

Von Anton Lef* und Tilman Butz

Das Studium von Kernquadrupol-Wechselwirkungen, d.h. der Größe, Symmetrie und Orientierung des elektrischen Feldgradiententensors, liefert wertvolle Informationen über Ladungsdichteverteilungen. Während NMR- und Mößbauer-Spektroskopie zu Routineverfahren in der Chemie geworden sind, gilt dies für die zeitaufgelöste Spektroskopie der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation nicht. Dabei ist diese Technik für Anwendungen in der Chemie (z.B. vergleichendes Studium der Bindungsverhältnisse von anorganischen Komplexen im Festkörper und in Lösung oder in der Schmelze), der Molekularbiologie (z.B. intramolekulare Dynamik von Biomolekülen) und der Materialforschung (z.B. Untersuchung von Katalysatoroberflächen) unter anderem wegen des extrem geringen Substanzbedarfs und der Temperaturunabhängigkeit der Empfindlichkeit besonders gut geeignet. Beobachtet wird die Variation des elektrischen Feldgradiententensors (Größe, Symmetrie, gegebenenfalls Orientierung) als Funktion äußerer Parameter (bei Reaktionen als Funktion des Umsatzes). Zur Interpretation der Meßergebnisse müssen beobachtete Signale bekannten Spezies oder Konfigurationen zugeordnet werden. In diesem Fortschrittsbericht wird ein Überblick über moderne Anwendungen der Winkelkorrelationsspektroskopie gegeben.

1. Einleitung

NMR- und Mößbauer(ME)-Spektroskopie sind wohl etabliert und aus chemischen Laboratorien nicht mehr wegzudenken. Im Gegensatz dazu ist eine weitere, auf Hyperfeinwechselwirkungen basierende Spektroskopie, die der gestörten Winkelkorrelation (Perturbed Angular Correlation, PAC), bei Chemikern praktisch unbekannt. Gründe dafür sind, daß diese Spektroskopie radioaktives Material erfordert und daß sie jahrzehntelang nahezu ausschließlich von Kernphysikern^[1-8] betrieben wurde. Erst seit etwa 1970 wird sie verstärkt auf Probleme der Festkörperphysik, Chemie und Biologie angewendet. Die Methode beruht darauf, daß die Emissionsrichtung eines beim Kernzerfall ausgesandten Teilchens wegen der Drehimpulserhaltung streng mit der Orientierung des Kernspins korreliert ist. Normalerweise nehmen die Kernspins jede beliebige Orientierung ein, so daß die „Information“ über die räumliche Korrelation verlorengeht. Werden dagegen die Kerne in einem äußeren Magnetfeld bei sehr tiefen Temperaturen ausgerichtet, kann man mit Detektoren, die unter 0 und 90° zur Orientierungsachse aufgestellt sind, unterschiedliche Zählraten messen (Anisotropie der Strahlung). Da die Orientierung der Kerne^[6] erst bei einigen mK gelingt, ist dieses Meßverfahren für chemische Anwendungen ungeeignet. Es gibt allerdings eine weitere Methode zum Nachweis der Anisotropie: die Winkelkorrelation (theoretische Vorhersage 1940^[9], erster experimenteller Nachweis 1947^[10]). Hierzu verwendet man angeregte Kerne, die über

eine Teilchenkaskade (Abb. 1) zerfallen. Mit der Beobachtung des ersten Teilchens wird aus dem Ensemble der beliebig orientierten Kerne ein Unterensemble ausgewählt.

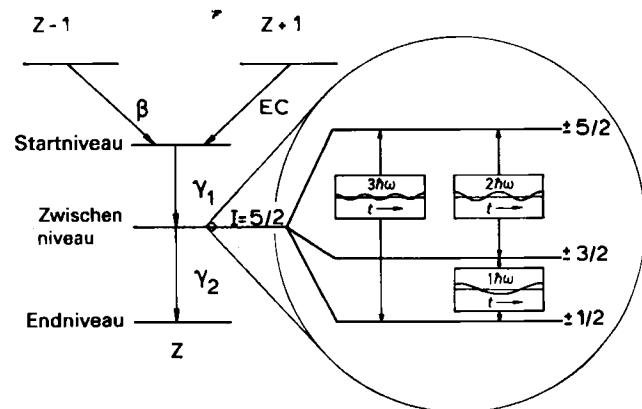


Abb. 1. Links: Schematische Darstellung des Zerfalls eines angeregten Kerns mit der Kernladung Z über eine γ - γ -Kaskade. Das Startniveau kann über einen β -Zerfall (Mutterisotop mit Kernladung $Z-1$) oder über einen Elektroneinfang(EC)-Prozeß (Mutterisotop mit Kernladung $Z+1$) besetzt werden. Bei hinreichend langlebigem Startniveau ($\tau_{1/2} \geq h$) spricht man von einem isomeren Zerfall (IT). Rechts: Vergrößerte Darstellung des durch Kernquadrupol-Wechselwirkung aufgespaltenen Zwischenstufen mit $I=5/2$. Wenn die Lebensdauer τ_N dieses Zustands hinreichend lang ist ($\tau_N \approx 1 \text{ ns} - 1 \mu\text{s}$), kann man die den Energieunterschieden proportionalen Kernspin-Präzessionsfrequenzen $n\omega$ (oder deren Überlagerung) beobachten. (Siehe auch Abschnitt 2.)

Durch eine Koinzidenzmessung erreicht man, daß dann nur die von diesem Unterensemble ausgesandten zweiten Teilchen der Kaskade nachgewiesen werden. Dies führt – unabhängig von der Art der Teilchen (α , β , γ oder CE^[11]) –

[*] Dr. A. Lef
Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
Walther-Meißner-Straße 8, D-8046 Garching

Dr. T. Butz
Physik-Department E 15 der Technischen Universität München
D-8046 Garching

[*] CE = Konversionselektronen: Statt eines γ -Quants kann beim Übergang von einem angeregten Kernzustand in einen anderen auch ein Hüllenelektron emittiert werden.

in Detektoren mit 90°- und 180°-Anordnung zueinander zu unterschiedlichen Koinzidenzraten. Allerdings ist die Beobachtung von α - oder β -Teilchen für die Chemie weniger geeignet, da diese Teilchen sehr leicht im Reaktionsgefäß absorbiert werden. Die Kerne können nicht nur bei tiefen Temperaturen, sondern auch bei einer Kernreaktion, die durch Teilchenbeschluß aus Beschleunigern ausgelöst wird, orientiert werden. Wird dann die Winkelverteilung der emittierten Teilchen auf die Richtung des eintretenden Strahls bezogen, erhält man die gestörte Winkelverteilung (Perturbed Angular Distribution, PAD)^[11]. Für PAD-Studien eignen sich viele Isotope^[11], unter denen vor allem ^{19}F ^[12] für Anwendungen in der Chemie vielversprechend ist, wenn man die Problematik von Strahlenschäden in der Probe in den Griff bekommt. Bislang wurde aber fast ausschließlich die γ - γ -Winkelkorrelation in der Chemie angewendet. Sie kann durch Wechselwirkung der Kernmomente mit extranuklearen Feldern gestört werden^[13-15], sofern der Kern genügend Zeit im Zwischenzustand verbringt. Störungen durch magnetische Wechselwirkungen, speziell durch Hyperfeinfelder in magnetisch geordneten Systemen, sind ausführlich studiert und in Tabellenwerken^[16] sowie in den Übersichten von Rinneberg^[17] und Foraker und Vianden^[18] beschrieben. Die zweite Art von Störung der Winkelkorrelation beruht auf der Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit elektrischen Feldgradienten (EFG), die durch die Ladungsdichteverteilung hervorgerufen werden. Diese wiederum spiegeln die chemischen Bindungsverhältnisse wider. Die Kernquadrupol-Wechselwirkung (Nuclear Quadrupole Interaction, NQI) wird erst verstärkt PAC-spektroskopisch untersucht, seit die zeitintegrale PAC- durch die zeitdifferentielle (Time Differential, TD) PAC-Spektroskopie^[*] verdrängt wurde. Da die TDPAC-Spektroskopie wesentlich detailliertere Aussagen liefert (z. B. über Plätze mit unterschiedlicher Ladungsdichteverteilung im selben Material), beschränken wir uns in diesem Beitrag auf sie. Die Anwendung der TDPAC-Spektroskopie auf chemische Fragen ist in mehreren Übersichten behandelt worden^[17-22], wobei Vargas^[19] und Adloff^[20] die Chemie nach Kernzerfällen („hot atom chemistry“, „after-effects“, siehe auch Thun^[23]) betonen.

Wir berichten hier über neuere Untersuchungen, die der TDPAC-Spektroskopie einen noch größeren Anwendungsbereich in der Chemie erschließen. Zuvor werden eine kurze Einführung in die NQI und in die Theorie der TDPAC-Spektroskopie sowie eine Beschreibung experimenteller Aspekte (Apparatur, Datenverarbeitung, Probenpräparation) gegeben. Ferner werden die Vor- und Nachteile dieser Methode gegenüber der NMR- und der Möbbauer-Spektroskopie herausgestellt. Die Beispiele in der sich anschließenden Übersicht über den Einsatz der TDPAC-Spektroskopie im Grenzgebiet von Chemie, Physik und Biologie wurden unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, inwieweit mit dieser Technik anders nicht zugängliche Informationen gewonnen werden können. Neben eini-

gen Untersuchungen an Flüssigkeiten nehmen die aus dem Bereich der Materialforschung den größten Raum ein (amorphe Festkörper, Oberflächen, sondenspezifische Wechselwirkungen auf atomarer Ebene, strukturelle Phasenumwandlungen und Festkörperreaktionen). Auf biologische Anwendungen der TDPAC-Spektroskopie wird nur kurz eingegangen, da sie in einer neuen Übersicht von Bauer^[24] ausführlich behandelt wurden.

2. Theorie der Kernquadrupol-Wechselwirkung

Wenn ein nichtsphärischer Kern in ein inhomogenes elektrisches Feld gebracht wird, nimmt er bezüglich des Gradienten dieses Feldes (EFG) bestimmte Orientierungen ein^[25-27], d. h. er verhält sich ähnlich wie ein magnetischer Dipol in einem magnetischen Feld. Die quantenmechanische Beschreibung ergibt für einen axialsymmetrischen EFG die Energiewerte

$$E_m = e^2 q Q \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \quad \text{mit } m = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad (1)$$

Hier bedeuten eQ das Kernquadrupolmoment, eq die größte Komponente des EFG-Tensors ($= V_{zz}$), I den Kernspin und m die Orientierungquantenzahl. So spaltet z. B. ein Kernzustand mit $I = 5/2$ in drei Zustände auf (vgl. Abb. 1), die sich in ihrer Energie um $\Delta E_{m,m'}$ unterscheiden.

$$\Delta E_{m,m'} = E_m - E_{m'} = 3e^2 q Q (m^2 - m'^2) / 40 \quad (2)$$

d. h.

$$\begin{aligned} \Delta E_{\pm 3/2, \pm 1/2} &= 6e^2 q Q / 40 = \hbar \omega_0 \\ \Delta E_{\pm 5/2, \pm 3/2} &= 12e^2 q Q / 40 = \hbar 2\omega_0 \\ \Delta E_{\pm 5/2, \pm 1/2} &= 18e^2 q Q / 40 = \hbar 3\omega_0 \end{aligned}$$

In Analogie zur Larmor-Präzession kann man sich diese Zustände als Präzession des Kernspins mit den Frequenzen ω_0 , $2\omega_0$ und $3\omega_0$ veranschaulichen. Der EFG ist definiert als ein spurloser Tensor, der sich im Hauptachsenkoordinatensystem schreiben lässt als

$$\begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (3)$$

Die Komponenten ordnet man so, daß $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, und definiert den Asymmetrieparameter η gemäß

$$\eta = |(V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}| \quad (4)$$

Axiale Symmetrie wird durch $V_{xx} = V_{yy}$, d. h. $\eta = 0$ beschrieben. Bei Abweichung von der axialen Symmetrie erhält man $0 < \eta \leq 1$, eine modifizierte Aufspaltung der Energieniveaus und damit auch andere Präzessionsfrequenzen.

Der Zusammenhang zwischen der Ladungsverteilung $\rho(r)$ und dem EFG-Tensor lautet

$$V_{\kappa\nu}(r) = \int \rho(r') \frac{(3\kappa\nu - \delta_{\kappa\nu}r'^2)}{|r - r'|^5} dx' dy' dz' \quad (5)$$

$\kappa, \nu = x, y, z$; $\delta_{\kappa\nu}$ = Kronecker-Symbol ($= 1$ für $\kappa = \nu$, $= 0$ sonst)

[*] Bei der integralen PAC-Spektroskopie wird die Koinzidenzrate ohne zeitliche Auflösung als Funktion des Winkels zwischen den Detektoren gemessen. Dagegen werden bei der TDPAC-Spektroskopie diese Ereignisse auch nach der Zeit aufgelöst, die zwischen dem Eintreffen des ersten Teilchens in einem Detektor und dem Eintreffen des zweiten Teilchens im anderen Detektor vergeht.

Entwickelt man die Ladungsverteilung nach Multipolen, so sieht man, daß nur die Multipolkomponenten mit $l=2$ zum EFG beitragen. Im Prinzip kann man den EFG mit Punktladungsmodellen oder semiempirischen Bindungsmodellen^[24-28], aus ab-initio-Berechnungen der Ladungsverteilungen^[29, 30] oder experimentell bestimmten Ladungsverteilungen^[31] ableiten. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist jedoch meist unbefriedigend. Das Hauptproblem ist die genaue Beschreibung der quadrupolaren Rumpfpolarisation – speziell für die schweren Elemente –, die durch einen äußeren EFG hervorgerufen wird (Sternheimer-Effekt^[32]). Trotz dieser Probleme bei der theoretischen Behandlung des EFG-Tensors sind aus der experimentellen Bestimmung seiner Orientierung, Symmetrie und Größe gerade in der Chemie häufig nützliche Informationen zu erhalten.

3. TDPAC – eine kurze Einführung

3.1. Theorie der TDPAC

Die Theorie der zeitdifferentialen gestörten Winkelkorrelation^[33, 34] soll nur soweit dargestellt werden, wie sie für das Verständnis dieses Beitrags relevant ist. Für die Winkelkorrelation kann man schreiben

$$W(\theta) = 1 + A_2 P_2(\cos \theta) + \dots [^*] \quad (6)$$

Hier bedeutet $W(\theta)$ die Koinzidenzrate zwischen den beiden Quanten, die mit dem Winkel θ zueinander detektiert werden; P_2 ist ein Legendre-Polynom, A_2 die Anisotropie der Kaskade, die ausschließlich von Kerneigenschaften abhängt.

Falls der Kern im Zwischenniveau (Abb. 1) im Mittel eine Zeit τ_N verweilt, kann man für Proben ohne Vorzugsorientierung die Koinzidenzrate als Funktion von θ und der Zeit t schreiben als

$$W(\theta, t) = \exp(-t/\tau_N) (1 + A_2 G_2(t) P_2(\cos \theta) + \dots) \quad (7)$$

mit $G_2(t)$ als Störfunktion (siehe Abb. 2). Im Fall eines axial-symmetrischen, statischen EFG^[**] erhält man z. B. für $I=5/2$

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^3 a_n \cos(n\omega_0 t) \quad (8)$$

$$a_0 = 0.2; a_1 = 0.371; a_2 = 0.286; a_3 = 0.143$$

Hier bedeutet ω_0 die Präzessionsfrequenz [vgl. Gl. (2)]. Diese Störfunktion enthält alle Informationen über die NQI. In der Praxis können folgende Effekte eine Rolle spielen:

- (1) Der endliche Raumwinkel der Detektoren reduziert die beobachtbaren Anisotropien A_2 .
- (2) Inäquivalente Sondenplätze in der Einheitszelle oder inäquivalente Plätze aufgrund der Koexistenz mehrerer

[*] Höhere Terme der Form $A_4 P_4(\cos \theta)$ sind oft vernachlässigbar.

[**] „Statistisch“ bedeutet hier, daß einerseits Variationen des EFG sehr langsam sind im Vergleich zur Präzessionszeit $2\pi/\omega_0$ und daß andererseits die Fluktuationen (z. B. aufgrund von Gitterschwingungen) so schnell sind, daß der Kern ihnen nicht folgen kann und nur den zeitlichen Mittelwert „sieht“.

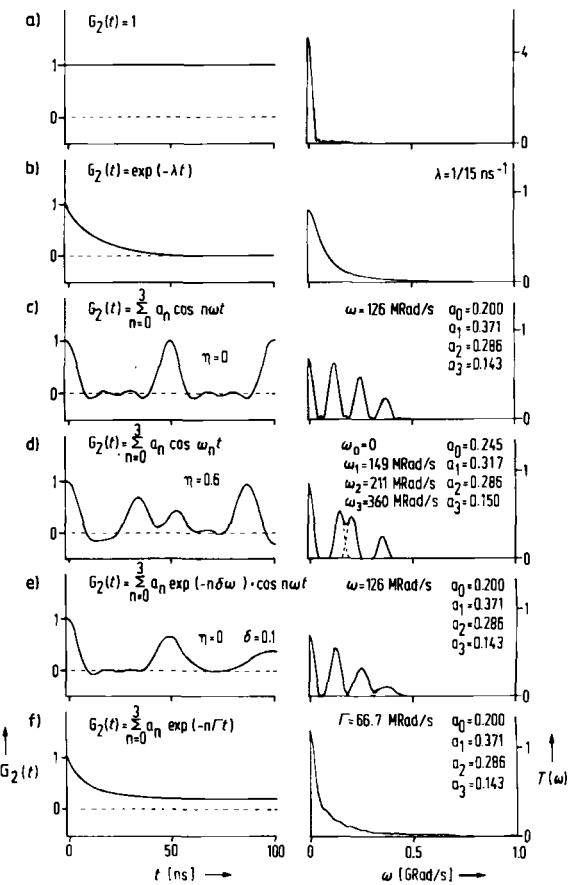


Abb. 2. Typische Störfunktionen $G_2(t)$ (links) und deren Fourier-Transformierte (rechts, Intensität $I(\omega)$ in willkürlichen Einheiten) für reine NQI ($I=5/2$; Proben ohne Vorzugsrichtung). a) Ohne Störung, z. B. $V_{zz}=0$ oder extrem schnelle Relaxation (Entkopplung des Kernspins von der Umgebung). Die Breite des Peaks bei $\omega=0$ ist durch das Zeitintervall und die verwendete Fensterfunktion (Kaiser-Bessel, $\beta=4$) bedingt. b) Schnelle Relaxation (isotroper Rotator) [33, 34]. Die Abfallkonstante ist das Produkt aus mittlerer quadratischer Präzessionsfrequenz und der Korrelationszeit für die Reorientierung proportional. Die Fourier-Transformierte ist eine Lorentz-Funktion, gefaltet mit der instrumentellen Auflösungsfunktion (siehe a). c) Zeitunabhängige NQI mit axialer Symmetrie ($\eta=0$). d) Zeitunabhängige NQI mit axialer Asymmetrie ($\eta=0.6$). e) Wie c), aber zusätzlich mit einer Frequenzverteilung $\delta=0.1$ um die mittlere Präzessionsfrequenz ω . f) Zeitunabhängige NQI mit einer Halbwertsbreite $\Gamma=66.7$ MRad/s zentriert um eine mittlere Frequenz $\omega=0$. Die Fourier-Transformierte besteht aus drei Lorentz-Funktionen und einer Delta-Funktion, gefaltet mit der instrumentellen Auflösungsfunktion (siehe a).

rer Phasen in der Probe führen zu einer Überlagerung (Superposition) von Störfunktionen, z. B. für ein Zweiphasensystem

$$G_2(t) = \alpha G_2^I(t) + (1 - \alpha) G_2^{II}(t) \quad (9)$$

- (3) Eine endliche Frequenzverteilung um eine mittlere Präzessionsfrequenz ω_0 aufgrund von Inhomogenitäten führt z. B. für eine Lorentz-förmige Frequenzverteilung mit einer halben Halbwertsbreite δ zu gedämpften Oszillationen und zu einer Linienverbreiterung der Fourier-Transformierten von G_2 :

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^3 a_n \exp(-n\delta\omega_0 t) \cos(n\omega_0 t) \quad (10)$$

- (4) Die endliche Zeitauflösung des Spektrometers unterdrückt höhere Frequenzen zunehmend. Als eine grobe Näherung für die Faltung von $\exp(-t/\tau_{\text{res}}) G_2(t)$ mit der Zeitauflösungsfunktion des Spektrometers, die oft Gauß-förmig mit einer Breite τ_{res} angenommen wird, erhält man

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^3 a_n \exp\left(-\frac{1}{2} \tau_{\text{res}}^2 n^2 \omega_0^2\right) \cos(n \omega_0 t) \quad (11)$$

Man beachte, daß durch die endliche Zeitauflösung nicht die Oszillationen gedämpft, sondern lediglich die Amplituden der cosinus-Terme modifiziert werden.

- (5) Für Proben mit Textur oder für orientierte Kristalle müssen die Gleichungen (6-11) modifiziert werden. Man kann aber immer noch Störfunktionen der Form von Gleichung 8 verwenden. Die Intensitäten der cosinus-Terme hängen jetzt von der Kristallorientierung ab.
 (6) Weicht der EFG-Tensor von der axialen Symmetrie ab, sind die Intensitäten und Präzessionsfrequenzen zusätzlich Funktionen des Asymmetrieparameters η .

Zur Illustration sind einige wichtige Störfunktionen mit ihren Fourier-Transformierten in Abbildung 2 dargestellt.

3.2. Apparatives

Bei jeder TDPAC-Messung muß ein Paar von durch ihre Energie charakterisierten γ -Quanten nachgewiesen werden. Ferner muß man möglichst genau das Zeitintervall zwischen der Emission des ersten und des zweiten Quants bestimmen. Schließlich sollte die Nachweiswahrscheinlichkeit pro Detektor möglichst 100% sein, da die Wahrscheinlichkeit für den Nachweis einer verzögerten Koinzidenz als Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten sonst sehr rasch zu klein wird.

Unsere TDPAC-Apparatur (Abb. 3) besteht aus vier Detektoren, die in einer Ebene angeordnet sind. Jeder Detektor enthält einen Szintillationskristall (z. B. NaI(Tl), Größe $1.75'' \times 2''$), der über einen optischen Koppler auf einen Photomultiplier aufgebracht ist (☒). Die Information der Detektoren wird auf zwei Arten abgegriffen und getrennt analysiert. Im „slow“-Kreis werden die Signale nach ihrer γ -Energie (proportional der Fläche unter den Signalen) analysiert und die Koinzidenzen geeigneter Signale zweier Detektoren festgelegt (hier ist die Zeitauflösung ohne Bedeutung). Im „fast“-Kreis wird der Zeitunterschied zwischen zwei Signalen unabhängig von deren Energie bestimmt. Hierzu wird der Zeitpunkt des Eintreffens im Detektor über „Constant Fraction Trigger (CFT)“ ermittelt (Anstiegsflanke des Signals) und in einen Zeit-Amplituden-Konverter (TAC) gegeben. Das Ausgangssignal dieses TAC wird über einen Analog-Digital-Wandler (ADC) in einem Vielkanalanalysator (MC) gespeichert, falls für eine der Detektorkombinationen über den „slow“-Kreis eine gültige Koinzidenz festgestellt wurde. Je nach Detektorkombination wird über eine „routing“-Einheit die entsprechende Untergruppe des Vielkanals angesprochen. Die Aktivität der Probe muß so niedrig gehalten werden (ca. $10 \mu\text{C}$), daß während der Tätigkeit beider Kreise bis zum Abspeichern im Vielkanal (typischerweise $10-20 \mu\text{s}$) keine

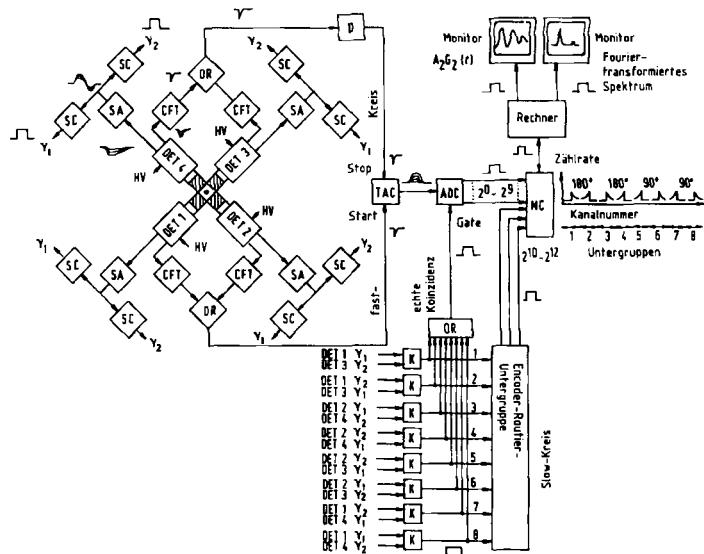


Abb. 3. Blockschaltbild für ein Vier-Detektor-TDPAC-Spektrometer. DET = Detektor, HV = Hochspannungsversorgung, OR = Oder-Gatter, D = Verzögerung, SA = Spektroskopieverstärker, SC = Einkanaldiskriminator, K = Koinzidenz, • = Präparat. Erläuterung siehe Text.

weiteren Kerne zerfallen. Auf diese Weise werden gleichzeitig acht von zwölf möglichen Koinzidenzspektren gewonnen. Auf einem konstanten Untergrund, der von zufälligen Koinzidenzen herrührt (zwei Kerne zerfallen etwa zur gleichen Zeit, die zugehörigen γ -Quanten treffen zufällig zwei Detektoren und täuschen so eine Koinzidenz vor), erhält man eine exponentiell abfallende Kurve der echten Koinzidenzen; dieser Kurve (Lebensdauer des Zwischenstoffs B) ist das Präzessionssignal $A_2 G_2(t)$ überlagert. Die exponentielle Kurve fällt nach rechts ab, wenn der Startdetektor γ_1 nachweist, nach links, wenn γ_2 nachgewiesen wird. Der Zeitnullpunkt wird mittels einer Zeitverzögerung in der Stopeleitung zum TAC auf die Mitte einer Vielkanaluntergruppe gesetzt. Weitere Einzelheiten zum „fast-slow“-Prinzip findet man in [17, 35].

3.3. Datenverarbeitung

Die Datenreduktion beginnt in jeder Datengruppe mit der Subtraktion des zufälligen Untergrunds. Er wird aus dem Teil des Spektrums berechnet, der keine echten Koinzidenzen enthält, d. h. aus dem Bereich „negativer“ Zeiten. Als nächstes werden alle nach links abfallenden Spektren invertiert und alle acht Spektren auf einen gemeinsamen Zeitnullpunkt t_0 verschoben. Dieses t_0 einer jeden Untergruppe ist vorher durch die Messung prompter Koinzidenzen, z. B. von einer ^{22}Na -Quelle, bestimmt worden. Hierbei wird auch die instrumentelle Zeitauflösung τ_{res} bestimmt. Jetzt läßt sich folgendes Verhältnis bilden

$$R(t) = 2 \frac{\sqrt[4]{W_{13} W_{31} W_{24} W_{42}} - \sqrt[4]{W_{14} W_{41} W_{23} W_{32}}}{\sqrt[4]{W_{13} W_{31} W_{24} W_{42}} + 2 \sqrt[4]{W_{14} W_{41} W_{23} W_{32}}} \quad (12)$$

mit W_{ij} als Zählrate echter Koinzidenzen zwischen den Detektoren i (γ_1) und j (γ_2). Die Faktoren des exponentiellen Abfalls kürzen sich heraus (exakt für $\tau_{\text{res}}=0$), ebenso wie die Effizienzen der Detektoren. Dieses Verhältnis ergibt das TDPAC-Spektrum; für Pulverproben gilt

$R(t) = A_2 G_2(t)$ ($A_4 G_4$ -Term vernachlässigt). Da die Zahl echter Koinzidenzen mit der Zeit abnimmt, sinkt auch die statistische Genauigkeit mit zunehmender Verzögerungszeit zwischen der Aussendung von γ_1 und γ_2 (größere Fehlerbalken).

Häufig werden theoretische Funktionen [z. B. Gl. (10)] an die Meßkurven angepaßt. Dabei werden vollständige analytische Ausdrücke für den Effekt der endlichen Zeitauflösung^[36] verwendet. Als Ergänzung zu dieser Anpassung sind Fourier-Transformierte der reduzierten Daten $R(t)$ sehr nützlich, die mit Kaiser-Bessel-Fensterfunktionen (Unterdrückung von Seitenbändern) aus den durch eine angemessene Zahl von Nullen ergänzten Daten (Vermindern von Abbrucheffekten und Sicherstellen der für die schnelle Fourier-Transformation notwendigen 2^N Datenpunkte) erhalten werden. Die Berechnung von $A_2 G_2(t)$ und des zugehörigen Fourier-transformierten Spektrums ist an einem Tischrechner, der mit dem Spektrometer direkt verbunden ist, quasi on-line durchführbar.

3.4. Isotope und Probenpräparation

Die radioaktiven Isotope werden in Kernreaktoren (Neutroneneinfang), Beschleunigern oder Cyclotrons (Kernreaktionen durch Teilchenbeschuß) hergestellt. Für die TDPAC-Spektroskopie gut geeignete Isotope sind in Tabelle 1 nach folgenden Kriterien zusammengestellt:

Tabelle 1. Für die TDPAC-Spektroskopie geeignete Isotope [17]. Die bisher am häufigsten benutzten Isotope sind mit einem Stern versehen. Mutterisotop mit Halbwertszeit $\tau_{1/2}$; Art des Zerfalls zum Tochterisotop (vgl. auch Abb. 1); γ -Energien der Kaskade; Spin I und Halbwertszeit $\tau'_{1/2}$ des Zwischenstufen, Anisotropie A_2 der Kaskade.

Mutter-isotop	$\tau_{1/2}$	Zerfalls-art	Tochter-isotop	γ -Energie [keV]	I	$\tau'_{1/2}$ [ns]	A_2 [%]
⁹⁹ Mo	2.75 d	β^-	⁹⁹ Tc	739, 181 739, (40),	5/2 5/2	3.6 3.6	+ 9.5(4) - 12
				141 [a]			
⁹⁹ Rh	15 d	EC, β^+	⁹⁹ Ru	528, 90 353, 90	3/2 3/2	20.7 20.7	- 22.1 - 13.1
¹⁰⁰ Pd	3.6 d	EC	¹⁰⁰ Rh	84, 75	2	214.5	+ 17.3
^{111m} Cd*	48.6 min	IT	¹¹¹ Cd	151, 245	5/2	84.1	+ 17.5(1.4)
¹¹¹ In*	2.8 d	EC	¹¹¹ Cd	171, 245	5/2	84.1	- 18.0(2)
^{116m} Sb	60.4 min	EC, β^+	¹¹⁶ Sn	543, 1072	5	370	+ 13
¹¹⁷ Cd	2.4 h	β^+	¹¹⁷ In	90, 345	3/2	58.7	- 36
^{118m} Sb	5 h	EC, β^+	¹¹⁸ Sn	254, 1092	5	21.7	+ 10.7
¹⁴⁰ La	40.3 h	β^-	¹⁴⁰ Ce	329, 487	4	3.5	- 9.2(1.2)
¹⁵⁵ Tb	5.3 d	EC	¹⁵⁵ Gd	180, 87	5/2	6.4	- 12.7(2.2)
¹⁷² Lu	6.7 d	EC	¹⁷² Yb	91, 1094	3	7.8	+ 38(1)
¹⁸¹ Hf*	42.4 d	β^-	¹⁸¹ Ta	133, 482	5/2	10.8	- 25.8(3)
¹⁸⁷ W	23.9 h	β^-	¹⁸⁷ Re	480, 72	9/2	563	- 12
^{199m} Hg	42.6 min	IT	¹⁹⁹ Hg	374, 158	5/2	2.45	+ 25
^{204m} Pb	67 min	IT	²⁰⁴ Pb	911, 375	4	270	+ 24(1)

[a] Tripel-Kaskade (40 keV unbeobachtet).

lange Lebensdauer des Mutterisotops (oder des isomeren Zustands, der durch ein „m“ nach der hochgestellten Massenzahl gekennzeichnet wird); große Anisotropie der Kaskade; nicht zu niedrige γ -Energien (Absorption!); geringe Konversion der Übergänge (sonst Emission von Konversionselektronen statt γ -Quanten); geeignet lange Lebensdauer des Zwischenzustands B; großes Kernquadrupolmoment.

Bei der Wahl eines Isotops sollte folgendes berücksichtigt werden: (1) Ideal ist, wenn von einem der Elemente in

der zu untersuchenden Probe ein Isotop mit isomeren Zerfall existiert (keine Kernumwandlung, d. h. keine präparativen Probleme und keine Probleme bedingt durch „Heiße Chemie“ (chemische und elektronische Nacheffekte)^[23,37]). (2) Ist das Mutterisotop ein Bestandteil der Probe, gibt es zwar keine präparativen Schwierigkeiten, aber da die Messung an einem Fremdatom durchgeführt wird, können chemische Nacheffekte wie das Aufbrechen schwacher Bindungen^[37] oder elektronische Nacheffekte bei einer im Vergleich zur Lebensdauer des Startniveaus zu langsamen Umverteilung der Elektronenhülle auftreten (bei EC gibt es eine Auger-Kaskade!). In Metallen trifft dies nicht zu, möglicherweise aber in Halbleitern und Isolatoren. (3) Ist das Tochterisotop ein Bestandteil der Probe, kann es fremdatomspezifische Probleme nur bei der Probenpräparation geben. (4) Ist weder das Mutter- noch das Tochterisotop Bestandteil der Probe, kann man fremdatomspezifische Probleme sowohl beim Präparieren als auch beim Messen haben.

Die hier aufgeführten Probleme müssen nicht immer relevant sein, sollten aber vor Beginn der Untersuchung beachtet werden. Für eine ganze Reihe interessanter Anwendungen ist eine Fremdatomsonde geradezu Voraussetzung (z. B. Kerntransmutationsdotierung, Fremdatom-Defekt-Komplexe). In der Regel ist man an einem substitutionellen Einbau der Sonde interessiert, der am ehesten gewährleistet ist, wenn die Mutter-/Tochterisotope und das Wirtsmaterial Verbindungen mit isomorphen Strukturen oder Legierungen mit volliger Mischbarkeit bilden. Grundsätzlich kann man zwei Präparationsverfahren unterscheiden: (1) Die radioaktive Sonde wird während der Synthese in die zu untersuchende Substanz eingebracht. (2) Sie wird in der fertigen Probe durch eine Kernreaktion (Bestrahlung mit Neutronen oder Ionen) hergestellt, sofern neben dem gewünschten Isotop nur vernachlässigbare Mengen anderer radioaktiver Isotope erzeugt werden. In der Regel müssen die dabei gleichzeitig verursachten Strahlenschäden durch Ausheilen beseitigt werden. Im Prinzip genügen 10^{10} – 10^{12} Sondenatome, so daß sehr kleine Substanzmengen für eine Untersuchung ausreichen. Allerdings ist die Präparation ohne inaktiven Träger, d. h. ohne andere, nicht radioaktive Isotope desselben Elements, oft schwierig.

3.5. Methodenvergleich

Hier sollen die Vor- und Nachteile der TDPAC-Spektroskopie im Vergleich mit den bekannten hyperfeinspektroskopischen Techniken NMR/NQR- und ME-Spektroskopie diskutiert werden. Der Hauptnachteil der TDPAC-Spektroskopie ist, daß man grundsätzlich mit radioaktivem Material arbeiten muß, jedoch sind die benötigten Aktivitäten sehr niedrig (10–100 μ C). Dem stehen enorme Vorteile gegenüber:

- (1) Die Substanzmengen können sehr klein sein (üblicherweise 1–100 mg).
- (2) Keine nennenswerte Einschränkung in der Wahl der Reaktionsgefäße wegen der meist hohen γ -Energien (im Gegensatz zu ME).

- (3) Temperaturunabhängigkeit der Empfindlichkeit (kein Debye-Waller-Faktor wie bei ME, kein Boltzmann-Faktor wie bei NMR).
- (4) Unempfindlichkeit gegenüber Vibrationen (im Gegensatz zu ME); daher kann z. B. mit gerührten Bädern gearbeitet werden.
- (5) Kein Magnetfeld, keine Hochfrequenzfelder nötig wie bei NMR.
- (6) Kleine NQIs können besser aufgelöst werden als bei ME.
- (7) Im Unterschied zur ME- und NMR-Spektroskopie ist es aus meßtechnischen Gründen praktisch unmöglich, nur einen Ausschnitt des gesamten Hyperfeinspektrums zu beobachten (Geschwindigkeitsbereich bzw. Feldvariation zu klein); darüber hinaus ist die Signalgröße (= Anisotropie) eine Konstante, die nur von Kerngrößen abhängt. Daher ist die Summe aller beobachteten Signalintensitäten eines TDPAC-Spektrums konstant, d. h. in heterogenen Systemen muß die Summe der Anteile aller inäquivalenten Sondenpositionen immer 100% ergeben (Probleme können nur durch ungenügende Zeitauflösung entstehen).
- (8) Anders als bei ME und NMR können die Linienbreiten in den Fourier-transformierten Spektren (= Dämpfung der Oszillationen in den A_2G_2 -Spektren) durch apparative Maßnahmen praktisch nicht beeinflußt werden. Daher lassen sich kleine Platzinhomogenitäten mit großer Zuverlässigkeit nachweisen.
- (9) Reorientierungsbewegungen des EFG sind in aller Regel eindeutig nachweisbar und gut von statischen, inhomogenen EFG-Verteilungen unterscheidbar.
- (10) Nicht zuletzt sind die für die TDPAC-Spektroskopie geeigneten Isotope eine nützliche Ergänzung zu den ME- und NMR-spektroskopisch zugänglichen Isotopen.

4. Anwendungen auf Lösungen und Schmelzen

In Lösungen und Schmelzen erhält man in der Regel TDPAC-Spektren wie in Abbildung 2b, d. h. ein exponentielles Abklingen der Anisotropie mit einer Abfallkonstante^[33, 38]

$$\lambda_k = k(k+1)^{3/2} \tau_c \langle \omega^2 \rangle [4 \cdot I(1+1) - k(k+1) - 1] \quad k = 2, 4^{[1]} \quad (13)$$

wobei $\langle \omega^2 \rangle$ die mittlere quadratische NQI-Frequenz und τ_c die Reorientierungskorrelationszeit (Taumelbewegung) sind. Eine Abschätzung für $\langle \omega^2 \rangle$ kann durch Einfrieren der Lösung gewonnen werden. Ist der Wert in der gefrorenen Lösung gleich dem des zu lösenden Feststoffs, so liegt in beiden Fällen derselbe (Ionen-)Komplex vor. (Andernfalls hat beim Lösen Depolymerisation oder Ligandenaustausch stattgefunden.) Man nimmt dann an, daß die in gefrorener Lösung vorliegenden Spezies identisch sind mit denen im flüssigen Zustand. Diese Annahme ist am ehesten beim Schockgefrieren gerechtfertigt. Mit bekanntem $\langle \omega^2 \rangle$ läßt sich aus λ_k die Korrelationszeit berechnen, die vom Volumen V der taumelnden Spezies, der Temperatur

[*] Falls $\eta \neq 0$ siehe [39].

T und der Viskosität $\eta^{[1]}$ der Lösung über die Debye-Formel^[40]

$$\tau_c = \frac{\eta V}{k_B T} \quad k_B = \text{Boltzmann-Konstante} \quad (14)$$

abhängt. In der Regel wird aus τ_c das Volumen der gelösten Spezies abgeleitet. Durch Vergleich der für zwei verschiedene Spezies gemessenen Werte für $\langle \omega^2 \rangle$ und τ_c kann man zwischen Ligandenaustausch- und Polymerisationsvorgängen unterscheiden: Sind die Werte für τ_c ähnlich, für $\langle \omega^2 \rangle$ aber verschieden, so unterscheiden sich die Spezies bei vergleichbarer Größe in der Koordination oder in der Art der Liganden; im umgekehrten Fall sind die Koordinationsverhältnisse gleich, und der Polymerisationsgrad ist verschieden.

Obwohl die Empfindlichkeit der TDPAC-Spektroskopie durch die große Bandbreite der beobachteten Abfallkonstanten klar demonstriert wird^[41, 42], gibt es bislang nur sehr wenige systematische Studien von Lösungen, den zu lösenden Substanzen und den gefrorenen Lösungen. Beispiele sind Hf-Komplexe^[39] und $Cd(CH_3)_2^{[22]}$ in nichtwässrigen Lösungsmitteln: Die Komplexe bleiben beim Lösen erhalten und liegen unsolvatisiert vor (Ausnahme: $Hf(tropolon)_4$ in Dimethylformamid und Chloroform; hier findet Ligandenaustausch statt, und es werden Assoziate gebildet). Über den Zerfall $^{99}Mo \rightarrow ^{99}Tc$ [Kurzschreibweise $^{99}Mo(^{99}Tc)$] wurde die Molybdat-Polymerisation als Funktion des pH-Werts untersucht^[43]. Weitere zum Teil unvollständige Studien wurden an In-Porphyrinen^[44], wäßrigen In-Lösungen über den gesamten pH-Bereich^[45] und Hf-Lösungen in HCl (0.01–9 M)^[46–48] durchgeführt. Ferner wurde die Kinetik des OH^\ominus / F^\ominus -Austauschs in wäßrigen Hf-Lösungen^[49] und der In-Bindung an AMP, ATP und andere Biomoleküle^[50] untersucht.

Ähnliche Studien existieren von Metallschmelzen^[**]^[51, 52] und Chalkogenidschmelzen^[53] im Hinblick auf Vorstufen der Verbindungsbildung und auf Assoziationsbildung. Assoziate (diskrete Koordinationsphäre!) treten auf, wenn die heteroatomaren über die homoatomaren Wechselwirkungen dominieren.

5. Anwendungen im Grenzgebiet von Festkörperchemie und Festkörperphysik

5.1. Amorphe Festkörper

Im Gegensatz zu Beugungsmethoden und EXAFS-Untersuchungen, die in amorphen Systemen nur Radialverteilungen der nächsten Nachbarschaft erfassen^[***], liefert die Messung der NQI (Tensorrang zwei) Informationen über Radial- und Winkelverteilung. Aus den Hyperfeinspektren kann eine V_{xx} - η -Verteilung zur näheren Charakterisierung der Nahordnung abgeleitet werden^[54]. Mit der TDPAC-Spektroskopie lassen sich Rekristallisationsvorgänge sowie Molekül- und Verbindungsbildung in extrem frühem Stadium beobachten, wenn die als bekannt vorausgesetzten

[*] Nicht zu verwechseln mit dem Asymmetrieparameter η .

[**] TDPAD-spektroskopisch untersucht.

[***] Ausnahme: „near edge structure“ bei EXAFS [57].

NQI-Parameter der Zwischen- und Endprodukte zur Identifizierung herangezogen werden.

Trotz der hohen Empfindlichkeit der TDPAC-Spektroskopie auf Veränderungen der Ladungsverteilung in nächster Nachbarschaft der Sondenatome und trotz ihrer weitgehenden Unabhängigkeit von Fernordnung gibt es bislang nur wenige TDPAC-Untersuchungen amorpher Systeme. Bei amorphem $\text{Ga}^{[55]}$ und $\text{Bi}^{[56]}$ [Sonde: $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$] liefert das Modell der „zufälligen, dichten Packung harter Kugeln“ in der Punktladungsnäherung eine V_{zz} - η -Verteilung, die mit den beobachteten Spektren gut verträglich ist. In Abbildung 4 sind die Spektren für $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ in amorphem $\text{In}_{80}\text{Ag}_{20}$ und im vollständig kristallinen Endzustand in der Zeit- und in der Frequenzdomäne dargestellt^[56]. Entsprechend der Zusammensetzung und dem In-Ag-Phasendiagramm wird neben metallischem In vor allem In_2Ag gebildet. Der amorphe Zustand zeigt keine Nahordnungseffekte und wird ebenfalls gut durch das Modell der „zufälligen, dichten Packung harter Kugeln“ beschrieben.

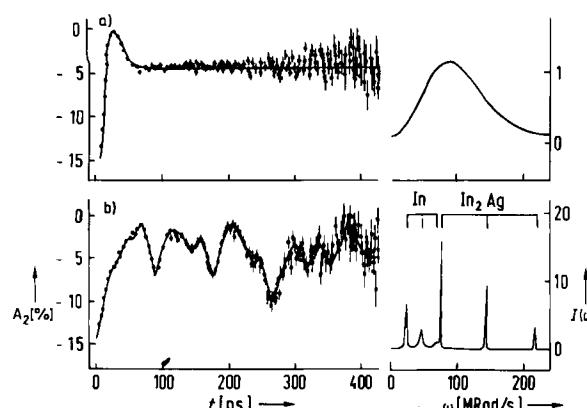


Abb. 4. TDPAC-Spektren (links) und zugehörige Fourier-Transformierte (rechts) für $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ (a) in amorphem $\text{In}_{80}\text{Ag}_{20}$ und (b) nach der Rekristallisation [56].

Wiederum an $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ wurde die simultane Verbindungsbildung (Ni-Phosphide) und Ausheilung von Schäden in durch Phosphor-Ionen-Implantation amorphisiertem Ni beobachtet^[58].

In einigen wenigen TDPAC-Studien erstarrter Lösungen (Gläser) wird vor allem auf den großen Bereich unterhalb der Erstarrungstemperatur hingewiesen, in dem Moleküldynamik ähnlich wie im flüssigen Zustand beobachtet wird („superviskoser Zustand“^[59-61]).

5.2. Oberflächen

Man kann zwei Extrema bei Oberflächen unterscheiden: die „perfekte“ Oberfläche (Einkristall im Ultrahochvakuum) und die „technische“ Oberfläche mit fraktaler Dimension^[62] (poröse Materialien). Für die TDPAC-Spektroskopie wird die radioaktive Sonde im ersten Fall atomar (wegen der geringen Oberfläche in trägerfreier Form), im zweiten Fall molekular aufgebracht.

Bei der nahezu perfekten Oberfläche müssen zur Identifizierung der Koordination einzelner Atome die NQI-Parameter (V_{zz} , η , Orientierung) unterschiedlich sein und

deutlich von den Volumenwerten abweichen. Auch Oberflächenreaktionen können verfolgt werden, wobei die entstehenden Spezies anhand der Hyperfeinparameter bereits bekannter Spezies identifiziert werden. Dies ist vor allem bei technischen Oberflächen von Interesse, da hier viele der üblichen Methoden zur Untersuchung von Oberflächen nicht oder nur sehr schwierig anzuwenden sind (insbesondere in-situ-Studien, z.B. in Gegenwart reaktiver Gase).

Die bislang einzige Messung von $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ auf einer epitaktisch gewachsenen In(111)-Oberfläche^[63,64] ergab an der Oberfläche eine etwa doppelt so große NQI wie im Volumen. Um nachzuweisen, daß es sich um eine Sonde an der Oberfläche und nicht um einen Sondenatom-Gasatom-Komplex handelte, wurde eine Monoschicht nicht radioaktiven Indiums aufgedampft. Daraufhin wurde ausschließlich das Volumensignal beobachtet. Dies zeigt die extrem geringe Reichweite der NQI in diesem System. Oberhalb 150 K wurde Diffusion von der Oberfläche in das Volumen beobachtet. Sowohl die EFG-Orientierung als auch der gemessene Asymmetrieparameter zeigen, daß die Sondenumgebung keine perfekte Oberfläche mit (111)-Orientierung ist.

TDPAC-Untersuchungen von Reaktionen auf technischen Oberflächen gibt es nur für Mo-Katalysatoren auf Al_2O_3 ^[65]. Abbildung 5a zeigt das TDPAC-Spektrum von $^{99}\text{Mo}(^{99}\text{Tc})$ in einer 0.24 M Ammoniumparamolybdat-Lösung (Fall der schnellen Relaxation, vgl. Abb. 2b). Beim Imprägnieren von Al_2O_3 (Oberfläche $\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$) mit dieser Lösung wird durch die Adsorption der Molybdat-Ionen die Taumelbewegung unterbunden und infolgedessen eine statische NQI (vgl. Abb. 2c/d) beobachtet (Abb. 5b). Aus dem Vergleich der V_{zz} - und η -Werte mit den Werten für kristallines Ammoniumparamolybdat (Abb. 5c) läßt sich folgern, daß vorzugsweise Heptamere (eventuell höhere Polymolybdate) adsorbiert werden. Diese Polymolybdate bleiben beim Trocknen und Calcinieren bis etwa 773 K intakt, können jedoch durch Nachimprägnierung mit K_2CO_3 vollständig hydrolysiert werden. Dadurch geht die katalytische Aktivität für die Hydrodesulfurierung verloren.

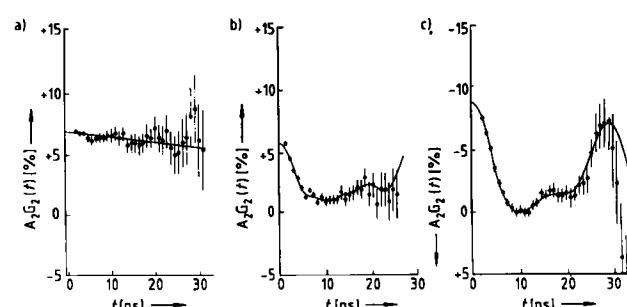


Abb. 5. TDPAC-Spektren bei 300 K für $^{99}\text{Mo}(^{99}\text{Tc})$ a) $(\text{NH}_4)_6[\text{MoO}_4]$ (APM) in wässriger Lösung; b) Al_2O_3 -Träger mit dieser Lösung imprägniert, feucht; c) kristallines APM·4H₂O, nach Bestrahlung gelöst, mit EtOH ausgefällt. Die Spektren a) + b) wurden mit der 739 keV-181 keV-Kaskade gemessen, das Spektrum c) mit der 739 keV-(40 keV)-141 keV-Kaskade. Mit $\omega=230 \text{ MRad/s}$ für kristallines APM·4H₂O ergibt sich aus den Lösungsspektren mit der Reorientierungskorrelationszeit $\tau_c=140 \text{ ns}$ ein Volumen von $220\pm50 \text{ \AA}^3$, vergleichbar dem des $[\text{MoO}_4]^{6-}$ -Ions. Das Spektrum des imprägnierten Al_2O_3 besteht aus einem statischen Anteil und einem Anteil mit schneller Relaxation (die Anisotropie erreicht oder unterschreitet nie den Wert Null wie bei Abb. 2c-e). Hieraus kann das Ausmaß der Adsorption bestimmt werden.

Bei der Behandlung der calcinierten, oxidischen Vorstufe mit H_2/H_2S wird nicht, wie allgemein angenommen, MoS_2 gebildet, weil die beobachtete Hyperfeinwechselwirkung etwa 30% größer ist als bei kristallinem MoS_2 ^[66]. Wahrscheinlich ist der Unterschied auf die Aufnahme von Wasserstoff beim Reduzieren/Sulfidieren zurückzuführen, wie in-situ-Studien an hochdispersem „ H_xMoS_2 “ zeigen^[66]. Die Wasserstoffaufnahme kann mit EXAFS kaum nachgewiesen werden, da sie den Mo-S-Abstand nicht nennenswert verändert; sie wirkt sich aber stark auf die Elektronendichtevertteilung und damit auf die NQI aus.

5.3. Sondenatomspezifische Wechselwirkungen auf atomarer Ebene

5.3.1. Sondenatom-Defekt-Wechselwirkungen

Metalle werden üblicherweise bei tiefen Temperaturen (z. B. 4.2 K) mit hochenergetischen Teilchen (Photonen, Elektronen, Protonen, Neutronen, Ionen) bestrahlt, um Defekte (Strahlenschäden) zu erzeugen. Sofern die Wirtsmetalle nicht schon zuvor mit Sondenatomen (= Fremdatomen) dotiert wurden, können bei der Implantation der Ionensonde zugleich Strahlenschäden produziert werden. Durch Abschrecken aus der Schmelze können Leerstellen eingefroren werden. Durch plastische Verformung bei Raumtemperatur werden dagegen hauptsächlich ausgedehnte Defekte (z. B. Versetzungen) erzeugt^[*].

Die Defekte werden im allgemeinen durch isochrones Temperiern ausgeheilt. Dazu werden die Proben eine festgelegte Zeit (z. B. 10 min) auf immer höheren Temperaturen gehalten und dann auf ein und dieselbe tiefe Meßtemperatur abgekühlt. Die Defekte lassen sich trotz ihrer geringen Konzentration TDPAC-spektroskopisch beobachten, weil sie – zum großen Teil Zwischengitteratome und Leerstellen – während des Ausheilvorgangs häufig von den Sondenatomen angezogen werden, so daß Sondenatom-Defekt-Komplexe entstehen. Verschiedene Komplexe unterscheiden sich in der Regel in den Werten für V_{zz} und η und vor allem in der Orientierung des EFG-Tensors. Durch diese Größen – die Orientierung muß an Einkristallen bestimmt werden – können die Komplexe auf atomarer Ebene charakterisiert werden. Abbildung 6 zeigt eine Auswahl einfacher Fremdatom-Leerstellen-Komplexe. Die Erzeugung von Defekten mit verschiedenen Teilchenstrahlen (auch verschiedenen Teilchenenergien) und Abschreckexperimente helfen bei der Identifizierung der Komplexe. Die Stärke der PAC-Spektroskopie wird bei der Koexistenz zweier oder mehrerer Komplexe deutlich: Aus ihren Anteilen als Funktion der Temperatur lassen sich Bildungs- und Zersetzungsenthalpien der nebeneinander vorliegenden Komplexe ableiten und ihre Abfolge während des Ausheilvorgangs bestimmen. Die quantitative Interpretation der einzelnen Anteile, einschließlich des nahezu ungestörten Anteils, sowie der V_{zz} - und η -Werte bereitet noch Schwierigkeiten, doch gibt es zu letzterem jetzt theoretische Ansätze^[70].

[*] Bei Verbindungen können außerdem Defekte durch Nichtstöchiometrie oder durch den Einbau von Komponenten anderer Wertigkeit auftreten. Das bislang einzige TDPAC-Beispiel für letzteres ist die Ca- oder Y-Substitution in ZrO_2 , in dem die Sauerstoffdiffusion studiert wurde [67].

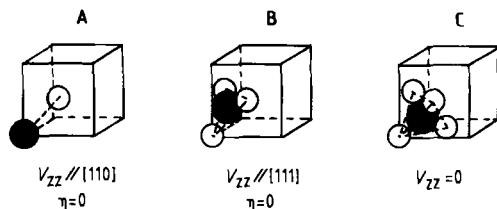


Abb. 6. Drei in fcc-Gittern mögliche Fremdatom-Leerstellen-Komplexe [68]; ● = Fremdatom, ○ = Leerstelle. Die Komplexe A und B können über die Orientierung von V_{zz} unterschieden werden. Der Komplex C (ein Fremdatom – vier Leerstellen) zeigt keine NQI und ist somit nicht von einem substitutionellen Fremdatom ohne Leerstellen zu unterscheiden (diese beiden Koordinationsarten könnten über die magnetische Wechselwirkung unterschieden werden [69]).

Da über Strahlenschäden in kubisch gepackten (bcc, fcc) Metallen mehrere Übersichten existieren^[71–76], soll hier nur ein fcc-Metall kurz besprochen werden: Au, mit $^{111}\text{In}^{(111}\text{Cd}$ dotiert, wurde mit 3 MeV-Elektronen bei 4.2 K bestrahlt und isochron getempert^[74, 77, 78]. Abbildung 7 zeigt, daß bei der Ausheiltemperatur $T_A = 77$ K Schäden vorhanden sind (leichter Abfall der Anisotropie mit der Zeit), die noch nicht von den Sondenatomen „eingefangen“ wurden. Bei $T_A = 257$ K bilden etwa 30% der Sondenatome einen Komplex vom Typ A. Dies ergibt sich aus dem Vergleich mit einer aus der Schmelze abgeschreckten Probe (Abb. 7e) und vor allem aus der Orientierung des EFG. Bei $T_A = 320$ K wird ein Komplex aus Sondenatom + drei Leerstellen (oder ein Versetzungsring) gebildet.

Ebenfalls untersucht wurden die hcp-Metalle Cd^[79, 80] und Zn^[81] sowie die Verbindungen InSb^[84], InP^[84, 85] und

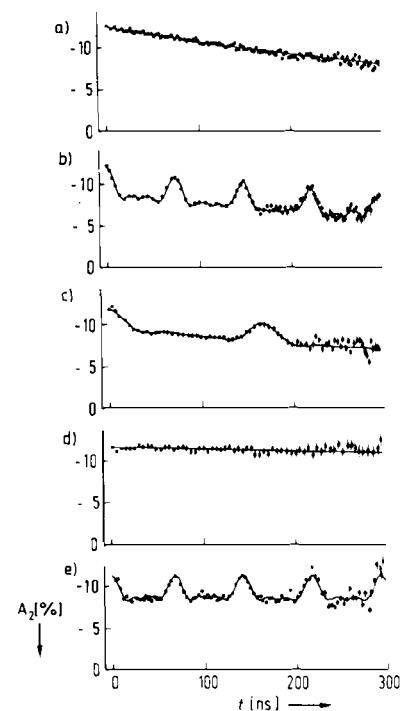


Abb. 7. TDPAC-Spektren für $^{111}\text{In}^{(111}\text{Cd}$ in Au, mit e^- bei 4.2 K bestrahlt und bei 4.2 K gemessen, nach isochronem Temperiern bei $T_A =$ a) 77 K, b) 257, c) 320, d) 873 K. e) Spektrum von aus der Schmelze abgeschrecktem Au ($T_A = 257$ K). a) Keine Fremdatom-Defekt-Komplexe. b) + c) Man beobachtet zuerst eine hochfrequente (schnelle Folge von Signalmaxima bei b), dann eine niederfrequente (bei c), diskrete Komponente auf einem leicht abfallenden Untergrund. d) Alle Sonden sind in ungestörter, kubischer Umgebung.

CdSiP_2 ^[86] [Sonde jeweils $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$]^[*], bei denen wegen der Vielfalt möglicher Defekt-Typen (in den Untergittern verschiedene?) die Interpretation der TDPAC-Daten zunehmend schwieriger wird. Interessant ist, daß man Sondenatom-Leerstellen-Komplexe mit Atomen wie He ^[87, 88], Cl ^[89] und O ^[90] „dekorieren“ kann. Dadurch wird die NQI meist zu höheren V_{zz} -Werten verschoben. Solche Vorgänge sind technisch von Bedeutung, da sie z. B. zur Materialversprödung in Reaktoren, vor allem in Fusionsreaktoren, beitragen.

5.3.2. Sondenatom-Fremdatom-Wechselwirkungen

Metall-Metall-Wechselwirkungen: Anziehende Wechselwirkungen zwischen Sondenatomen und den oft ebenfalls sehr verdünnt angebotenen Fremdatomen^[91-93] wurden in allen bisherigen TDPAC-Studien in edlen Metallen als Reaktionsmedien untersucht. Die Vorgehensweise entspricht der in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen, nur daß anstelle der Defekte weitere Fremdatome eingebracht werden.

Ein Beispiel für eine attraktive Wechselwirkung zwischen $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ und Rh in einer Cu-Matrix ist in Abbildung 8 dargestellt^[91]. Die diskrete Frequenzkomponente, die auf In-Rh-Paare zurückzuführen ist, nimmt mit steigender Temperatur ab, da die Paare dissoziieren^[**]. Aus der

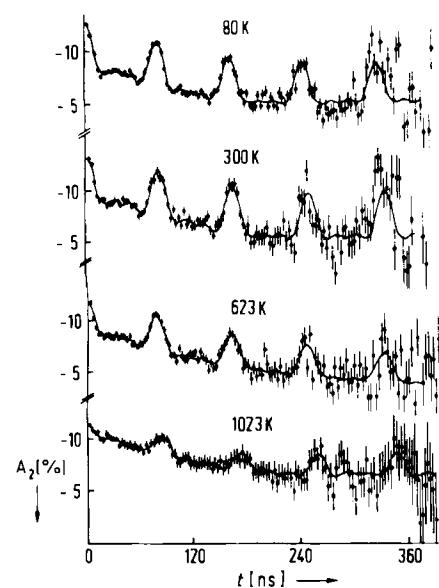


Abb. 8. TDPAC-Spektren für $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ in $\text{Rh}_{0.005}\text{Cu}_{0.995}$ bei verschiedenen Temperaturen [91].

Temperaturabhängigkeit dieses diskreten Anteils läßt sich die Bindungsenthalpie bestimmen, die bei den bislang untersuchten Sondenatom-Fremdatom-Komplexen in metallischen Matrices oftmals gleich der nach *Miedema*^[94] be-

[*] Studien an Halbleitern wie Si [82] und Ge [83] sowie an Isolatoren befinden sich noch in der Anfangsphase [71, 72].

[**] Bei höheren Fremdatomkonzentrationen werden Aggregate $\text{In}-\text{Rh}_{(n>1)}$ gebildet [91].

rechneten und auf die Koordinationszahl korrigierten Bindungswärme einer intermetallischen Phase der entsprechenden Elementkombination ist^[95]. Neigen Sonden- und Fremdatom ausgeprägt zur Bildung intermetallischer Phasen, muß man selbst bei sehr geringen Konzentrationen mit Molekülbildung rechnen. Wenn diese Moleküle in der Wirtsmatrix unlöslich sind, kommt es wie in binären Systemen zu Aggregation und Ausscheidung^[1], und es erhebt sich die Frage, wieviele Formeleinheiten des Aggregats nötig sind, um die Ausscheidung in der Wirtsmatrix zu identifizieren. Basierend auf der NQI bietet sich an, von einer Verbindungsbildung zu sprechen, wenn alle Wechselwirkungsparameter ($V_{zz}; \eta$) des Sondenatom-Fremdatom-Komplexes weitgehend identisch sind mit denen der reinen intermetallischen Phase, auch wenn im Extremfall der Komplex nur aus den Atomen einer einzigen Formeleinheit besteht^[**].

Metall-Nichtmetall-Wechselwirkungen: Ein interessantes Beispiel für die Bildung einer A_2B_3 -Verbindung ist die Oxidation von In in einer Ag-Matrix^[101-104]. Vorausgesetzt die Oxidationstemperatur und die Sauerstoffzufuhr sind genügend hoch, werden bereits bei einer In-Konzentration von 0.25 Atom-% mit der Sonde $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ zwei In-Plätze mit den für In_2O_3 charakteristischen V_{zz} - und η -Werten beobachtet. Aus der „ In_2O_3 “-Konzentration als Funktion der Reaktionsdauer können Kinetikparameter bestimmt werden^[101, 103]. Ein anderes Beispiel ist der Wasserstoff „einfang“ durch Fremdatome in Metallen^[105].

Ein bemerkenswerter Spezialfall ist die Umwandlung eines Sondenatoms in ein Wirtsatom, durch die die Sondenatom-Fremdatom-Wechselwirkung gewissermaßen „abgeschaltet“ wird. Man beobachtet anschließend die zeitliche Entwicklung des Systems. Voraussetzung hierfür ist, daß das Startniveau der γ - γ -Kaskade (siehe Abb. 1) hinreichend langlebig ist, damit das Fremdatom wegdiffundieren kann. Untersuchungen dazu gibt es bislang nur für $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ in einer Ta-Matrix mit daran gebundenem O ^[106], H ^[107] sowie O und H zugleich^[107].

5.4. Strukturelle Phasenumwandlungen

Bei strukturellen Phasenumwandlungen verändern sich nicht nur die Gitterpositionen der Konstituenten, sondern auch die Elektronendichtevertteilung. Dies führt in aller Regel zu einer Änderung der NQI-Parameter. Obwohl bei der Untersuchung struktureller Phasenübergänge die Beugungstechniken den Hyperfeintechniken überlegen sind, gibt es doch Fälle, in denen die strukturellen Veränderungen sehr klein, die der Elektronendichtevertteilung aber sehr groß sind. Dann ist die Bestimmung der Zahl und Population inäquivalenter Plätze mit Hyperfeinspektroskopie kein Problem, wohl aber mit Beugungstechniken. Weiter-

[*] Ein Beispiel hierzu ist die Ausscheidung von in Al gelöstem In [96].

[**] Die Frage nach Verbindungsbildung stellt sich auch bei einigen sehr verdünnten, binären Systemen, wenn Sonde und Matrix sehr leicht eine Verbindung bilden. Ob die Fremdatome hochverdünnt und substituтив vorliegen, oder ob eine Verbindung entstanden ist, ließe sich durch einen Vergleich der NQI-Daten des verdünnten Systems mit denen der für die Elementkombination in Frage kommenden intermetallischen Phasen leicht entscheiden. Mit wenigen Ausnahmen [97, 98] ist dieser Aspekt bei der Diskussion der reichhaltigen Daten von EFG-Werten in Metallen [99, 100] nicht beachtet worden.

hin kann man im „Zeitfenster“ der Hyperfeinspektroskopie Informationen über dynamische Prozesse wie Fluktuationen, Rotations- und Diffusionsprozesse erhalten, auf die aus Beugungsdaten nur indirekt geschlossen werden kann^[*]. Da üblicherweise an Fremdatomsonden gemessen wird, muß man sich genau überlegen, ob und inwieweit die dynamischen Prozesse fremdatomspezifisch sind.

5.4.1. *Displazive Phasenumwandlungen*

Antiferroelektrische Phasenübergänge: *Yeshurun et al.*^[108] untersuchten die NQI an $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ -Sonden in antiferroelektrischem PbHfO_3 und beobachteten in unmittelbarer Nähe der beiden Phasenübergänge kritisches Verhalten: Der EFG divergiert dispersionsartig, und es treten zusätzliche hochfrequente Spektralkomponenten auf; die Linienbreiten sind temperaturabhängig. Diese Effekte werden mit der Untergitterpolarisierung und der Untergittersuszeptibilität in Zusammenhang gebracht. Offenbar treten in der Nähe der Phasenübergänge Fluktuationen auf, die so langsam sind, daß sie sich in den NQI-Parametern bemerkbar machen.

„Charge-Density-Wave“-Systeme^[**]: Von den „Charge-Density-Wave“(CDW)-Systemen wurde das Übergangsmetalldichalkogenid 2H-TaSe₂ am ausführlichsten untersucht^[110]. Es ist aus hexagonalen Schichten mit der Abfolge Se-Ta-Se Se-Ta-Se ... aufgebaut (in der 2H-Modifikation ist das Ta trigonal-prismatisch koordiniert, die Repetitionslänge beträgt zwei Se-Ta-Se-Stapel). Die Symmetriebrechung beim Einsetzen der CDW äußert sich in einer Umverteilung der Elektronendichte, die sich in der Abweichung des EFG-Tensors von der axialen Symmetrie viel deutlicher zeigt als in den elektronischen Transporteigenschaften oder in den damit verbundenen Gitterverzerrungen. Aus Elektronenbeugungsuntersuchungen weiß man, daß die kommensurable Überstruktur aus drei gleichen, 120° zueinander stehenden Wellenvektoren gebildet wird. Die zweidimensionale Einheitszelle mit den Dimensionen $3a \times 3a$ (a =Gitterkonstante in der hexagonalen Ebene) enthält demnach neun Ta-Atome. Die Phase zwischen dem Ladungsdichtemaximum/-minimum und dem Ta-Gitter ist aus diesen Messungen aber praktisch nicht bestimmbar. Dagegen kann man aus TDPAC-Messungen an $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ -Sonden in diesem Material (wie auch in 2H-TaS₂; Abb. 9) sofort die Zahl und die Population von inäquivalenten Ta-Plätzen bestimmen^[112]. Man findet drei Plätze mit gleichen Populationen (A, B, C), von denen einer einen extrem großen Asymmetrieparameter aufweist ($\eta_A = 0.64$ bei 2H-TaSe₂ bzw. 0.35 bei 2H-TaS₂, jeweils bei 10 K). Auf diesem Gitterplatz sinkt $|V_{zz}|$ verglichen mit dem Wert im ungestörten System oberhalb der Temperatur, bei der die CDW einsetzt; auf den beiden anderen Plätzen nimmt $|V_{zz}|$ leicht zu. Zusammen mit der an Einkristallen bestimmten Orientierung des EFG-Tensors folgt

[*] Dynamische Prozesse im GHz- bis THz-Bereich können mit inelastischen Beugungsmethoden untersucht werden.

[**] Unter CDW versteht man eine statische Modulation der Leitungselektronendichte. *Wilson et al.*^[109] erklärten damit die Bildung von Überstrukturen in einigen Übergangsmetalldichalkogeniden mit Schichtstrukturen. Inzwischen sind CDW-Phänomene in vielen quasi-ein- und quasi-zweidimensionalen, metallisch leitenden Verbindungen beobachtet worden [111].

daraus, daß das Elektronendichtemaximum zwischen drei Ta-Atomen zentriert ist und daß die Elektronendichte wegen der geringen Störung der entfernten Nachbar-Ta-Atome (B, C) stark konzentriert sein muß (Bildung eines „Ta₃-Clusters“).

5.4.2. *Polymorphe Phasenumwandlungen*

Neben den bei Raumtemperatur stabilen 2H-Modifikationen von TaS₂ und TaSe₂ gibt es für beide Verbindungen die Hochtemperaturform mit oktaedrischer Koordination des Ta und der Repetitionslänge 1 (1T-TaX₂ mit CdI₂-Struktur), die durch Abschrecken auf Raumtemperatur als metastabile Phase erhalten werden kann, sowie Modifikationen, in denen beide Koordinationsformen alternierend auftreten (4H_b, 6R).

In Abbildung 10 sind die mit der Sonde $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ beobachteten Präzessionsfrequenzen für TaS₂^[113] und TaSe₂ während der Heiz- und Kühlzyklen dargestellt. Unterhalb 600 bzw. 500 K wandelt sich – in beiden Systemen über einen großen Temperaturbereich „verschmiert“ – durch Schertransformationen die 1T- irreversibel in die 2H-Modifikation um^[114]. Dabei beobachtet man eine breite Frequenzverteilung und nicht eine Superposition der 1T- und 2H-Modifikation.

Die Frequenzsprünge im Hochtemperaturbereich sind für TaSe₂ exakt bei den Temperaturen, bei denen nach Röntgendiffraktionsdaten Strukturumwandlungen von der 2H-Phase in die Phase gemischter Koordination, weiter zur 1T-Phase und mit einer großen Hysterese zurück zur 2H-Phase beobachtet wurden^[114]; für TaS₂ liegen keine Röntgendiffraktionsdaten vor. In der Phase gemischter Koordination wird beim Aufheizen nur eine wohldefinierte Präzessionsfrequenz gemessen, obwohl zwei Metallkoordinationen vorliegen, deren Frequenzen in den reinen Modifikationen deutlich verschieden sind. Eine mögliche Erklärung wäre ein rascher Koordinationswechsel von Ta, wie er bei einer Ta-Diffusion (innerhalb und senkrecht zu den Schichten) zu erwarten wäre. Die beim Abkühlen erreichbare Phase gemischter Koordination unterscheidet sich von der beim Aufheizen erreichten vor allem durch eine beträchtliche Linienvielfachheit, die die Folge einer unvollständigen Mittelung durch Diffusion sein könnte. Dieses „Diffusionsbild“ wird weiter dadurch erhärtet, daß bei TaS₂ bereits mehrere 100 K unterhalb des Übergangs von der 2H-Phase zur Phase gemischter Koordination das statische TDPAC-Signal zu verschwinden beginnt^[113]. Dazu sind Bewegungsvorgänge wie das Schmelzen des Ta-Untergitters oder zumindest eine „eingeschränkte Diffusion“ des Ta ohne makroskopischen Transport erforderlich.

5.4.3. *Ordnungs-Unordnungs-Übergänge*

Hier wurden bislang nur die Reorientierungsbewegung in Ionenkomplex-Kristallen und das Untergitterschmelzen in Ionenleitern untersucht. In den TDPAC-Spektren vieler Salze von $\text{HfF}_6^{2\ominus}$ und $\text{HfF}_7^{3\ominus}$ [Sonde: $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$] beobachtet man einen meist scharfen Übergang von statischem zu dynamischem Verhalten (vgl. Abb. 2c und b)^[115-123]. Die Analyse der Relaxationsspektren liefert die Korrelations-

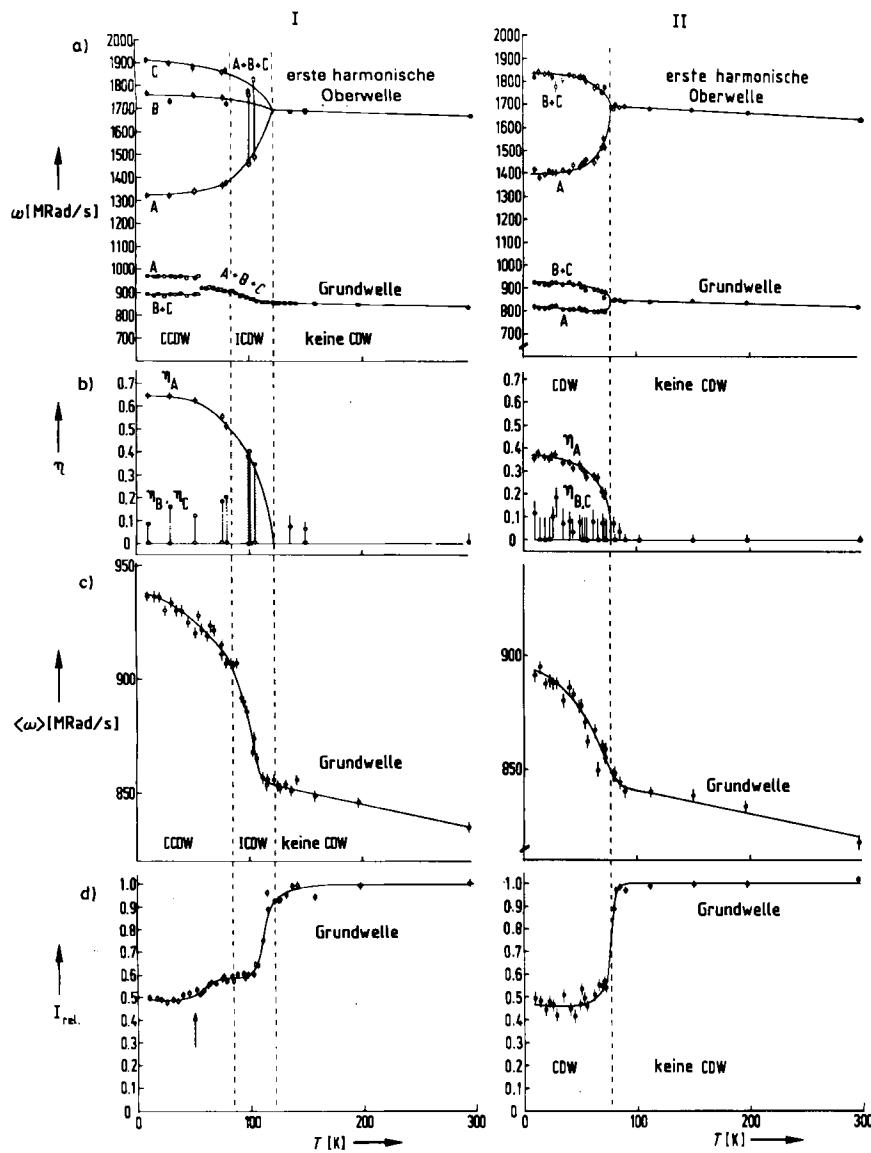


Abb. 9. NQI-Parameter als Funktion der Temperatur für die CDW-Phasen in 2H-TaSe₂ (I) und 2H-TaS₂ (II) aus TDPAC-Messungen an ¹⁸¹Hf(¹⁸¹Ta)-Sonden (CCDW: kommensurabile CDW; ICDW: inkommensurabile CDW). a) Präzessionsfrequenzen ω für Grundwelle (beobachtbar, wenn der Kristall mit V_{zz} senkrecht zur Detektorebene orientiert ist) und erste harmonische Oberwelle (beobachtbar, wenn sich V_{zz} in der Detektorebene, in der Mitte zwischen zwei Detektoren befindet); letztere ist bei 2H-TaSe₂ in drei inäquivalente Ta-Plätze (A, B, C) mit gleichen Populationen aufgelöst. Man beachte, daß in beiden Fällen V_{zz} für den A-Platz beim Einsetzen der CDW wegen der Ausbildung von η_A absinkt (!), obwohl bei 2H-TaSe₂ ω_A für die Grundwelle zunimmt. b) Asymmetrieparameter: η_A steigt beim Einsetzen der CDW wie bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung an, η_B und η_C sind klein und können nicht voneinander getrennt werden. c) Mittlere Präzessionsfrequenz ($\langle \omega \rangle$) der Grundwelle: Bei 2H-TaSe₂ beobachtet man eine kleine Änderung der Steigung beim Übergang von der ICDW zu der CCDW. • = Meßpunkte beim Abkühlen, o = Meßpunkte beim Erwärmen. d) Relative Peakhöhe ($I_{\text{rel.}}$) der Grundwelle: Bei 2H-TaSe₂, fällt die Peakhöhe beim Einsetzen der CDW langsam, bei 2H-TaS₂ schnell ab. Dies weist auf das Fehlen der ICDW in 2H-TaS₂ hin. Zusätzlich gibt es bei 2H-TaSe₂ im Bereich der CCDW eine weitere kleine Stufe (Pfeil), die mit einer Änderung der Stapelfolge der CDW senkrecht zu den Schichten in Verbindung gebracht wird.

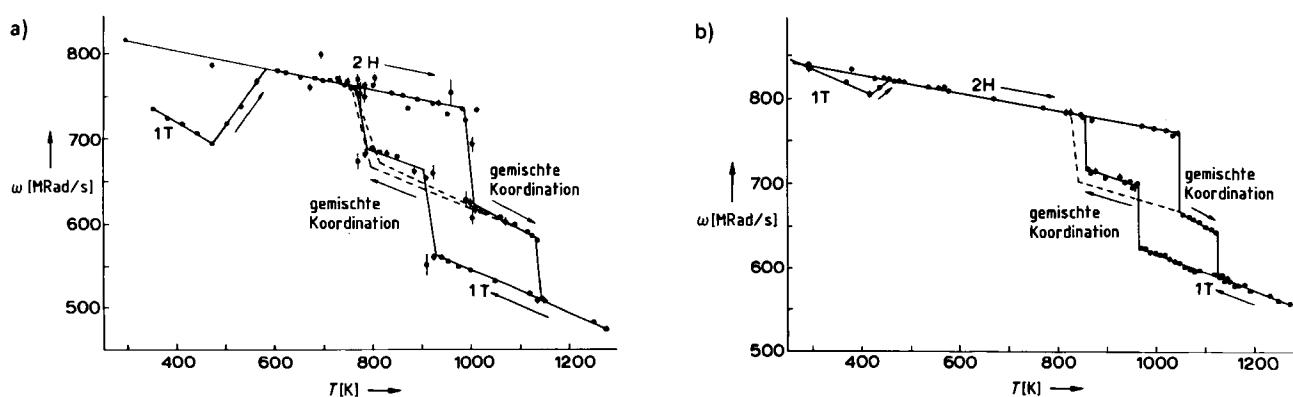


Abb. 10. Präzessionsfrequenzen ω der Grundwelle für ¹⁸¹Hf(¹⁸¹Ta)-Sonden a) in TaS₂, b) in TaSe₂ als Funktion der Temperatur. Die Heiz- und Kühlzyklen sind mit Pfeilen angedeutet. Man erkennt deutlich die polymorphen Phasenübergänge in der Reihenfolge: 1T \rightarrow 2H \rightarrow gemischte Koordination \rightarrow 1T \rightarrow gemischte Koordination \rightarrow 2H mit einer extrem großen Hysterese. Die gestrichelten Linien beruhen auf Messungen (Meßpunkte der Übersichtlichkeit halber weggelassen), bei denen beginnend mit der Phase gemischter Koordination abgekühlt wurde. Man sieht, daß die beiden Phasen gemischter Koordination nicht identisch sind. Im Unterschied zur Tieftemperaturform beobachtet man in der Hochtemperaturform trotz der Koexistenz von trigonal-prismatisch und oktaedrisch koordinierten Ta-Atomen nur eine einzige, scharfe Frequenz. Bemerkenswert ist die über einen großen Bereich lineare, für 2H-TaS₂ und 2H-TaSe₂ überraschenderweise gleiche Abhängigkeit des EFG von der Temperatur.

zeit der Reorientierung. Bei den Hexafluoriden rotiert der TaF_6^{\ominus} -Komplex (Kerntransmutation!), bei den Heptafluoriden dagegen ist unklar, welche Koordination TaF_7^{\ominus} hat^[124], und ob die beobachtete Dynamik von Koordinationsfluktuationen^[124] oder von TaF_7^{\ominus} -Rotationen herführt.

Untergitterschmelzen wurde z.B. in Ag_2S und Ag_2Se mit einer $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ -Sonde beobachtet^[125]. Aus dem Verschwinden der statischen Wechselwirkung bei hohen Temperaturen folgt, daß die $\text{In}^{3\ominus}$ -Ionen hochbeweglich werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten wurde die Aktivierungsenergie für die Bewegung der $\text{In}^{3\ominus}$ -Ionen ermittelt, die gut mit den Aktivierungsenergien für Ag^{\oplus} -Ionen übereinstimmt. Die Diffusionskonstanten für $\text{Cd}^{2\oplus}$ und $\text{In}^{3\ominus}$ in Ag_2S , die mit radioaktiven Tracern bestimmt wurden, sind nur etwa einen Faktor drei kleiner als die des Ag^{\oplus} -Ions. Beides spricht dafür, daß die schnell diffundierenden und im Überschuß vorhandenen Ag^{\oplus} -Ionen die $\text{In}^{3\ominus}$ -Ionen „mitreißen“^[1].

Phasenübergänge in Metall-Wasserstoff-Systemen sowie die Wasserstoffdiffusion sind an den Metallen Pd, Hf, Ta und Nb untersucht [Sonden: ^{99}Rh (^{99}Ru), ^{100}Pd (^{100}Rh), ^{181}Hf (^{181}Ta)] und in einer Übersicht von Weidinger beschrieben worden^[126].

5.4.4. Andere Gitterinstabilitäten

Im folgenden werden kurz einige Systeme mit Gitterinstabilitäten vorgestellt, bei denen derzeit ein struktureller Phasenübergang nicht zuverlässig nachweisbar ist. In

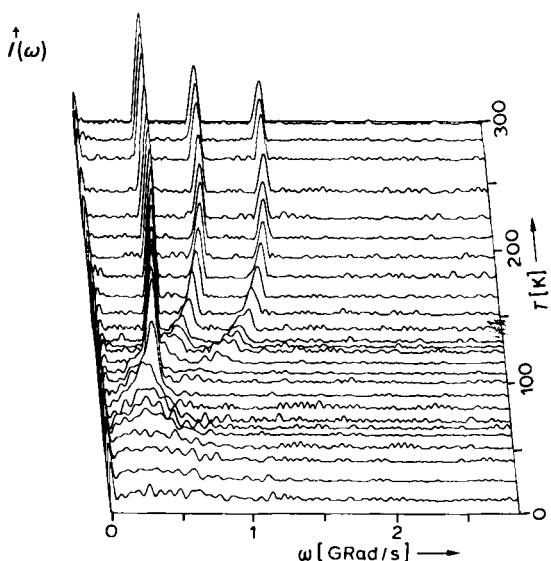


Abb. 11. Fourier-transformierte TDPAC-Spektren für $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ -Sonden in einem HfTe_5 -Einkristall als Funktion der Temperatur. Beim Abkühlen läuft die erste Oberwelle auf die Grundwelle zu (d.h. η wird 1); zugleich verbreitern sich die Oberwellen deutlich, ohne daß sich die Grundwelle nennenswert ändert. Ab etwa 90 K „zerfließt“ auch die Grundwelle. Dieses „Szenario“ ist charakteristisch für auf der Hyperfein-Zeitskala erstarnte kritische Fluktuationen in der Nähe eines nicht vollständigen Phasenübergangs.

[*] Interessanter als die TDPAC-spektroskopische Bestimmung der Diffusionskonstante ist die bislang nur an $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ in Ag und Zn [126, 127] durchgeführte Untersuchung der Diffusionsmechanismen.

HfTe_5 , einer Verbindung mit HfTe_3 -Ketten, in denen das Hf trigonal-prismatisch von Te-Atomen umgeben ist, und die über eine Te-Kette miteinander vernetzt sind, beobachtet man an $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ -Sonden mit sinkender Temperatur (Beginn bei 300 K) ein Anwachsen von η von 0.25 auf 1, eine charakteristische $V_{zz}\cdot\eta$ -Verteilung und unterhalb etwa 80 K den völligen Kollaps des statischen TDPAC-Spektrums (Abb. 11)^[129]. Diese Anomalie hängt sehr wahrscheinlich mit der bei 75 K beobachteten Anomalie in den elektronischen Transporteigenschaften zusammen. Interessanterweise läßt sich dieser Zusammenbruch des Spektrums durch eine sehr kleine Konzentration an Strahlenschäden (Verlagerungen), die bei der Aktivierung durch Neutronen erzeugt werden, weitgehend unterdrücken^[129, 130].

Schließlich sei auf Materialien mit elektrischen Schalteigenschaften verwiesen: $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ in InSe ^[131] und $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ in HfS_2 ^[130, 132]. In beiden Fällen beobachtet man eine zusätzliche NQI-Frequenz, die genau doppelt so groß ist wie die normale Komponente. Bei InSe konnte gezeigt werden, daß diese Zusatzkomponente an- und abschaltbar ist. Inwieweit dies strukturell bedingt oder dynamischen Ursprungs ist, ist noch nicht geklärt.

5.5. Festkörperreaktionen

Festkörperreaktionen können TDPAC-spektroskopisch untersucht werden, weil bei Phasengemischen die Bestandteile anhand bekannter Hyperfeinparameter der einzelnen Phasen quantitativ zu bestimmen sind. Die Unterscheidung der einzelnen Spezies gelingt umso leichter, je verschiedener ihre NQI-Parameter (V_{zz} , η , Orientierung des EFG-Tensors) sind. Daher sind Substanzen, die aufgrund ihrer Symmetrie zu keiner NQI der Sonde führen, so prinzipiell nicht zu unterscheiden. Üblicherweise lassen sich Edukte und Produkte leicht identifizieren, vor allem wenn durch geeignete Präparation und Reaktionsführung Phasen hoher Qualität hergestellt werden. Dagegen treten bei Zwischenprodukten immer dann Probleme auf, wenn diese nicht separat und einphasig darstellbar sind, oder wenn sie trotz geeigneter Reaktionsführung stark fehlgeordnet oder nichtstöchiometrisch sind.

Ein wesentlicher Vorteil der TDPAC-Spektroskopie gegenüber vielen anderen spektroskopischen Techniken ist die weitestgehende Probenunabhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit, d.h. die relativen Anteile der spektralen Komponenten sind identisch mit den Molenbrüchen der einzelnen Phasen. Die Stärke der TDPAC-Spektroskopie entfaltet sich erst voll bei in-situ-Anwendungen. So kann unter praktisch allen Reaktionsbedingungen die zeitliche Entwicklung von Molenbrüchen zerstörungsfrei verfolgt werden, sofern die Reaktionen hinreichend langsam geführt oder – besser – die Datensammelzeiten durch Multidetektorsysteme hoher Effizienz drastisch verkürzt werden können. Untersucht wurden die De-/Rehydrationsreaktion von $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in situ^[133], die thermische Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ^[134], die Bildung von CuIn_2 an Phasengrenzen^[135], die Oxidation von Hf-Metall^[113], interne Oxidationsvorgänge in Ag-Legierungen^[101–104].

(vgl. Abschnitt 5.3.2) sowie Gasphasentransportreaktionen *in situ*^[113, 136].

Systematisch untersucht wurden bislang nur Einlagerungsreaktionen in die Schichtverbindung 2H-TaS₂, die im folgenden ausführlicher diskutiert werden. Zwischen benachbarte Schwefel-Lagen können Metall- und Molekül-Ionen chemisch wie elektrochemisch eingelagert werden^[137, 138]. Die radioaktive Sonde ¹⁸¹Hf(¹⁸¹Ta) befindet sich auf Ta-Plätzen. Bei der Einlagerung wird die NQI durch eine Ladungsübertragung vom Intercalat auf den Wirt in der unmittelbaren Umgebung des Intercalats modifiziert und von den Sonden in der nächsten Metallebene registriert^{[139][*]}.

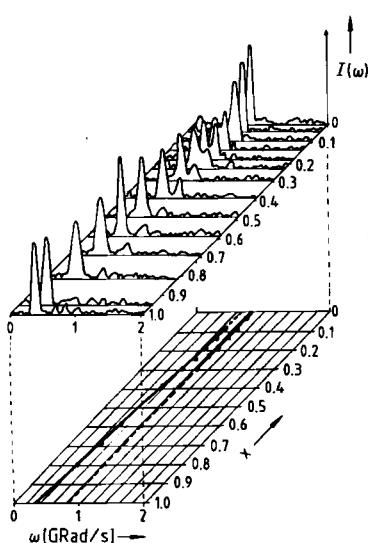


Abb. 12. Fourier-transformierte TDPAC-Spektren (oben) für ¹⁸¹Hf(¹⁸¹Ta)-Sonden in 2H-TaS₂ als Funktion der elektrochemischen Li-Einlagerung unter Gleichgewichtsbedingungen und Projektion der Peakpositionen (unten) verbunden mit durchgezogenen Linien (gestrichelte Linien: Extrapolation) [139]. Zu Beginn beobachtet man neben 2H-TaS₂, das nicht reagiert hat, eine Li-arme Phase; ab einem Li-Gehalt x von ca. 0.3 gibt es eine einzige Phase mit kontinuierlich steigendem Li-Gehalt (kontinuierlich fallende Präzessionsfrequenz). Die Variation der Linienbreite wird Ordnungsphänomenen bei $x \approx 2/3$ (und definitionsgemäß bei $x = 1$) zugeschrieben.

Abbildung 12 zeigt die Fourier-transformierten TDPAC-Spektren der elektrochemischen Einlagerung von Li⁺-Ionen nahe am Gleichgewicht, d. h. bei sehr kleinen Flächenstromdichten^[139, 140]. Man erkennt deutlich, daß das Signal des leeren Wirtsmaterials mit zunehmender Li-Aufnahme abnimmt, während auf der niederfrequenten Seite eine neue Komponente auftritt. Ab Li/TaS₂ ≈ 1/3 beobachtet man nur noch eine Phase. Die mittlere Präzessionsfrequenz $\langle \omega \rangle$ hängt näherungsweise linear von der übertragenen Ladung ab^[139]. Die Variation der Linienbreiten im Einphasengebiet zeigt, daß die Beweglichkeit der Li⁺-Ionen

nicht ausreicht, um Platinäquivalenzen völlig auszumitteln. Das zu Beginn der Reaktion auftretende Zweiphasengebiet ist nicht auf eine Mischungslücke im Li/TaS₂-Phasendiagramm zurückzuführen, sondern ist wegen der mit der Einlagerung verbundenen Schichtaufweitung und der zusammenhängenden Intercalationsfront topologisch bedingt und verschwindet nach der Homogenisierung bei hohen Temperaturen^[140].

Die Erzeugung von Nichtgleichgewichtsstrukturen, d. h. koexistierenden Phasen verschiedenen Li-Gehalts, bei hohen Prismenflächenstromdichten und die Verfolgung ihrer Äquilibrierung ist in Abbildung 13 dargestellt^[140]. Den verschiedenen Signalen können Phasen mit wohldefiniertem Li-Gehalt zugeordnet werden. Mit derartigen *in-situ*-Studien ist es erstmals gelungen, metastabile Nichtgleichgewichtsstrukturen in einem Elektrodenmaterial sichtbar zu machen, die in makroskopischen Meßgrößen wie dem elektrochemischen Potential nur integral erfaßt werden können.

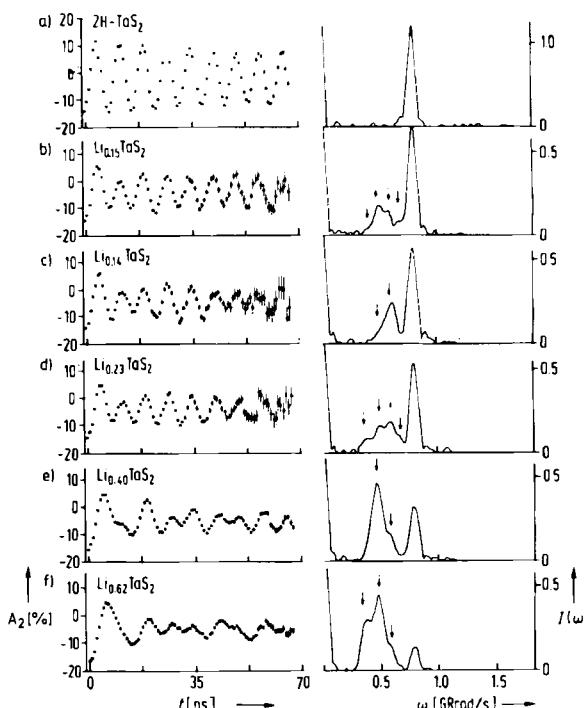


Abb. 13. TDPAC-Spektren (links) und zugehörige Fourier-transformierte Spektren (rechts) für ¹⁸¹Hf(¹⁸¹Ta)-Sonden in einem 2H-TaS₂-Kristall während der elektrochemischen Einlagerung von Li unter extremen Nichtgleichgewichtsbedingungen [140]. a) Leeres Wirtsmaterial. b) Reduktion bei 200 μ A (Flächenstromdichte ca. 5000 μ A/cm²) bis zur Li-Aufnahme $\langle x \rangle \approx 0.15$; es werden vier Phasen gebildet (Pfeile), die sich in der Li-Konzentration unterscheiden. c) Anschließend Oxidation bei 100 μ A bis $\langle x \rangle \approx 0.14$; die Li-reichste Phase (tiefste Frequenz) verschwindet, der Auslagerung ist eine partielle innerkristalline Äquilibrierung überlagert, wie die Abnahme des Peaks des leeren Wirtsmaterials zeigt. d) Anschließend Reduktion bei 100 μ A; es werden wieder vier Phasen erzeugt. e) Wird der Strom für die Reduktion auf 20 μ A erniedrigt, verschwindet die Li-reichste Phase. f) Bei $\langle x \rangle \approx 0.62$ wird bereits ein großer Anteil der Phase mit maximalem Li-Gehalt gebildet; hier wird die Einlagerung sehr langsam, d. h. auch durch Reduktion bei 25 μ A wird im wesentlichen Li-Metall abgeschieden.

Die elektrochemische Einlagerung hydratisierter Metall-Ionen wie K⁺ (Abb. 14)^[139] ähnelt der von unsolvatisiertem Li⁺, jedoch verläuft die Reaktion wegen der hohen Mobilität des Intercalats stets nahe am Gleichgewicht, be-

[*] Diffundiert das Intercalat hinreichend schnell, so wird von den Sonden eine einheitliche, zeitgemittelte Ladungsübertragung (proportional zur Intercalatpackungsdichte) registriert. Andernfalls gibt es für Intercalat/Ta-Verhältnisse < 1 abhängig von der Intercalatanordnung inäquivalente Ta-Plätze, die jedoch wegen des großen Ta-Intercalat-Abstands ähnlich sind.

obachtet man zu Beginn eine zusätzliche Zwischenphase (zwei aufeinanderfolgende Zweiphasengebiete) und endet das Einphasengebiet wegen der beginnenden Wasserzersetzung bereits bei $x \approx 0.42$.

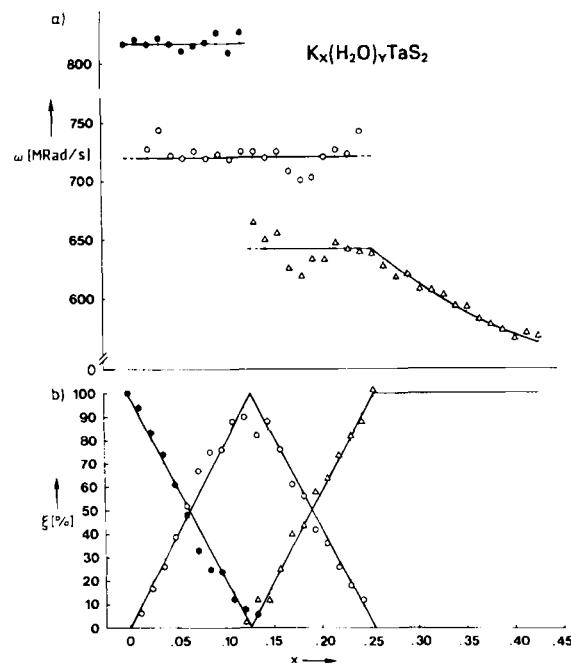


Abb. 14. a) Präzessionsfrequenzen ω für $^{181}\text{Hf}^{(181}\text{Ta)$ -Sonden in $2\text{H}\text{-TaS}_2$ während der elektrochemischen Einlagerung von hydratisierten K^+ -Ionen, b) zugehörige Molenbrüche ξ als Funktionen von x [139]. Es gibt zwei aufeinanderfolgende Zweiphasengebiete, ab $x = 0.26$ existiert nur noch eine Phase. $\bullet = \text{TaS}_2$, $\circ = \text{zweite Stufe}$, $\Delta = \text{erste Stufe}$.

Während bei Li_xTaS_2 in alle Schichtzwischenräume gleichmäßig eingelagert wird (solche Verbindungen bezeichnet man als erste Stufe), wird K^+ zu Beginn der Reaktion nur in jeden zweiten Schichtzwischenraum eingelagert (zweite Stufe)^[*]. Dabei wird keine zusammenhängende Intercalationsfront gebildet. Die zusätzliche Zwischenphase (Abb. 14) ist also eine zweite Stufe mit derselben Intercalatpackungsdichte (pro eingelagerter Schicht) wie die spätere erste Stufe zu Beginn des Einphasengebiets^[**]. Sobald die Ausbildung der ersten Stufe beginnt ($x \approx 0.13$), beobachtet man kleine, temporäre Verschiebungen der charakteristischen Präzessionsfrequenzen. Im Falle des stärker hydratisierten Gd^{3+} -Ions sind diese Effekte noch deutlicher^[142]. Die mit diesen Verschiebungen verbundene Erhöhung der Intercalatpackungsdichte wird mit Stapelfehlordnungen infolge der unkorrelierten Keimbildung in Zusammenhang gebracht^[141]. Offenbar ist es beim Aufbau der ersten Stufe energetisch günstiger, vorübergehend „Staus“ in der Packungsdichte in Kauf zu nehmen. Solche Details des Einlagerungsvorgangs sind mit makroskopischen Techniken nur sehr schwer beobacht- und/oder interpretierbar.

[*] Statt der Ausbildung höherer Stufen [138] wird auch die völlig unkorrelierte Einlagerung, aber mit Ausschluß nächster Nachbarschichten, diskutiert [141].

[**] Mit den TDPAC-Spektren wäre auch eine erste Stufe mit halber Intercalatpackungsdichte als Zwischenphase vereinbar.

Weitere Studien befassen sich mit der chemischen Einlagerung von Li (über $n\text{BuLi}$)^[139, 143], In, Ga, Sn, Cd (alle thermisch)^[144], GaIn-Eutektikum (bei Raumtemperatur)^[144] sowie der elektrochemischen Einlagerung von unsolvatisiertem $\text{Ag}^{(1)}$ ^[13] und hydratisiertem Fe^{2+} ^[145]. Letzteres kann über die Oxidation $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ zu interessanten neuen Verbindungen führen.

6. Anwendungen im Grenzgebiet von Physik und Biologie

Da es so gut wie keine zur TDPAC-Spektroskopie geeigneten Isotope der Elemente gibt, die in Biomolekülen eine physiologische Funktion haben, ist es verständlich, daß diese Spektroskopie in der Biologie bisher keine große Rolle spielt. Es gibt zwei Arten der Markierung mit Sonden: (1) Die unspezifische Markierung des Biomoleküls in Lösung durch Zugabe der gelösten Sonde; das Ausmaß der Bindung kann quantitativ erfaßt werden durch den Vergleich der Spektren der gelösten Sonde (vgl. Abb. 2b) mit dem der gebundenen Sonde (vgl. Abb. 2c-f). (2) Die spezifische Markierung des Biomoleküls und die Metallsubstitution in Metalloenzymen mit freien oder z. B. in EDTA oder Serumalbumin „verpackten“ Ionen („Labels“).

Für TDPAC-Messungen können die markierten Biomoleküle gelöst, in hochviskosen Lösungen immobilisiert, polykristallin (als Präzipitat, gefriergetrocknet (lyophilisiert)) oder einkristallin vorliegen. Letzteres ist wegen der oft langwierigen Kristallisation schwierig, speziell wenn mit isomeren Isotopen, die meist Lebensdauern von etwa einer Stunde und weniger haben, markiert wurde. Kann man die radioaktiven Isotope vom inaktiven Trägermaterial trennen, genügen sehr kleine Probenmengen.

Die TDPAC-Spektroskopie läßt sich in der Biologie für Koordinationsstudien (Identifizieren und Charakterisieren inäquivalenter Plätze anhand ihrer verschiedenen NQI-Parameter V_{zz} und η) und zur Untersuchung der Moleküldynamik einsetzen (Taumelbewegung des Biomoleküls in Lösung oder intramolekulare Dynamik immobilisierter Moleküle).

6.1. Koordinationsstudien

Die einzigen systematischen Untersuchungen sind von Bauer^[24] an Zn-haltigen Enzymen in hochviskosen Lösungen durchgeführt worden. Dabei wurde Zn durch ^{111}Cd ($\tau_{1/2} = 48$ min) ersetzt. Bauer et al.^[146] konnten zeigen, daß das wegen der längeren Lebensdauer ($\tau_{1/2} = 2.8$ d) sehr viel angenehmere Isotop $^{111}\text{In}^{(111}\text{Cd}$ ungeeignet ist, da die In-Chemie grundverschieden ist von der Zn-Chemie, aus wäßrigen In-Lösungen bei physiologischen pH-Werten leicht Hydroxide ausfallen^[147] und die Nacheffekte der Kernumwandlung problematisch sein können. Durch Änderung des pH-Werts kann der durch den Zn/Cd-Austausch bedingte Verlust an enzymatischer Aktivität teilweise oder ganz ausgeglichen werden^[148]. Abbildung 15 zeigt, wie deutlich sich unterschiedliche Cd-Koordinationsarten in verschiedenen Enzymen in den NQI-Parametern widerspiegeln. Bauer versuchte, die Absolutwerte von V_{zz} und η mit unterschiedlicher Koordination und unter-

schiedlichen Liganden zu korrelieren^[24]. So konnten bisher Veränderungen der Koordination bei Substrat- und bei Inhibitorbindung sowie als Funktion des pH-Werts in mehreren Systemen untersucht werden. Besonders interessant ist eine Studie von Carboxypeptidase^[24], die deutlich macht, daß in kristallinem Zustand und in hochviskoser Lösung verschiedene Konformationen vorliegen. Im Falle der Carboanhydrase beobachtet man trotz Immobilisierung eine deutliche Platzinhomogenität, deren Ursachen möglicherweise nicht völlig unterbundene Liganden austauschreaktionen oder noch vorhandene, langsame, interne Moleküldynamik sind.

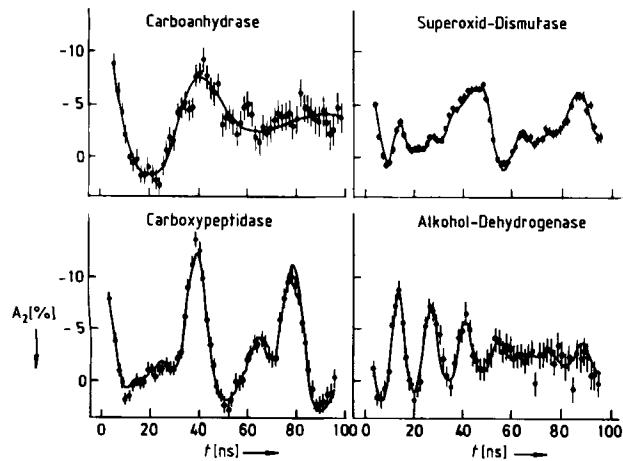


Abb. 15. TDPAC-Spektren für spezifisch gebundene ^{111}mCd -Sonden in vier Metalloenzymen (Ersatz von Zn durch Cd) in hochviskoser Lösung [24].

Relativ neu sind Untersuchungen zur Cd-Bindung an Metallothioneine^[149], die bei der Schwermetallentgiftung von Organismen eine entscheidende Rolle spielen.

6.2. Moleküldynamik

Zur Untersuchung der Taumelbewegung von Biomolekülen in Lösung^[150-152] wurde bisher fast ausnahmslos $^{111}\text{In}(\text{Cd})$ unspezifisch an das Biomolekül gebunden. Die Bestimmung der Reorientierungskorrelationszeit aus den Spektren ist problematisch, da die wenigen Spektren immobilisierter Moleküle sehr strukturarm sind und so eine extreme Platzinhomogenität andeuten. Dies könnte eine Folge der unspezifischen Bindung der Labels sein. Allerdings wurden mit spezifisch gebundenem $^{111}\text{In}(\text{Cd})$ in Serumalbumin^[152] und in Porphyrinen^[44] im immobilisierten Zustand ebenfalls sehr strukturarme Spektren erhalten. Dies spricht für viel tieferliegende Probleme, z. B. chemische Nacheffekte. Schließlich ist die Untersuchung der Makromoleküldynamik mit verpackten Labels wie $^{111}\text{In}(\text{Cd})$ in Serumalbumin problematisch, da ein molekularer Label Eigendynamik entfalten kann.

Neben sehr indirekten Hinweisen auf *intramolekulare* Dynamik in Hämoglobin verglichen mit Myoglobin^[153] gibt es bislang nur im System Trypsinogen/Trypsinogen-pankreatischer Trypsin-Inhibitor (PTI) einen direkten Nachweis intramolekularer Reorientierungsbewegung^[154]. Hier wurde die selektiv reduzierbare Disulfidbrücke zwis-

chen Cystein-191 und Cystein-220 in der Aktivierungsdomäne von Trypsinogen mit ^{199}mHg ($\tau_{1/2} = 43$ min) markiert und die NQI als Funktion der Temperatur zwischen 195 K und 319 K gemessen (Abb. 16). Bei 195 K beobachtet man mehrere diskrete Hg-Plätze, die verschiedenen Konformationen des aktiven Zentrums zugeordnet werden können.

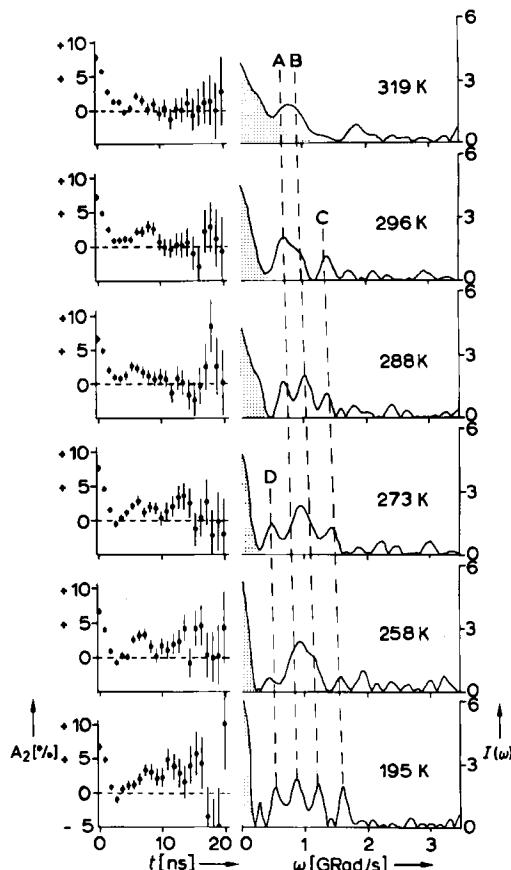


Abb. 16. TDPAC-Spektren (links) und zugehörige Fourier-transformierte Spektren (rechts) für spezifisch zwischen Cystein-191 und Cystein-220 gebundene ^{199}mHg -Sonden in ausgeflocktem Trypsinogen als Funktion der Temperatur [154]. Die gestrichelten Linien kennzeichnen vier verschiedene Konformationen (A-D) des aktiven Zentrums von Trypsinogen. Die Breite des punktierten Bereichs bei $\omega=0$ ist ein Maß für die intramolekulare Reorientierungsbewegung in der Aktivierungsdomäne von Trypsinogen.

Die Flexibilität der Aktivierungsdomäne von Trypsinogen, die als Grund für die Blockierung der enzymatischen Aktivität angesehen wird, äußert sich deutlich in einer temperaturabhängigen Reorientierungskorrelationszeit. So wurde eine Aktivierungsenthalpie von 8 kcal/mol und eine Korrelationszeit bei Raumtemperatur von etwa 10 ns bestimmt. Da der atomare Label gegenüber der Gesamtmasse der Aktivierungsdomäne vernachlässigbar sein und deshalb die Flexibilität der Aktivierungsdomäne nicht beeinflussen sollte, ist zu erwarten, daß die gewonnenen Größen weitgehend systemspezifisch sind und nicht die lokale Dynamik des Labels widerspiegeln. Ein Kontrollexperiment mit dem Trypsinogen-PTI-Komplex bei 300 K und 320 K ergibt in dem gut zugänglichen Zeitbereich von etwa 1-200 ns keine intramolekulare Reorientierungsbewegung. Dies ist in Einklang mit der starren Aktivierungsdomäne dieses Komplexes^[155].

7. Ausblick

Da zur TDPAC-Spektroskopie stets radioaktive Proben benötigt werden, wird diese Technik wohl nie so verbreitet sein wie NMR/NQR- oder ME-Spektroskopie. Es wäre aber schon viel gewonnen, wenn die gerade in Deutschland vorzüglichen Möglichkeiten für die TDPAC-Spektroskopie viel stärker von Chemikern, Physikern und Biologen gemeinsam genutzt und ausgebaut werden würden. Voraussetzung dafür sind Kooperationsbereitschaft, moralelle und finanzielle Förderung solcher Kooperationen sowie das Erlernen der „Sprache“ des jeweiligen Partners (sei es ein Kollege aus einem anderen Fachbereich oder ein Experte aus einem nahe verwandten Metier), aber auch der verstärkte Ausbau der bestehenden Spektrometer, die allesamt als ineffizient bezeichnet werden müssen. So wird z. B. nur etwa 1% aller γ - γ -Koinzidenzen wirklich nachgewiesen, und die Datenauswertung ist selten on-line möglich. Hier kann durch Multidetektorsysteme (z. B. sechs Detektoren statt der üblichen vier) mit hoher Akzeptanz und optimierter Szintillatorform (z. B. konisch), durch Steigerung der Zeitauflösung bei unverändert hoher Nachweiswahrscheinlichkeit (z. B. BaF₂-Kristalle statt NaI(Tl) oder Plastik-Szintillatoren) und durch intensiveren Computereinsatz noch viel verbessert werden (ein solches Spektrometer wird derzeit am Physik-Department der Technischen Universität München aufgebaut). Damit lässt sich z. B. die Meßzeit pro Spektrum von bisher typischerweise einem Tag ohne Probleme auf eine Stunde und weniger reduzieren, und die in Tabelle 2 aufgeführten neuen Einsatzmöglichkeiten („Wunschliste der Autoren“) scheinen in

greifbare Nähe gerückt. Dabei sollte man sich nicht auf die Beschreibung der stationären Zustände beschränken, sondern vor allem die Prozesse selbst *in situ* verfolgen.

Die Autoren danken Prof. Dr. K. Andres und Prof. Dr. G. M. Kalvius für die exzellenten Arbeitsbedingungen in ihren Instituten und den Diplomanden, Doktoranden und Gästen für engagierte Mitarbeit: Dr. H. Ernst, Dr. W. Biberacher, R. Mühlberger, A. Hübner, H. Gierisch, C. Vogdt, S. Saibene, U. Klapp, Dr. A. Vasquez, Dr. H. Saitovitch. Zur Lösung der meist interdisziplinären Probleme haben Prof. Dr. J. O. Besenhard, Prof. Dr. R. Huber und Prof. Dr. H. Knözinger durch große Kooperationsbereitschaft beigetragen. Unsere Arbeiten wurden großzügig durch Sach- und Personalmittel vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Eingegangen am 19. August 1985,
veränderte Fassung am 20. Mai 1986 [A 604]

Tabelle 2. Künftige Einsatzgebiete der TDPAC-Spektroskopie im Grenzgebiet von Physik, Chemie und Biologie.

Sachgebiete	Beispiele
Flüssigkeiten/ Lösungen	Polymetallat-Chemie (z. B. von Zr, Mo, Hf, Ta, Pb), Lewis-Säure-Base-Reaktionen (Ladungsumverteilung), Kristallisation in Metallschmelzen
Kryochemie	Matrixisolation, „Low Temperature Chemical Vapor Deposition“
Gläser/ amorphe Systeme	Hydro-Gele, Oxid-Gele (Rekristallisationskinetik, Struktur); Halogenid-Gläser (Rekristallisationskinetik, Struktur, Hydrolyse); metallische Gläser (Rekristallisationskinetik, Oxidation)
Oberflächen	Ideale: Wachstumsvorgänge, Reaktionen; fraktale: Reaktionen, Katalyse
Elektrochemie	Elektrochrome Displays, Batterie-Elektroden, Ionenleiter (auch auf Polymerbasis); Elektrokristallisation (Nichtgleichgewichtsvorgänge bei dendritischem Wachstum)
Phasenübergänge	Inkommensurale Strukturen, Gitterinstabilitäten („turbulenter Kristall“, Chaos), Schalteffekte (optisch, elektronisch), „Memory-Effekte“
Festkörper- reaktionen/ Metallurgie	In-situ-Verfolgung von Festkörperreaktionen [Korrosion (Oxidation, Sulfidierung), Sintervorgänge, Reaktionen in Kristallen von Organometallkomplexen] und Präparationsverfahren [Ionen-Implantation (auch „ion-mixing“), Laserbehandlung (metastabile Phasen, „nonequilibrium solidification“)], erste Stufen der Verbindungsbildung auf atomarem Niveau, Ausscheidung (auch spinodale Entmischung), Ausheilen von Defekten in Verbindungen, Defekt-Aggregationen in nichtstöchiometrischen Phasen
Polymere	Metallopolymere, Polymerdynamik, Schalteffekte
Biochemie/ Biophysik	Intramolekulare Dynamik, Membran-Dynamik, Schwermetall-Toxikologie

- [1] H. Frauenfelder, *Annu. Rev. Nucl. Sci.* 2 (1953) 129.
- [2] R. M. Steffen, *Adv. Phys.* 4 (1955) 293.
- [3] S. Devons, L. J. B. Goldfarb, *Encycl. Phys.* 42 (1957) 362.
- [4] E. Heer, T. B. Novey, *Solid State Phys.* 9 (1959) 199.
- [5] E. Karlsson, E. Matthias, K. Siegbahn (Hrsg.): *Perturbed Angular Correlations*. North-Holland, Amsterdam 1964.
- [6] K. Siegbahn (Hrsg.): *Alpha-, Beta-, Gamma-Ray-Spectroscopy*. North-Holland, Amsterdam 1965.
- [7] A. J. Freeman, R. B. Frankel (Hrsg.): *Hyperfine Interactions*, Academic Press, New York 1967.
- [8] H. van Krugten, B. van Nooten (Hrsg.): *Angular Correlations in Nuclear Disintegration*, Rotterdam University Press, Groningen 1971.
- [9] D. R. Hamilton, *Phys. Rev.* 58 (1940) 122.
- [10] E. L. Brady, M. Deutsch, *Phys. Rev.* 72 (1947) 870; 74 (1948) 1541; 78 (1950) 558.
- [11] H. Haas in J. J. Bara, K. Ruebenbauer, Z. Stachura (Hrsg.): *Condensed Matter Studies by Nuclear Methods*, Vol. 2 (Proc. XX Winter School on Physics, Zakopane 1985), S. 453.
- [12] H. Barfuß, G. Böhmlein, P. Freunek, R. Hofmann, H. Hohenstein, W. Kreische, H. Niedrig, A. Reimer, *Hyperfine Interact.* 10 (1981) 1051, zit. Lit.; K. Bonde Nielsen, B. Toft, *ibid.* 10 (1981) 747.
- [13] G. Goertzel, *Phys. Rev.* 70 (1946) 897.
- [14] K. Alder, *Helv. Phys. Acta* 25 (1952) 235.
- [15] H. Frauenfelder, *Phys. Rev.* 82 (1951) 549; H. Aeppli, A. S. Bishop, H. Frauenfelder, M. Walter, W. Zünti, *ibid.* 82 (1951) 550.
- [16] K. S. Krane, *Hyperfine Interact.* 15/16 (1983) 1069.
- [17] H. H. Rinneberg, *At. Energy Rev.* 17 (1979) 477.
- [18] M. Forker, R. J. Vianden, *Magn. Reson. Rev.* 7 (1983) 275.
- [19] J. I. Vargas, *MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. One* 8 (1972) 45.
- [20] J. P. Adloff, *Radiochim. Acta* 25 (1978) 57.
- [21] D. A. Shirley, H. Haas, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 23 (1972) 385.
- [22] H. Haas, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 3339.
- [23] R. Thun in [8], S. 78.
- [24] R. Bauer, *Q. Rev. Biophys.* 18 (1985) 1.
- [25] M. H. Cohen, F. Reif, *Solid State Phys.* 5 (1957) 321.
- [26] T. P. Das, E. L. Hahn, *Solid State Phys. Suppl.* I (1958) 1.
- [27] E. A. C. Lucken: *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Academic Press, London 1969.
- [28] C. H. Townes, B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 782; G. M. Bancroft, *Coord. Chem. Rev.* 11 (1973) 247; S. Vega, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 3884.
- [29] S. Nagel, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 743; *J. Phys. C* 18 (1985) 3673; D. E. Ellis, D. Guenzburger, H. B. Jansen, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 28 (1983) 3697.
- [30] A. C. Beri, T. Lee, T. P. Das, R. M. Sternheimer, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 28 (1983) 2335; P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1192; K. D. Sen, *J. Phys. C* 18 (1985) 3153.
- [31] R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1664; D. Schwarzenbach, *Chemia* 35 (1981) 100; P. Coppens, L. Li, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 1983; E. D. Stevens, M. L. DeLucia, P. Coppens, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 813.

- [32] R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* 130 (1963) 1423.
- [33] R. M. Steffen, H. Frauenfelder in [5], S. 3.
- [34] H. Frauenfelder, R. M. Steffen in [6], Vol. 2, S. 997.
- [35] K. E. G. Löbner in W. D. Hamilton (Hrsg.): *The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam 1975, S. 173.
- [36] J. D. Rogers, A. Vasquez, *Nucl. Instrum. Methods* 130 (1975) 539.
- [37] H. Müller, *Angew. Chem.* 79 (1967) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 133; G. Harbottle, A. G. Maddock (Hrsg.): *Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems*, North-Holland, Amsterdam 1979.
- [38] A. Abragam, R. V. Pound, *Phys. Rev.* 92 (1953) 943.
- [39] A. Baudry, P. Boyer, J. D. Fabris, P. Vulliet, *Hyperfine Interact.* 10 (1981) 1057, zit. Lit.
- [40] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* 73 (1948) 679.
- [41] H. F. Wagner, M. Popp, M. Forker, *Z. Phys.* 248 (1971) 195.
- [42] B. K. Sinha, R. Bhattacharyya, *Nucl. Instrum. Methods* 143 (1977) 583.
- [43] A. Lorf, C. Vogdt, T. Butz, A. M. M. Eid, H. Knözinger, *Hyperfine Interact.* 15/16 (1983) 921.
- [44] O. C. Mullins, M. Kaplan, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4475.
- [45] G. R. Demille, D. L. Livesey, K. Mailer, S. P. Turner, *Chem. Phys. Lett.* 44 (1976) 164.
- [46] A. Boussaha, J. C. Abbe, A. Haessler, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 853.
- [47] M. E. Phillips, F. A. Smith, *Hyperfine Interact.* 10 (1981) 1063.
- [48] R. M. Alcock, F. A. Smith, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 41 (1979) 197.
- [49] M. de Bruin, R. W. Hollander, J. van der Plicht, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 2149.
- [50] K. S. R. Sastry, G. J. Hallee, M. E. Ottlinger, E. W. Westhead, *Hyperfine Interact.* 4 (1978) 891.
- [51] M. von Hartrott, D. Quitmann, J. Roßbach, E. Weihreter, F. Willeke, *Hyperfine Interact.* 10 (1981) 1027.
- [52] P. Maxim, R. Brinkmann, M. Elwespoek, M. von Hartrott, M. Kiehl, C. A. Paulik, D. Quitmann, *Hyperfine Interact.* 15/16 (1983) 573.
- [53] D. K. Gaskell, J. A. Gardner, K. S. Krane, K. Krusch, R. L. Rasera, *Hyperfine Interact.* 10 (1981) 1023.
- [54] G. Czjzek, *Hyperfine Interact.* 14 (1983) 189.
- [55] P. Heubes, D. Korn, G. Schatz, G. Zibold, *Phys. Lett.* A 74 (1979) 267.
- [56] P. Heubes, D. Korn, G. Schatz, G. Zibold in E. N. Kaufmann, G. K. Shenoy (Hrsg.): *Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Material Science*, Elsevier North-Holland, New York 1981, S. 385.
- [57] K. O. Hodgson, R. Hedman, J. E. Penner-Hahn (Hrsg.): *EXAFS and Near Edge Structure III*, Springer, Berlin 1984.
- [58] L. Thomé, H. Bernas, P. Heubes, M. Deicher, E. Recknagel, *Nucl. Instrum. Methods* 199 (1982) 431.
- [59] J. A. Cameron, P. R. Gardner, L. Keszthelyi, W. V. Prestwich, *Chem. Phys. Lett.* 4 (1969) 229.
- [60] J. S. Barrett, J. A. Cameron, P. R. Gardner, L. Keszthelyi, W. V. Prestwich, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 759.
- [61] J. A. Martinez, I. J. R. Baumvol, F. Sanchez, E. F. Fraga, A. Vasquez, *Chem. Phys. Lett.* 67 (1979) 168.
- [62] D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, *Nature (London)* 308 (1984) 261.
- [63] W. Körner, W. Keppner, B. Lehndorff-Junges, G. Schatz, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 1735.
- [64] W. Körner, W. Keppner, T. Klas, B. Lehndorff-Junges, G. Schatz, *Hyperfine Interact.* 15/16 (1983) 993.
- [65] C. Vogdt, T. Butz, A. Lorf, H. Knözinger, *Proc. VIIth Int. Congr. Catal.* (Berlin 1984) Vol. III, S. 117.
- [66] C. Vogdt, T. Butz, A. Lorf, H. Knözinger, *Polyhedron* 5 (1986) 95.
- [67] A. Baudry, P. Boyer, A. L. de Oliveira, *J. Phys. Chem. Solids* 43 (1982) 871.
- [68] F. Pleiter, K. G. Prasad, *Hyperfine Interact.* 20 (1984) 221.
- [69] F. Pleiter, *Hyperfine Interact.* 5 (1977) 109; C. Hohenemser, A. R. Arends, H. de Waard, H. G. Devare, F. Pleiter, S. A. Drentje, *ibid.* 3 (1977) 297.
- [70] M. J. Ponnambalam, P. Jena, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 31 (1985) 5680.
- [71] H. de Waard, *Phys. Scr.* 11 (1975) 157.
- [72] H. Bernas, *Phys. Scr.* 11 (1975) 167.
- [73] A. Perez, R. Coussement (Hrsg.): *Site Characterisation and Aggregation of Implanted Atoms in Materials*, Plenum, New York 1980.
- [74] E. Recknagel, T. Wichert, *Nucl. Instrum. Methods* 182/183 (1981) 439.
- [75] F. Pleiter, C. Hohenemser, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 25 (1982) 106.
- [76] E. Recknagel, G. Schatz, T. Wichert in J. Christiansen (Hrsg.): *Hyperfine Interactions of Radioactive Nuclei*, Springer, Berlin 1983, S. 133.
- [77] M. Deicher, E. Recknagel, T. Wichert, *Hyperfine Interact.* 10 (1981) 675.
- [78] M. Deicher, O. Echt, E. Recknagel, T. Wichert, *Hyperfine Interact.* 10 (1981) 667.
- [79] W. Witthuhn, A. Weidinger, W. Sandner, H. Metzner, W. Klinger, R. Böhm, *Z. Phys.* B33 (1979) 155.
- [80] R. Keitel, W. Engel, S. Hoth, W. Klinger, R. Seeböck, F. Simonato, R. Böhm, W. Witthuhn, *Hyperfine Interact.* 10 (1981) 681.
- [81] R. Seeböck, F. Simonato, R. Keitel, W. Witthuhn, *Hyperfine Interact.* 10 (1981) 695.
- [82] K. Bonde Nielsen, H. K. Schou, T. Lauritzen, G. Weyer, I. Stensgard, J. W. Petersen, S. Damgaard, *J. Phys. C* 17 (1984) 3519.
- [83] M. Behar, G. Garcia Bermudez, A. Filevich, R. P. Livi, F. C. Zawislak, *Phys. Lett.* A60 (1977) 250.
- [84] K. Matsui, T. Shoji, *Conf. Ser. Inst. Phys.* 31 (1977) 379.
- [85] F. Schneider, S. Unterricker, *Phys. Status Solidi A* 85 (1984) 455.
- [86] S. Unterricker, J. Hausbrand, *Phys. Status Solidi A* 46 (1978) 125.
- [87] F. Pleiter, A. R. Arends, H. de Waard, *Phys. Lett.* A77 (1980) 81; A. R. Arends, F. Pleiter, *Hyperfine Interact.* 10 (1981) 651; H. de Waard, F. Pleiter, L. Niesen, D. W. Hafemeister, *ibid.* 10 (1981) 643.
- [88] M. Deicher, G. Grubel, T. Wichert, *Nucl. Instrum. Methods* 209/210 (1983) 817; M. Deicher, G. Grubel, W. Reiner, T. Wichert, *Hyperfine Interact.* 15/16 (1983) 467.
- [89] U. Pütz, A. Hoffmann, K. Freitag, R. Vianden, *Radiat. Eff.* 69 (1983) 253.
- [90] W. Bolse, P. Wodniecki, H. Schröder, M. Uhrmacher, K. P. Lieb, *Phys. Lett.* A 93 (1983) 429.
- [91] I. J. R. Baumvol, M. Behar, J. A. H. da Jornada, R. P. Livi, K. W. Lodge, A. Lopez-Garcia, F. C. Zawislak, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 22 (1980) 5115.
- [92] K. Krolas, B. Wodniecka, P. Wodniecki, *Acta Phys. Pol. A* 58 (1980) 605.
- [93] K. Krolas, P. Heubes, G. Schatz, *J. Phys. F* 13 (1983) 291; A. Z. Hrynkiewicz, K. Krolas, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 28 (1983) 1864.
- [94] A. R. Miedema, R. Boom, F. R. de Boer, *J. Less-Common Met.* 41 (1975) 283.
- [95] K. Krolas, *Phys. Lett.* A 85 (1981) 107.
- [96] G. J. Kemerink, F. Pleiter, *Scr. Metall.* 19 (1985) 881.
- [97] B. D. Sawicka, *Nucl. Instrum. Methods* 182/183 (1981) 1039.
- [98] E. N. Kaufmann, R. Vianden, J. R. Chelikowsky, J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1671; E. Gerda, H. Winkler, W. Gebert, B. Giese, J. Braunschweig, *Hyperfine Interact.* 1 (1976) 459.
- [99] E. N. Kaufmann, R. Vianden, *Rev. Mod. Phys.* 51 (1979) 161; R. Vianden, *Hyperfine Interact.* 15/16 (1983) 1081.
- [100] W. Witthuhn, W. Engel in J. Christiansen (Hrsg.): *Hyperfine Interactions of Radioactive Nuclei*, Springer, Berlin 1983, S. 205.
- [101] A. F. Pasquevich, A. G. Bibiloni, C. P. Massolo, F. H. Sanchez, A. Lopez-Garcia, *Phys. Lett.* A 82 (1981) 34.
- [102] P. Wodniecki, B. Wodniecka, *Hyperfine Interact.* 12 (1982) 95.
- [103] J. Desimoni, A. G. Bibiloni, L. Mendoza-Zelis, A. F. Pasquevich, F. H. Sanchez, A. Lopez-Garcia, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 28 (1983) 5739.
- [104] A. F. Pasquevich, F. H. Sanchez, A. G. Bibiloni, J. Desimoni, A. Lopez-Garcia, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 27 (1983) 963; M. Uhrmacher, W. Bolse, *Hyperfine Interact.* 15/16 (1983) 445.
- [105] J. Trager, M. Karger, T. Butz, F. E. Wagner, *Hyperfine Interact.* 15/16 (1983) 795.
- [106] A. Weidinger, M. Deicher, T. Butz, *Hyperfine Interact.* 10 (1981) 717.
- [107] A. Weidinger, R. Peichl, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1683; R. Peichl, A. Weidinger, E. Recknagel, J. M. Gil, P. J. Mendes, N. Ayres de Campos, *Hyperfine Interact.* 15/16 (1983) 463.
- [108] Y. Yesurun, S. Havlin, Y. Schlesinger, *Solid State Commun.* 27 (1978) 181; Y. Yesurun, Y. Schlesinger, S. Havlin, *J. Phys. Chem. Solids* 40 (1979) 231.
- [109] J. A. Wilson, F. J. DiSalvo, S. Mahajan, *Phys. Rev. Lett.* 32 (1974) 828; *Adv. Phys.* 24 (1975) 117.
- [110] J. A. Wilson, *J. Phys. F* 15 (1985) 591.
- [111] R. L. Withers, J. A. Wilson, *J. Phys. C* 19 (1986) 4809; J. Rouxel (Hrsg.): *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-one-dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht 1986.
- [112] T. Butz, A. Hübner, A. Lorf, W. Biberacher, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 541; T. Butz, K. H. Ebeling, E. Hagn, S. Saibene, E. Zech, A. Lorf, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 639; T. Butz, S. Saibene, A. Lorf, *J. Phys. C* 19 (1986) 2675.
- [113] T. Butz, A. Lorf, A. Hübner, H. Giersch, S. Saibene, J. O. Besenhard, *Hyperfine Interact.* 15/16 (1983) 925.

- [114] R. Huisman, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* 17 (1969) 111; J. van Landuyt, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, *Phys. Status Solidi A* 26 (1974) 585.
- [115] J. A. Martinez, A. M. Rodriguez, M. C. Caracoche, R. C. Mercader, A. Lopez-Garcia, P. C. Rivas, *Hyperfine Interact.* 13 (1983) 307.
- [116] A. M. Rodriguez, J. A. Martinez, M. C. Caracoche, P. C. Rivas, A. Lopez-Garcia, *Hyperfine Interact.* 14 (1983) 227.
- [117] M. C. Caracoche, A. Lopez-Garcia, J. A. Martinez, L. A. Mendoza-Zelis, R. C. Mercader, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 25 (1982) 5972.
- [118] A. Vasquez, J. D. Rogers, A. Maciel, *Phys. Lett.* A 45 (1973) 253.
- [119] A. Vasquez, J. D. Rogers in E. Karlsson, R. Wäppling (Hrsg.): *Hyperfine Interaction studied in Nuclear Reactions and Decay (Contributed Papers)*, Upplands Grafiska AB, Uppsala 1974, S. 54.
- [120] P. Boyer, O. de O. Damasceno, J. D. Fabris, J. R. F. Ferreira, A. L. de Oliveira, J. de Olivero, *J. Phys. Chem. Solids* 37 (1976) 1019.
- [121] W. V. Prestwich, I. A. Cunningham, T. J. Kennett, *Hyperfine Interact.* 12 (1982) 329.
- [122] P. da R. Andrade, A. Vasquez, J. D. Rogers, E. R. Fraga, *Phys. Rev. B Solid State* 1 (1970) 2912.
- [123] E. Gerdau, J. Birke, H. Winkler, J. Braunsfurth, M. Forker, G. Netz, *Z. Phys.* 263 (1973) 5.
- [124] M. G. B. Drew, *Prog. Inorg. Chem.* 23 (1977) 67; D. L. Kepert, *ibid.* 25 (1979) 41.
- [125] I. Seguchi, M. Mekata, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54 (1985) 3454.
- [126] A. Lopez-Garcia, A. G. Bibiloni, M. C. Caracoche, J. A. Martinez, L. A. Mendoza-Zelis, R. C. Mercader, A. F. Pasquevich, F. Dymant, *J. Phys. F* 9 (1979) 1283.
- [127] M. Rots, L. Hermans, J. van Cauteren, P. Put, *J. Phys. C* 17 (1984) L261.
- [128] A. Weidinger, *J. Less-Common Met.* 103 (1984) 285.
- [129] S. Saibene, T. Butz, A. Lerf, *Hyperfine Interact.*, im Druck.
- [130] T. Butz, A. Lerf, S. Saibene, A. Hübner, *Hyperfine Interact.* 20 (1984) 263.
- [131] L. Amaral, M. Behar, A. Maciel, L. S. de Oliveira, W. H. Schreiner, *J. Phys. C* 16 (1983) L1039; M. Behar, E. R. Fraga, A. Maciel, W. H. Schreiner, H. Saitovitch, *ibid.* 18 (1985) 5863.
- [132] T. Butz, A. Hübner, A. Lerf, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 26 (1982) 3973.
- [133] M. C. Caracoche, J. A. Martinez, P. C. Rivas, A. Lopez-Garcia, *Hyperfine Interact.* 23 (1985) 221.
- [134] A. M. Rodriguez, J. A. Martinez, M. C. Caracoche, P. C. Rivas, A. Lopez-Garcia, S. Spinelli, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 1271.
- [135] W. Keppner, T. Klas, W. Körner, R. Wesche, G. Schatz, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 2371.
- [136] T. Butz, A. Lerf, S. Saibene, H. Gierisch, unveröffentlicht; A. Hübner, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1982.
- [137] G. V. Subba Rao, M. W. Shafer in F. Levy (Hrsg.): *Intercalated Layered Materials (Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. 6)*, Reidel, Dordrecht 1979, S. 99.
- [138] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983.
- [139] T. Butz, A. Lerf, *Rev. Chim. Miner.* 19 (1982) 496.
- [140] T. Butz, A. Lerf, J. O. Besenhard, *Rev. Chim. Miner.* 21 (1984) 556.
- [141] W. Biberacher, A. Lerf, J. O. Besenhard, H. Möhwald, T. Butz, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 1385.
- [142] T. Butz, A. Hübner, J. O. Besenhard, A. Lerf, W. Biberacher, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* 2 (1983) 1971.
- [143] T. Butz, H. Saitovitch, A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.* 65 (1979) 146.
- [144] T. Butz, A. Lerf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 638.
- [145] A. Lerf, T. Butz in P. Barret, L.-C. Dufour (Hrsg.): *Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam 1985, S. 473.
- [146] R. Bauer, J. Johansen, P. Limkilde, *Hyperfine Interact.* 4 (1978) 906.
- [147] G. R. Demille, K. Larlee, D. L. Livesey, K. Mailer, *Chem. Phys. Lett.* 64 (1979) 534.
- [148] R. Bauer, P. Limkilde, J. Johansen, *Biochemistry* 15 (1976) 334.
- [149] M. Vasak, R. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3236; A. Bakka, D. Ø. Eriksen, H. E. Rugsted, R. Bauer, *FEBS Lett.* 139 (1982) 57.
- [150] C. F. Meares, R. G. Bryant, J. D. Baldeschwieler, D. A. Shirley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 64 (1969) 1155.
- [151] R. D. Vis, A. J. J. Bos, S. Idzenga, H. Verheul, *Nucl. Instrum. Methods* 163 (1979) 265.
- [152] P. W. Martin, S. El-Kateb, U. Kuhnlein, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 3819, zit. Lit.
- [153] A. G. Marshall, K. M. Lee, P. W. Martin, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 1528.
- [154] T. Butz, A. Lerf, R. Huber, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 890; *Hyperfine Interact.* 15/16 (1983) 869.
- [155] R. Huber, W. Bode, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 114; J. Walter, W. Steigemann, T. P. Singh, H. D. Bartunik, W. Bode, R. Huber, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 1462.