

# Hyperfeinstruktur des 14,4 keV-Zustandes von Fe<sup>57</sup>, gebunden in verschiedenen Eisencarbonylen

Von M. KALVIUS, U. ZAHN, P. KIENLE und H. EICHER

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München  
und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
(Z. Naturforsch. 17 a, 494—499 [1962]; eingegangen am 19. März 1962)

The Mössbauer-spectra of the 14.4 kev  $\gamma$ -ray of Fe<sup>57</sup> in Ironcarbonyls were investigated. The data reveal the existence of electric field gradients at the Fe<sup>57</sup> nuclei, produced by the electrons in the molecular orbitals of the compounds. Various aspects of the molecular structure and -bond could be deduced from the magnitude of the observed quadrupole splitting. The Mössbauer-spectra indicate a preferred orientation of the molecules in solid Fe(CO)<sub>5</sub>. The sign of quadrupole moment of the 14.4 kev level of Fe<sup>57</sup> is found to be positive from these data.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Quadrupolaufspaltung und Isomerieverziehung der rückstoßfreien 14,4-keV- $\gamma$ -Linie von Fe<sup>57</sup> (s. Anm.<sup>1</sup>) in verschiedenen Eisencarbonylen bestimmt. Wie in den neulich untersuchten Dicyclopentadienylen<sup>2</sup> werden in den Carbonylen des Eisens in dem starken Molekülfeld der Liganden von deren Elektronen Molekülbahnen mit den Elektronen des Eisens gebildet<sup>3</sup>. Die Elektronen in diesen Bahnen können bei entsprechenden Symmetrieeigenschaften und unterschiedlicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Eisenatom einen Feldgradienten am Kernort und damit eine Quadrupolaufspaltung des  $I = 3/2$ , 14,4-keV-Niveaus von Fe<sup>57</sup> bewirken<sup>2</sup>. Aus der Größe der Aufspaltung können in einfachen Fällen zusätzliche Aussagen über die Molekülfeldsymmetrie gewonnen werden, bzw. wenn diese bekannt ist, kann die Beteiligung der d-Elektronen an der Bindung bestimmt werden.

## 1. Meßmethode

In Transmissionsexperimenten wurde die Schwächung der rückstoßfreien 14,4-keV- $\gamma$ -Strahlung (Quelle: 10 mC Co<sup>57</sup>, eingelagert in nichtrostenden Stahl) durch verschiedene Eisencarbonylabsorber [Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> und Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] als Funktion der DOPPLER-Verschiebung zwischen Quelle und Absorber gemessen. Die DOPPLER-Verschiebung wurde durch Bewegen des Absorbers relativ zur Quelle erzeugt. Der Geschwindigkeitsverlauf war sinusförmig. Hergestellt wurde er mechanisch durch einen Kurbeltrieb<sup>4</sup>. Die durch den Ab-

sorber transmittierte 14,4-keV- $\gamma$ -Strahlung wurde in einem Proportionalzählerrohr (Füllung: Xenon-Methan) nachgewiesen. Die Impulse der mit einem Einkanal-diskriminator ausgebenden 14,4-keV- $\gamma$ -Linie wurden als Funktion der Absorbergeschwindigkeit in den 256 Kanälen eines Vielkanalanalysators gespeichert. Die Zuordnung zwischen der Momentangeschwindigkeit und der Kanalnummer erfolgte im Gegensatz zu dem bisher meist angewandten Verfahren nicht durch Modulation der Höhe der Zählimpulse mit einer der Geschwindigkeit analogen Spannung, sondern durch zeitrichtiges, digitales Einschreiben in die Kanäle, wie es von KANKELEIT<sup>5</sup> und MAIER-LEIBNITZ<sup>6</sup> beschrieben wurde. Die Zeitabhängigkeit der Geschwindigkeit ist als bekannt und konstant vorausgesetzt. Bei maximaler Absorbergeschwindigkeit wird photoelektrisch ein Synchronisierungssignal erzeugt, das einen Zug von 256 Impulsen auslöst. Diese Impulse stammen aus einem Quarzoszillator, der so unterstellt ist, daß während einer Bewegungsperiode des Absorbers gerade 256 Impulse mit zeitlich sehr konstantem Abstand entstehen. Durch sie wird im Vielkanalanalysator ein Kanal nach dem anderen für die Speicherung der Impulse vom Zählrohr aufgerufen; dabei ist die Öffnungszeit jedes Kanals auf  $10^{-4}$  gleich. Die bei den anderen Verfahren unumgängliche Vergleichsmessung mit nichtresonanzfähiger Strahlung konnte bei der vorliegenden Methode selbst bei Transmissionsänderungen von einigen  $10^{-3}$  unterbleiben. Die Zuordnung zwischen Kanalnummer und Absorbergeschwindigkeit wurde mit bekannten Transmissionsspektren von Fe<sup>57</sup>-Verbindungen geeicht. Der Geschwindigkeitsnullpunkt der Kanalskala wurde mit dem Transmissionsspektrum eines Absorbers aus nichtrostendem Stahl festgelegt (Abb. 1 a). Absorber und Trägerfolie bestanden aus Stahl gleicher Zusammensetzung; beide wurden auf Zimmertemperatur gehalten,

<sup>1</sup> R. L. Mössbauer, Z. Phys. **151**, 124 [1958]; Z. Naturforsch. **14 a**, 211 [1959]; Mössbauer-Effekt in Fe<sup>57</sup> siehe z. B. S. S. HANNA, J. HEBERLE, C. LITTLEJOHN, G. J. PERLOW, R. S. PRESTON u. D. H. VINCENT, Phys. Rev., Letters **4**, 177 [1960].

<sup>2</sup> U. ZAHN, P. KIENLE u. H. EICHER, Z. Phys. **166**, 220 [1962].

<sup>3</sup> E. RUCH, Tagungsbericht der Chem. Gesellschaft der DDR,

„Elektronentheorie der homöoparen Bindung“. Hauptjahrestagung 1955, Akademie-Verlag, Berlin 1956.

<sup>4</sup> M. KALVIUS, Z. Naturforsch. **17 a**, 248 [1962].

<sup>5</sup> E. KANKELEIT, Z. Phys. **164**, 442 [1961].

<sup>6</sup> H. MAIER-LEIBNITZ in Proc. II. Mössbauer Conf., Paris 1961, herausgeg. von A. SCHOEN u. D. M. J. COMPTON, John Wiley & Son, New York 1962.



so daß die Energien der Emissions- und Absorptionslinie exakt gleich sind. Weitere Eichpunkte ergab das Hyperfeinspektrum eines Absorbers aus magnetischem Eisen (Abb. 1 b), für das die Energieunterschiede der Kern-ZEEMAN-Übergänge genau bekannt sind<sup>7</sup>. Bei diesen Messungen konnte zusätzlich die Isomerieverziehung des 14,4-keV- $\gamma$ -Übergangs der Fe<sup>57</sup>-Kerne im magnetischen Eisen gegenüber den in rostfreiem Stahl eingelagerten genau zu  $(0,10 \pm 0,01)$  mm/sec bestimmt werden im Vergleich zu der bei WERTHEIM u. a. angegebenen Größen von  $(0,15 \pm 0,05)$  mm/sec<sup>8</sup>.

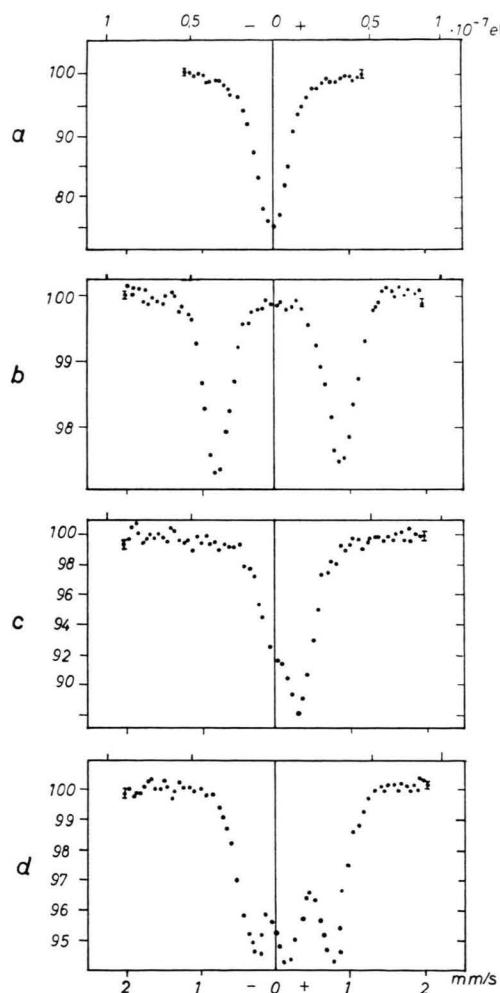


Abb. 1. Transmission der 14,4-keV  $\gamma$ -Strahlung von Fe<sup>57</sup>, eingelagert in rostfreien Stahl als Funktion der DOPPLER-Verschiebung durch verschiedene eisenhaltige Absorber. 1 a) rostfreier Stahl, 1 b) metallisches Eisen, 1 c) Eiseneneacarbonyl, 1 d) Eisendodekacarbonyl.

Um auch Messungen bei gekühltem Absorber durchzuführen, war die Absorberhalterung über einen Kupferbügel wärmeleitend mit einem Dewar-Gefäß verbunden, das mit verschiedenen Kühlsubstanzen (feste Kohlensäure in Alkohol, flüssiger Stickstoff) gefüllt werden konnte. Absorber sowie Halterung waren mit Styropor gegen Wärme und Feuchtigkeit isoliert. Die Temperatur des Absorbers konnte mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen werden.

Von den untersuchten Eisencarbonylen wurden Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> und Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> frisch hergestellt; Fe(CO)<sub>5</sub> und Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> wurden direkt vor der Messung nochmals gereinigt. Das bei Zimmertemperatur flüssige Fe(CO)<sub>5</sub> wurde in eine Makrolonküvette (lichte Weite 0,2 mm) eingefüllt, die in die Absorberhalterung einzuspannen war. Durch Kühlen unter  $-20^{\circ}\text{C}$  wurde das Pentacarbonyl eingefroren. Die beiden anderen, bei Zimmertemperatur festen Eisencarbonyle wurden pulverisiert, zwischen zwei mit O-Ring-Dichtungen versehenen Plexiglasscheiben unter Stickstoffatmosphäre fest eingepreßt. Die Absorberdicken waren:

$$\begin{aligned} \text{Fe(CO)}_5 &= 30 \text{ mg/cm}^2, \\ \text{Fe}_2(\text{CO})_9 &= 65 \text{ mg/cm}^2 \\ \text{und} \quad \text{Fe}_3(\text{CO})_{12} &= 80 \text{ mg/cm}^2. \end{aligned}$$

## 2. Meßergebnisse

Abb. 1 c und 1 d zeigen den Verlauf der Transmission der 14,4-keV- $\gamma$ -Strahlung von Fe<sup>57</sup> durch einen Eiseneneacarbonyl- und einen Eisendodekacarbonyl-Absorber als Funktion der DOPPLER-Verschiebung zwischen Quelle und Absorber. Die Temperatur des Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> betrug 300 °K, die des Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> 120 °K bei den dargestellten Meßreihen.

Das MöSSBAUER-Spektrum des Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> besteht aus einer etwas asymmetrischen Absorptionslinie, die verbreitert ist. Die gesamte Breite bei halbem Maximum ( $2\Gamma$ ) beträgt 0,7 mm/sec im Vergleich zu Breiten  $2\Gamma$  von 0,48 mm/sec bzw. 0,40 mm/sec bei Absorbern aus rostfreiem Stahl bzw. magnetischem Eisen. Die Absorptionslinie im Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> ist gegenüber der Emissionslinie in rostfreiem Stahl um  $(0,27 \pm 0,04)$  mm/sec verschoben. (Die Verschiebung ist dabei auf das Transmissionsminimum bezogen.) Bei 120 °K änderten sich Verbreiterung und Asymmetrie der Absorptionslinie nicht.

Das Absorptionsspektrum von Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> setzt sich zusammen aus drei aufgelösten Linien etwa gleicher Intensität. Sie liegen bei Geschwindigkeiten von  $-0,29$ ,  $+0,15$  und  $+0,76$  mm/sec. Die Brei-

<sup>7</sup> S. S. HANNA in Proc. II. MöSSBAUER Conf., Paris 1961, herausgeg. von A. SCHOEN u. D. M. J. COMPTON, John Wiley & Son, New York 1962.

<sup>8</sup> L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM u. V. JACCARINO, Phys. Rev., Letters **6**, 98 [1961].

ten  $2 I'$  der drei Linien sind annähernd gleich und betragen  $0,42 \text{ mm/sec}$ .

In Abb. 2 a ist das MössBAUER-Spektrum eines  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Absorbers dargestellt. Der Absorber war hierbei auf  $120^\circ\text{K}$  gekühlt. Das Spektrum besteht aus zwei Linien im Abstand von  $(2,58 \pm 0,02) \text{ mm pro sec}$ . Der Mittelpunkt der beiden Hyperfeinkomponenten ist nur wenig, nämlich  $(+0,04 \pm 0,02) \text{ mm pro sec}$ , gegenüber der Energie der Emissionslinie in rostfreiem Stahl verschoben. Die Komponente bei positiver, verglichen mit der bei negativer Geschwindigkeit ist etwa 2,2-mal intensiver. Die Durchstrahlung erfolgte in Richtung der Absorbernormalen. Durch Drehen der Absorbernormalen um ungefähr  $30^\circ$  aus der Strahlrichtung wurde das in Abb. 2 b dargestellte Spektrum gemessen. Hier ist die Intensität der Komponente bei positiver im Vergleich zu der bei negativer Geschwindigkeit auf 1,4 gesunken.

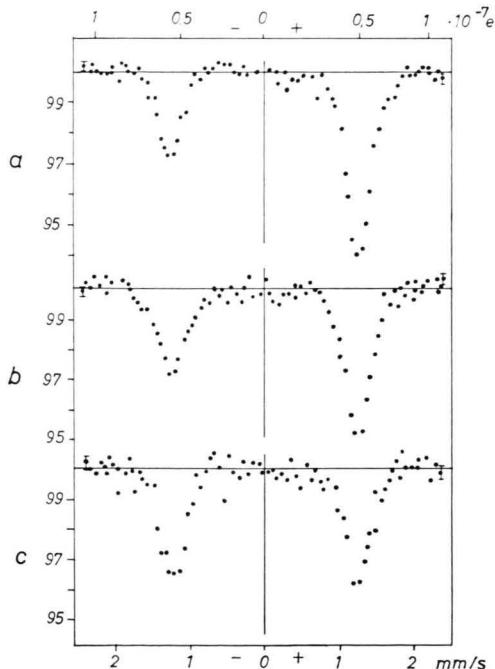


Abb. 2. MössBAUER-Spektrum von Eisenpentacarbonyl für verschiedene Orientierungen der Molekülachsen relativ zur Durchstrahlungsrichtung (Erläuterung im Text).

Das in Abb. 2 c gezeigte Spektrum wurde nach Erwärmung des Absorbers bis zur Verflüssigung des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und erneutem Abkühlen auf  $120^\circ\text{K}$  gemessen. Die zwei Komponenten sind etwa gleich in-

tensiv, obwohl hier wie im Fall 2 a der Absorber wieder parallel zu seiner Normalen durchstrahlt wurde. Beide Hyperfeinstrukturlinien des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sind unter den dargelegten Bedingungen stets  $0,44 \text{ mm/sec}$  breit, ebenso zeigen alle Spektren eine gleich große Aufspaltung. Messungen bei  $50^\circ\text{K}$  ergaben nur eine geringfügig verringerte Aufspaltung von  $(2,34 \pm 0,06) \text{ mm/sec}$  und eine Isomerieverziehung von  $(+0,01 \pm 0,03) \text{ mm/sec}$  gegenüber der Emissionslinie in rostfreiem Stahl.

### 3. Diskussion

An Hand der beobachteten MössBAUER-Spektren sollen einige Folgerungen hinsichtlich der bisher gebräuchlichen Struktur- und Bindungsvorstellungen der untersuchten Eisencarbonyle diskutiert werden. Insbesondere wird das Zustandekommen eines Feldgradienten am Kernort, der zur Quadrupolaufspaltung des  $14,4\text{-keV-Niveaus von } \text{Fe}^{57}$  (Kernspin  $I = 3/2$ ; Quadrupolmoment ungefähr 0,1 barn)<sup>9</sup> führt, qualitativ erläutert werden. Wir wollen nur den Beitrag der Hüllelektronen zum Feldgradienten berücksichtigen, da seine Größe die durch das Kristallfeld direkt induzierten Beiträge überwiegt<sup>9</sup>. Ähnlich wie bei den früher untersuchten Cyclopentadienylkomplexen<sup>2</sup> setzt sich der gesamte Feldgradient aus den Beiträgen der Elektronen in ihren verschiedenen Bahnen im Bindungskomplex zusammen. Das Entstehen solcher Bahnen kann qualitativ folgendermaßen aufgefaßt werden. Im starken Molekülfeld der Liganden wird die Entartung der Elektronenkonfiguration des Zentralmetalles teilweise oder ganz aufgehoben. Die entstehenden Bahnfunktionen spiegeln die Symmetrie des Molekülfeldes. In den stark kovalenten Eisencarbonylen bilden sich aus einem Teil der Elektronenbahnen des Zentralmetalles auf Grund ihrer Symmetrieeigenschaften bindende Molekülbahnen mit den Liganden.

#### Eiseneneacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ :

Entsprechend einer RÖNTGEN-Analyse von POWELL und EWENS<sup>10</sup> besitzt  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , die in Abb. 3 dargestellte Molekülstruktur. In dem linearen Molekül besetzen die beiden Eisenatome zwei strukturell vollkommen gleichwertige Plätze; ihr Abstand beträgt  $2,46 \text{ \AA}$ . Je drei Carbonylgruppen sind an den Enden

<sup>9</sup> S. DE BENEDETTI, G. LANG u. R. INGALLS, Phys. Rev., Letters **6**, 60 [1961].

<sup>10</sup> H. M. POWELL u. R. V. G. EWENS, J. Chem. Soc. **1939**, 286.

des Moleküls durch dative homöopolare Bindungen an die beiden Eisenatome gebunden. Der Fe—C-Abstand beträgt 1,9 Å. Der Valenzwinkel zwischen dem Eisen und den Carbonylgruppen ist  $94^\circ$ . Zudem sind die beiden Eisenatome miteinander durch drei ketonische CO-Brücken kovalent verbunden. Dabei ist der Fe—C-Abstand 1,8 Å, die beiden Fe—C-Bindungen schließen einen Winkel von  $78^\circ$  ein. In dem nahezu oktaedrischen Molekülfeld der CO-Liganden entstehen Molekülbahnen oktaedrischer Symmetrie. Die kleine Verbreiterung der MössBAUER-Linie infolge einer nur schwachen Quadrupolwechselwirkung bestätigt die nahezu oktaedrische Elektronenanordnung. Nimmt man hingegen noch eine kovalente Bindung zwischen den beiden Eisenatomen an, dann besitzt das Eisenatom die Punktsymmetrie  $C_3$ . Für diesen Fall würde im Gegensatz zu den vorliegenden Meßergebnissen eine große Quadrupolaufspaltung, ähnlich wie beim  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , zustande kommen. Die kovalente Fe—Fe-Bindung im  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  unter Beteiligung der zwei noch ungepaarten Elektronen der beiden Eisenatome wurde bisher vielfach zur Erklärung des Diamagnetismus der Verbindung gefordert. POWELL und EWENS<sup>10</sup> haben aber schon aus strukturellen Vergleichen mit anderen Eisenverbindungen gezeigt, daß der Diamagnetismus von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  auch ohne die Annahme einer Fe—Fe-Bindung durch Kopplung der beiden ungepaarten Elektronen zu einem Singulettzustand entstehen kann. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen diese Auffassung von POWELL und EWENS.

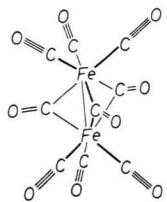


Abb. 3. Molekülstruktur von Eiseneneacarbonyl.

### Eisendodekacarbonyl, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ :

Eine eindeutige Bestimmung der Molekülstruktur von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  gelang bisher trotz mannigfaltiger Untersuchungen nicht. Diskutiert werden im wesentlichen zwei Vorschläge<sup>11–13</sup>, beide mit linearer Anordnung der drei Fe-Atome (Abb. 4). Struktur I

(s. Anm.<sup>11, 12</sup>) entspricht der von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , nämlich je drei ketonische CO-Brücken verbinden das zentrale Eisen mit den beiden endständigen Fe-Atomen, an die wieder je drei Carbonyl-Gruppen gebunden sind. In Struktur II<sup>13</sup> ist das zentrale Eisen mit je zwei tetraedrisch angeordneten CO-Brücken mit den beiden Eisenatomen verbunden, die noch vier endständige Carbonylgruppen als Liganden besitzen. DAHL u. a.<sup>14</sup> bevorzugen eine dreieckige Anordnung der Fe-Atome.

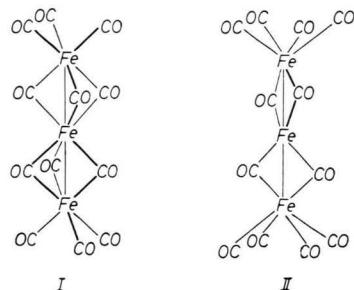


Abb. 4. Strukturvorschläge für Eisendodekacarbonyl.

Die gleich intensiven drei Komponenten des MössBAUER-Spektrums von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  lassen nur zwei Interpretationen zu.

a) Das Spektrum besteht aus drei isomeriever-schobenen Linien. Jede röhrt von einem der drei in einem  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -Molekül vorkommenden Fe-Atome her, von denen keines am Kernort einen Feldgradienten sieht. Es müßte also die s-Elektronendichte am Kernort der drei Eisenatome stark unterschiedlich sein.

b) Das Spektrum besteht aus dem aufgespaltenen Dublett von zwei strukturell gleichwertigen Eisenatomen und einer einzelnen, nicht aufgespaltenen Linie des dritten Eisenatoms im Molekül.

Die erste Interpretation ist sehr unwahrscheinlich und mit keinem der Strukturvorschläge vereinbar. Die zweite Interpretation kann unter Zugrundelegung des Strukturvorschlags II voll verstanden werden. Die tetraedrische Bindungssymmetrie des zentralen Eisens führt zu keinem Feldgradienten an dessen Kernort. Man kann zeigen, daß am Kernort der beiden endständigen Fe-Atome mit der Punktsymmetrie  $C_{2v}$  ein Feldgradient vorhanden ist, der zu einer Quadrupolaufspaltung führt. Aus dem vor-

<sup>11</sup> F. A. COTTON u. G. WILKINSON, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 752 [1957].

<sup>12</sup> O. S. MILLS, Chem. Ind. Rev. **3**, 73 [1957].

<sup>13</sup> J. W. CABLE u. R. K. SHELINE, Chem. Rev. **56**, 1 [1956].

<sup>14</sup> L. F. DAHL u. R. E. RUNDLE, J. Chem. Phys. **26**, 1751 [1957].

liegenden MössBAUER-Spektrum kann aber die Größe der Aufspaltung noch nicht entnommen werden, da keine Zuordnung der drei Linien möglich ist.

### Eisenpentacarbonyl, Fe(CO)<sub>5</sub>:

Im Eisenpentacarbonyl besitzt das Fe-Atom auf Grund einer RÖNTGEN-Strukturanalyse von EWENS und LISTER<sup>15</sup> die Punktsymmetrie  $D_{3h}$ ; die fünf Carbonyl-Liganden besetzen die Eckplätze einer trigonalen Bipyramide. Im Molekülfeld der Liganden spalten die Elektronen-Konfigurationen des zentralen Fe-Atoms in einzelne Bahnen auf, deren Wellenfunktionen sich nach irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe  $D_{3h}$  transformieren. Die Bahnen der 3d-, 4s- und 4p-Elektronen ( $l \leq 2$ ) lassen sich sogar durch die Quantenzahlen der Gruppe  $C_\infty$  charakterisieren; zu den Bahnen 3d  $\sigma$ , 3d  $\pi$  und 3d  $\delta$  gehören z. B. die Quantenzahlen  $m = 0, \pm 1$  und  $\pm 2$ . Aus Symmetriegründen können mit Ausnahme der 3d  $\pi$ -Elektronen alle Bahnen der 3d-, 4s- und 4p-Schale Molekülbahnen mit den Liganden bilden. Die 3d  $\delta$ -Elektronen tragen jedoch aus energetischen Gründen wenig zur kovalenten Bindung bei. Die Mittelwerte  $\langle r^{-3} \rangle$  über die radialen Wellenfunktionen der einzelnen Bahnen, die bei der Quadrupolwechselwirkung auftreten, sind für Molekülbahnen klein, da deren Elektronen eine kleine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am zentralen Fe-Atom besitzen; dagegen lassen sich die Mittelwerte der 3d  $\pi$ - und 3d  $\delta$ -Elektronen mit den entsprechenden Werten der 3d-Elektronen des freien Ions vergleichen.

Der Beitrag eines Elektrons zur Quadrupolwechselwirkung lautet für  $l \geq 1$  (die 4s-Elektronen tragen zur Quadrupolwechselwirkung nicht bei):

$$\langle H_Q \rangle_{lm} = \frac{9 e^2 Q}{4 l(2l-1)(2l-1)(2l+3)} \langle r^{-3} \rangle_{lm} \cdot [I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)] [m_l^2 - \frac{1}{3}l(l+1)]. \quad (1)$$

Da die sechs 4p  $\sigma$ - und 4p  $\pi$ -Elektronen Molekülbahnen bilden, sind die Größen  $\langle r^{-3} \rangle_{4p\sigma}$  und  $\langle r^{-3} \rangle_{4p\pi}$  klein und annähernd gleich. Der Anteil der 4p-Elektronen zur Quadrupolwechselwirkung ist also in zweiter Ordnung klein und wird vernachlässigt. Der Beitrag der mit Elektronen voll besetzten 3d  $\sigma$ -, 3d  $\pi$ - und 3d  $\delta$ -Bahnen ergibt sich nach (1) zu

$$\langle H_Q \rangle = \frac{3 e^2 Q}{7 I(2I-1)} [I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)] [2\langle r^{-3} \rangle_\delta - \langle r^{-3} \rangle_\pi - \langle r^{-3} \rangle_\sigma]. \quad (2)$$

Qualitativ ist sofort zu erkennen, daß eine Quadrupolaufspaltung existiert, da wegen der unterschiedlichen Bindungsbeteiligung die Mittelwerte  $\langle r^{-3} \rangle$  verschieden sind:

$$\langle r^{-3} \rangle_\delta \cong \langle r^{-3} \rangle_\pi > \langle r^{-3} \rangle_\sigma.$$

Für die Aufspaltung des Kernniveaus  $I = 3/2$  von Fe<sup>57</sup> folgt aus (2):

$$\langle H_Q \rangle \cong \frac{e^2 Q}{7} (I_z^2 - \frac{5}{4}) [\langle r^{-3} \rangle_\delta - \langle r^{-3} \rangle_\sigma]. \quad (3)$$

Die Aufspaltung wird im Experiment beobachtet. Die beiden Absorptionslinien entsprechen den Hyperfeinübergängen vom entarteten Grundzustand  $I = 1/2$  zu den Unterzuständen  $I_z' = \pm 1/2$  und  $I_z' = \pm 3/2$  des Niveaus  $I' = 3/2$ .

Die beobachteten Intensitätsunterschiede der beiden Absorptionslinien von Abb. 2 a und Abb. 2 b werden damit erklärt, daß bei dem Absorber das Molekülfeld relativ zur Durchstrahlungsrichtung eine Vorzugsrichtung aufwies. Die Absorptionswahrscheinlichkeit  $W_{(I_z', M)}$  zeigt eine Abhängigkeit vom Winkel  $\vartheta$  zwischen Vorzugs- und Durchstrahlungsrichtung<sup>16</sup>

$$W_{(I_z', M)} = a C^2 (I' 1 I; I_z' M) F_{1M}(\vartheta), \quad (4)$$

$C(I' 1 I; I_z' M)$  ist der CLEBSCH-GORDON-Koeffizient des M1-Übergangs in Fe<sup>57</sup>; der Faktor  $a$  ist ein reduziertes Matrixelement.

Aus (4) ergibt sich für die beiden Hyperfeinkomponenten:

$$\begin{aligned} W_{(\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2)} &= c (3 + 3 \cos^2 \vartheta), \\ W_{(\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2)} &= c (5 - 3 \cos^2 \vartheta). \end{aligned} \quad (5)$$

Wenn das Molekülfeld keine Vorzugsrichtung aufweist, sind die beiden Absorptionslinien gleich. Das gemessene Intensitätsverhältnis der beiden Hyperfeinkomponenten ergab folgende Winkel  $\vartheta$ :

$$\text{Abb. 2 a: } \vartheta_1 = 24^\circ; \quad \text{Abb. 2 b: } \vartheta_2 = 42^\circ.$$

In Abb. 2 b wurde der Absorber um ca. 30° gegenüber der Einstrahlrichtung gedreht. Auf die Änderung der wirksamen Dicke beim Verdrehen des Absorbers ist dabei nicht korrigiert. Qualitativ ist damit gezeigt, daß im festen Fe(CO)<sub>5</sub> unter bestimmten Bedingungen Molekülorientierungen vorliegen. Diese Erscheinung wird zur Zeit noch genauer studiert.

<sup>15</sup> R. V. G. EWENS u. M. LISTER, Trans. Faraday Soc. **35**, 681 [1939].

<sup>16</sup> M. E. ROSE, Multipole Fields, John Wiley & Sons, Inc., New York 1955.

Aus der Tatsache, daß die bei positiver Geschwindigkeit  $v = +1,33 \text{ mm/sec}$  liegende Absorptionslinie die 2,2-fache Intensität besitzt, kann eindeutig geschlossen werden, daß das Kernniveau  $I'_z = \pm 3/2$  der energetisch höherliegende Term ist. Das Quadrupolmoment und der Feldgradient besitzen also das gleiche Vorzeichen. Nach Gl. (3) erwartet man einen positiven Feldgradienten und damit in Übereinstimmung mit neueren Ergebnissen<sup>17</sup> ein positives Quadrupolmoment des 14.4-keV-Niveaus in Fe<sup>57</sup>. Mit dem Quadrupolmoment von 0,12 barn<sup>18</sup> folgt aus der Größe der beobachteten Aufspaltung ( $\Delta E = 1,24$

$\cdot 10^{-7} \text{ eV}$ ) und aus Gl. (3) :

$$\langle r^{-3} \rangle_\delta - \langle r^{-3} \rangle_\sigma \cong 25 \text{ \AA}^{-3}.$$

Nimmt man für  $\langle r^{-3} \rangle_\delta$  den Wert für das freie Ion<sup>19</sup>

$$\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 34 \text{ \AA}^{-3},$$

so ergibt sich qualitativ eine gute Übereinstimmung mit der Erwartung, daß  $\langle r^{-3} \rangle$  für die bindenden 3d  $\sigma$ -Bahnen klein ist.

Herrn Prof. H. MAIER-LEIBNITZ und Herrn Prof. E. O. FISCHER danken wir für das Interesse und die wertvolle Förderung der Arbeit. Herr R. KOCH half uns beim Aufbau der Apparatur.

<sup>17</sup> I. GASTEOIS u. I. QUIDORT, C. R. Acad. Sci., Paris **255**, 1257 [1961].

<sup>18</sup> C. E. JOHNSON, W. MARSHALL u. G. J. PERLOW, private Mitteilung.

<sup>19</sup> R. E. WATSON, Phys. Rev. **119**, 1934 [1960].

## Intensitätsmessung mittelschneller Elektronen durch den Leitungseffekt von CdS und Anwendung bei der Elektronenbeugung am amorphen Germanium

Von K. KAMBE

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft \*, Berlin-Dahlem  
(Z. Naturforsch. **17 a**, 499—505 [1962]; eingegangen am 29. März 1962)

Es wurde eine Methode zur Messung der Intensitäten mittelschneller Elektronen (40—60 keV) ausgearbeitet, welche den Effekt der Leitfähigkeitserhöhung von CdS-Einkristallen durch die Elektronenbestrahlung benutzt. Die Untersuchung der Eigenschaften der hergestellten Meßzellen zeigte, daß diese für die Registrierung von Streuintensitätskurven bei der Elektronenbeugungsuntersuchung amorpher Substanzen sehr gut brauchbar waren.

Zur Registrierung der Beugungskurve mit einem Schreiber wurde eine Kompensationsmethode entwickelt, die mit Hilfe einer zweiten Meßzelle die Schwankung des Primärstrahls aus der registrierten Kurve eliminiert. Die Genauigkeit der Intensitätsmessung betrug durchschnittlich 1%. Der steil abfallende Untergrund der Beugungskurve wurde bei der Registrierung automatisch abgezogen, so daß eine rotierende Sektorblende nicht angewandt zu werden brauchte.

Das Meßverfahren wurde versuchsweise auf die Strukturuntersuchung des amorphen Germaniums angewendet. Die Reproduzierbarkeit der Intensitätskurve war sehr gut. Die nach der gemessenen Intensitätskurve durch FOURIER-Transformation berechnete Atomverteilungskurve zeigte gute Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen.

Das bisher meist angewandte photographische Verfahren zur Intensitätsmessung bei Elektronenbeugungsversuchen erfordert bekanntlich komplizierte Maßnahmen, falls eine hohe Genauigkeit angestrebt wird; diese kann bestenfalls einige Prozent betragen. Zur Steigerung der Präzision hat man neuerdings elektrische Meßverfahren ausgearbeitet, wobei gleichzeitig hohe Auflösung und die Möglich-

keit einer Registrierung durch ein schreibendes Meßgerät angestrebt wurde. Dieses Ziel läßt sich durch direkte Strommessung mit einem FARADAY-Käfig und auch mit Verwendung von GEIGER-Zählrohren (LENNANDER<sup>1</sup>) nicht erreichen. Es ist über folgende Meßverfahren berichtet worden:

(1) Szintillationszähler (Leuchtkristall und Photomultiplier) (MARTON u. Mitarbb.<sup>2</sup>),

\* Abt. Prof. Dr. K. MOLIÈRE.  
<sup>1</sup> L. LENNANDER, Ark. Fys. **8**, 551 [1954].

<sup>2</sup> L. MARTON, J. A. SIMPSON u. T. F. McCRAW, Rev. Sci. Instrum. **26**, 855 [1955].