge eingeführt werden. Wie wir gesehen haben, gibt es aber eine Reihe von Argumenten gegen solche CP-Beiträge. Es soll nun im folgendem gezeigt werden, dass auch ohne grössere CP-Beiträge annehmen zu müssen, ein modifiziertes Daniel und Friedel-Modell in der Lage ist, den Verlauf der inneren Felder zumindest in der Umgebung des von uns untersuchten Platins zu erklären.

4.2.4. Modifiziertes Daniel-Friedel-Modell. Die Grösse der inneren Felder wird im Modell von Daniel und Friedel [2] im wesentlichen von der Tiefe des attraktiven Potentials, das die Leitungselektronen am Orte der Verunreinigung spüren, bestimmt. Diese Tiefe wurde lediglich durch die 'Valenz'-Differenz Z zwischen Gast und Verunreinigung bestimmt. Dass dies eine ebenso grobe wie unklare Methode ist, zeigen die Isomerieverschiebungsmessungen bei Uebergangsmetallen. Alle Uebergangsmetalle, und vor allem Platin und Nickel (sie stehen im periodischen System untereinander), haben dieselbe Valenz und sollten demnach auch dasselbe anziehende Potential für Leitungselektronen aufweisen. Platin in Nickel, wie auch Platin in Kobalt und in Eisen, weist im Gegenteil ein sehr attraktives Potential auf (siehe Kapitel 4.1.3), die Isomerieverschiebungen, die in Legierungen ein direktes Mass für die Attraktivität gegenüber s-Leitungselektronen darstellen, sind alle sehr gross (sie zählen zu den grössten die an Platin beobachtet wurden). Bei Gold und Iridium, den beiden benachbarten Elementen von Platin, werden ebenfalls grosse Isomerieverschiebungen beobachtet. Aber auch relativ zu einander zeigen die Potentiale von Iridium, Platin und Gold deutliche Unterschiede: Während bei Gold-Platin-Legierungen das Potential für Leitungselektronen bei Gold stärker anziehend erscheint als bei Platin (siehe Kapitel 4.1.3), steigt gemäss den Messungen von Fradin et al. [66] bei Iridium-Platin-Legierungen die Elektronendichte am Platinkern, während sie bei Iridium sinkt. Demzufolge wird das Potential, wenn man von Iridium über Platin zu Gold geht, immer tiefer. In bester Uebereinstimmung damit sinkt die Elektronendichte am Eisenkern in dieser Reihenfolge ab, wenn es in die obigen drei Metalle eingebaut

wird (siehe ^{57}Fe -Mössbauermessungen [65]). Was bedeutet nun dies für das Modell von Daniel und Friedel?

Offensichtlich ist die von Daniel und Friedel [2] benutzte Methode, aus der Valenzdifferenz auf die Potentialtiefe zu schliessen, für Uebergangs- und Edelmetalle nicht in der Lage die wirklichen Potentialtiefen für Leitungselektronen wiederzugeben. Bei diesen Elementen sollte man die Potentialtiefen aus Isomerieverschiebungsmessungen (oder aus Elektronegativitätsdifferenzen) bestimmen. Mit dieser Modifikation sind wir in der Lage, zumindest qualitativ den Verlauf der inneren Felder in der Umgebung von Platin zu erklären. Wegen des relativ starken anziehenden Potentials befinden sich diese Metalle sicher nicht, wie bisher angenommen wurde, im Gebiet um $Z = 0$, besonders Gold dürfte beträchtlich davon entfernt sein. Da Iridium das schwächste anziehende Potential dieser drei Metalle besitzt, sind hier die relativen Potentialtiefendifferenzen für negativ und positiv polarisierte Leitungselektronen besonders gross, Iridium müsste demnach das grösste negative Feld aufweisen, Gold dementsprechend das kleinste. Dies wird auch wirklich beobachtet, die Felder betragen (im Eisenmetallgastgitter): $H_{\text{Ir}} = -1,557 \pm 0,052$ MG (Owens et al. [67]), $H_{\text{Au}} = -1,175 \pm 0,024$ MG (siehe Shirley et al. [57]), die Werte von Platin liegen um $-1,3$ MG (siehe Tabelle I).

Die Abnahme der Felder (die entgegengesetzt zur relativ starken Zunahme von $H(0)$ ist) kann also, falls man realistische Potentialtiefen wählt, durch das Modell von Daniel und Friedel erklärt werden, die Einführung grösserer CP-Beiträge ist entgegen der bisherigen Annahme nicht notwendig.

4.3. Die Experimente am eindimensionalen Leiter $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.30} \cdot (3\text{H}_2\text{O})$

Eine ausführliche Einführung und Diskussion dieser Messungen wird in einem separaten Artikel [68] gegeben, im nächsten Abschnitt soll nur eine kurze Zusammenfassung dieser Arbeit gegeben werden.

Das Ziel dieser Messungen war es, zu entscheiden, ob bei tiefen Temperaturen in der eindimensional leitenden Substanz ein Metall-Isolator-Uebergang mit Lokalisierung der Leitungselektronen stattfindet. Bei einer solchen Lokalisierung erwartet man, dass sich 85% der Platinatome in einem formal zweiwertigen und 15% in einem formal vierwertigen Zustand befinden. Dies sollte zu einer (zwar recht kleinen) Asymetrie der Mössbauerlinie führen. Eine solche Asymetrie konnte nicht nachgewiesen werden. Da bei einer Lokalisierung 85% der Platinatome formal zweiwertig sind, erwartet man eine Isomerieverschiebung in der Umgebung der unbromierten (zweiwertigen) Ausgangssubstanz $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot (3\text{H}_2\text{O})$. Da in der Ausgangssubstanz genügend unbesetzte Kalium- und Bromplätze vorhanden sind, ändert sich die Kristallstruktur beim partiellen Bromieren nicht. Die Messungen zeigen aber (siehe Tabelle 4) dass die Isomerieverschiebung von $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.30} \cdot (3\text{H}_2\text{O})$ sogar negativer ist als diejenige des vollständig bromierten (vierwertigen) $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2$. Dies spricht gegen eine Ladungslokalisierung und damit gegen einen Metall-Isolator-Uebergang und bestätigt den aus optischen Daten vermutete metallische Zustand.

4.4 Das magnetische Moment des 130 keV-Zustandes von ^{195}Pt

Mit der Bestimmung des magnetischen Momentes des 130 keV-Zustandes sind nun alle magnetischen Momente der ersten vier angeregten Zustände von ^{195}Pt bekannt. Ein Vergleich dieser vier gemessenen magnetischen Momente mit den verschiedenen Kernmodellen wurde von Walcher [9] und von Wolbeck und Zioutas [14]

vorgenommen. Dabei kann man entweder das 'Pairing-Plus-Quadrupol'-Modell (Kisslinger [69]) oder das 'Core-Excitation'-Modell (de Shalit [70]) benutzen. Mit Hilfe von letzterem wurde von Gal [71] die vier ersten angeregten Zustände als Mischung der beiden 2^+ Rumpfanregungen betrachtet. Damit können die Lagen der Niveaus, deren Spin und die Uebergangswahrscheinlichkeiten befriedigend wiedergegeben werden. Hingegen weichen die mit diesem Modell berechneten Werte der magnetischen Momente, mit Ausnahme des Wertes für den ersten $5/2^-$ -Zustand, beträchtlich von den experimentell bestimmten ab. Im Gegensatz dazu erhält man mit dem 'Pairing-Plus-Quadrupol'-Modell, wie besonders von Wolbeck und Zioutas [14] gezeigt wurde, eine gute Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten der magnetischen Momente.

4.5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im ersten Teil des Kapitels 4.1 haben wir die Schwierigkeiten, die bei der Berechnung der Elektronendichte am Kernort auftreten, besprochen. Die eine Ursache dieser Schwierigkeiten liegt in der Tatsache, dass die am freien Atom berechneten Wellenfunktionen der äusseren Hüllenelektronen nicht denjenigen desselben Atoms in einem festen Körper entsprechen. Bis heute wurden darüber nur wenige Untersuchungen durchgeführt, immerhin scheint festzustehen, dass bei einem Metall ein äusseres s-Elektron am Kernort eine gegenüber dem entsprechenden freien Atom wesentlich grössere Elektronendichte erzeugt. Die andere Schwierigkeit bei der Berechnung der Elektronendichte am Kernort ist durch die grosse Unsicherheit mit der die Angabe der elektronischen Konfiguration der Hülle verbunden ist, bedingt. Wir können aus diesen Gründen keine zuverlässige Abschätzung der Kernradiusänderung von Platin durchführen.

Gemäss den wenigen bis heute durchgeführten Untersuchungen scheint Platinmetall eine Konfiguration in der Umgebung von $5d^9.6s^{0.4}$ aufzuweisen, wobei ein (unbekannter) Teil der 6s-Leitungselektronen p -Charakter aufweisen können. Genaueres über den Ladungstransport und die elektronische Konfiguration von Legierungen (speziell von Uebergangsmetallen) ist aus festkörperphysikalischen Messungen kaum bekannt. Die Isomerieverschiebungswerte bei Legierungen von Platin, Gold und Iridium untereinander und mit Eisen, Kobalt und Nickel zeigen, dass ein Ladungstransport, der etwa proportional zur Elektronegativitätsdifferenz der beiden Komponenten der Legierung ist, stattfindet. Andere Ladungstransportmechanismen, insbesondere das Auffüllen von Bändern, führen zu Widersprüchen mit den beobachteten Isomerieverschiebungen.

Die Lebensdauerexperimente von Marelius [42], die Informationen über die Elektronendichte am Kernort von Platin liefern, werden eingehend diskutiert. Die von uns aus Isomerieverschiebungen erhaltenen Aussagen über die betreffenden Elektronendichten stehen im Widerspruch mit den Resultaten von Marelius. Nur ganz abnormale elektronische Verhältnisse des chemisch instabilen PtCl_3 (eine der beiden von Marelius benützten Quellen) könnten diese Resultate erklären.

Im Kapitel 4.2 haben wir die Mechanismen, die bei Platin und seinen Nachbarn beim Einbau in ein ferromagnetisches Gastgitter die Magnetfelder am Kernort erzeugen, untersucht. Der grösste Teil des Feldes wird durch die Leitungselektronenpolarisation (CEP) verursacht. Dieser Beitrag kann durch das Modell von Daniel und Friedel [2] beschrieben werden. Es wird heute allgemein angenommen, dass bei Osmium, Iridium und Platin neben dem CEP-Beitrag noch grössere Core-Polarisations-Beiträge (CP)

existieren. Dies folgert man aus den Abweichungen des inneren Feldes von dem als konstant angenommenen CEP-Beitrages. Die Existenz von grösseren CP-Beiträgen konnte aber nie direkt bewiesen werden. Wir können aber mehrere Argumente gegen solche Beiträge anführen, sodass es nicht ausgeschlossen erscheint, dass die Felder nur durch CEP verursacht werden. Isomerieverschiebungsmessungen zeigen, dass die von Daniel und Friedel benutzte Methode, aus der Valenzdifferenz auf die Potentialtiefe zu schliessen, nicht in der Lage ist, für Uebergangs- und Edelmetalle die wirklichen Potentialtiefen für Leitungselektronen wiederzugeben. Schätzt man die relativen Potentialtiefen aus Isomerieverschiebungsmessungen ab, so gestattet diese Modifikation den Verlauf der inneren Felder in der Umgebung von Platin zumindest qualitativ wiederzugeben. Demzufolge ist die Einführung grösserer CP-Beiträge entgegen der bisherigen Annahme nicht notwendig.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. J. P. Blaser dafür danken, dass ich diese Arbeit unter vorzüglichen Bedingungen im Laboratorium für Hochenergiephysik ausführen konnte.

Mein besonderer Dank richtet sich an Herrn Prof. Dr. H. J. Leisi unter dessen Leitung diese Arbeit durchgeführt wurde. Mit vielen wichtigen Anregungen und Ratschlägen hat er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn G. Vecsey möchte ich für seine grosse Hilfe beim Aufbau der Mössbauerapparatur, insbesondere des Heliumkryostaten, danken. Ebenfalls danken möchte ich Herrn T. von Ledebur für seine wertvolle Hilfe bei der Aufstellung der Computerprogramme.

Ich möchte allen Mitarbeitern der Kernspektroskopiegruppe, besonders aber den Herren B. Aas, H. Dirren, K. Gabathuler, F. Gyax, J. P. Launaz, F. Meier, F. C. Römer, W. Schöps und D. Taquq, für ihre Mitarbeit danken.

Danken möchte ich ebenfalls allen jenen Mitgliedern des Laboratoriums für Festkörperphysik die sich für die vielen klärenden Diskussionen zur Verfügung gestellt haben, ganz besonders aber den Herren Dr. M. Campagna, Dr. H. C. Siegmann, Dr. S. Yuan und Dr. H. J. Güntherod.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. N. SAMOILOV, V. V. SKLYAREVSKII und E. P. STEPANOV, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **36**, 644 (1959) (English transl.: Soviet Phys. JETP **36**, 448 (1959)).
- [2] E. DANIEL und J. FRIEDEL, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1601 (1963).
- [3] J. R. HARRIS, G. M. ROTHBERG und N. BENCZER-KOLLER, Phys. Rev. **137**, A1101 (1965).
- [4] A. B. BUYRN und L. GRODZINS, Bull. Am. Phys. Soc. **9**, 410 (1964).
- [5] N. BENCZER-KOLLER, J. R. HARRIS und G. M. ROTHBERG, Phys. Rev. **140**, B547 (1965).
- [6] M. ATAC, P. DEBRUNNER und H. FRAUENFELDER, Phys. Letters **21**, 699 (1966).
- [7] D. AGRESTI, E. KANKELEIT und B. PERSSON, Phys. Rev. **155**, 1339 (1967).
- [8] A. B. BUYRN, L. GRODZINS, N. A. BLUM und J. WULFF, Phys. Rev. **163**, 286 (1967).
- [9] D. WALCHER, Z. Phys. **246**, 123 (1971).
- [10] J. R. HARRIS, N. BENCZER-KOLLER und G. M. ROTHBERG, Phys. Rev. **138**, B554 (1965).
- [11] R. M. WILENZICK, K. A. HARDY, J. A. HICKS und W. R. OWENS, Phys. Letters **29A**, 678 (1969).
- [12] B. WOLBECK und K. ZIOUTAS, Z. NATURF. **25A**, 1779 (1970).
- [13] B. AAS und W. RÜEGG, Helv. Phys. Acta **44**, 600 (1971).
- [14] B. WOLBECK und K. ZIOUTAS, Nucl. Phys. **A181**, 289 (1972).
- [15] D. KUSE und H. R. ZELLER, Phys. Rev. Lett. **27**, 1060 (1971).
- [16] W. RÜEGG und J. P. LAUNAZ, Helv. Phys. Acta **45**, 64 (1972).
- [17] W. RÜEGG und J. P. LAUNAZ, Phys. Letters **37A**, 355 (1971).
- [18] W. RÜEGG, D. KUSE und H. R. ZELLER, Helv. Phys. Acta, erscheint demnächst.
- [19] E. KANKELEIT, *Moessbauer Effect Methodology*, Vol. 1 (Plenum Press, New York 1965), p. 47.

- [20] W. RÜEGG, erscheint demnächst.
- [21] A. E. BLAUGRUND, Phys. Rev. Lett. 3, 226 (1959).
- [22] D. BLOESS, A. KRUSCHE und F. MÜNNICH, Z. Phys. 192, 358 (1966).
- [23] A. B. BUYRN und L. GRODZINS, Phys. Letters 21, 389 (1966).
- [24] V. S. SHIRLEY, in *Hyperfine Structure and Nuclear Radiations*, edited by E. MATTHIAS and D. A. SHIRLEY (North Holland, Amsterdam 1968), p. 1008.
- [25] M. KONTANI und J. ITOH, J. Phys. Soc. Japan 22, 345 (1967).
- [26] T. J. ROWLAND, Phys. Rev. 119, 900 (1960).
- [27] B. AHLESTEN und A. BÄCKLIN, Nucl. Phys. A154, 303 (1970).
- [28] P. SALLING, in L. GRODZINS, R. R. BORCHERS und G. B. HAGEMANN, Nucl. Phys. 88, 474 (1966).
- [29] E. J. BRUTON, J. A. CAMERON, A. W. GIBB, D. B. KENYON und L. KESZTHELYI, Nucl. Phys. 152, 495 (1970).
- [30] L. GRODZINS, R. R. BORCHERS und G. B. HAGEMANN, Nucl. Phys. 88, 474 (1966).
- [31] R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, Vol. 2 (Interscience Publishers, New York 1964), p. 131.
- [32] B. FRICKE und J. T. WABER, Phys. Rev. B 5, 3445 (1972).
- [33] U. RAFF, K. ALDER und G. BAUER, Helv. Phys. Acta 45, 427 (1972).
- [34] R. INGALLS, Phys. Rev. 155, 157 (1967).
- [35] T. C. TUCKER, L. D. ROBERTS, C. W. NESTOR, T. A. CARLSON und F. B. MALIK, Phys. Rev. 178, 998 (1969).
- [36] J. C. HO und N. E. PHILLIPS, Phys. Rev. 140, A648 (1965).
- [37] E. SIMANEK und Z. SROUBEK, Phys. Rev. 163, 275 (1967).
- [38] F. PLEITER und B. KOLK, Phys. Letters 34B, 296 (1971).
- [39] M. FUJIOKA und K. HISATAKE, Phys. Letters 40B, 99 (1972).
- [40] L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM und V. JACCARINO, Phys. Rev. Letters 6, 98 (1961).
- [41] R. RÜEGSEGGER und W. KÜNDIG, Phys. Letters 39B, 620 (1972).
- [42] A. MARELIUS, Arkiv för Fysik 37, 427 (1968).
- [43] O. K. ANDERSEN und A. R. MACKINTOSH, Solid State Commun. 6, 285 (1968).
- [44] J. B. KETTERSON, M. G. PRIESTLEY und J. J. VUILLEMIN, Phys. Letters 20, 452 (1966).
- [45] J. B. KETTERSON und L. R. WINDMILLER, Phys. Rev. B 2, 4813 (1970).
- [46] A. M. CLOGSTON, V. JACCARINO und Y. YAFET, Phys. Rev. 134, A650 (1964).
- [47] C. S. FADLEY und D. A. SHIRLEY, Phys. Rev. Letters 21, 980 (1968).
- [48] Y. BAER, P. F. HEDÉN, J. HEDMANN, M. KLASSON, C. NORDLING und K. SIEGBAHN, Physica Scripta 1, 55 (1970).
- [49] A. WENGER, G. BÜRRI und S. STEINEMANN, Phys. Letters 34A, 195 (1971).
- [50] N. D. LANG und H. EHRENREICH, Phys. Rev. 168, 605 (1968).
- [51] S. KIRKPATRICK, B. VELICKY, N. D. LANG und H. EHRENREICH, J. Appl. Phys. 40, 1283 (1969).
- [52] L. D. ROBERTS und J. O. THOMSON, Phys. Rev. 129, 664 (1963).
- [53] P. H. BARRETT, R. W. GRANT, M. KAPLAN, D. A. KELLER und D. A. SHIRLEY, J. Chem. Phys. 39, 1035 (1963).
- [54] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, New York 1960), p. 93.
- [55] E. FERMI, Z. Phys. 60, 320 (1930).
- [56] R. E. WATSON und A. J. FREEMAN, Phys. Rev. 123, 2027 (1961).
- [57] D. A. SHIRLEY, S. S. ROSENBLUM und E. MATTHIAS, Phys. Rev. 170, 363 (1968).
- [58] I. A. CAMPBELL, J. Phys. C (Solid St. Phys.) 2, 1338 (1969).
- [59] M. B. STEARNS, Phys. Rev. B 4, 4081 (1971).
- [60] K. J. DUFF und T. P. DAS, Phys. Rev. B 3, 192 (1971); 3, 2294 (1971).
- [61] J. FRIEDEL, Advanc. Phys. 3, 466 (1954).
- [62] M. F. COLLINS und G. G. LOW, Proc. Phys. Soc. 86, 535 (1965).
- [63] I. A. CAMPBELL, Proc. Phys. Soc. (London) 89, 71 (1966).
- [64] F. WAGNER, G. KAINDL, P. KIENLE und H. J. KÖRNER, Z. Physik 207, 500 (1967).
- [65] A. H. MUIR, K. J. ANDO und H. M. COOGAN, *Mössbauer Effect Data Index 1958–1965* (Interscience Publishers, New York 1966).
- [66] F. Y. FRADIN, B. D. DUNLAP, G. SHENOY und C. W. KIMBALL, Intern. J. Magnetism 2, 415 (1971).
- [67] W. R. OWENS, B. L. ROBINSON und S. JHA, Phys. Rev. 185, 1555 (1969).
- [68] W. RÜEGG, D. KUSE und H. R. ZELLER, Phys. Rev. B 8, 952 (1973).
- [69] L. KISSLINGER und R. SORENSEN, Rev. Mod. Phys. 35, 853 (1963).
- [70] A. DE-SHALIT, Phys. Rev. 122, 1530 (1961).
- [71] A. GAL, Phys. Letters 20, 414 (1966).