



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

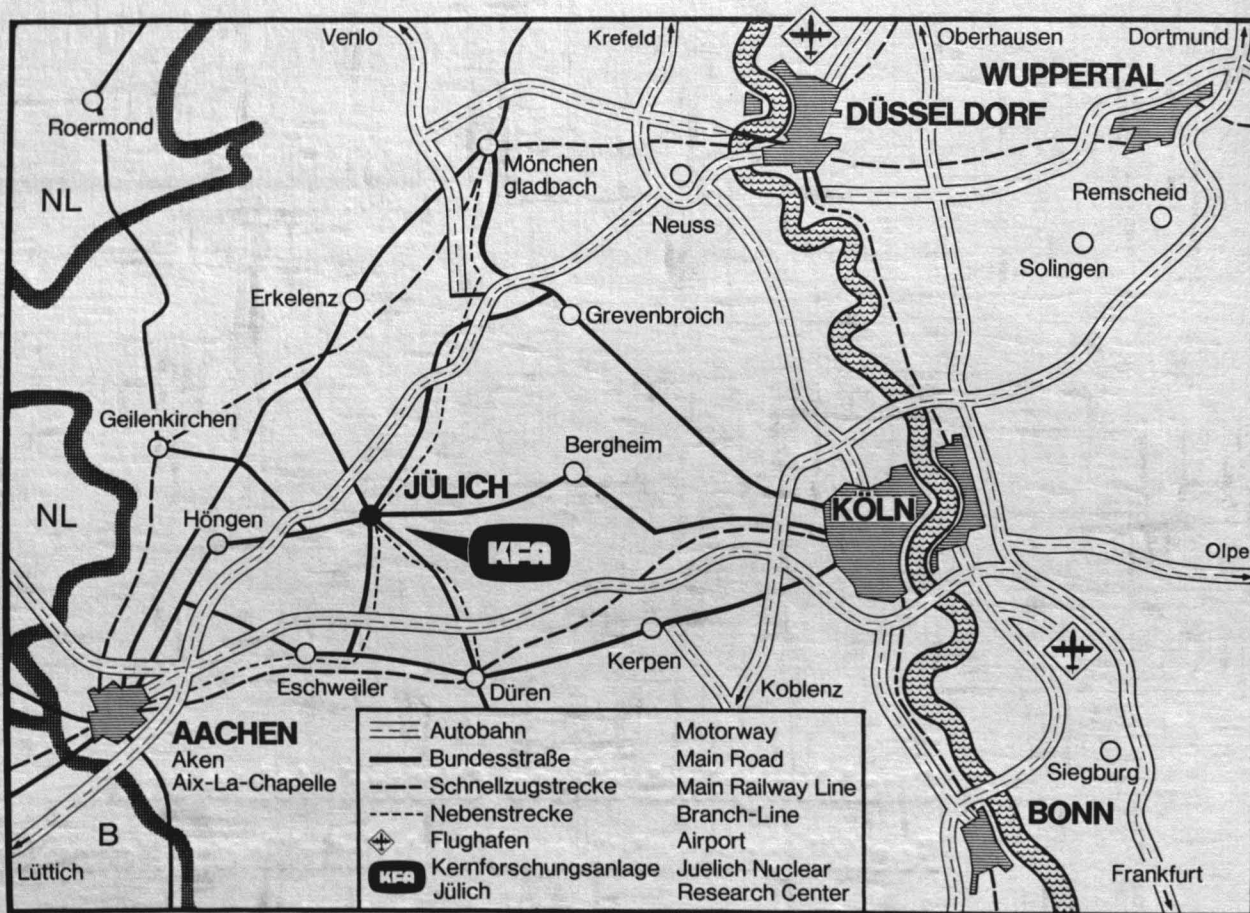
**Institut für Chemie
Institut 1: Nuklearchemie**

**Strahlungsinduzierte Gitterdefekte und
Festkörperreaktionen in kristallinen Komplex-
verbindungen des Typs A_2MX_6**

von

L. Pross

**JÜL - 1511
Juni 1978
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1511

Institut für Chemie - Institut 1: Nuklearchemie Jül - 1511

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Strahlungsinduzierte Gitterdefekte und
Festkörperreaktionen in kristallinen Komplex-
verbindungen des Typs A_2MX_6**

von

L. Pross

D 38 (Diss. Uni. Köln)

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
1.1.	<u>Gitterdefekte und chemische Reaktionen</u>	1
1.2.	<u>Die Hexahalogenometallate: Struktur, optisches Verhalten und Festkörperreaktionen</u>	3
1.3.	<u>Problemstellung</u>	7
2.	DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE	9
2.1.	<u>Herstellung der Proben</u>	9
2.1.1.	Präparation der Substanzen	9
2.1.2.	Darstellung von Einkristallscheiben	9
2.1.3.	Darstellung polykristalliner Schichten	10
2.1.4.	Herstellung der Targets für die Rückstoßimplantation	11
2.2.	<u>Bestrahlungen und optische Messungen</u>	12
2.2.1.	Kryostatensystem für Bestrahlung und optische Messung bei tiefen Temperaturen	12
2.2.2.	Bestrahlung mit Ionen und Elektronen	16
2.2.3.	Optische Spektrometrie	17
2.3.	<u>Kernrückstoßmethoden</u>	17
2.3.1.	Aktivierung	17
2.3.2.	Aufarbeitung der bestrahlten Proben	19
2.3.3.	Gamma-Spektrometrie	22
3.	UNTERSUCHUNG DER STRAHLENSCHÄDEN IM SYSTEM K_2MX_6	26
3.1.	<u>Absorptions- und diffuse Reflexionsspektren der nicht bestrahlten Verbindungen bei tiefen Temperaturen</u>	26
3.1.1.	Das System K_2ReCl_6	26
3.1.2.	Das System K_2ReBr_6	30
3.1.3.	Das System K_2SnCl_6	34
3.2.	<u>Ergebnisse der 3 MeV-Elektronenbestrahlung von K_2ReCl_6- und K_2SnCl_6-Einkristallscheiben</u>	35

	Seite	
3.3.	<u>Die Ergebnisse der Edeltgasionenimplantation</u>	39
3.3.1.	Das System K_2ReCl_6	39
3.3.2.	Das System K_2ReBr_6	46
3.3.3.	Das System K_2SnCl_6	47
3.4.	<u>Diskussion</u>	48
3.4.1.	Mögliche strahleninduzierte Veränderungen im K_2MX_6	48
3.4.2.	Abschätzung der Gitterschädigung von K_2ReCl_6 bei Ionen bzw. Elektronenbestrahlung	54
3.4.3.	Zuordnung der optischen Spektren	57
4.	ZUR REAKTIVITÄT IMPLANTIERTER SCHWERMETALL- IONEN IN K_2MX_6	70
4.1.	<u>Ergebnisse des in-situ Re-Rückstoßes in</u> <u>K_2ReX_6</u>	70
4.2.	<u>Ergebnisse der Rückstoßimplantation</u>	73
4.3.	<u>Spektroskopische Untersuchungen der Be-</u> <u>schleuniger-Implantation von Re-Ionen in</u> <u>K_2SnCl_6-Einkristallen</u>	78
4.4.	<u>Diskussion</u>	82
4.4.1.	Abschätzung von Primärenergie, Reichweite und elektronischer Anregung	82
4.4.2.	Zum Mechanismus der Produktbildung	95
4.4.3.	Die Ligandenabstraktion	106
4.4.4.	Mögliche Anwendung der heißen Festkörperreak- tionen in der Targetchemie bei Schwerionen- reaktionen	122
5.	ZUSAMMENFASSUNG	125
6.	ANHANG	128
	Anhang 1: <u>Zuordnung der Absorptionsspektren</u> <u>des K_2ReBr_6-Einkristalls</u>	
	Anhang 2: <u>Berechnung der inelastischen</u> <u>Wechselwirkungen mit dem Computer-</u> <u>Programm "MARLOWE"</u>	
7.	LITERATURVERZEICHNIS	137

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.1. Gitterdefekte und chemische Reaktionen

Festkörperreaktionen verlaufen im allgemeinen unter Beteiligung von Gitterdefekten, z.B. in Ionenkristallen über Frenkel- und Schottky-Fehlorderungen [1-3]. Neben der Erzeugung von Defekten durch Erhitzen im thermischen Gleichgewicht oder durch gezieltes Einbringen anderswertiger Verunreinigungen ist besonders die durch Einwirkung ionisierender Strahlung von Bedeutung. Chemische Reaktionen vollziehen sich dann über Wander- und Rekombinationsprozesse von Gitter- und Zwischengitteratomen sowie Leerstellen. Auch beim Eintritt hochenergetischer Atome oder Ionen in einen Festkörper, etwa bei der Ionenimplantation, ist die chemische Reaktivität des Projektils aufs Engste mit dem durch die Energieabgabe hervorgerufenen Defektzustand des Gitters verknüpft. Diese chemischen Aspekte sind bei den bisherigen weitgehend festkörperphysikalischen Untersuchungen der Ionenimplantation vernachlässigt worden, vgl. u.a. [4-6]. Sie stehen aber in direkter Beziehung zu einer Domäne der Nuklearchemie, dem Gebiet der "Chemie heißer Atome" [7-12]. Nach Kernreaktionen wie z.B. dem Einfang thermischer Neutronen ((n, γ) - oder Szilard-Chalmers Reaktion) oder schneller Neutronen (z.B. $(n, 2n)$ -, (n, p) - (n, α)-Prozesse), erfahren die betroffenen Nuklide durch Emission von Quanten oder Partikeln einen Rückstoß. Die hierbei auftretenden kinetischen Energien liegen je nach Kernprozeß im Bereich von einigen bis einigen 10^5 eV. Sie reichen meist aus, um eine vorhandene chemische Bindung zu brechen und das radioaktiv gewordene Atom ins Gitter hineinzuschießen, wobei es zur Bildung neuer Verbindungen kommen kann. Zur Erklärung der dabei auftretenden chemischen Prozesse sind einige Modellvorstellungen entwickelt worden, auf die hier eingegangen werden soll.

Das sogenannte Ligandenverlustmodell wurde von Libby [13] anhand der Kernreaktionen in Oxyanionen (z.B. KMnO_4) entwickelt. Danach sollte beim Rückstoß des Zentralatoms dieses einen Teil seiner Liganden mitnehmen und sie erst allmählich durch Stöße im Festkörper verlieren und so zur Bildung der beobachteten radioaktiv markierten Produkte führen. Es zeigte sich aber bald, daß dieses Modell von den theoretischen Voraussetzungen fehlerhaft

war und auch die gefundenen Produkte nicht erklären konnte.

Das Billardballmodell, ebenfalls von Libby [14], sollte die in anorganischen Ionenkristallen häufig beobachtete sehr hohe Retention (Anteil markierter Muttersubstanz) erklären. Hierbei wurden vor allem Substitutionsschritte gleich schwerer Atome angenommen. Es zeigte sich aber, daß dieses Modell nur einen Teil der beim Kernrückstoß ablaufenden Prozesse erfaßte. Es vernachlässigte vor allem die Rekombinationsreaktionen nahegelegener Defekte, wie sie z.B. für die flüssige Phase durch den Franck-Rabinowitch-Käfigeffekt [15] beschrieben werden.

Ein Modell, das z.T. noch bis heute angewandt wird, ist das der heißen Zone (hot spot model), vgl. u.a. [7,16]. In typischen Festkörpern soll z.B. bei einem Rückstoßereignis von 300 eV für kurze Zeit (ca. 10^{-11} sec) ein Bereich von etwa 1000 Atomen über 1000 K erhitzt werden und in einer Art Schmelze vielfältige Umlagerungen stattfinden. Diesem Modell widersprechen allerdings modernere festkörperphysikalische Untersuchungen und Berechnungen wie z.B. die Computersimulation von Stoßkaskaden [17,18]. Sowohl die Größe wie auch die Lebensdauer des überhitzten Bereiches sind durch schnellen Energietransport über Stoßprozesse entlang der Gittergeraden sehr viel geringer als beim "hot spot model" angenommen. Von Seiten der "Chemie heißer Atome" waren es insbesondere die Versuche von Müller in Mischkristallen der Hexahalogenokomplexe von Übergangsmetallen, die dieses Modell widerlegten, vgl. [8,9].

Müller's Untersuchungen führten zur Formulierung des Fehlordnungsmodells, das nur eine geringfügig gestörte Zone annimmt. Die Zahl der Defekte soll in der Größenordnung liegen, wie sie theoretische Berechnungen von Kinchin und Pease [19] und experimentelle Ergebnisse von Coltmann [20] ergaben. Bei den chemischen Reaktionen handelt es sich demnach nicht um das Rearrangement ganzer Gitterbereiche sondern mehr um Kombinationsprozesse einzelner, zum Teil isolierter Defekte.

Diese Vorstellungen wurden insbesondere im stoßdynamischen Modell weiter ausgearbeitet. Aufgrund von kinetischen Untersuchungen in Mischkristallsystemen von Hexahalogenometallaten konnten

Rückstoßreichweiten, Anzahl der beteiligten Defekte, Anteil der Direktsubstitutionsprozesse sowie Kombinations- und Austauschreaktionen der durch das Rückstoßatom induzierten Punktdefekte beschrieben werden [21,22]. Insbesondere die Computersimulation von Stoßkaskaden mit dem Programm "MARLOWE" [23] führte zu einem besseren Verständnis des Zusammenhangs von strahlenerzeugten Gitterdefekten und der Produktbildung der Kernrückstoßatome [24-26]. Die sehr gute Übereinstimmung von experimentellen und theoretisch berechneten Werten im Falle der Hexahalogenometallate ließ eine weitgehende Anwendung der Computersimulation auf Probleme der Chemie heißer Atome im Festkörper sinnvoll erscheinen [27,28].

1.2. Die Hexahalogenometallate : Struktur, optisches Verhalten und Festkörpereigenschaften

Wie aus den vorangegangenen Ausführungen hervorgeht, bilden die Hexahalogenometallate(IV) vom Typ A_2MX_6 ein beliebtes System zum Studium der chemischen Aspekte des Kernrückstoßes in Ionenkristallen. Diese Familie klassischer Koordinationsverbindungen (vgl. z.B. [29-34]) zeichnet sich dadurch aus, daß im Gitter kovalente und ionische Bindungen alternieren. Die separaten molekularen Einheiten MX_6^{2-} bilden sozusagen Inseln. Systeme dieser Art stellen innerhalb der Festkörperforschung ein Bindeglied zwischen einfachen Systemen wie den Metallen oder binären ionischen Verbindungen vom Typ der Alkalihalogenide, Metalloxide und komplizierteren Strukturen (z.B. organische Substanzen oder Biomoleküle) dar. Im Hinblick auf die Untersuchung von Defekten und ihrer Reaktivität zeigen die alternierenden Gitter im Vergleich zu den oben genannten einfachen Verbindungsklassen den Vorteil einer besseren Lokalisation der Defekte und damit auch der einzelnen Schritte einer Reaktion.

Bei höheren Temperaturen, vgl. [35], besitzen die Hexahalogenometallate(IV) A_2MX_6 in der Regel ein kubisch-flächenzentriertes Gitter vom Antifluorit-Typ (Raumgruppe O_h^5 -Fm3m), wie in Abb. 1 dargestellt. Die kovalent gebundenen MX_6^{2-} -Anionen besetzen die Kanten und die Flächenmitten der Einheitszelle, die Kationen befinden sich auf den $(\pm 1/4, \pm 1/4, \pm 1/4)$ -Positionen. Die Abbildung des primitiven

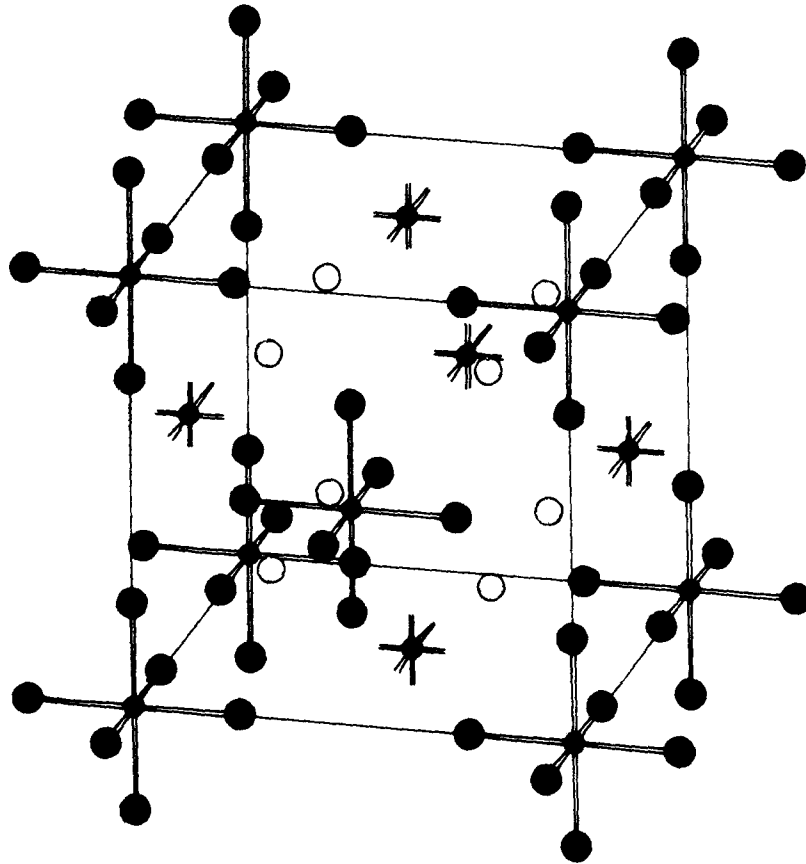


Abb. 1 Einheitszelle der fcc-Modifikation der Hexahalogenometallate (IV), A_2MX_6 . Einige der MX_6 -Oktaeder sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur angedeutet.

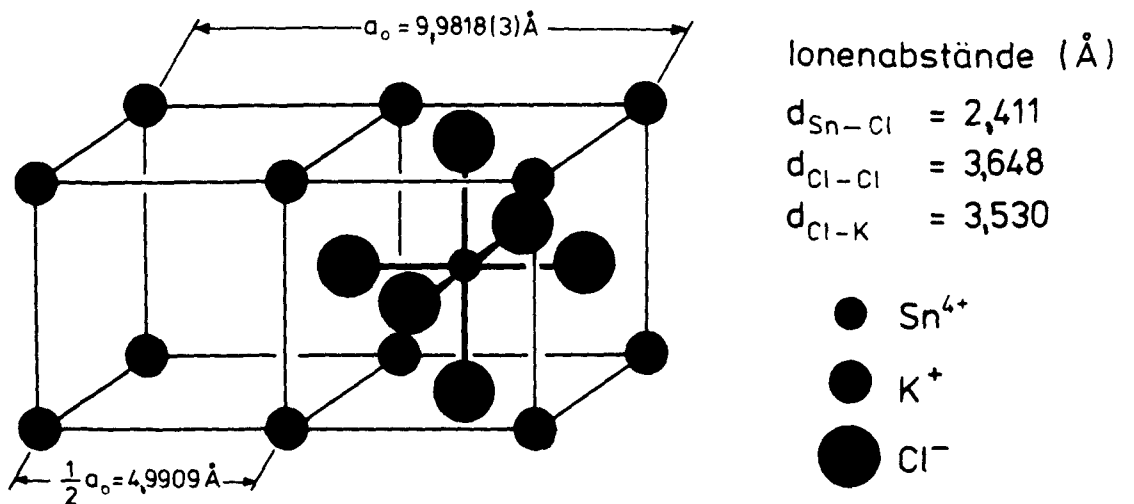


Abb. 2 Primitives Untergitter der fcc-Modifikation der Hexahalogenometallate (IV), A_2MX_6 , am Beispiel des K_2SnCl_6

Untergitters in Abb. 2 zeigt, daß sich an jedem zweiten Würfel des Kationenteilgitters eine MX_6^{2-} -Einheit befindet.

Viele Vertreter der Verbindungsklasse A_2MX_6 sind eingehend mit Hilfe der optischen Spektrometrie untersucht worden. Ein klassisches System sind die Halogenorhenate K_2ReX_6 ($5d^3$), da hier die drei verschiedenen Arten von Elektronenanregungen, die für Verbindungen dieser Art typisch sind, in leicht zugänglichen Wellenlängenbereichen (2000-15000 Å) beobachtet werden können. Interkombinationsbanden treten beim K_2ReCl_6 im nahen infraroten und sichtbaren Bereich auf, Ligandenfeld- sowie Ladungsübertragungsbanden im ultravioletten Bereich bis zu einer Wellenlänge von 2000 Å. Dabei wurde das K_2ReCl_6 in verschiedenen Formen absorptionspektrometrisch untersucht und zwar in wässriger Lösung [31,36-42] sowie im Festkörper [43-62], in letzterem als Einkristall [52,56-58], Pulverpressling [50,61,62] und verdünnt in transparenten, isostrukturellen Systemen [43-49,51,53-55,59-62]. Eine ausführliche Behandlung der optischen Eigenschaften und der Theorie findet sich in [62]. Ein weiterer oft untersuchter Vertreter dieser Substanzklasse ist das K_2SnCl_6 . Es weist im Unterschied zum K_2ReCl_6 keine Banden im NIR und sichtbaren Bereich auf, da es sich hierbei um ein d^{10} -System handelt und erst im UV-Bereich Ladungsübertragungsbanden auftreten [38,63,64], vgl. auch die Ramanspektren in [65-67].

Die optischen Eigenschaften der Hexahalometallate hängen stark von der Komplexsymmetrie ab, da diese das Schwingungsverhalten und die elektronischen Übergänge wesentlich beeinflusst. Gerade an diesen Systemen war es daher von Interesse, den Einfluß möglicher Defekte in der Ligandensphäre auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen und eventuell Informationen über die Struktur niedrig koordinierter Komplexeinheiten in einer ansonst weitgehend ungestörten Matrix zu gewinnen. Einen ersten Hinweis auf niedrig koordinierte Spezies ergaben die Untersuchungen des Festkörperaustausches der Liganden von Hexahalogenokomplexen mit Halogenid-Dotanden bei Temperaturen von 60 °C an [68,69]. Hierzu wurden die Komplexe mit trägerfreien Radioisotopen $*\text{X}^- = {}^{38}\text{Cl}^-$, ${}^{82}\text{Br}^-$, ${}^{131}\text{I}^-$ durch Mitfällung dotiert. Nach Erhitzen fand sich die Radioaktivität zum Teil in der Komplexform $\text{MX}_5*\text{X}^{2-}$ wieder. Diese Reaktion ist diffusionskontrolliert und läuft offenkundig nach einem dissoziativen Mechanismus über Ligandenleerstellen vom

Typ MX_5O^- ab [22,68,70-72]. Es handelt sich hierbei um penta-koordinierte Komplexe, denen ein Ligand fehlt, vgl. [22,56,68]. Weitere Hinweise auf Defektstrukturen und ihre Reaktivität ergaben sich aus den Untersuchungen der Chemie heißer Atome in diesen Systemen. Hier sind die chemischen Folgen des Zentralatomrückstoßes sowie die des Ligandenrückstoßes in K_2ReX_6 eingehend untersucht worden [8,9,21,22,24-26,68,73-89]. Im Falle des Ligandenrückstoßes wurde ebenfalls der oben erwähnte Punktdefekt ReX_5O^- diskutiert. Dieser Defekt kann mit einem Halogenidion wieder zu ReX_6^{2-} kombinieren, wobei die Wahrscheinlichkeit von der Entfernung Halogenid-Ligandenleerstelle abhängt [22,24,26,71,72,90]. Es handelt sich hier um ein reguläres Anti-Frenkelpaar $\text{MX}_5\text{O}^- - \text{X}^-$. Die Computersimulation der Stoßreaktionen von Rückstoßatomen oder Implantaten im K_2ReX_6 -Gitter mit dem Programm "MARLOWE" [23-26] zeigte, daß im Falle des Ligandenrückstoßes im wesentlichen Einzel- und Doppelligandenleerstellen gebildet werden, die je nach Entfernung der herausgeschlagenen Liganden (Zwischengitterionen) teilweise durch spontane Rekombination wieder aufgefüllt werden können. Neueste Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften einiger Hexahalogenokomplexe mit Hilfe der Gleichstromleitfähigkeit und der ITC-Methode (Ionic Thermo Current; Relaxation polarisierter Dipole) zeigten in der Tat, daß durch den Ligandenrückstoß dipolare Defekte gebildet werden, sehr wahrscheinlich MX_5O^- [71,72,91-93].

Komplexer gestaltet sich die Situation im Falle des Re-Zentralatomrückstoßes. Auch hier ist eine Kombination von Fragmenten zu ReX_6^{2-} möglich [8,9,25], doch ist diese von mehreren Faktoren abhängig, so z.B. von der Symmetrie der Umgebung und insbesondere von der Ladung des Re-Rückstoßatoms je nach Ionisationspotential und elektronischer Anregung. Es findet hier die Rekombination mehrerer Atome (maximal 7) zu einer neuen Einheit statt. Beim Zentralatomrückstoß rücken daher die Fragen nach den thermodynamischen, statistischen und sterischen Faktoren eher in den Vordergrund als die nach den möglichen primären Defektstrukturen. Die Untersuchungen von Müller in Mischkristallsystemen, wie z.B. $\text{K}_2\text{ReBr}_6 - \text{K}_2\text{SnCl}_6$ und $\text{K}_2\text{ReBr}_6 - \text{K}_2\text{ReCl}_6$, ergaben als wertvollsten Aufschluß eine Rekombinationszone von etwa 5 \AA [8,9], vgl. auch

[24-26]. Je nach der Häufigkeit der in dieser Zone vorhandenen strahleninduzierten Fragmente soll sich dann ein substituierter $*\text{ReCl}_{6-n}\text{Br}_n^{2-}$ Komplex zurückbilden. Nicht reagierende $*\text{Re}$ -Atome auf Zwischengitterplätzen setzen sich beim Auflösen des Kristalls zu $*\text{ReC}_4^-$ um. Je nach Rückstoßenergie und damit der Reichweite des Primäratoms sind die ursprünglichen Liganden mehr oder weniger an der Rekombination beteiligt. Müller schließt hier eine Mitwirkung von benachbarten Liganden intakter Anionen an der Komplexierung des Rückstoßrheniums weitgehend aus. Andererseits ist schon von der sterischen Situation her eine Rekombination nur von Zwischengitterionen innerhalb einer ansonsten relativ ungestörten Zone schwierig zu verstehen. Im Rahmen neuerer mechanistischer Anschauungen sind auch andere Reaktionsmöglichkeiten zu berücksichtigen: neben der bereits bekannten Stoßsubstitution und der Rekombination von Fragmenten auch das Herausreißen von benachbarten Liganden, vgl. [21]. Zum Verständnis dieser Prozesse gehört die Kenntnis der Stabilität bzw. Reaktivität der so entstehenden sekundären Defektstrukturen (niederkoordinierte Komplexe).

1.3. Problemstellung

Wenn beim K_2ReX_6 das Auftreten von ligandenarmen Komplexen auch als gesichert angesehen werden kann, war es dennoch bisher nicht möglich, befriedigende Aussagen über die Eigenschaften und Struktur dieser Defekte zu machen. Wie elektrophoretische Untersuchungen nach Bestrahlung von K_2ReX_6 mit hochenergetischen Edelgasionen und Elektronen zeigten [56,58], ist die Konzentration von Ligandendefekten so hoch, daß eventuell ein spektroskopischer Nachweis möglich sein könnte. Da die optischen Spektren von K_2ReX_6 empfindlich von der Symmetrie und der Stärke des Ligandenfeldes abhängen, sollte auf diesem Wege eine Aussage über die Konfiguration der primären Defekt Komplexe und eventuelle Umlagerungen zu stabileren Einheiten möglich sein. Als aussichtsreiche spektroskopische Methode kommt hier die Messung der Absorption bzw. Reflexion in Betracht, und zwar bei tiefen Temperaturen, da so eine optimale Auflösung der Banden erwartet werden kann. Diese Methode gestattet ferner, mögliche spontane Reaktionen

weitgehend ohne den Einfluß thermischer Prozesse zu beobachten. Als Systeme wurden K_2ReCl_6 , K_2ReBr_6 und K_2SnCl_6 gewählt und sowohl Einkristalle in Transmission wie auch polykristalline Schichten in Reflexion untersucht. Die Strahlenschädigung soll über zwei unabhängige Verfahren erfolgen, die sehr häufig zu diesem Zweck verwendet werden: durch Beschuß mit 3 MeV Elektronen sowie durch Implantation von Edelgasionen. Die Zuordnung der bestrahlungsinduzierten optischen Banden soll dann anhand von theoretischen Ableitungen (starke Feld-Näherung) vorgenommen werden.

Um die Art der Strahlenschäden und der chemischen Prozesse der Defekte in diesem System besser zu verstehen, sind aber nicht nur Informationen über Stabilität und Konfiguration möglicher niederkoordinierter Verbindungen der Zentralatome notwendig, sondern es müssen darüber hinaus auch die Effekte bei der Implantation von Metallatomen aufgeklärt werden, die als neue Zentralionen zur Bildung von Komplexen führen können. Hierzu sollen die Reaktionen hochenergetischer, schwerer Atome bzw. Ionen (Re, Os, Ir, Pt) mit Hexahalogenokomplexen der vierwertigen Metalle (Sn, Re, Os, Ir, Pt) und Alkalihalogeniden (KCl, KBr) bei verschiedenen Energien untersucht werden. Dabei soll geklärt werden, welche Reaktionen die eingeschossenen Ionen mit der Matrix entweder spontan oder nach thermischer Ausheilung ausführen können und wie die Reaktivität von der Primärenergie und ihrer Umwandlung durch inelastische Stöße in elektronische Anregung abhängt. Als Methoden zur Implantation energetischer Metallionen erscheinen hier einmal der Beschuß mit einem Ionenbeschleuniger und zum anderen die Rückstoßimplantation über hochenergetische Kernprozesse besonders geeignet, vgl. z.B. [25,94-96]. Die Untersuchungen zur Produktbildung sollen sowohl radiochemisch nach Auflösen der Kristalle wie auch tieftemperaturspektroskopisch nach Implantation in transluzide K_2SnCl_6 Einkristalle ausgeführt werden.

2. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

2.1. Herstellung der Proben

2.1.1. Präparation der Substanzen

Die Komplexe K_2ReCl_6 , K_2OsCl_6 , K_2IrCl_6 und K_2PtCl_6 wurden als Rohprodukte von der Fa. Heraeus/Hanau bezogen und durch dreimaliges Umkristallisieren aus 2N Salzsäure gereinigt. K_2ReBr_6 wurde aus einem äquimolaren Gemisch von $KReO_4$ (Heraeus) und KBr durch mehrfaches Abrauchen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gewonnen [97] und durch Umkristallisieren aus 2N HBr gereinigt. K_2SnCl_6 und K_2SnBr_6 wurden aus $SnCl_4$ bzw. $SnBr_4$ dargestellt [98]. Dazu wurden die Zinntetrahalogenide mit konz. HCl bzw. HBr vermischt und anschließend mit einer gesättigten KCl- bzw. KBr-Lösung versetzt, wobei K_2SnCl_6 bzw. K_2SnBr_6 ausfielen. Die Substanzen wurden mehrfach aus 2N HCl bzw. HBr umkristallisiert. Polykristallines KCl und KBr (p.a.) wurden von Merck, Darmstadt, bezogen, KCl-Einkristalle von Harshaw.

2.1.2. Darstellung von Einkristallscheiben

Da sich die hier untersuchten Hexahalogenokomplexe weder im Vakuum noch unter Inertgas oder Halogenatmosphäre unzersetzt schmelzen ließen, konnte die Zucht von Einkristallen nur aus gesättigter Lösung durch langsame Temperatursenkung (1 °C pro Tag) und Verdunsten des Lösungsmittels erreicht werden. Ein kritischer Punkt hierbei war die Hydrolyse der Verbindungen, die auch in saurer Lösung einsetzen kann. Sie wurde zum Teil durch stabilisierende Substanzen (z.B. H_2O_2) verringert. Aus 0.1N HCl-sauren Lösungen konnten farblose K_2SnCl_6 -Einkristalle mit 15-20 mm Achsenlänge gezogen werden. K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6 wurden in etwa 20 bzw. 10 mm großen dunkelgrünen bzw. dunkelrotbraunen Oktaedern erhalten.

Während die K_2ReCl_6 - und K_2SnCl_6 -Einkristalle mit einer Wasserfadensäge entlang den natürlichen (1,1,1)-Ebenen in etwa 0,5 mm dicke Scheiben geschnitten werden konnten [56], war dies wegen der Hydrolyseempfindlichkeit bei K_2ReBr_6 nicht möglich. Diese Kristalle wurden mit einer scharfen Edelmesserklinge entlang den

(1,1,1)-Ebenen gespalten und vorsichtig auf einer trockenen rauhen Glasplatte poliert. Nach dem Polieren wurden alle Kristalle mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure (ca. 0,2N) vorsichtig abgeätzt. Auf diese Weise konnten 0,2-0,4 mm dicke, nahezu planparallele und optisch klare Einkristallscheiben von etwa 5-10 mm Durchmesser hergestellt werden. Die dielektrischen Messungen und Emissionsspektralanalysen zeigten, daß die Substanzen nur geringe Mengen an Defekten und Verunreinigungen (≤ 100 ppm) enthielten (vgl. [71]).

Einkristalle von KCl wurden mit der Wasserfadensäge in 0,3 mm dicke Scheiben parallel zu den natürlichen (1,0,0)-Oberflächen geschnitten.

2.1.3. Darstellung polykristalliner Schichten

Polykristalline Schichten für die Reflexionsspektroskopie konnten durch Sedimentieren oder Zentrifugieren der Substanzen auf ein 0,5 mm dickes Platinblech von 1 cm² Größe hergestellt werden. Da insbesondere feinkristalline Substanzen bei tiefen Temperaturen eine ungenügende Adhäsion an die Platinfolie zeigten, wurden zwei modifizierte Targetierungsarten benutzt:

- a) durch schnelles Verdunsten einer 0,1N HCl sauren, gesättigten Lösung wurden Partikel von 0,1-1 mm Korngröße hergestellt. Die großen Kristallite wurden in ein Leitsilberepoxidharz auf der Platinfolie eingebettet. Dieses Harz ist sehr strahlungsresistent und zeigt keine Lichtabsorption im sichtbaren und nahen infraroten Bereich. Außerdem hat die polykristalline Schicht einen sehr guten thermischen Kontakt zur Platinplatte, der besonders bei Aufnahmen von Tieftemperaturreflexionspektren wünschenswert ist.
- b) Feinkristalline Proben von 10-100 μ Korngröße wurden durch Fällung aus HCl-saurer Lösung mittels Isopropanol hergestellt, in einem inerten Lösungsmittel (Hexan) aufgeschlämmt und auf eine mit einem VA-Drahtnetzgeflecht überzogene Platinplatte ausgestrichen. Die so aufgebraute Substanz haftet nach der Trocknung auch bei Temperaturschwankungen von 4-400 K fest

in den Zwischenräumen des Netzes. Bei beiden Verfahren konnten Schichtdicken bis zu 1 mm erhalten werden.

2.1.4. Herstellung der Targets für die Rückstoßimplantation

Man geht von einem Substanzgemisch aus, dessen erste Komponente, die Quelle der Rückstoßatome, in verdünnten nichtoxydierenden Säuren unlöslich ist und dessen zweite Komponente, die Fänger-matrix, ein leicht löslicher Ionenkristall ist. Als Quelle wurden feine Pulver der entsprechenden Metalle bzw. unlöslicher Verbindungen verwendet: Rhenium der Fa. Hermann C. Starck, Berlin, mit einer mittleren Korngröße von $1,8 \mu$, ferner Os, Ir und Pt der Fa. Heraeus/Hanau mit einer Korngröße von etwa $10-20 \mu$, ebenso ReO_2 . AgReO_4 wurde durch Fällung von KReO_4 mit AgNO_3 hergestellt. Metallpulver von W, Au, Bi (LAB) wurden von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen, ebenso HfO_2 , Ta_2O_5 , HgS , TlCl , PbS , (p.a.). Als Fängersubstanzen dienen KCl , KBr , K_2SnCl_6 , K_2SnBr_6 , K_2ReCl_6 , K_2OsCl_6 , K_2IrCl_6 , K_2PtCl_6 .

Die Substanzen wurden 3 h bei 120°C und 10^{-4} Torr getrocknet, dann im Achatmörser auf Korngrößen von etwa 5μ zermahlen und anschließend in einer Schwingkugelmühle aus Achat bis zu Korngrößen unter 1μ zerkleinert. Die Elektronen-mikroskopische Ausmessung im Falle des Rheniums zeigte, daß die Metallpartikel einen mittleren Durchmesser von $0,8 \pm 0,4 \mu$ besaßen, vgl. Abb. 3. Die Quellenpartikel wurden mit dem dreifachen Volumenüberschuß an Fänger in Achatmörser und Kugelmühle innigst vermischt. Dieses Substanzgemisch wurde dann mit einem Druck von ca. 8 tcm^{-2} zu einer Pille gepreßt.

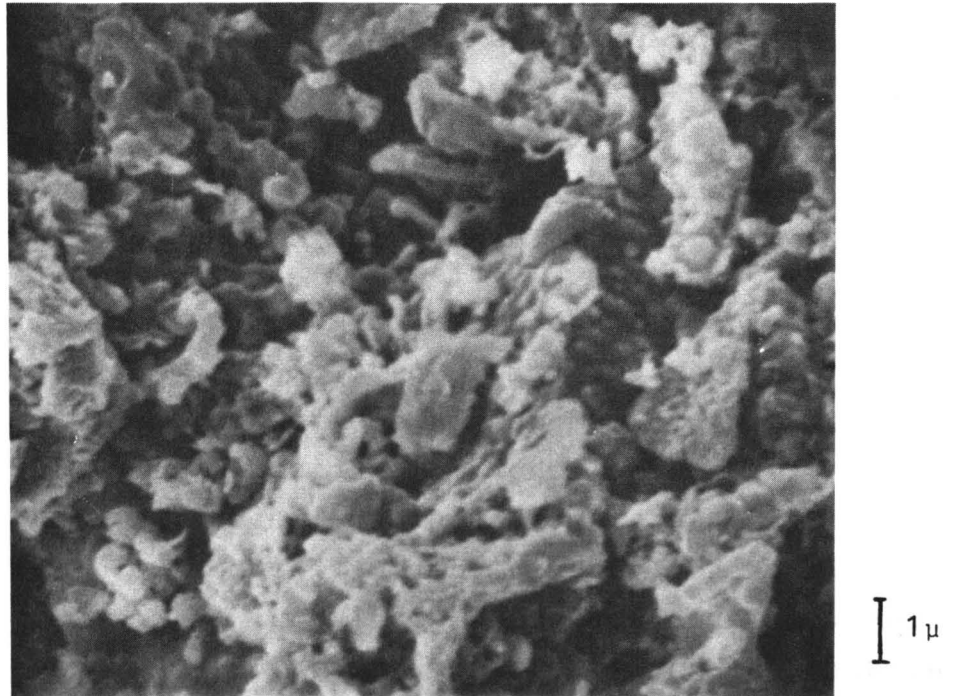


Abb. 3 Elektronenmikroskopische Aufnahme des feinen Rheniumpulvers nach dem Zerkleinern in der Achat-Mühle (ein Teil der feinen Partikel ist zusammengebacken)

2.2. Bestrahlungen und optische Messungen

2.2.1. Kryostatensystem für Bestrahlung und optische Messung bei tiefen Temperaturen

Die Benutzung verschiedener Bestrahlungseinrichtungen und räumlich getrennter spektroskopischer Meßgeräte erfordert einen leichten, transportablen und dennoch vielseitig verwendbaren Badkryostaten, der mit diesen Eigenschaften bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden ist, vgl. [99-102]. Ein Vorläufer des in dieser Arbeit benutzten Kryostaten ermöglichte mit Hilfe eines Schiebersystems Ionenimplantation und nachfolgende optische Messung, konnte aber durch die asymmetrische Anordnung des eigentlichen Probenkopfes nicht zufriedenstellend in die optischen Strahlengänge der konventionellen Meßgeräte justiert werden [56]. Es wurde daher ein neues Kryostatensystem entwickelt [103]. Als Grundkörper wurde der Polykryostat der Fa. Air Liquide verwendet, der aus einem zylindrischen 2 l Flüssig-He-Tank und einem 5 l Flüssig-Stickstoff-Tank besteht. An

den Grundkörper wurde das neue Probenkopfsystem angebaut, wie schematisch aus Abb. 4 ersichtlich. Alle kalten Teile bestehen aus OFHC-Kupfer, die anderen aus Edelstahl 321. In den He-Tank des Kryostatenkörpers wurde ein Wärmeaustauscher eingebaut, um die Anordnung auch als Verdampferkryostat in jeder beliebigen Lage betreiben zu können.

Der He-Kühlfinger (6x20 mm Durchmesser, 155 mm lang) ist bestückt mit einem Au-Co/Au-Ag-Thermoelement, sowie mit einer Heizwicklung, mit der Temperaturen bis ca. 400 K erreicht werden können. Er ist umgeben von einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Wärmeschild, der zwei Schlitze (30x8 mm) für den optischen Durchgang enthält. Der Kühlfinger ist von 3 zylindrischen Bohrungen mit einem Durchmesser von 2 mm in 10 mm Abstand durchbrochen. Die Bohrungen erlauben die Absorptionsmessung von 3 bestrahlten Proben in einem Arbeitsgang. Für Reflexionsmessungen wird das mit der Probenschicht versehene Platinblech direkt auf den Kühlfinger geschraubt. Die Verbindungen der Metallteile untereinander wurden durch Indiumfolien besonders gut wärmeleitend ausgelegt. Der äußere Mantel des Kryostatenkopfes, der das Vakuumsystem nach außen hin abschließt, trägt in seinem unteren Teil zwei Quarzfenster (Suprasil) der Größe 40x10 mm. Dieses Fensterteil kann vom Kryostatenkopf abgezogen bzw. aufgesteckt werden. Die Dichtung wird von zwei O-Ringen im oberen Zylinder des Fensterteils übernommen. Der Probenhalter mit dem ihn umgebenden Stickstoffschild hängt in der Mitte eines 4 Inch-Kreuzstücks (Abb. 5), welches an das Strahlrohr des Beschleunigers angeschlossen werden kann. Der untere Zylinder des Kreuzstücks ist verlängert und kann mit Hilfe eines VAT-Schiebers vom übrigen Vakuumsystem abgesperrt werden. Er ist außerdem mit einer Schiebedurchführung bestückt, mit der das Fensterteil oder andere Hilfsapparaturen ein- und ausgeschleust werden können.

Das Kryostatensystem kann bis etwa 10^{-6} Torr evakuiert werden. Nach Abschalten der Pumpe bleibt das Vakuum für mehr als 2 Stunden auf mindestens 10^{-5} Torr. Bei Kühlung mit flüssigem Helium beträgt die Probentemperatur maximal etwa 5-6 K. Während der Bestrahlung kann sich die Temperatur durch die Wärmebelastung des

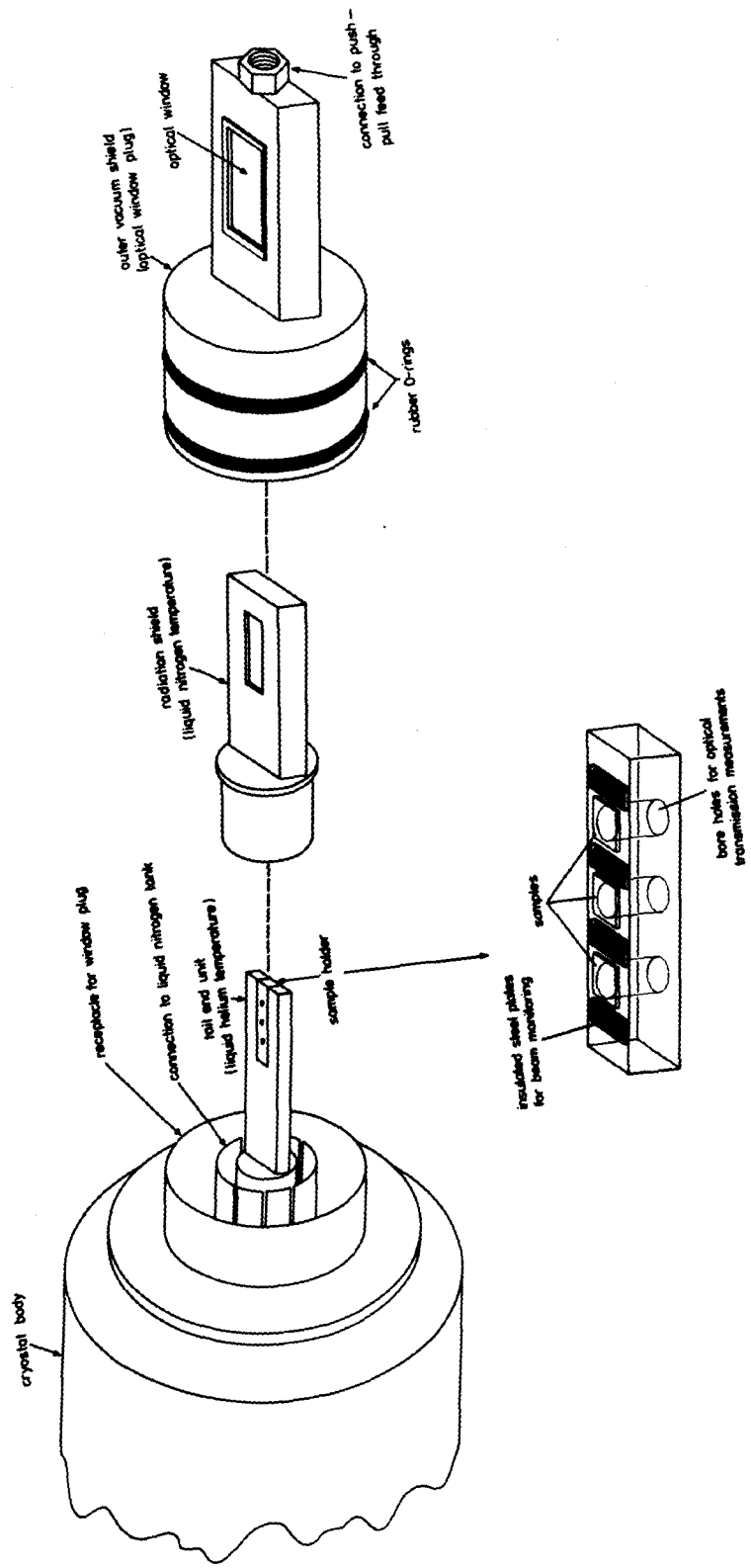


Abb. 4 Schematische Explosionszeichnung des Kryostaten-Systems
(Der eigentliche Probenhalter ist zusätzlich vergrößert dargestellt.)

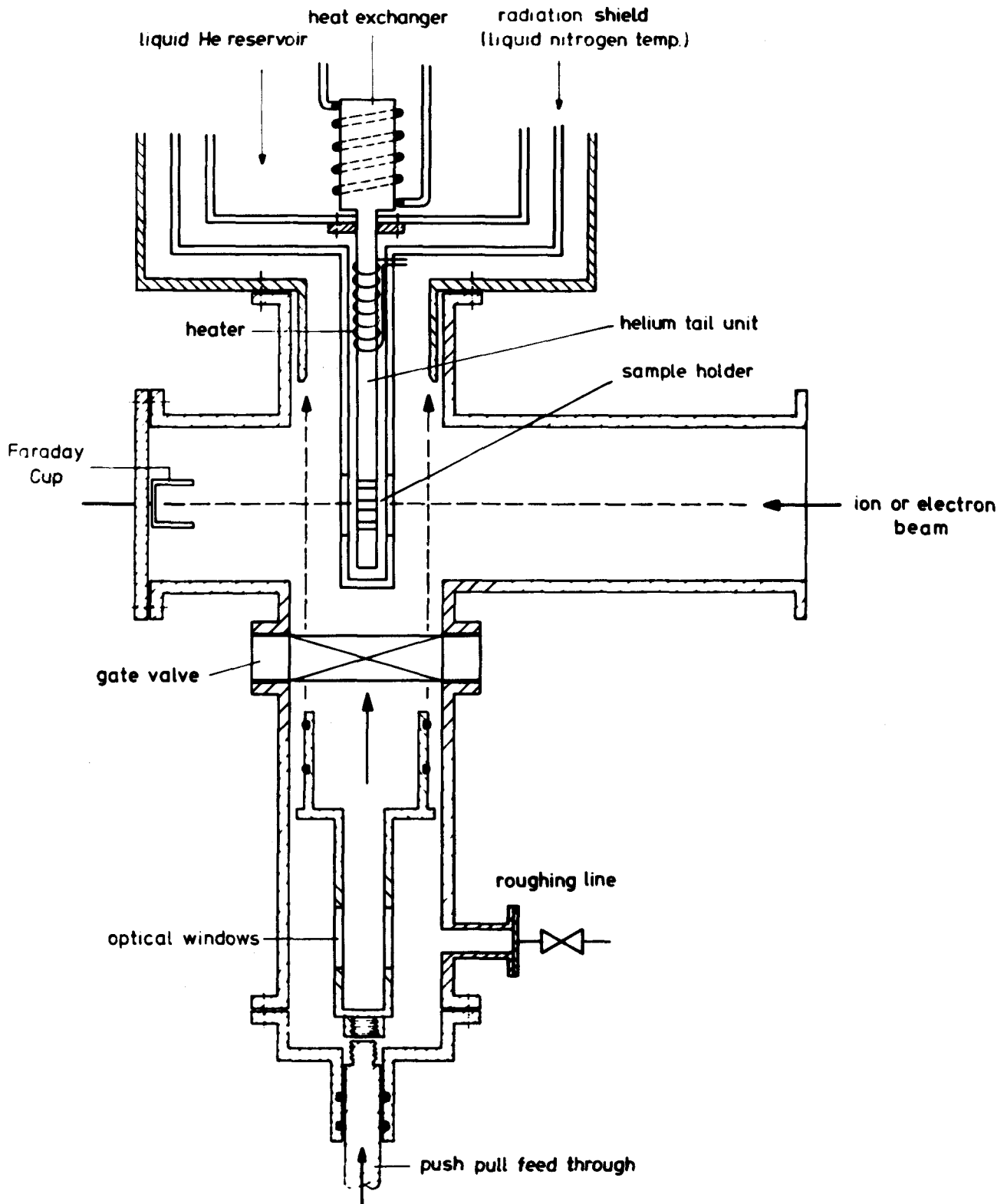


Abb. 5 Schematische Darstellung des Kreuzstückes mit dem Kryostaten in der Anordnung zur Bestrahlung

Elektronenstrahls maximal um 15 K, bei Ionenimplantation um 0,5 K verändern.

Der untere Teil des Kryostatenkopfes (Abb. 4) mit den optischen Fenstern hat die Ausmaße 20x40x100 mm und läßt sich somit in jedem konventionellen optischen Spektrometer gut justieren.

Während der Tieftemperaturbestrahlung bleibt das Fensterteil vom Kryostaten getrennt. Dadurch wird die Bildung von Farbzentren in den optischen Fenstern verhindert. Nach Bestrahlungsende wird es wieder aufgesetzt; der Kryostat kann aus dem Kreuzstück entfernt und mit der bestrahlten Probe zum Meßplatz transportiert werden. Die Badfüllung aus flüssigem Helium und Stickstoff hält ca. 10 Stunden.

2.2.2. Bestrahlung mit Ionen und Elektronen

Die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen erfolgte am 400 kV-Beschleuniger der Fa. Nucletec im Institut für Festkörperforschung der KFA Jülich, bzw. am Ionenbeschleuniger der Fa. Danphysik im Institut für Kernphysik der KFA Jülich. Die Ionen wurden durch Elektronenstoßionisation erzeugt, danach beschleunigt, durch einen Ablenkmagneten nach Masse und Ladung separiert und anschließend durch elektrostatische Quadrupollinsen fokussiert. Die Edelgase (Ar, Kr, Xe) wurden direkt in die Quelle eingeleitet. Zur Darstellung eines Re^+ -Strahls wurden leichtflüchtige Verbindungen in der Ionenquelle mit Hilfe eines Graphitofens bei Temperaturen bis zu 1000 °C verdampft. Besondere Schwierigkeiten ergaben sich aus der Tatsache, daß es nur wenige Re-Verbindungen gibt, die sich unzersetzt schmelzen lassen, wie z.B. KReO_4 und Re_2O_7 . Die besten Erfolge wurden mit Ag_2ReCl_6 erzielt, das im Vakuum bei höheren Temperaturen zu flüchtigen Chloriden disproportioniert nach: $2 \text{Ag}_2\text{ReCl}_6 \rightleftharpoons 4 \text{AgCl} + \text{ReCl}_3 + \text{ReCl}_5$. Es konnte so bei einem Vakuum von 10^{-6} Torr ein relativ stabiler Ionenstrom um 10 nA erreicht werden. Eine Trennung der hohen Massen war nur innerhalb eines Fehlers von ± 6 Masseneinheiten möglich. Dieses genügt aber, um ReO^+ und andere Metall-Sauerstoffionen sowie ReCl^+ auszuschließen.

Bei der Tieftemperaturbestrahlung in dem zuvor beschriebenen

Kryostaten wurde zur Justierung und zum Ausblenden des Strahls eine Platte mit einem Schieber in das Vakuumsystem eingeschleust. Sie trug ein Kupfergitter zur Strommessung, eine Bohrung in Größe des Targets, sowie eine Fluoreszenzschicht, die das Strahlenprofil sichtbar machte.

Die Elektronenbestrahlung erfolgte am Elektronenbeschleuniger Elias des Instituts für Festkörperforschung der KFA Jülich mit Energien von 3 MeV und Stromstärken von 10 mA bei einem Vakuum von 10^{-6} Torr. Der Strahl wurde auf optischem Wege mit Hilfe von Spiegelsystemen justiert. Die Strommessung erfolgte durch einen in den Strahlengang einschwenkbaren Faraday-Becher und zusätzlich direkt am Kryostaten.

2.2.3. Optische Spektrometrie

Als Spektrometer wurde der Doppelmonochromator Cary-14 der Fa. Cary-Instruments verwendet. Für diffuse Reflexionsmessungen bei Raumtemperatur wurde der Reflexionszusatz mit Ring-Kollektor (disperse Bestrahlung der Probe) benutzt, während bei Tieftemperaturmessungen der Reflexionszusatz mit integrierender Kugel (nicht-disperse Bestrahlung der Probe) Verwendung fand. Hier mußten nämlich apparative Veränderungen am Reflexionszusatz vorgenommen werden, um das Fenster des Kryostaten direkt an die Kugel heranzuführen. Der geringe Abstand der Probe von der Öffnung der integrierenden Kugel (ca. 7-9 mm) hat fast keinen Einfluß auf die Auflösung der Banden. Sämtliche Kupferterteile am Kryostaten wurden für Reflexionsmessungen zur Vermeidung unerwünschter Absorption verzinnt.

2.3. Kernrückstoßmethoden

2.3.1. Aktivierung

Die Neutronenaktivierungen wurden an drei verschiedenen Bestrahlungseinrichtungen durchgeführt:

1. an der thermischen Säule BE-14 des FRJ-1 (Merlin):

$$\phi_{\text{therm}} = 1,8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}; \quad \phi_{\text{epi}} = 2,1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1};$$

$\phi_{\text{schnell}} = 1,4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $t \approx 60 \text{ h}$; γ -Dosisleistung: $7 \cdot 10^3 \text{ rad h}^{-1}$;

2. am Neutronengenerator des Instituts für Chemie 1 (Nuklearchemie) über den $T(d, \alpha)n$ -Kernprozess:

$\phi_{14,7 \text{ MeV}} = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $\phi_{\text{therm}} = 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $t \approx 3 \text{ h}$;

3. am Isochronzyklotron des Instituts für Kernphysik, wobei break-up-Neutronen mit einer mittleren Energie von $\sim 22,5 \text{ MeV}$ durch Abbremsung von 53 MeV Deuteronen in einem 1 cm dicken Beryllium-Target über die Kernreaktion ${}^9\text{Be}(d, n){}^{10}\text{Be}$ hergestellt wurden, vgl. [104, 105] und Abb. 6 [106]. $\phi_{\text{schnell}} = 5 \cdot 10^{10}$, $\phi_{\text{therm}} = 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ h}$.

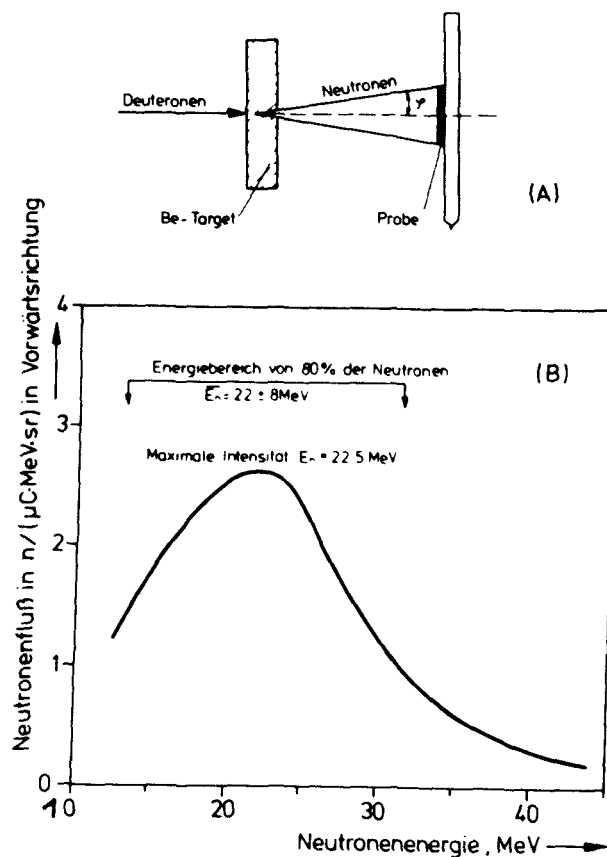


Abb. 6 Targetanordnung und Energieverteilung der break-up-Neutronen [106]

Zur Untersuchung der in-situ Rückstoßreaktionen in Hexahalogeno-
 rhenaten wurden K_2ReBr_6 und K_2ReCl_6 Einkristalle von 1-2 mm
 Durchmesser bzw. polykristalline Proben von etwa 100 mg Gewicht
 in Quarzampullen eingeschmolzen. Die Targets für die Rückstoß-
 implantation wurden in Aluminiumfolie gewickelt, dann in Poly-
 äthylenfolien eingeschweißt.

2.3.2. Aufarbeitung der bestrahlten Proben

Die Aufarbeitung der bestrahlten Proben erfolgte sowohl mittels Elektrophorese wie auch per Fällungsreaktion. Die elektrophoretische Trennung der Rückstoßprodukte wurde auf Celluloseacetatstreifen durchgeführt (Cellogel 25x2 cm, Fa. Chemtron, Mailand), wobei eine Mischung aus 0,004 m Milchsäure und 0,04 m Schwefelsäure als Elektrolyt diente [21,22,56]. Bei einer Spannung von 600 V betrug die durchschnittliche Laufzeit ca. 2-3 Stunden. In Abb. 7 ist das Elektropherogramm von neutronenbestrahltem K_2ReCl_6 mit den Hauptprodukten $*ReO_2$, $*ReO_4^-$, $[*ReCl_5H_2O]^-$ und $[*ReCl_6]^{2-}$ dargestellt.

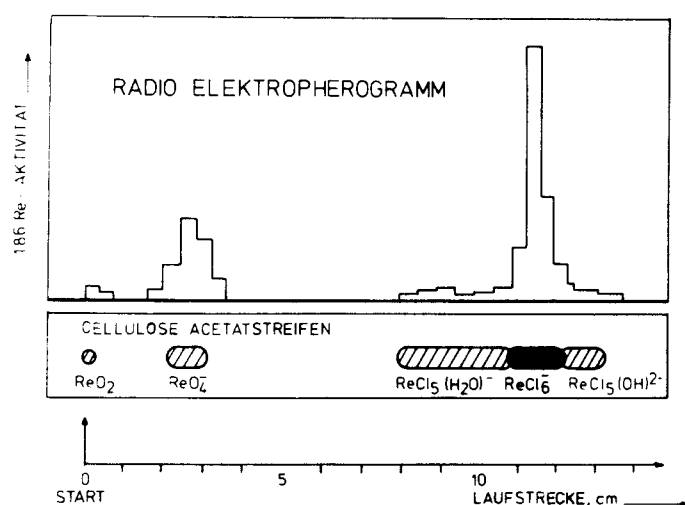


Abb. 7 Elektropherogramm von neutronenbestrahltem K_2ReCl_6 auf Celluloseacetat-Streifen

War die Aktivität für eine elektrophoretische Trennung nicht ausreichend, so konnte der Anteil der neu entstandenen Hexahalo-komplexe mit Hilfe der hierfür entwickelten Fällungsmethode nachgewiesen werden. Für die Kernrückstoßuntersuchungen in K_2ReX_6 wurde die Substanz in 0,1N H_2SO_4 zusammen mit 5 mg $KReO_4$ als Rückhalteträger gelöst, darauf 0,2N HNO_3 hinzugefügt, um die freien Re^{4+} -Ionen und ReO_2 zu ReO_4^- -Ionen zu oxidieren. Schließlich wurde das Hexahalogenorhenat mit Rb^+ -Ionen gefällt und von der

überstehenden Lösung abgetrennt. Im Gegensatz zu Cs^+ und anderen großen Kationen fällt bei Zugabe von Rb^+ das SnCl_6^{2-} nicht aus.

Im Falle der Rückstoßimplantation von Re-Atomen wurde der Pressling aus Quelle und Fänger (s. Tabelle 1) in 2 ml 0,1N CH_3COOH mit 5 mg KReO_4 als Rückhalteträger und 25 mg K_2ReX_6 als Träger für den Niederschlag gelöst bzw. aufgeschlämmt und hierauf der unlösliche Quellenanteil abzentrifugiert bzw. über Membranfilter abgetrennt. Darauf wurde die Lösung mit 0,5 ml konz. HNO_3 oxidiert, um die nicht komplex gebundenen Ionen und den Träger in eine ähnliche Oxidationsstufe zu bringen. Das Hexahalogenorhenat wurde dann wie oben mit Rb^+ -Ionen als Rb_2ReX_6 ausgefällt. Die Rubidiumniederschläge wurden danach jeweils in konz. NaOH -Lösung hydrolysiert, mit H_2O_2 zum ReO_4^- oxidiert und dadurch in Lösung gebracht. Auf diese Weise waren Messungen flüssiger Proben unter gleicher Meßgeometrie im Ge(Li)-Bohrlochdetektor möglich. Im Falle der anderen in Tabelle 1 aufgeführten Systeme wurde analog verfahren. Allerdings bereitete hier die Auswahl geeigneter Träger Schwierigkeiten. In manchen Fällen, bei denen kein stabiler Hexahalogenokomplex bekannt war, wurde K_2ReCl_6 als Träger benutzt, s. Tabelle 1. Auch die Auswahl der Rückhalteträger war manchmal problematisch, da nicht in jedem Falle bekannt ist, in welchen Oxidationsstufen die Verbindungen nach der hier praktizierten Trennungsmethode vorliegen. Im Falle des Thalliums ist eine Trennung nicht möglich, da sich in Lösung sofort das schwerlösliche Tl_2ReCl_6 bildet. Gold und Quecksilber wurden in trägerfreien Mengen leicht an Wänden und Niederschlägen adsorbiert.

Zur Messung wurde wie folgt verfahren: Nach der Bestrahlung wurde zuerst die Quelle vom Fänger getrennt, beide in Lösung gebracht und unter gleicher Geometrie gemessen. Hieraus konnte der Anteil der Radioaktivität im Fänger (Fängerausbeute) bestimmt werden. Die Aktivität des aufgelösten Niederschlages wurde mit der im gesamten Fänger verglichen und so der Anteil komplexgebundener Radioaktivität (Komplexausbeute) ermittelt. Um störende Fremdkaktivitäten auszuschalten, wurde die Messung mit Hilfe der γ -Spektroskopie durchgeführt.

Tabelle 1: Die Systeme der Rückstoßimplantation

Quellsubstanzen	Fängermatrix	Träger bei der Fällung der komplexgebundenen Rückstoßatome	Rückhalteträger für nicht komplex gebundene Rückstoßatome
HfO ₂	K ₂ SnCl ₆	K ₂ ReCl ₆	HfOCl ₂
Ta ₂ O ₅	K ₂ SnCl ₆	K ₂ ReCl ₆	KTaO ₃
W (Metall)	K ₂ SnCl ₆	K ₂ ReCl ₆	K ₂ WO ₄
Re (Metall)	KCl	K ₂ ReCl ₆	KReO ₄
Re (Metall)	KBr	K ₂ ReBr ₆	KReO ₄
Re (Metall)	K ₂ SnCl ₆	K ₂ ReCl ₆	KReO ₄
Re (Metall)	K ₂ SnBr ₆	K ₂ ReBr ₆	KReO ₄
Re (Metall)	K ₂ OsCl ₆	K ₂ ReCl ₆	KReO ₄
Re (Metall)	K ₂ IrCl ₆	K ₂ ReCl ₆	KReO ₄
Re (Metall)	K ₂ IrBr ₆	K ₂ ReBr ₆	KReO ₄
Re (Metall)	K ₂ PtCl ₆	K ₂ ReCl ₆	KReO ₄
Os (Metall)	K ₂ SnCl ₆	K ₂ OsCl ₆	OsO ₄
Ir (Metall)	K ₂ SnCl ₆	K ₂ IrCl ₆	IrCl ₃
Pt (Metall)	K ₂ SnCl ₆	K ₂ PtCl ₆	PtCl ₂
Au (Metall)	K ₂ SnCl ₆	K ₂ ReCl ₆	AuCl ₃
HgS	K ₂ SnCl ₆	K ₂ ReCl ₆	Hg(NO ₃) ₂
PbS	K ₂ SnCl ₆	K ₂ ReCl ₆	Pb(NO ₃) ₂
Bi (Metall)	K ₂ SnCl ₆	K ₂ ReCl ₆	Bi(NO ₃) ₃

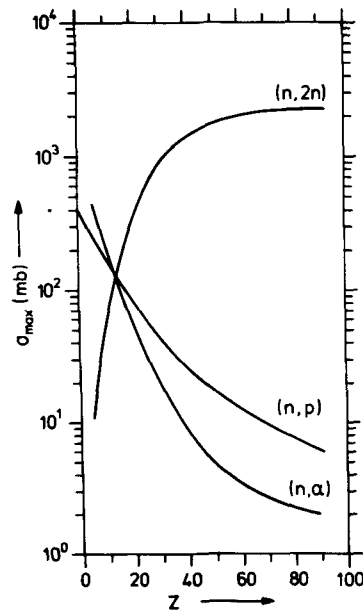


Abb. 8 Wirkungsquerschnitte für (n,2n)-, (n,p)- und (n, α)-Kernreaktionen nach [107,108]

2.3.3. Gamma-Spektrometrie

Zur Messung der γ -Aktivität diente ein Borloch-Ge(Li)-Detektor in Verbindung mit einem 4000-Kanal-Impulshöhenanalysator DIDAC-C der Fa. Intertechnique. Integration der Peaks und Subtraktion des Comptonuntergrundes wurden mit einem Multi-8-Kleincomputer der Fa. Intertechnique ausgeführt. Die wichtigsten radioaktiven Produktnuklide für die einzelnen Systeme sind in Tabelle 2 aufgeführt, und zwar nur solche mit $T > 20$ h, die nach dem Abklingen der Untergrundaktivität (ca. 2-3 Tage) noch meßbar waren. Nuklide mit $T > 100$ a wurden wegen ihrer im allgemeinen geringen Aktivität nicht aufgeführt. Im Falle der Re-Isotope wurden die entstandenen Nuklide relativ kurzfristig nach der Bestrahlung gemessen und sind daher alle in Tabelle 2 aufgeführt. Bei den anderen Systemen wurde jeweils nur dasjenige Nuklid bestimmt, welches die günstigsten Zerfallseigenschaften und γ -Linien besitzt. In der rechten Spalte von Tabelle 2 sind Radionuklide aus Nebenreaktionen wie z.B. (n,p), (n, α) sowie eigene Isotope aufgeführt, die die Auswertung der Meßnuklide stören können.

Tabelle 2: Langlebigere Radionuklide bei den Versuchen zum Kernrückstoß und zur Rückstoßimplantation (Systeme vgl. Tabelle 1) nach Bestrahlung mit break-up-, 14 MeV- oder Reaktorneutronen

Produkt nuklid (ausgewertete Nuklide unter- strichen)	Kernreaktion	Gamma-Energien, MeV (gemessene Energien unterstrichen)	Halbwertszeit	Störnuklide nach Bestrahlungen mit break-up-Neutronen (% An- gaben bei möglicher Interferenz beziehen sich auf Radioaktivi- tät bei Bestrahlungsende)
<u>77</u> Br <u>82g</u> Br	(n,3n), (n,5n) (n,γ)	0,239/0,521/0,297 0,776/0,554/0,619	56,0 h 35,34 h	<u>76</u> As (26,4 h) 0,560/0,697/ 1,216
<u>113</u> Sn <u>117m</u> Sn <u>119m</u> Sn <u>121m</u> Sn <u>123</u> Sn <u>125</u> Sn	(n,γ), (n,2-5n) (n,γ), (n,1-3n), (n,5n) (n,γ), (n,1-2n), (n,4n) (n,γ), (n,2n), (n,4n) (n,γ), (n,2n) (n,γ)	0,392/0,024/0,027/ 0,028 0,158/0,025/0,029 0,024/0,025/0,029 0,026/0,030/0,037 1,089 1,067/0,916/1,089/ 0,823/2,002	115,1 d 14,0 d 245,0 d 50,0 a 129,2 d 9,64 d	<u>111</u> In (2,8 d) 0,245/0,171 <u>114m</u> In (50 d) 0,56/0,72 <u>115m</u> Cd (44,8 d) 0,39/1,29/ 0,49
<u>172</u> Hf <u>173</u> Hf <u>175</u> Hf <u>181</u> Hf	(n,3n), (n,5n) (n,2n), (n,4n), (n,5n) (n,2-5n), (n,γ) (n,γ)	0,024/0,126/0,082 0,124/0,054/0,297/ 0,053 0,344/0,055/0,053/ 0,061 0,482/0,133/0,346	1,87 a 23,6 h 70,0 d 42,4 d	<u>175</u> Yb (4,2 d) 0,396/0,383/ 0,114 (1°/∞)
<u>177</u> Ta <u>182</u> Ta	(n,2-3n) (n,γ)	0,056/0,055/0,063/ 0,113/0,208 0,068/1,121/1,221/ 1,188/0,059/1,231	56,6 h 115,0 d	<u>181</u> Hf (1°/∞)
<u>181</u> W <u>185</u> W <u>187</u> W	(n,γ), (n,2-4n) (n,γ), (n,2n) (n,γ)	0,058/0,056/0,065/ 0,067 0,0166 0,686/0,479/0,061/ 0,134	121,2 d 75,1 d 23,8 h	<u>182</u> Ta (115 d) 0,068/1,121/ 1,221 (2°/∞)
<u>181</u> Re <u>182</u> Re <u>182m</u> Re <u>183</u> Re <u>184</u> Re <u>184m</u> Re <u>186</u> Re <u>188</u> Re	(n,5n) (n,4n) (n,4n) (n,3n), (n,5n) (n,2n), (n,4n) (n,2n), (n,4n) (n,γ), (n,2n) (n,γ)	0,059/0,366/0,058/ 0,067/0,361/0,639 0,229/1,122/1,428/ 0,178/0,100/1,222/ 1,231 1,211/1,221/1,189/ 0,100/0,152/0,085 0,059/0,058/0,067/ 0,162/0,053/0,69/0,099 0,903/0,792/0,895/ 0,111/0,053/0,059 0,215/0,921/0,318/ 0,536/0,384/0,059 0,137/0,063/0,061 0,155/0,633/0,478	20,0 h 64,0 h 13,0 h 71,0 h 38,0 d 165,0 d 90,64 h 16,98 h	<u>184m</u> Re (3-5%) <u>77</u> Br, <u>76</u> As, <u>182m</u> Re, <u>184m</u> Re (~ 20% für 0,229) <u>125</u> Sn (1°/∞), <u>182</u> Ta (1°/∞), <u>182</u> Re, <u>184</u> Re <u>182</u> Ta, <u>181</u> W, <u>187</u> W, <u>182</u> Re, <u>186</u> Re, <u>188</u> Re <u>125</u> Sn (2°/∞), <u>184m</u> Re (23°/∞) <u>125</u> Sn (7°/∞), <u>184</u> Re <u>117m</u> Sn (stark), <u>182m</u> Re (2°/∞), <u>183</u> Re (5-10°/∞)

Tabelle 2: Fortsetzung

^{182}Os	(n, 2n), (n, 4n), (n, 5n)	0,510/0,180/0,056/ 0,263/0,131	22,1 h	^{187}W (5-10%)
^{185}Os	(n, 2-5n), (n, γ)	0,646/0,061/0,060/ 0,069/0,717	94,0 d	
^{191}Os	(n, γ), (n, 2n)	0,130/0,065/0,063/ 0,076	15,4 d	
^{193}Os	(n, γ)	0,065/0,139/0,461/ 0,063/0,074	30,0 h	
^{188}Ir	(n, 4n)	0,063/0,155/0,062/ 0,633/0,478/0,071	41,5 h	
^{189}Ir	(n, 3n), (n, 5n)	0,063/0,061/0,071/ 0,245/0,020	13,3 d	
^{190}Ir	(n, 2n), (n, 4n)	0,187/0,605/0,518/ 0,407/0,558/0,569/ 0,371	12,1 d	
^{192}Ir	(n, 2n), (n, γ)	0,316/0,468/0,308/ 0,296/0,604	74,0 d	
^{188}Pt	(n, 5n)	0,065/0,063/0,188/ 0,195/0,074	10,2 d	$^{114\text{m}}\text{In}$ (<< 1 ^o /oo)
^{191}Pt	(n, 2n), (n, 4-5n), (n, γ)	0,065/0,063/0,073/ 0,539/0,409/0,359	2,8 d	
$^{193\text{m}}\text{Pt}$	(n, 2-4n), (n, γ)	0,067/0,065/0,076	4,33 d	
$^{195\text{m}}\text{Pt}$	(n, 1-2n), (n, 4n), (n, γ)	0,067/0,065/0,076/ 0,099/0,130	4,02 d	
^{194}Au	(n, 4n)	0,329/0,067/0,065/ 0,076/0,294	39,5 h	^{113}Sn (<< 1 ^o /oo)
^{195}Au	(n, 3n)	0,067/0,065/0,078/ 0,099/0,078	183,0 d	
^{196}Au	(n, 2n)	0,356/0,067/0,065/ 0,333/0,076/0,43	6,2 d	
^{198}Au	(n, γ)	0,412/0,071/0,01	2,695 d	
$^{198\text{m}}\text{Au}$	(n, γ)	0,215/0,097/0,180/ 0,204	2,3 d	
$^{195\text{m}}\text{Hg}$	(n, 2n), (n, 4n), (n, 5n)	0,262/0,069/0,067/ 0,078	41,0 h	^{193}Au (17,65 h) 0,136/0,256/ 0,268/0,113 ^{196}Au , ^{199}Au (3,13 d) 0,158/ 0,208 $^{193\text{m}}\text{Pt}$ (alle << 1 ^o /oo)
^{197}Hg	(n, 2-5n), (n, γ)	0,01/0,069/0,077/ 0,067/0,078	64,1 h	
$^{197\text{m}}\text{Hg}$	(n, 2-5n), (n, γ)	0,134/0,071/0,069/ 0,080/0,279	23,8 h	
^{203}Hg	(n, γ), (n, 2n)	0,279/0,073/0,010/ 0,071	46,6 h	
^{200}Pb	(n, 5n)	0,073/0,148/0,071/ 0,083/0,236/0,988	21,5 h	^{203}Hg (2 ^o /oo)
^{203}Pb	(n, 2n), (n, 4n), (n, 5n)	0,279/0,073/0,071	52,1 h	
^{205}Bi	(n, 5n)	0,075/0,073/1,764/ 0,703/0,085/0,988	15,31 d	^{125}Sn (3%)
^{206}Bi	(n, 4n)	0,803/0,881/0,075/ 1,719/0,516/0,073	6,24 d	
^{207}Bi	(n, 3n)	0,570/1,064/0,075/ 0,073/0,085	38,0 a	
^{210}Bi	(n, γ)	nicht angegeben!	5,01 d	

Für Bestrahlungen mit break-up-Neutronen wurde das Ausmaß der möglichen Interferenz (%) mit nahegelegenen Linien der zu messenden Nuklide anhand der Wirkungsquerschnitte für $(n,2n)$, (n,xn) , (n,n') , (n,p) und (n,α) Reaktionen (vgl. auch Abb. 8), der Energieverteilung der Neutronen, der Häufigkeit des jeweiligen Targetisotops, der Halbwertszeit und der Intensität der jeweiligen γ -Linien abgeschätzt.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, entstehen bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen im Falle des Broms in erster Linie drei Nuklide, ^{77}Br und ^{82}Br sowie ^{76}As aus dem (n,α) -Prozeß, die bei den Messungen in Systemen mit Hexabromokomplexen stören. Wegen der Interferenz mit der 0,239 MeV Linie des ^{77}Br kann hier zur Messung des ^{182}Re nur die 1,122 MeV Linie herangezogen werden, wobei auf Trennung des Peaks von dem des ^{76}As (1,216 MeV) zu achten ist. Bei der Messung des ^{175}Hf (0,344 MeV) bzw. bei der des ^{181}W (0,058 MeV) können die Isotope ^{175}Yb , ^{181}Hg bzw. ^{182}Ta stören. Deren Anfangsaktivität liegt jedoch um 1^o/oo der jeweiligen Meßnuklide. Bei den Re-Isotopen interferieren im allgemeinen die Verunreinigungen bzw. anderen Re-Isotope stärker. Die Messung des ^{181}Re muß wegen der möglichen Überlagerung der 0,366 mit der 0,384 MeV-Linie des ^{184}Re unverzüglich nach der Bestrahlung durchgeführt werden. Noch stärker ist die Störung durch $^{182\text{m}}\text{Re}$; dasselbe gilt natürlich auch umgekehrt für das ^{182}Re bei der Messung des $^{182\text{m}}\text{Re}$. Es erscheint daher sinnvoll, ^{182}Re und $^{182\text{m}}\text{Re}$ und aus den selben Gründen auch ^{184}Re und $^{184\text{m}}\text{Re}$ zusammen zu bestimmen. Die Messung des ^{183}Re sollte wegen der massiven Störung des ^{181}Re möglichst nach Abfall des letzteren nach ca. 80 h vorgenommen werden. Allerdings stört dann nach wie vor das ^{182}Re , das eine ähnliche Halbwertszeit besitzt. Relativ unproblematisch ist die Messung des ^{186}Re und des ^{188}Re , beim letzteren allerdings nur in Abwesenheit von Zinnisotopen. Die starke 0,158 MeV-Linie des $^{117\text{m}}\text{Sn}$ macht eine Messung der 0,155 MeV-Linie des ^{188}Re unmöglich. Die Messungen des ^{185}Os , ^{190}Ir , ^{191}Pt , ^{196}Au , $^{197\text{m}}\text{Hg}$, ^{203}Pb sind insbesondere nach dem Abfall kurzlebiger Störnuklide (z.B. ^{187}W im Falle des ^{185}Os) relativ problemlos, nur bei der Messung des ^{206}Bi kann eine kleine ^{125}Sn -Aktivität interferieren.

3. UNTERSUCHUNG DER STRAHLENSCHÄDEN IM SYSTEM K_2MX_6
NACH ELEKTRONENBESTRAHLUNG UND IONENIMPLANTATION

3.1. Absorptions- und diffuse Reflexionsspektren der
nicht bestrahlten Verbindungen bei tiefen
Temperaturen

3.1.1. Das System K_2ReCl_6

Die wichtigsten elektronischen Übergangsbanden des Re(IV) im oktaedrischen Chlorligandenfeld sind bereits in früheren Arbeiten an K_2ReCl_6 -Einkristallen in Transmission bei verschiedenen Temperaturen von 5 bis 473 K aufgenommen und ausführlich diskutiert worden [56,57]. Sie sind in Abb. 9 am Beispiel des Spektrums bei 77 K zusammenfassend dargestellt. Neben den normalen

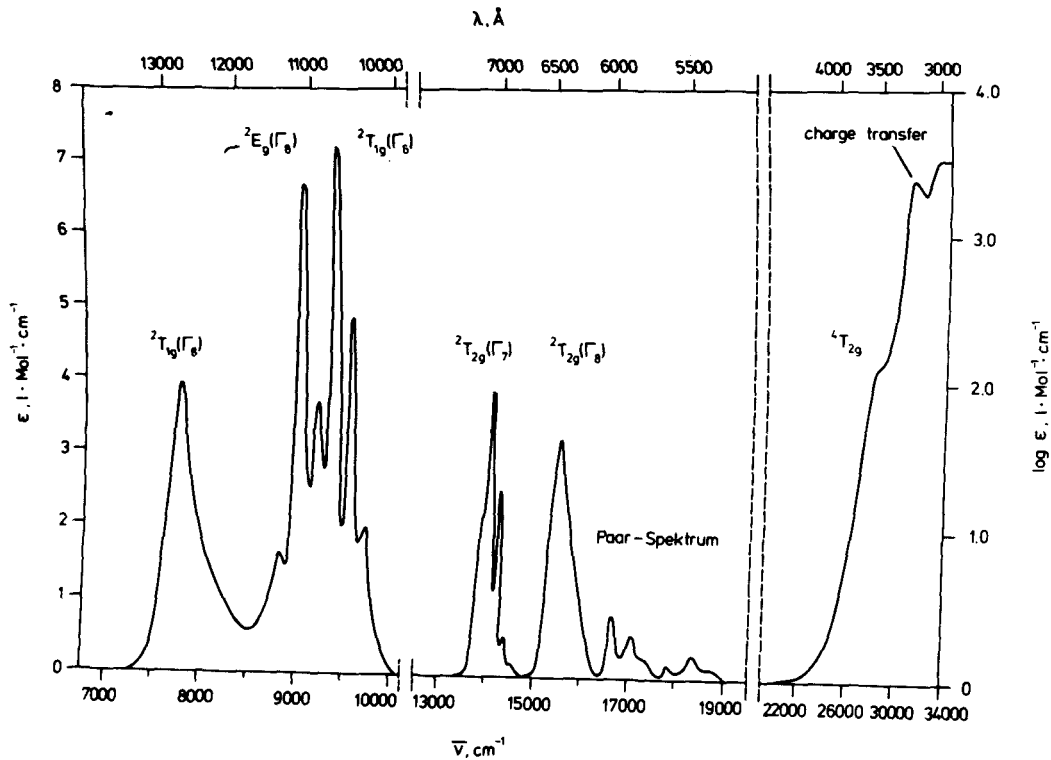


Abb. 9 Absorptionsspektrum eines unbestrahlten K_2ReCl_6 -
Einkristalls bei 77 K (UV-Bereich aus [55])

elektronischen Quartett-Dublett-Übergängen im nahen infraroten und sichtbaren Spektralbereich treten zwischen 5000 und 6000 \AA noch kleinere Absorptionsbanden auf, die möglicherweise durch Paarwechselwirkungen der Re-Zentralatome hervorgerufen werden.

Die Quartett-Quartett-Übergänge und die Metallreduktionsbanden (charge-transfer) im nahen UV-Bereich können in Transmission wegen zu hoher Extinktion nicht aufgenommen werden. Die in Abb. 9 gezeigten Banden dieses Bereichs wurden einer Arbeit von Schenk und Schwochau [55] entnommen, die mit Hexahalogenostannat verdünnte Systeme behandelt. Die Quartett-Dublett-Übergänge gestatten aufgrund ihrer geringen Extinktion ($\epsilon \approx 10$) nicht nur Transmissions- sondern auch Reflexionsmessungen. Weniger geeignet sind dagegen die Quartett-Quartett- und Metallreduktionsbanden, da im nahen UV die Gefahr der metallischen Reflexion gegeben ist [109]. Diese Banden können nur in verdünnten Kristallen untersucht werden, die jedoch für die Bestrahlung mit hochenergetischen Teilchen nicht geeignet sind, da die zur Verdünnung herangezogene Verbindung ebenfalls spektroskopisch sichtbare Strahlenschäden erleiden kann. Zur Auswertung der Reflexionsspektren müssen daher vor allem die Quartett-Dublett-Übergänge herangezogen werden.

In dieser Arbeit wird zum ersten Mal über die diffusen Reflexionsspektren von polykristallinem K_2ReCl_6 bei tiefen Temperaturen berichtet, die in Abbildung 10 und 11 mit dem oben diskutierten Absorptionsspektrum eines Einkristalls verglichen werden. Abbildung 10 gibt den nahen IR-Bereich mit den ${}^2T_{1g}$ - und 2E_g -Übergängen wieder, Abbildung 11 den sichtbaren Spektralbereich mit den ${}^2T_{2g}$ -Übergängen und den Paarspektren [57]. Wegen der guten Auflösung der Reflexionsspektren wurde auf die übliche Berechnung der Kubelka-Munk-Funktion [10]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

(R_∞ = relatives Reflexionsvermögen einer unendlichen dicken Schicht) verzichtet und die vom Spektrometer ausgegebene optische Dichte ($-\log R_\infty$) in relativen Einheiten aufgetragen.

Beim Vergleich der Transmissionsspektren (I) mit den diffusen Reflexionsspektren (II, III) bei der Temperatur des flüssigen Heliums fällt auf, daß die Schwingungsfeinstrukturen im ersten Fall weitaus besser aufgelöst sind. Die Einkristallabsorption

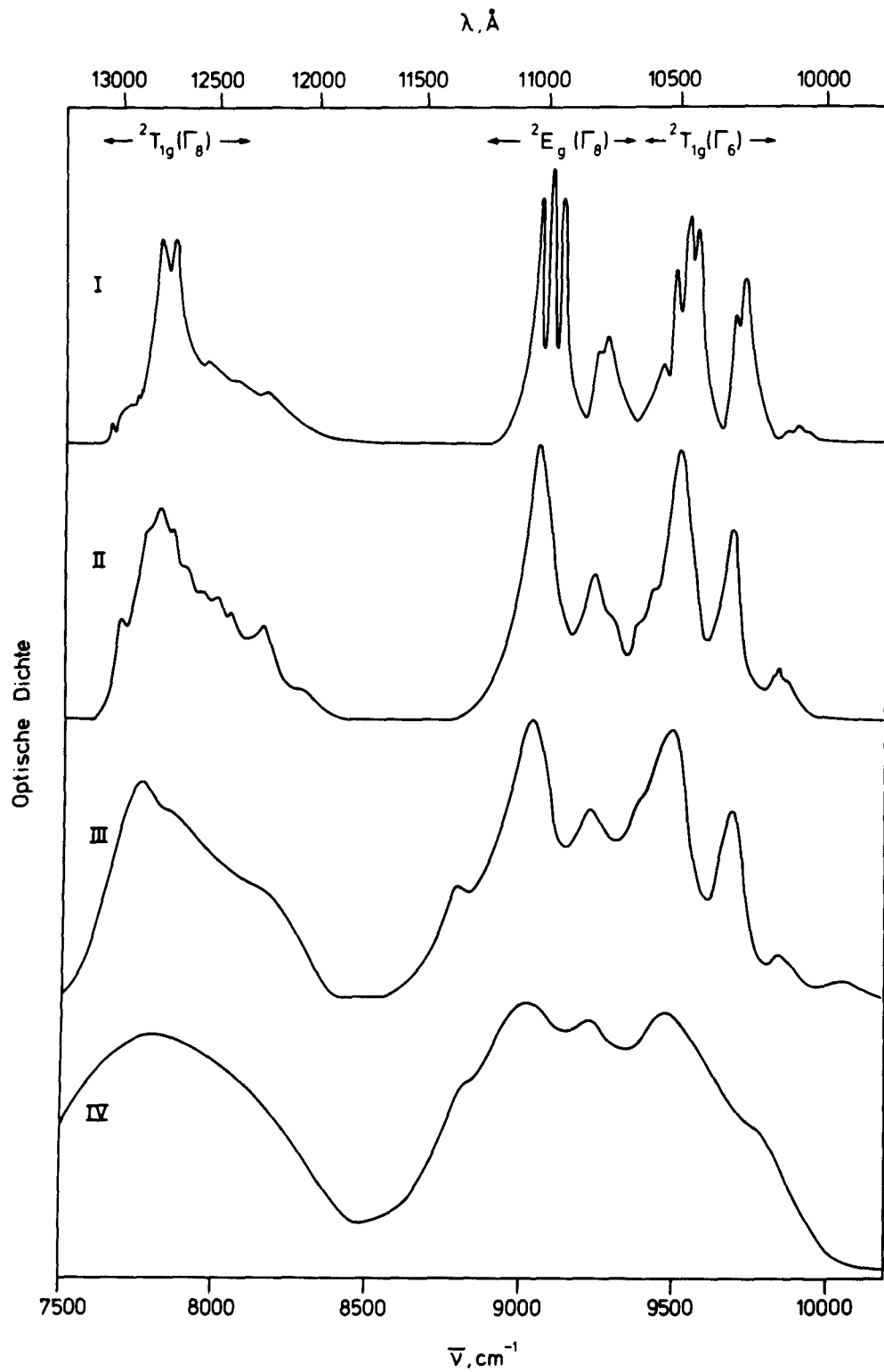


Abb. 10

Vergleich der Absorptions- und diffusen Reflexionspektren von kristallinen K_2ReCl_6 im nahen IR-Bereich:

- I. Einkristall in Transmission bei 5 K
- II. Grob-polykristalline Schicht in Reflexion bei 5 K
- III. Fein-polykristalline Schicht in Reflexion bei 5 K
- IV. Grob-polykristalline Schicht in Reflexion bei 296 K

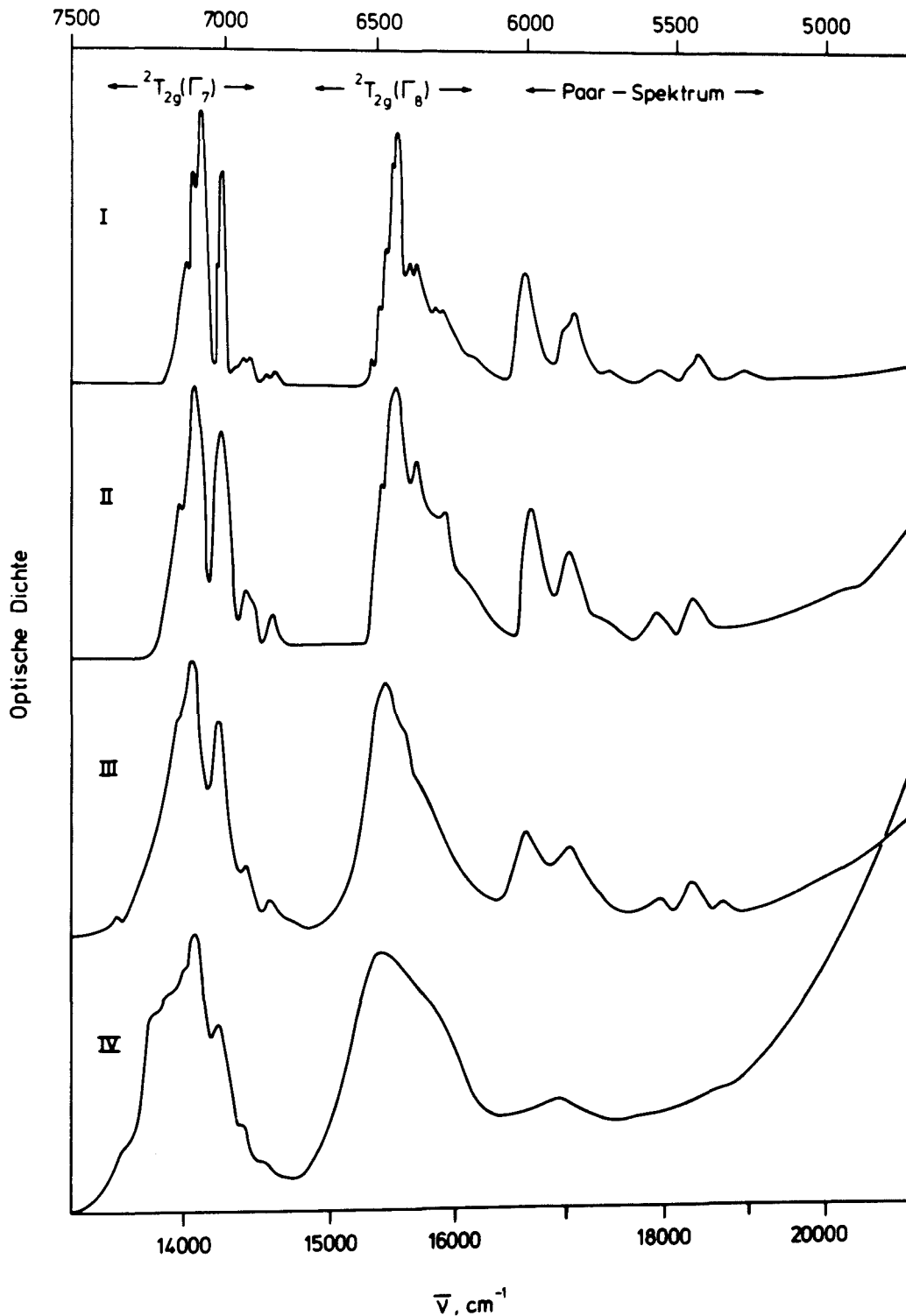


Abb. 11

Vergleich der Absorptions- und diffusen Reflexionspektren von kristallinem K_2ReCl_6 im sichtbaren Bereich:

- I. Einkristall in Transmission bei 5 K
- II. Grob-polykristalline Schicht in Reflexion bei 5 K
- III. Fein-polykristalline Schicht in Reflexion bei 5 K
- IV. Grob-polykristalline Schicht in Reflexion bei 296 K

in Transmission arbeitet nämlich fast ohne Verluste durch die reguläre Reflexion. Bei den Reflexionsspektren ist die Absorption umso stärker, je häufiger der Strahl zwischen den Kristalliten gebrochen wird. Auflösung und Intensitätsverhältnisse gestalten sich umso schlechter, je kleiner die Korngrößen sind. Bei sehr feinkristallinen Substanzen überwiegt ebenso wie bei den Einkristalloberflächen die reguläre Reflexion.

Die Schwingungsbanden der diffusen Reflexionsspektren stimmen in ihrer Lage mit denen der Absorptionsspektren gut überein. Die Spektren der feinkristallinen (III) weisen gegenüber denen der grobkristallinen Pulverschichten (II) eine leichte Rotverschiebung einiger Banden auf. Im nahen IR (Abb. 10) zeigen die Reflexionsspektren mit Ausnahme des Bereichs von 7900 bis 8300 cm^{-1} eine wesentlich geringere Auflösung. Bei Zimmertemperatur zeigt selbst das Spektrum der grobkristallinen Substanz (IV) kaum noch eine Auflösung der Bandensysteme. Die Reflexionsspektren im sichtbaren Bereich (Abb. 11) geben dagegen die Feinstruktur weitaus besser wieder und stehen zum Teil den Transmissionsspektren von Einkristallen in keiner Weise nach.

Es zeigt sich hier auch, daß die Quartett-Quartett-Übergänge mit zunehmender Temperatur immer mehr in den roten Spektralbereich hineingeschoben werden (IV, rechter Teil).

Anhand des Vergleichs der obigen Spektren erscheint eine Untersuchung von Bestrahlungseffekten mit der Methode der diffusen Reflexion am erfolgversprechendsten im sichtbaren Spektralbereich. Allerdings kann die Auflösung der Spektren je nach Präparation der Oberfläche von Versuch zu Versuch schwanken.

3.1.2. Das System K_2ReBr_6

Die elektronischen Übergangsbänder von K_2ReBr_6 sind bisher nur in verdünnten Systemen aufgenommen worden, und zwar in Lösungen [36,39,41] und in Mischkristallen mit einem Überschuß der entsprechenden Hexahalogenozirkonate bzw. -stannate [53,55,59].

Abbildung 12 zeigt zur Übersicht das neu aufgenommene Spektrum eines Einkristalls von K_2ReBr_6 bei 77 K im nahen IR und sichtbaren Bereich.

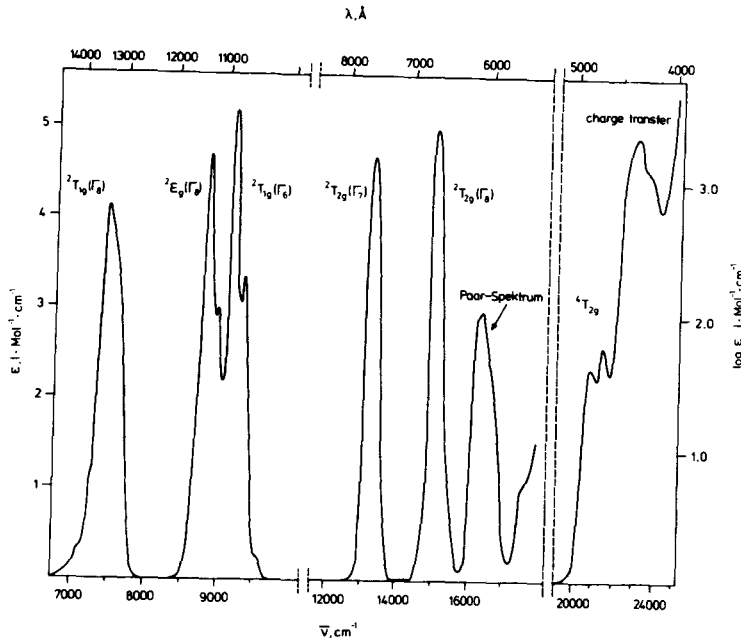


Abb. 12 Absorptionsspektrum eines K_2ReBr_6 -Einkristalls bei 77 K (UV-Bereich nach [55])

Wegen der zu hohen Extinktion konnten die Banden im nahen UV ($>1800\text{ cm}^{-1}$) nicht an den Einkristallen gemessen werden. Wie schon in Abbildung 9 wurden hier die von Schenk und Schwochau [55] an verdünnten Systemen gefundenen Banden eingesetzt. Die Zuordnung der beim K_2ReBr_6 beobachteten Übergänge erfolgte analog zum K_2ReCl_6 [57] über die Störungsrechnung zur Ermittlung der Termniveaus nach der Methode des starken Feldes [40], s. Anhang 1.

In Abbildung 13 und 14 sind die Absorptionsspektren von K_2ReBr_6 -Einkristallen mit den diffusen Reflexionsspektren von polykristallinen Schichten verglichen. Abbildung 13 gibt den nahen infraroten, Abbildung 14 den sichtbaren Spektralbereich wieder. Die Schwingungsbänder der Reflexionsspektren stimmen in ihrer Lage gut mit denen der Absorptionsspektren überein. Im nahen IR

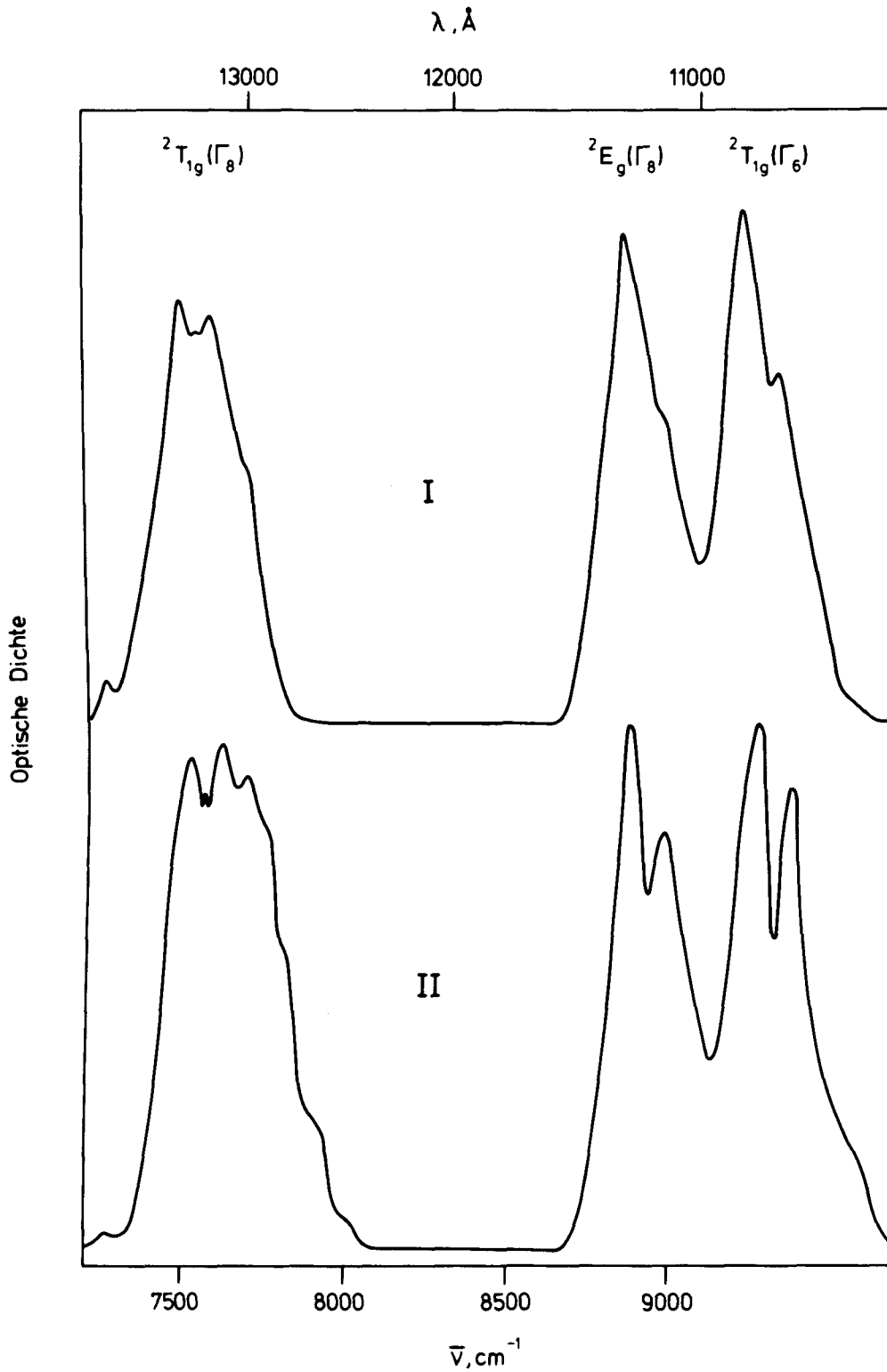


Abb. 13

Vergleich der Absorptions- und diffusen Reflexions-spektren von kristallinem K_2ReBr_6 im nahen IR-Bereich:

I. Einkristall in Transmission bei 5 K

II. Grob-polykristalline Schicht in diffuser Reflexion bei 5 K

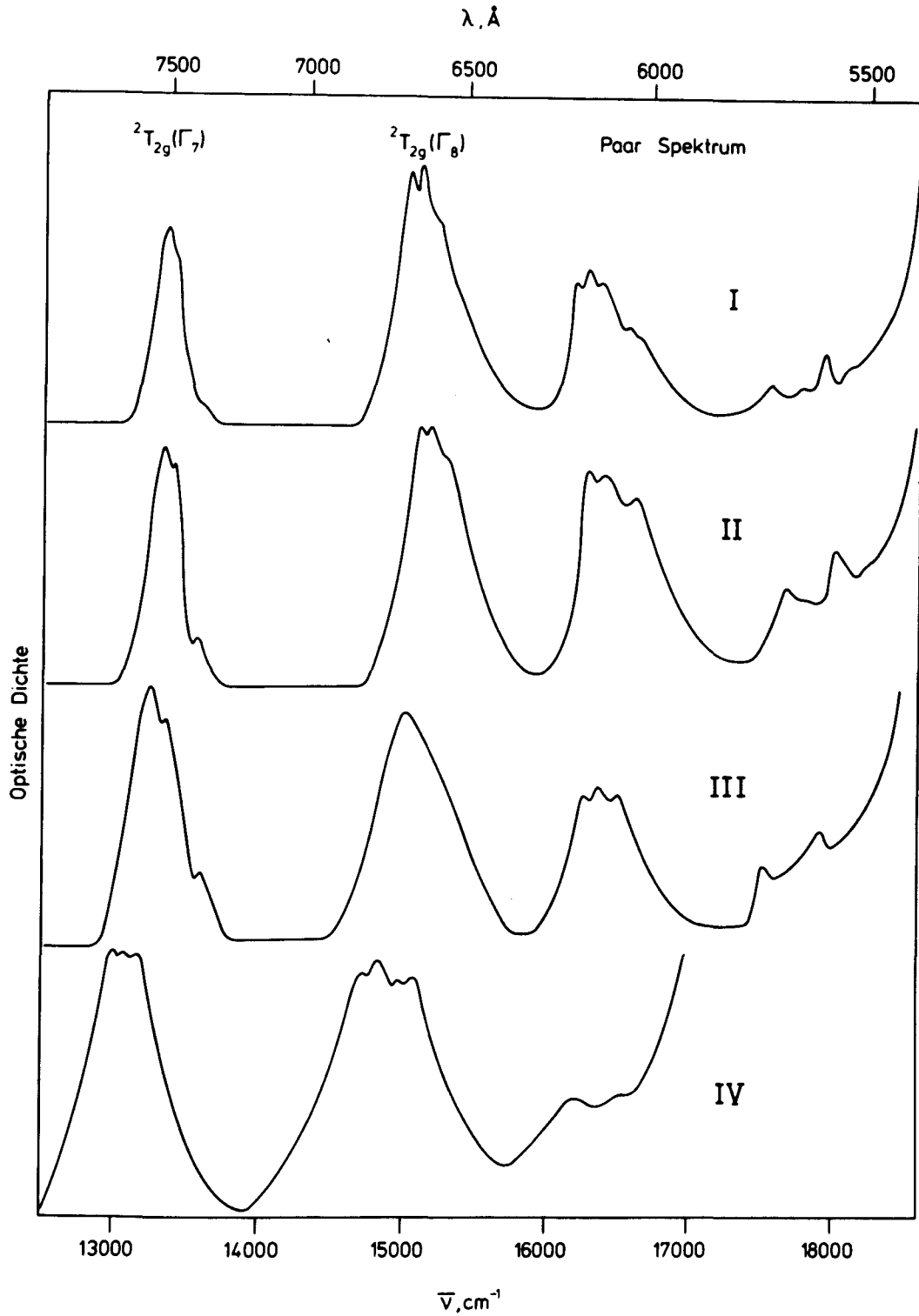


Abb. 14

Vergleich der Absorptions- und diffusen Reflexions-
spektren von kristallinem K_2ReBr_6 im sichtbaren Bereich:

- I. Einkristall in Transmission bei 5 K
- II. Grob-polykristalline Schicht in Reflexion bei 5 K
- III. Fein-polykristalline Schicht in Reflexion bei 5 K
- IV. Grob-polykristalline Schicht in Reflexion bei 296 K

ist die Auflösung von Transmissions(I)- und diffusen Reflexionspektren(II) bei 5 K vergleichbar (Abb. 13). Im sichtbaren Spektralbereich (Abb. 14) findet man das bei 5 K aufgenommene Reflexionsspektrum grob-polykristalliner K_2ReBr_6 -Schichten (II) ähnlich den Transmissionspektren an Einkristallen (I). Feinkristalline Schichten bei 5 K (III) und grob-polykristalline Schichten bei Raumtemperatur (IV) ergeben schlechter aufgelöste Spektren. Wie beim K_2ReCl_6 weisen die Spektren der feinkristallinen gegenüber denen der grobkristallinen Pulverschichten bei 5 K eine leichte Rotverschiebung auf. Beim Übergang zu höheren Temperaturen zeigen Reflexions- ebenso wie Absorptionspektren eine leichte Rotverschiebung der Banden.

3.1.3. Das System K_2SnCl_6

Die Spektren des Kaliumhexachlorostannat sind in der Literatur bereits beschrieben [38,63,111]. Das K_2SnCl_6 ist im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich transparent. Es finden keine Ligandenfeldübergänge statt, da es sich hier um ein d^{10} -System handelt. Man beobachtet lediglich einen Ladungsübergang im ultravioletten Spektralbereich bei 44840 cm^{-1} mit $\epsilon = 10^4\text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Mol}^{-1}$, der durch einen Ladungstransfer eines π - oder σ -Elektrons von den Liganden in das 5s-Orbital des Sn(IV) hervorgerufen wird. Diffuse Reflexionsspektren zeigen eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen bei gleichzeitiger Linienaufspaltung, z.B. in $(NH_4)_2SnCl_6$ bei 36630 cm^{-1} und 45600 cm^{-1} [64].

In dieser Arbeit konnte in K_2SnCl_6 -Einkristallen wegen Überschreitung der Meßkapazität des verwendeten Spektrometers nur bis etwa 37000 cm^{-1} gemessen werden. Diese Spektren, die nur den Anstieg der Metallreduktionsbanden erfassen, sind im Kapitel 3.2. zusammen mit denen bestrahlter Proben dargestellt.

3.2. Ergebnisse der 3 MeV-Elektronenbestrahlung der Einkristallscheiben von K_2ReCl_6 und K_2SnCl_6

Alle Bestrahlungen mit 3 MeV-Elektronen wurden bei 77 K durchgeführt. Nach Dosen über 1 Cb cm^{-2} wiesen die K_2ReCl_6 -Scheiben an beiden Oberflächen eine Rotbraunfärbung auf, deren Intensität mit der Dosis zunahm. Auch das Innere des Kristalls zeigte in ungleichmäßigen Zonen eine orangefarbene Tönung, die sich von der gelbgrünen Farbe des K_2ReCl_6 abhob. In einem Fall wurden sogar parallellaufende Streifen von etwa 30μ Breite im Abstand von etwa 50μ voneinander beobachtet. Die Färbung beruht möglicherweise auf Defektzentren, die sich an periodischen Wachstumsstörungen im Innern der Kristalle oder an den stark gestörten Oberflächen stabilisieren können.

Bei sehr hohen Dosen ($> 4 \text{ Cb cm}^{-2}$) wurden die gefärbten Teile der Oberflächen spröde und neigten zum Abplatzen. Erhitzen auf 430 K veränderte die Färbung der Oberflächen und des Kristallinneren nur wenig.

Abbildung 15 zeigt im oberen Teil (A) das Spektrum des unbestrahlten Einkristalls im sichtbaren Bereich (I) und den Effekt einer Bestrahlung mit $1,4 \text{ Cb cm}^{-2}$ 3 MeV-Elektronen (II) bei 77 K, beides gemessen bei etwa 15 K. Im unteren Teil B sind die entsprechenden Spektren aufgezeichnet, die an einer zweiten Probe vor und nach einer Bestrahlung mit $1,8 \text{ Cb cm}^{-2}$ bei 77 K aufgenommen wurden. Für die Proben bei 15 K ergibt sich eine etwas bessere Auflösung als für die bei 77 K. Wie beide Spektren zeigen, bleibt die Intensität des ${}^2T_{2g}(\Gamma_7)$ -Übergangs vor und nach Bestrahlung im wesentlichen gleich. Der ${}^2T_{2g}(\Gamma_8)$ -Übergang zeigt nach der Bestrahlung eine ähnliche Form wie in der unbestrahlten Probe.

Dies legt den Schluß nahe, daß sich der Kristall und seine Extinktion makroskopisch kaum verändert hatte, und daß nur ein geringer Teil in neue Spezies mit allerdings recht hoher Extinktion umgewandelt worden war. Es erscheint daher praktikabel, das Spektrum (I) von der Kurve (II) zu subtrahieren und das Differenzspektrum (III) den neu gebildeten Bestrahlungsprodukten

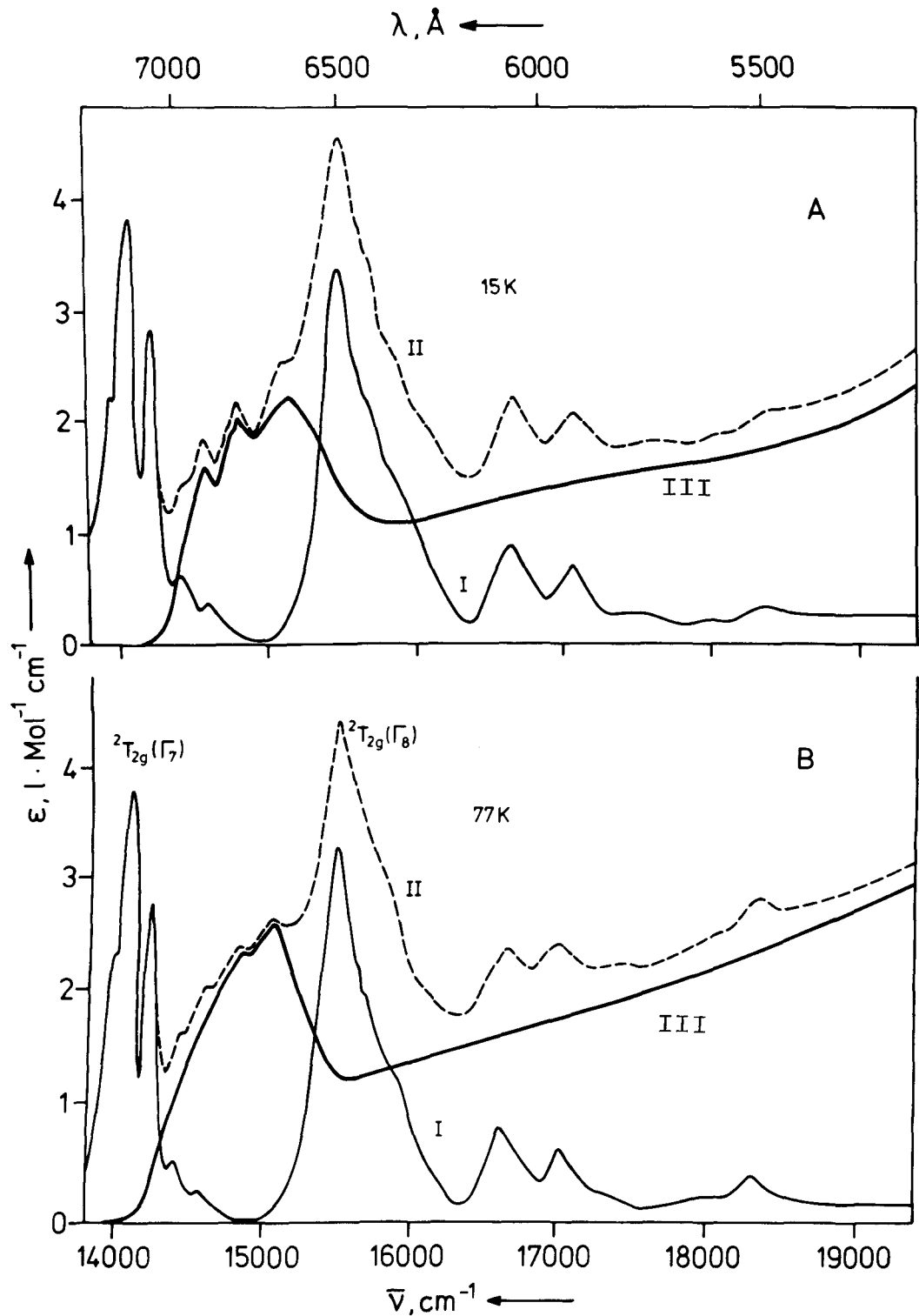


Abb. 15

Absorptionsspektren von K_2ReCl_6 -Einkristallen im sichtbaren Bereich vor (I) und nach (II) Bestrahlung mit 3 MeV-Elektronen. Die Differenzkurven (III) sind mit starken Linien eingezeichnet. Sie beziehen sich nicht auf die Ordinate.

- A. Bestrahlung bei 77 K mit $1,4 \text{ Cb cm}^{-2}$ und Messung bei 15 K.
- B. Bestrahlung bei 77 K mit $1,8 \text{ Cb cm}^{-2}$ und Messung bei 77 K.

zuzuordnen. Es sei betont, daß dieses Spektrum keinerlei Bezug zu der Extinktionsskala der Ordinate mehr hat, da der Extinktionskoeffizient und die Konzentration der neuen Spezies a priori nicht bekannt sind. Das Differenzspektrum besteht in beiden Fällen aus einem relativ breiten Bandensystem, das sich im wesentlichen aus drei Peaks bei 15117, 14815 und 14573 cm^{-1} zusammensetzt. Diese Peaks sind im Falle der Messung bei 15 K wesentlich besser aufgelöst als bei 77 K. Auch zeigt die Messung bei der tieferen Temperatur deutlicher, daß unter der linken Schulter des Peaks bei 14815 cm^{-1} noch eine Bande bei etwa 14760 cm^{-1} liegt. Zu höheren Energien hin ($>15500 \text{ cm}^{-1}$) wird der Abhang einer offensichtlich sehr starken Absorptionsbande sichtbar, die zum UV-Bereich hin ansteigt. Geringfügige Veränderungen werden auch an der niederenergetischen Flanke des ${}^2T_{2g}(\Gamma_7)$ -Peaks beobachtet. Sie sind allerdings erheblich kleiner als das intensive Bandensystem zwischen den ${}^2T_{2g}$ -Dubletts.

Eine wesentlich bessere Auflösung der Banden wird mit einer Bestrahlung bei 77 K mit niederen Dosen ($0,1 \text{ Cb cm}^{-2}$) und Messung bei 5 K erreicht, s. Abb. 16. Hier sind beide ${}^2T_{2g}$ -Übergänge nur wenig verändert. Die neuhinzugekommenen Bandensysteme sind hier besser aufgelöst als bei den Bestrahlungen mit höheren Dosen. Einstündige Ausheilung bei etwa 430 K bewirkte bei allen Bestrahlungsspektren kaum Intensitätsveränderungen.

Die Bestrahlung von K_2SnCl_6 -Einkristallscheiben bei 77 K mit Dosen bis zu $0,5 \text{ Cb cm}^{-1}$ 3 MeV-Elektronen ergab keine sichtbare Verfärbung. Die bei 77 K gemessenen Absorptionsspektren sind in Abb. 17 gezeigt. Eine merkliche Absorption als Folge der Bestrahlung ist erst ab etwa 15000 cm^{-1} zu beobachten. Die Intensität nimmt mit steigender Dosis zu, wobei sich die Lage der Banden nur unwesentlich verändert.

Recht deutlich ausgeprägte Peaks tauchen bei 28300, 33170 und 34900 cm^{-1} auf. Die übrigen Banden sind relativ breit und verschmiert. Einstündige Ausheilung bei 430 K brachte keine Veränderung des Absorptionsspektrums.

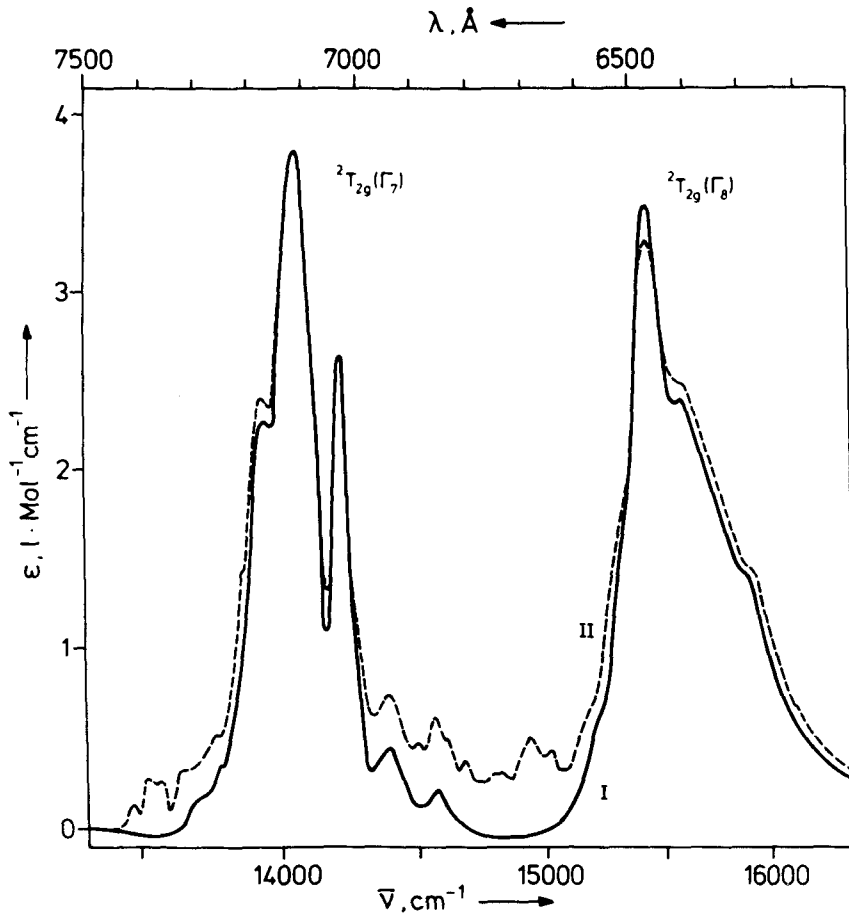


Abb. 16 Absorptionsspektrum eines K_2ReCl_6 -Einkristalls im sichtbaren Bereich vor (I) und nach (II) einer Bestrahlung mit $0,1 Cb \text{ cm}^{-2}$ 3 MeV-Elektronen bei 5 K, Messung bei 5 K

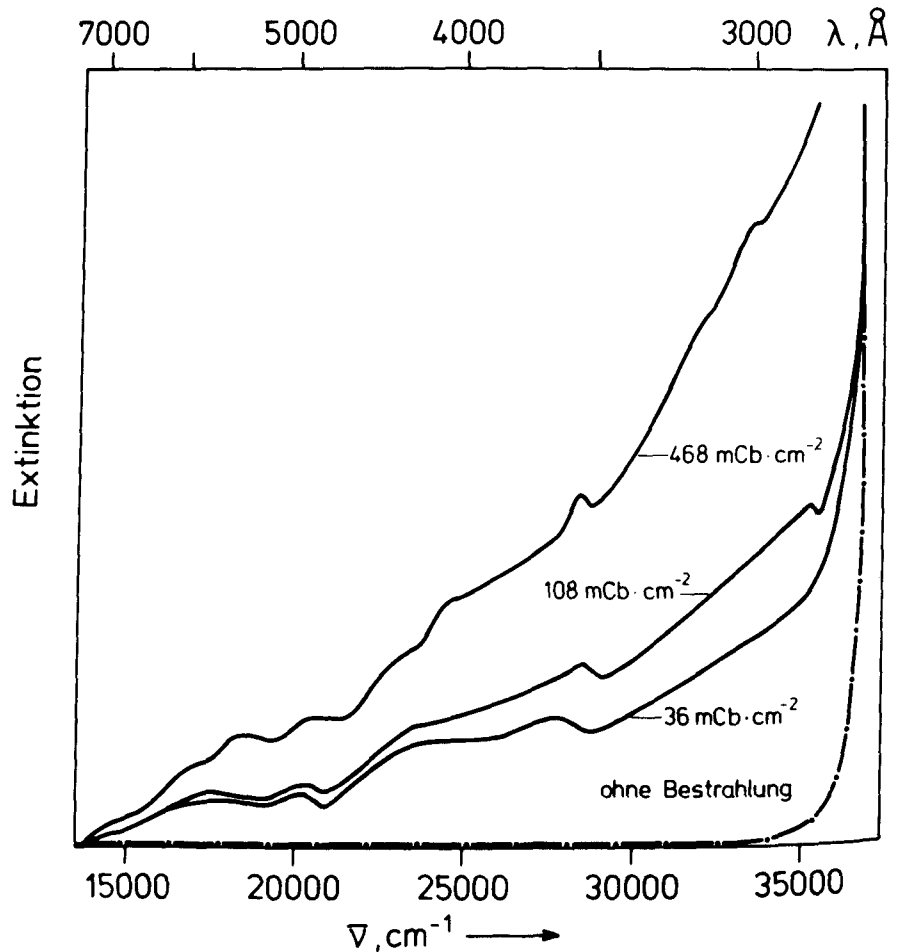


Abb. 17 Absorptionsspektren eines K_2SnCl_6 -Einkristalls bei 77 K im sichtbaren und UV-Bereich in Abhängigkeit von der Dosis der 3 MeV-Elektronenbestrahlung bei 77 K

3.3. Die Ergebnisse der Edelgasionenimplantation

Polykristalline K_2MX_6 -Pulverschichten wurden mit Ar^+ -Ionen (für den Stoßpartner Cl in K_2MCl_6) und Kr^+ -Ionen (für den Stoßpartner Br in K_2ReBr_6) mit Energien im Bereich von 30 bis 130 keV bestrahlt.

3.3.1. Das System K_2ReCl_6

Im Gegensatz zur Elektronenbestrahlung traten nach der Implantation von 40 keV Ar^+ -Ionen in K_2ReCl_6 -Oberflächen bei tiefen Temperaturen keine sichtbaren Farbänderungen und nur geringfügige Veränderungen der Reflexionsspektren auf, wie aus den Abbildungen 18 und 19 zu entnehmen ist.

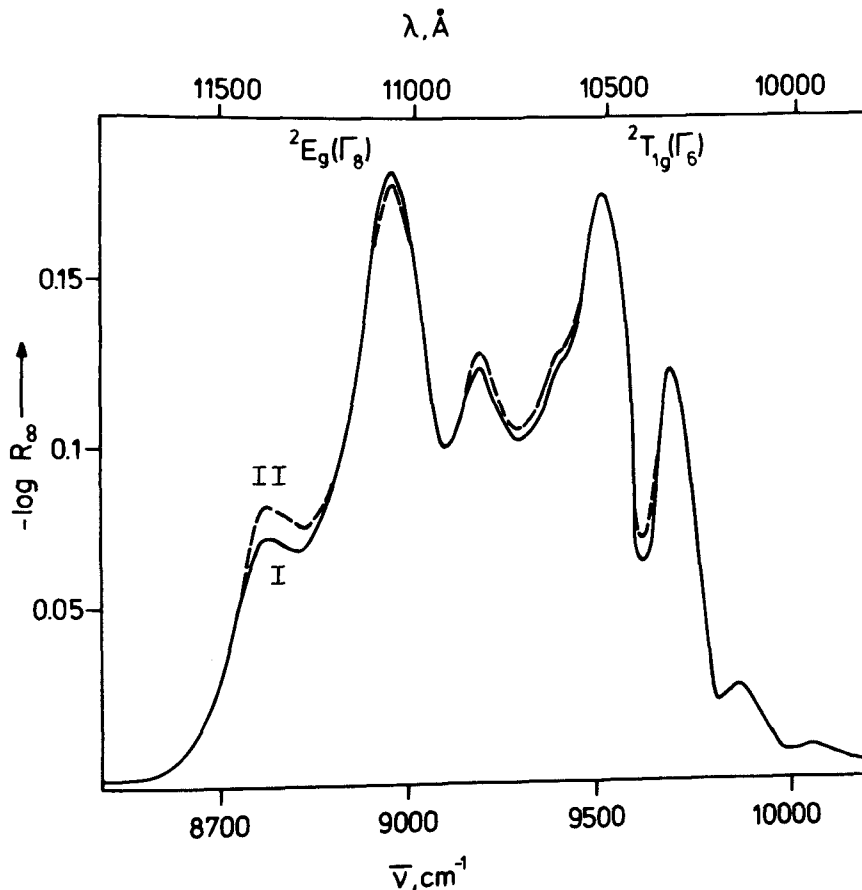


Abb. 18 Diffuse Reflexionsspektren (naher IR-Bereich) von polykristallinem K_2ReCl_6 vor (I) und nach (II) Implantation mit $0,2 \text{ mCb cm}^{-2}$ 40 keV Ar^+ -Ionen; Bestrahlung und Messung bei 5 K

Nach der Bestrahlung beobachtete man Bandenzunahmen an den niederenergetischen Flanken der elektronischen Quartett-Dublett- und Quartett-Quartett-Übergänge. Diese Zunahmen traten im wesentlichen bei solchen Wellenlängen auf, bei denen auch nach der Elektronenbestrahlung neue Banden sichtbar wurden. vgl. Abb. 15.

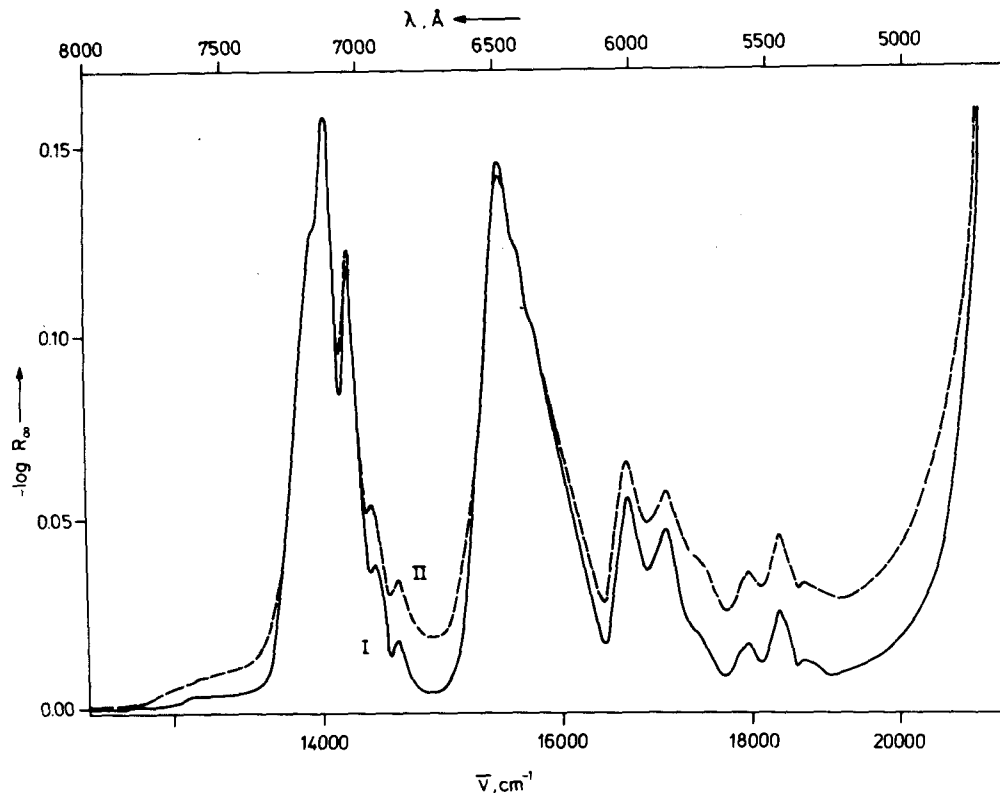


Abb. 19 Diffuse Reflexionsspektren (sichtbarer Bereich) von polykristallinem K_2ReCl_6 vor (I) und nach (II) Implantation von 2 mCb cm^{-2} 40 keV Ar^+ -Ionen; Bestrahlung und Messung bei 5 K

Im Gegensatz zur Elektronenbestrahlung konnte die Ionenimplantation auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden, da hierbei die thermische Belastung des Targets wesentlich geringer war. Bei der Implantation von Edelgasionen in K_2ReCl_6 -Oberflächen bei $25^\circ C$ war schon nach kurzer Bestrahlungsdauer eine makroskopisch sichtbare Farbänderung der Targetsubstanz festzustellen. Zur besseren Auflösung der Bandensysteme wurden die Proben anschließend bei der Temperatur des flüssigen Heliums in diffuser Reflexion gemessen. Die so erhaltenen Spektren sind in Abb. 20 dargestellt. Die Bandensysteme sind denjenigen der Tieftemperaturbestrahlungen ähnlich.

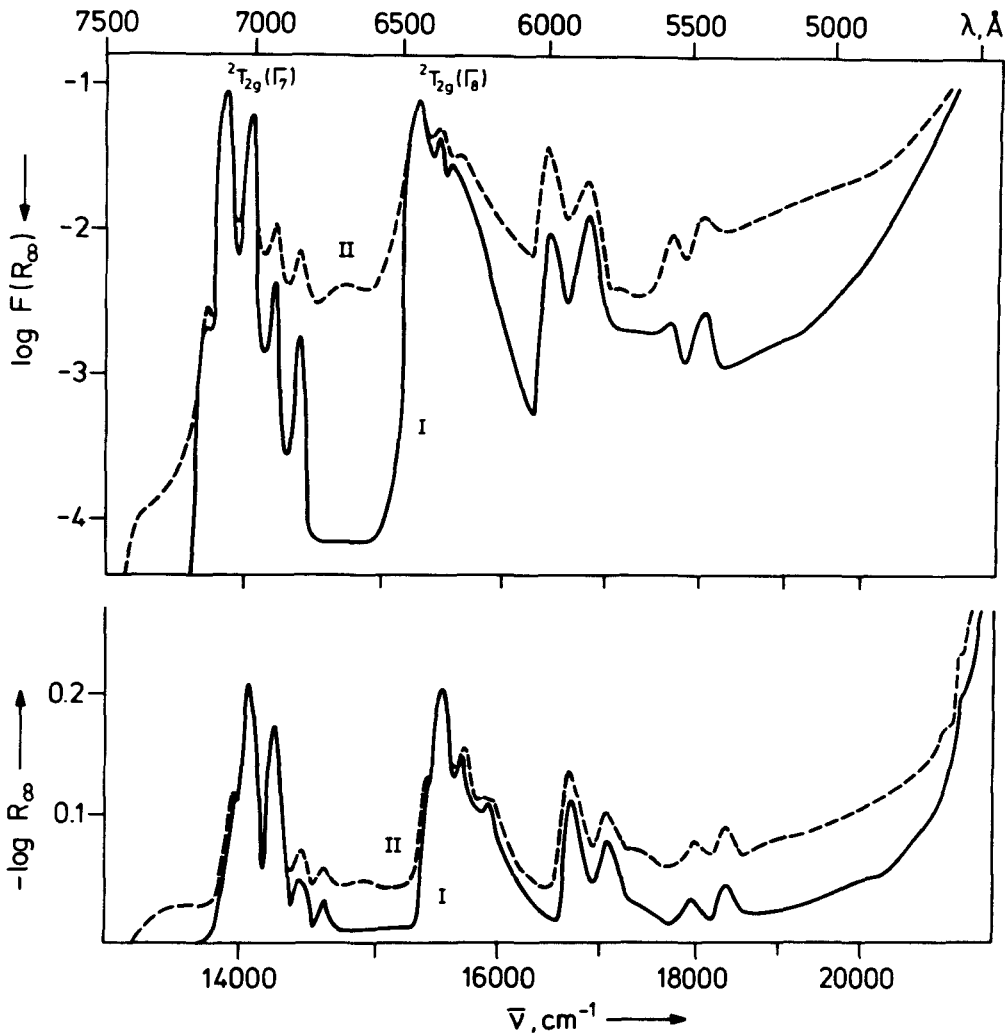


Abb. 20 Diffuse Reflexionsspektren (sichtbarer Bereich) von grob-polykristallinem K_2ReCl_6 vor (I) und nach (II) Implantation von 2 mCb cm^{-2} 40 keV Ar^+ -Ionen; Bestrahlung bei 293 K und Messung bei 5 K

Führt man die spektroskopischen Messungen bei Raumtemperatur durch, so erhält man relativ breite Bandensysteme, da sich die heißen Schwingungsübergänge zu den Tieftemperaturbanden hinzupaddieren.

In ihrem Ausheilverhalten unterscheiden sich die bei Tieftemperatur und bei Raumtemperatur bestrahlten polykristallinen K_2ReCl_6 -Proben grundlegend. Während die Bandensysteme der bei Raumtemperatur bestrahlten Proben nach zehnstündigem Erhitzen bei 370 K eine leichte Intensitätsabnahme zeigen (Abb. 21, B),

verzeichnet man bei Tieftemperatur bestrahlten Proben unter gleichen Bedingungen eine starke Zunahme der Bandensysteme bei 14493 und 17857 cm^{-1} (Abb. 21, A).

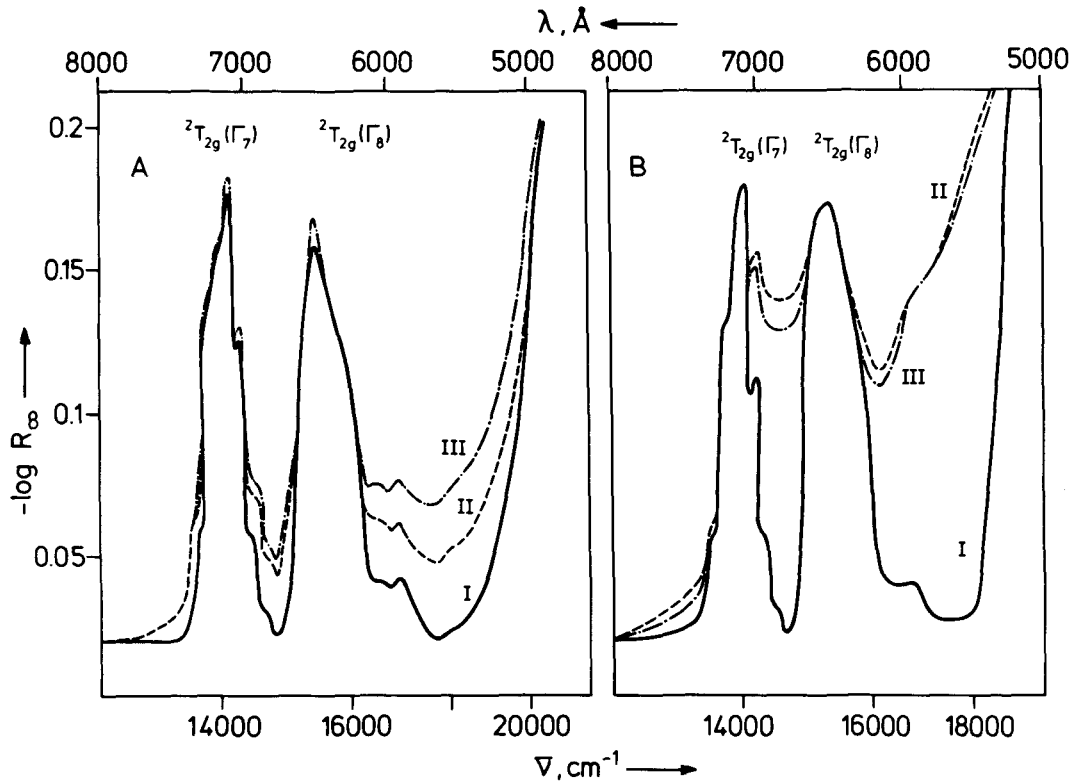


Abb. 21 Diffuse Reflexionsspektren vor (I) und nach (II) Implantation von 2 mCb cm^{-2} 40 keV Ar^+ -Ionen und anschließender Ausheilung bei 370 K (III);
 A. Bestrahlung bei 5 K und Messung bei 293 K
 B. Bestrahlung und Messung bei 293 K

Die Differenz zwischen dem relativen Reflexionsvermögen ($\Delta \log \frac{1}{R_\infty}$) von bestrahlter und unbestrahlter Substanz, die bei zwei verschiedenen Temperaturen spektroskopisch bestimmt wurde, ist in Abb. 22 aufgetragen. Man findet hier eine Blauverschiebung der Differenzmaxima im UV-nahen Bereich bei Aufnahme der Spektren bei tiefen Temperaturen, während sich die Banden zwischen den ${}^2T_{2g}$ -Folgetermen und die vor den ${}^2T_{2g}$ -Übergängen liegenden Peaks nur wenig verschoben.

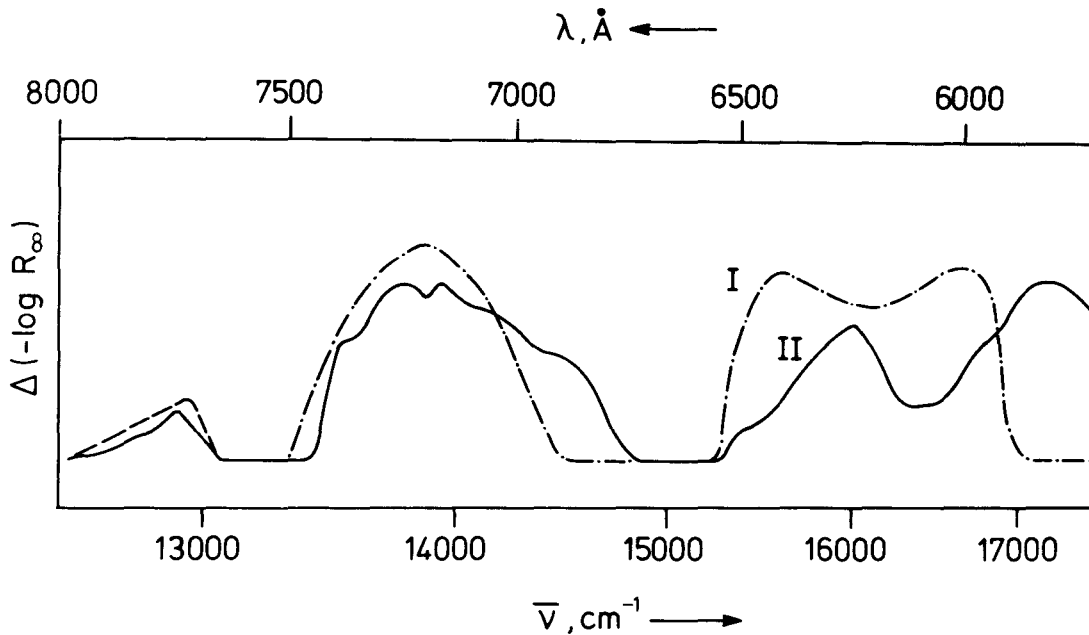


Abb. 22 Differenz zwischen dem relativen Reflexionsvermögen von bestrahltem und unbestrahltem polykristallines K_2ReCl_6 als Funktion der Temperatur
 I. Messung bei 296 K
 II. Messung bei 5 K

Eine Bestrahlung von K_2ReCl_6 -Oberflächen mit verschiedenen Ionenarten H_2^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+ zeigte eindeutig, daß der Bestrahlungseffekt bei gleicher Dosis relativ unabhängig von der Art der verwendeten Ionen war. Eine Veränderung der Dosis hatte dagegen einen starken Einfluß auf die Banden. Zur Abschätzung dieses Effektes wurden nach einer Bestrahlung mit Ar^+ -Ionen und Aufnahme der Spektren bei Raumtemperatur

- a) die zwischen ${}^2T_{2g}(\Gamma_7)$ und ${}^2T_{2g}(\Gamma_8)$ (Peak 1) und
- b) die zwischen 15630 cm^{-1} und 20000 cm^{-1} (Peak 2)

durch die Bestrahlung hinzugekommenen Flächen unter den Kurven ausgemessen. Trägt man diese Werte in Abhängigkeit von der Dosis der implantierten Ionen auf (Abb. 23), so erhält man zwei verschiedene Kurven, von denen die erstere (Peak 1) eine typische Dosiskurve darstellt. Die Konzentration des Bestrahlungsprodukts steigt zunächst steil an und durchläuft bei Erreichen einer Dosis von etwa $9 \cdot 10^{15}$ Ionen cm^{-2} (d.h. 4,5% der Targetatome in der Bestrahlungszone) ein Maximum. Bei weiterer

Erhöhung der Dosis kann verstärkte Ausheilung und/oder die Bildung von Zersetzungsprodukten eintreten. Dagegen steigt die Dosiskurve des Peak 2 nur allmählich an und erreicht angenähert bei einer Dosis von ca. 10 mCb cm^{-2} einen Sättigungswert. Allerdings konnte hier wegen der sehr hohen Extinktion nicht der ganze zum UV hin ansteigende Peak, sondern nur ein Teil der niederenergetischen Flanke ausgewertet werden. Das Dosisverhalten kann somit nicht nur - wie hier angenommen - durch Veränderung der Intensität, sondern auch durch die Lage des Peaks hervorgerufen werden. Die beiden Kurven sind also nicht direkt miteinander vergleichbar.

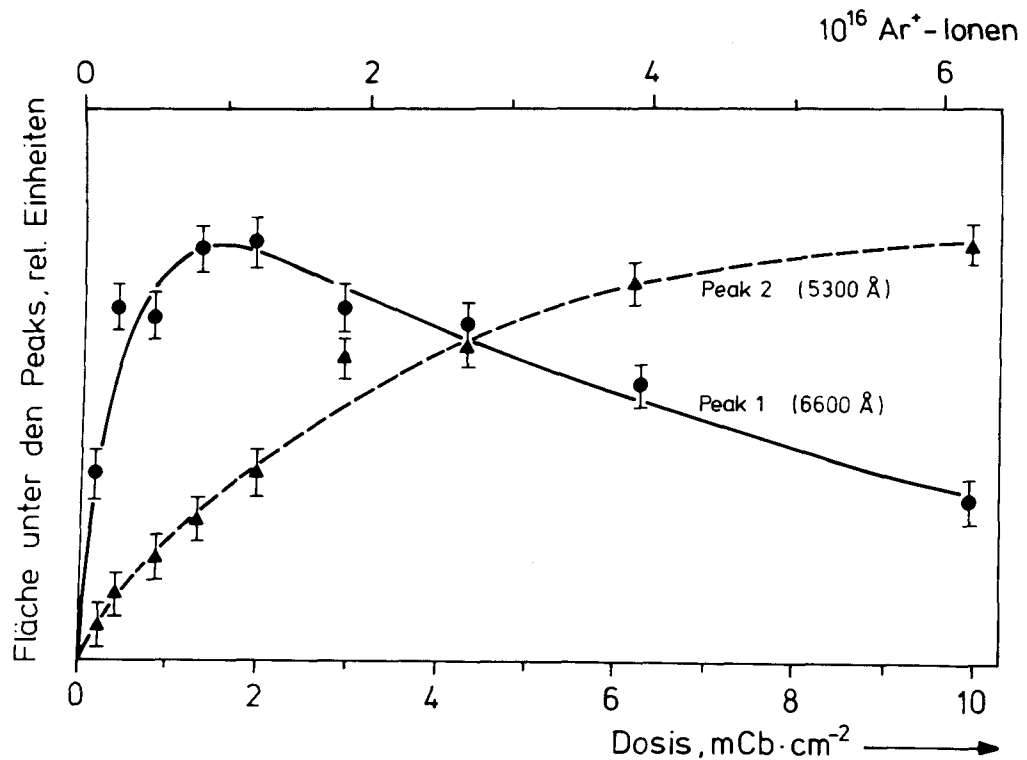


Abb. 23

Abhängigkeit der Fläche unter den bestrahlungsinduzierten Banden von der Dosis der implantierten 130 keV Ar^+ -Ionen; Bestrahlung und Messung bei RT

3.3.2. Das System K_2ReBr_6

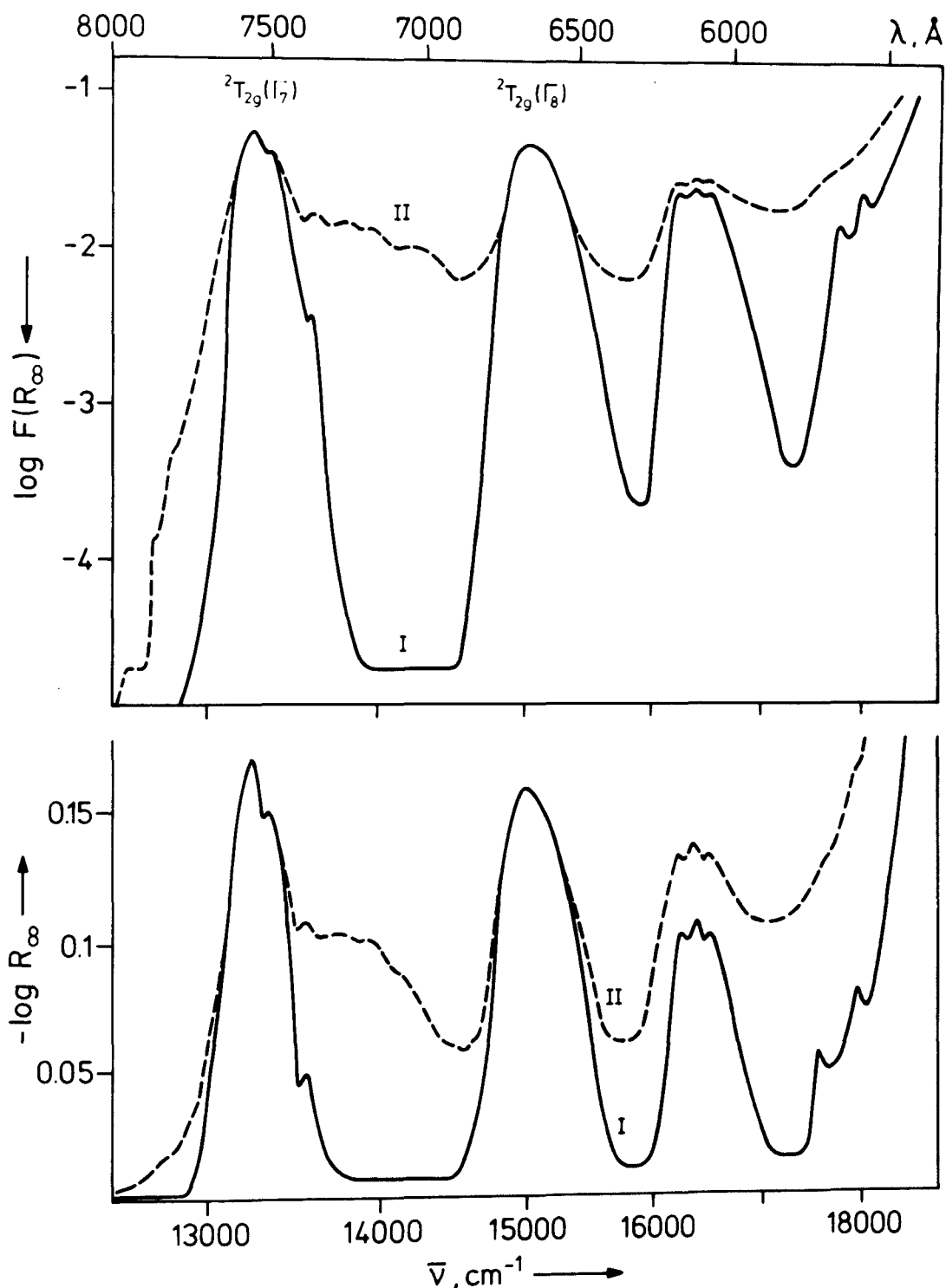


Abb. 24

Diffuse Reflexionsspektren (sichtbarer Bereich) von polykristallinem K_2ReBr_6 vor (I) und nach (II) Implantation von 2 mCb cm^{-2} 30 keV Kr^+ -Ionen; Bestrahlung bei RT und Messung bei 5 K

Die Reflexionsspektren der mit 30 keV Kr^+ -Ionen bestrahlten K_2ReBr_6 -Oberflächen zeigten ähnliche Veränderungen wie beim K_2ReCl_6 . In Abb. 24 sind die Spektren raumtemperaturbestrahlter Proben, die bei 5 K gemessen wurden, dargestellt. Auffällig ist, daß das zwischen den ${}^2\text{T}_{2g}$ -Banden liegende neue System im Verhältnis zu dem des K_2ReCl_6 stark in den niederenergetischen Bereich verschoben ist.

Ähnlich wie beim K_2ReCl_6 erleidet das strahleninduzierte Bandensystem zwischen den ${}^2\text{T}_{2g}$ -Dubletts auch beim K_2ReBr_6 eine Blauverschiebung bei Temperaturerniedrigung, vgl. Abb. 25. Dasselbe gilt für die zum UV hin ansteigenden Banden.

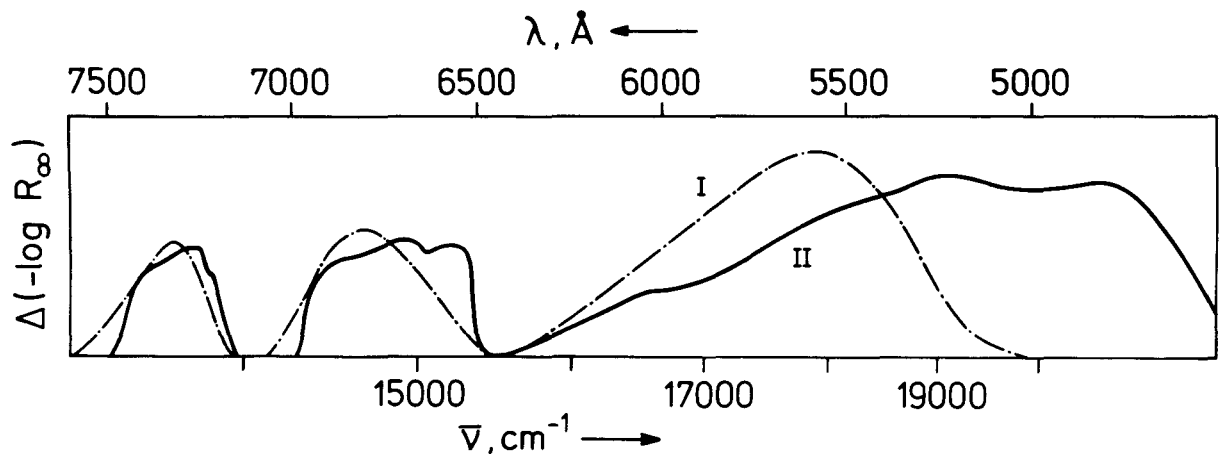


Abb. 25

Differenz zwischen dem relativen Reflexionsvermögen von bestrahltem und unbestrahltem polykristallinen K_2ReBr_6 als Funktion der Temperatur

I. Messung bei 296 K

II. Messung bei 5 K

3.3.3. Das System K_2SnCl_6

Die sehr große Extinktion der bei der Bestrahlung von K_2SnCl_6 -Einkristallscheiben mit 30 keV Ar^+ -Ionen entstehenden Defekte erlaubte die Messung in Transmission. Man konnte nach der Bestrahlung eindeutig neue komplexe Banden im Bereich von 25000 bis 37700 cm^{-1} erkennen (Abb. 26). Im Vergleich zur Elektronenbestrahlung (Abb. 17) sind die dort relativ scharf ausgeprägten Banden hier etwas breiter, stimmen aber im wesentlichen überein.

Bemerkenswert ist, daß trotz der um einen Faktor von mehr als 3000 größeren Strahlenschädigung durch die Ar^+ -Ionen die Intensität der strahleninduzierten Banden recht ähnlich zu der bei der Elektronenbestrahlung beobachteten ist.

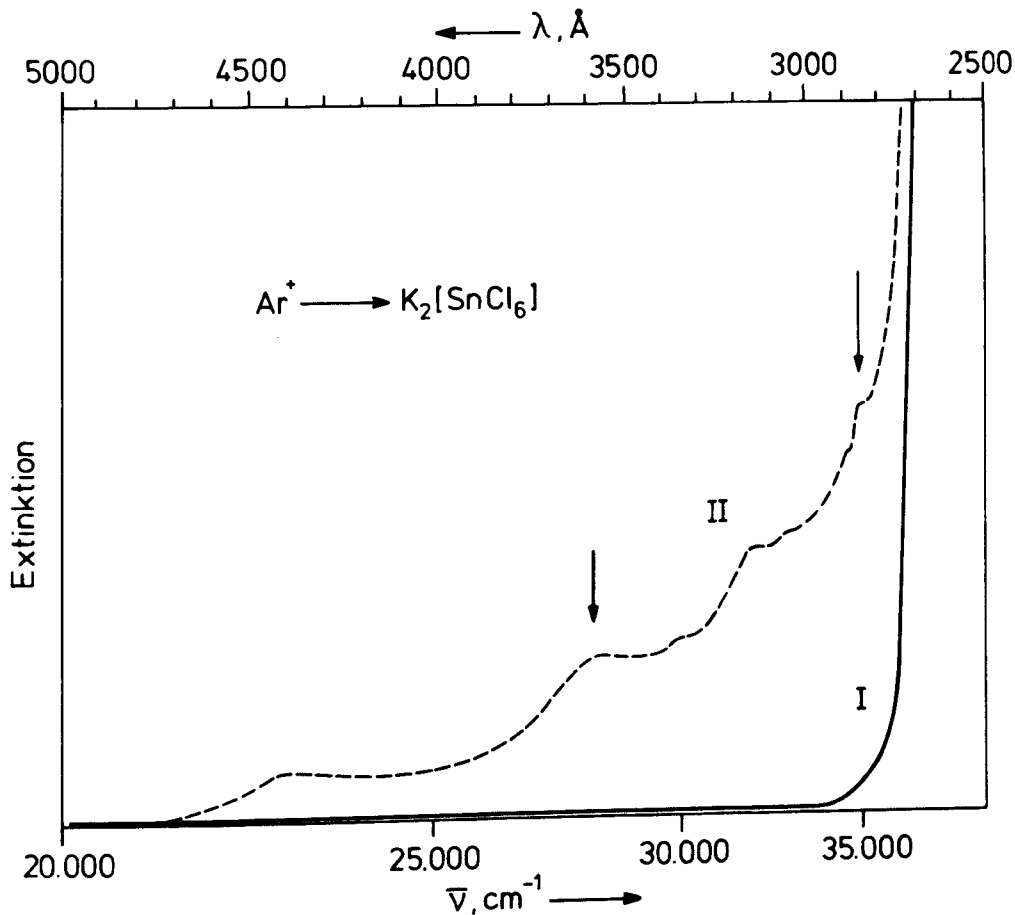


Abb. 26 Absorptionsspektren eines K_2SnCl_6 -Einkristalls (UV-Bereich) vor (I) und nach (II) Implantation von $0,3 \text{ mCb cm}^{-2}$ 40 keV Ar^+ -Ionen; Bestrahlung und Messung bei 5 K

3.4. Diskussion

Bei allen untersuchten Hexahalogenometallaten findet man nach der Bestrahlung mit Elektronen bzw. Ionen neue Absorptionsbanden an den niederenergetischen Flanken der elektronischen Übergänge im UV-Bereich. Diese großen Bandenausläufer reichen bei den Halogenorhenaten bis in den sichtbaren Bereich hinein und sind damit für die beobachteten Farbänderungen verantwortlich. Im Falle des K_2SnCl_6 reicht der Bereich der bestrahlungsinduzierten Banden nicht bis ins Sichtbare hinein. Daher bleibt die Substanz auch nach der Bestrahlung farblos. In den Hexahalogenorhenaten findet man daneben neue Absorptionsbanden an den Seiten der ${}^2T_{2g}(\Gamma_7, \Gamma_8)$ -Banden, sowie sehr geringe Zunahmen an den Seiten einiger Peaks im nahen IR-Bereich.

Es fällt auf, daß sowohl bei den Absorptions- als auch bei den diffusen Reflexionsmessungen das Spektrum der unbestrahlten Substanzen im wesentlichen erhalten bleibt. Insbesondere ändert sich die Intensität des Γ_7 -Übergangs kaum und wird nur bei intensiver Raumtemperaturbestrahlung etwas angehoben. Dies scheint eher auf eine Überlappung mit den UV-Bandenausläufern zurückzuführen sein, als auf eine Veränderung des K_2ReX_6 -Grundspektrums. Es muß daher geschlossen werden, daß die Targetsubstanz sich im wesentlichen durch die Bestrahlung nicht verändert hat. Daraus läßt sich schließen, daß die neugebildeten Spezies zwar in geringer Konzentration vorliegen, aber hohe Extinktion besitzen.

3.4.1. Mögliche strahleninduzierte Veränderungen am K_2MX_6

Unspezifische Störeffekte durch Oberflächenverunreinigung und thermische Zersetzung

Von den unspezifischen Störeffekten kann vor allem die Oberflächenbeschaffenheit eine Rolle spielen, von der die diffuse Reflexion naturgemäß stark abhängt. So geht mit einer Verkleinerung der Korngröße eine Abflachung der Reflexionsbanden einher. Bei der spektroskopischen Untersuchung elektronenbestrahlter Einkristallscheiben in Transmission kann dagegen ein Oberflächenstöreffekt völlig ausgeschlossen werden. Da bei Elektronen- und Ionenbestrahlung die Lage und im wesentlichen auch die Intensität der

neuen Banden vergleichbar sind, scheiden Oberflächenveränderungen als alleinige Ursache für die spektroskopisch beobachteten Bestrahlungseffekte der Ionenimplantation aus.

Außerdem sollte bei reinen Oberflächeneffekten kein Unterschied zwischen Tieftemperatur- und Raumtemperaturbestrahlung festzustellen sein. Verunreinigungen wie z.B. auf der Oberfläche adsorbierte Öldämpfe können ebenfalls nicht für die bei den verschiedenen Komplexen so unterschiedlichen Bestrahlungseffekte verantwortlich gemacht werden. Der Bestrahlungseffekt müßte sonst bei tiefen Temperaturen größer sein, da sich gerade dann Verunreinigungen besonders gut auf der Substanz kondensieren. Das Gegenteil ist aber der Fall.

Weiterhin wäre eine Reaktion der Targets substanz mit dem Restsauerstoff aus der Bestrahlungskammer möglich, wobei im Spektrum die Re-O-Verbindungen sichtbar würden. Gegen diese Hypothese spricht, daß die Bestrahlungseffekte bei der Ionenimplantation in polykristallinen Schichten um ein vielfaches stärker sein müßten als bei der Elektronenbestrahlung von Einkristallen, da die Angriffsfläche für den Sauerstoff größer ist. Die in die Substanzen beim Lagern auf Zwischengitterplätzen eingebauten Sauerstoffatome rufen zudem bei Erhitzen auf höhere Temperaturen keinen der Bestrahlung vergleichbaren Effekt hervor. Als letztes spricht auch noch die beobachtete strahleninduzierte Färbung des Volumens der Kristalle gegen reine Oberflächeneffekte.

Sowohl die hochenergetischen Ionen als auch die Elektronen belasten das Target thermisch. Bei einer typischen Elektronenbestrahlung mit einer Stromstärke von $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ wird das Target mit etwa $10 \text{ J} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ belastet, bei der Ionenimplantation von 30 bis 130 keV mit $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ dagegen aber nur mit etwa 40 bzw. $125 \text{ mJ} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Da die verwendeten Komplexe auch bei längerem Erhitzen auf Temperaturen bis 250°C relativ thermostabil sind, dürften die angewandten Ströme insbesondere bei der Wärmeabfuhr im Tieftemperaturkryostaten nicht zu einer thermischen Zersetzung ausreichen. Eine Beteiligung der implantierten Edelgasionen an

den spektroskopischen Anomalien, etwa durch Aufweitung des Gitters, kann wegen der Ähnlichkeit der durch Elektronen und Ionenbestrahlung hervorgerufenen Effekte ausgeschlossen werden.

Elektronische Defekte

Hier sind insbesondere die Farbzentren zu diskutieren, deren spektroskopische Eigenschaften im allgemeinen von räumlichen Gegebenheiten der Wirtsgitter abhängen (vgl. die Mollwo-Ivey-Beziehung zwischen der Energie E_F des Absorptionsmaximums von F-Zentren und der Gitterkonstanten a_0 in Alkalihalogeniden: $E_F[\text{eV}] = 0,937 a_0^{-1,81}$ [112]). Im Falle einer möglichen Farbzentrenbildung beim $K_2\text{ReCl}_6$, $K_2\text{ReBr}_6$ und $K_2\text{SnCl}_6$ sollten zumindest ähnliche Effekte zu beobachten sein, da sich alle drei Substanzen in ihren Gitterkonstanten und räumlichen Anordnungen kaum unterscheiden. Die Bestrahlungseffekte beim $K_2\text{SnCl}_6$ sind jedoch grundlegend verschieden von denen der Hexahalogenorhenate. Da sich ferner auch nach Tieftemperaturbestrahlungen nur eine geringfügige Ausheilung der Banden beobachten läßt, ist die Beteiligung von Farbzentren an den bestrahlungsinduzierten Banden wenig wahrscheinlich. Die komplizierte räumliche Anordnung der Leer- und Zwischengitterplätze im $K_2\text{MX}_6$ -Gitter würde auch eine Lage von Farbzentren-Absorptionsmaxima außerhalb des untersuchten Energiebereichs vermuten lassen.

Eine zweite Art elektronischer Defekte könnte durch die inelastischen Wechselwirkungen schneller Elektronen, und im gewissen Maße auch der Ionen, in den Targetmolekülen verursacht werden: entweder Reduktion der Metallatome durch das Überangebot an Elektronen oder Oxydation bei Stoßionisationsprozessen. In den Hexahalogenorhenaten könnte es vornehmlich zur Bildung von höheren Oxydationsstufen des Rheniums kommen, aber auch zur Bildung von atomarem Halogen. Das Auftreten niederer Oxydationsstufen des Re wie auch des K ist weniger wahrscheinlich, da die vorliegende Wertigkeit $4+$ stabiler ist. Redox-Reaktionen zum Re(V) durch Stoßionisation sollten bei allen Temperaturen in gleichem Maße ablaufen und zudem von der Elektronenbestrahlung zur Ionenimplantation wegen der geringeren Wechselwirkung merklich abnehmen. Da

jedoch Unterschiede zwischen Raum- und Tieftemperaturbestrahlungen, aber kaum zwischen Ionen- und Elektronenbestrahlung beobachtet wurden, können die Bestrahlungseffekte nicht durch Redox-Reaktionen erklärt werden. Ferner läßt die bei radiochemischen Untersuchungen beobachtete große Stabilität der Hexahalogenokomplexe gegen ionisierende Strahlung, insbesondere Röntgen- und γ -Strahlung, auch schon von vornherein eine schnelle Ausheilung elektronischer Defekte in diesem System erwarten. Daher sind die beobachteten Veränderungen in den Spektren eher auf atomare Defekte zurückzuführen.

Atomare Punktdefekte

Das Fehlen von K^+ -Ionen kann zu spektroskopischen Anomalien führen, da die Bindungs- und Schwingungseigenschaften der MX_6^{2-} -Komplexe im Festkörper stark von der Anordnung und der Art der Kationen abhängen. So zeigen z.B. die MX_6^{2-} -Oktaeder in Lösung Absorptionsmaxima bei höheren Wellenzahlen als kristalline $A_2MX_6^{2-}$ -Verbindungen. Abb. 27 zeigt schematisch die Umgebung eines MX_6^{2-} -Oktaeders mit einer bzw. zwei K^+ -Fehlstellen. Aufgrund der geometrischen Anordnung kann eine Einfach-Kationenleerstelle bei Berücksichtigung der nächsten Nachbarschaft Wechselwirkungen mit 4 Komplexionen, d.i. mit insgesamt 12 Metall-Ligandbindungen zeigen. Eine Doppelleerstelle interferiert mit 6 Komplexanionen und insgesamt 20 Metall-Ligandbindungen, davon mit den vier senkrecht zur Verbindungsachse der Leerstellen liegenden Halogenliganden etwas stärker. Es ist nun in beiden Fällen anzunehmen, daß die Wechselwirkung mit den einzelnen Liganden zu gering ist, um die beobachteten Verschiebungen im Spektrum hervorzurufen. Auch dürfte die Symmetrieänderung kaum ausreichen, um Spezies mit der geforderten hohen Extinktion zu schaffen. Eine Längenzunahme der benachbarten Metall-Halogenbindungen ist bei dieser Art von Defekten ebenfalls nicht zu erwarten. Auch sollte hier das Fehlen von Kationen eher zu Blauverschiebungen der Banden führen, als zu den experimentell beobachteten Rotverschiebungen.

jedoch Unterschiede zwischen Raum- und Tieftemperaturbestrahlungen, aber kaum zwischen Ionen- und Elektronenbestrahlung beobachtet wurden, können die Bestrahlungseffekte nicht durch Redox-Reaktionen erklärt werden. Ferner läßt die bei radiochemischen Untersuchungen beobachtete große Stabilität der Hexahalogenokomplexe gegen ionisierende Strahlung, insbesondere Röntgen- und γ -Strahlung, auch schon von vornherein eine schnelle Ausheilung elektronischer Defekte in diesem System erwarten. Daher sind die beobachteten Veränderungen in den Spektren eher auf atomare Defekte zurückzuführen.

Atomare Punktdefekte

Das Fehlen von K^+ -Ionen kann zu spektroskopischen Anomalien führen, da die Bindungs- und Schwingungseigenschaften der MX_6^{2-} -Komplexe im Festkörper stark von der Anordnung und der Art der Kationen abhängen. So zeigen z.B. die MX_6^{2-} -Oktaeder in Lösung Absorptionsmaxima bei höheren Wellenzahlen als kristalline $A_2MX_6^-$ -Verbindungen. Abb. 27 zeigt schematisch die Umgebung eines MX_6^{2-} -Oktaeders mit einer bzw. zwei K^+ -Fehlstellen. Aufgrund der geometrischen Anordnung kann eine Einfach-Kationenleerstelle bei Berücksichtigung der nächsten Nachbarschaft Wechselwirkungen mit 4 Komplexionen, d.i. mit insgesamt 12 Metall-Ligandbindungen zeigen. Eine Doppelleerstelle interferiert mit 6 Komplexanionen und insgesamt 20 Metall-Ligandbindungen, davon mit den vier senkrecht zur Verbindungsachse der Leerstellen liegenden Halogenliganden etwas stärker. Es ist nun in beiden Fällen anzunehmen, daß die Wechselwirkung mit den einzelnen Liganden zu gering ist, um die beobachteten Verschiebungen im Spektrum hervorzurufen. Auch dürfte die Symmetrieänderung kaum ausreichen, um Spezies mit der geforderten hohen Extinktion zu schaffen. Eine Längenzunahme der benachbarten Metall-Halogenbindungen ist bei dieser Art von Defekten ebenfalls nicht zu erwarten. Auch sollte hier das Fehlen von Kationen eher zu Blauverschiebungen der Banden führen, als zu den experimentell beobachteten Rotverschiebungen.

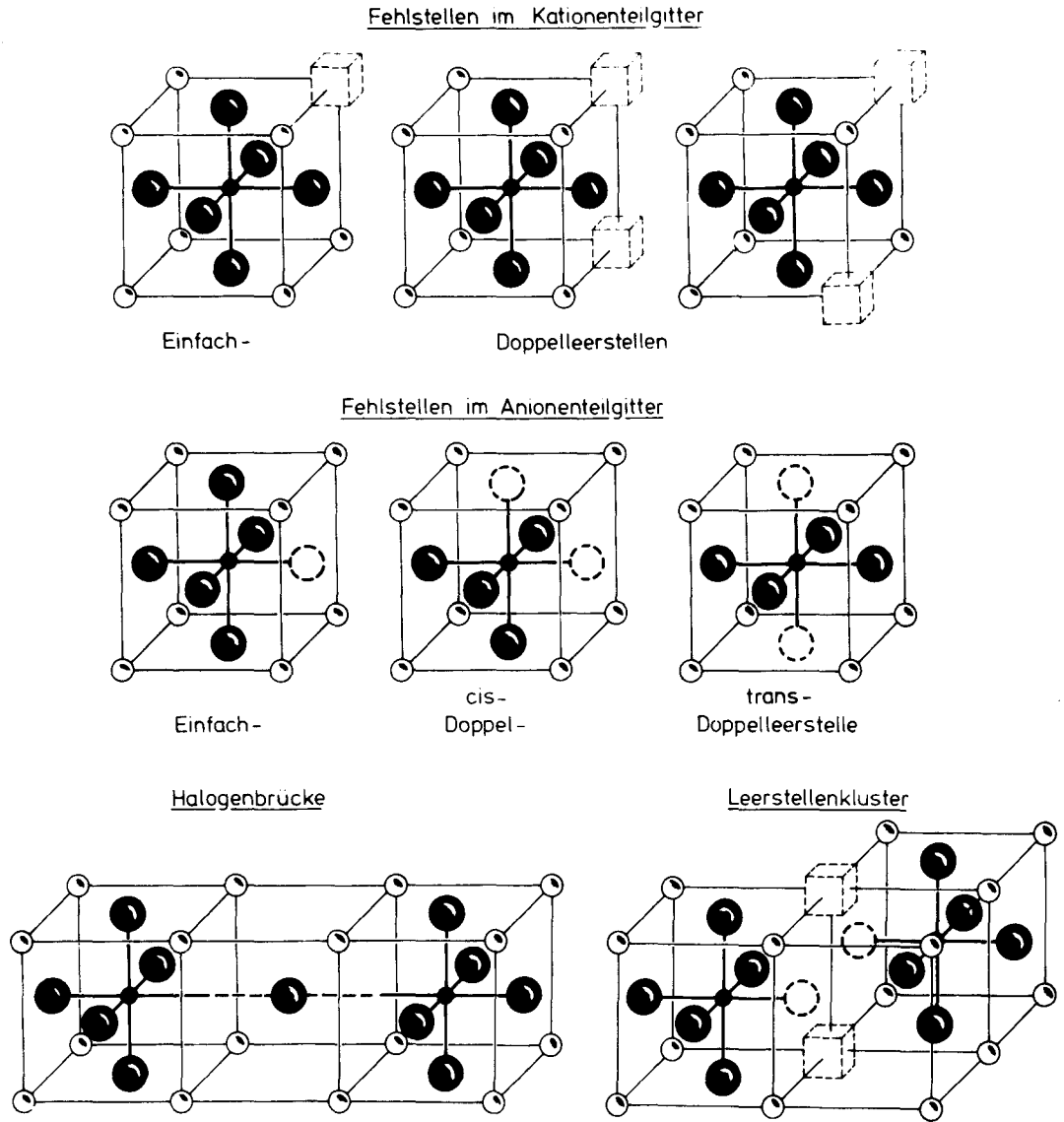


Abb. 27

Schematische Darstellung einfacher atomarer Defekte in K_2MX_6

Große Veränderungen im spektroskopischen Verhalten sollte man von Defekten im Anionen-Teilgitter (Ligandenleerstellen) erwarten, die die für die elektronischen Spektren signifikante Symmetrie des Komplexes stark erniedrigen und gleichzeitig die Stärke des Ligandenfeldes wesentlich verändern. Abbildung 27 stellt mögliche Arten solcher Defekte dar. Für die Existenz und Stabilität der Einfach-Leerstellen spricht u.a., daß es sogar reguläre fcc-Gitter aus pentakoordinierten Komplexionen gibt, z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_5$ [113]. Vor kurzem erfolgte ein direkter Nachweis der Ligandenleerstellen über ihr permanentes elektrisches Dipolmoment [71,91-93]. Im gleichen Maße dürften auch Doppelleerstellen als Bestrahlungsprodukte auftreten. Hier ist aufgrund des Verlaufs der Stoßkaskade die Bildung von cis-ständigen Doppelleerstellen wesentlich wahrscheinlicher als die von trans-ständigen. Dreifach-Leerstellen sind grundsätzlich möglich, aber seltener. Ein Halogen-Brücken-Doppelkomplex, wie in Abb. 27 unten links gezeigt, dürfte wegen der zu großen Bindungslängen zu ungünstig sein. Es ist hier noch zu berücksichtigen, daß geschädigte Komplexe nicht die alte Anordnung der restlichen Liganden beibehalten, sondern neue Konfigurationen einnehmen können. Eine nähere Betrachtung soll in Kapitel 3.4.3. erfolgen.

Wie aus den Untersuchungen des Kernrückstoßes an den Halogenliganden hervorgeht, liegen die aus ihren Komplexen gestossenen Halogenatome als Halogenidionen auf Zwischengitterplätzen [21,24,26,68]. Während die isolierten Zwischengitterionen nicht zu Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich führen, könnte dies bei Aggregaten wie z.B. Cl_2 , Cl_2^+ oder auch K_2^+ der Fall sein. Dann müßten aber sowohl in den Hexahalogenorhenaten wie in den -stanaten vergleichbare Banden auftreten, was aber nicht der Fall ist.

Wahrscheinlich liegen insbesondere bei der Ionenimplantation die oben besprochenen Arten von Defekten nicht isoliert vor sondern in Kombinationen, wie z.B. der in Abb. 27 unten rechts dargestellte einfache Fall. Hier ist schon allein aus sterischen Gesichtspunkten eine stärkere Wechselwirkung von Kationenleerstellen und Rest-Oktaeder zu erwarten, als das bei den reinen

Ligandenleerstellen der Fall sein kann. Allerdings dürfte auch hier die Wechselwirkung zwischen den restlichen Liganden und dem Metallion stärker sein als der Störeffekt, so daß man eine wesentliche Verschiebung der Banden kaum erwarten sollte. Aufgrund der Stoßdynamik sind auch etwas größere, doch nicht zu ausgedehnte Defektkluster möglich.

Bei sehr großen Gitterstörungen könnte es eventuell zur Bildung vollkommen neuer Verbindungen (z.B. mehrkerniger Komplexe) aus strahleninduzierten Bruchstücken kommen. Dies ist jedoch eine Funktion der Dosisleistung und von der räumlichen Verteilung der Energie im Gitter abhängig. Dies soll im nächsten Kapitel gesondert betrachtet werden.

3.4.2. Abschätzung der Gitterschädigung von K_2ReCl_6 bei Ionen- bzw. Elektronenbestrahlung

Ionenimplantation

Ausgehend von der Computersimulation der Stoßkaskaden von Rückstoßatomen in K_2MX_6 -Systemen kann das Ausmaß der Gitterschädigung bei Ionenimplantation und Elektronenbestrahlung sowie die Möglichkeit der Überlappung der einzelnen Kaskaden abgeschätzt werden.

Die Dauer einer typischen Stoßkaskade bis zur Thermalisierung der Atome beträgt etwa $5 \cdot 10^{-13}$ sec. Da bei einem Ionenstrom von $1 \mu A \text{ cm}^{-2}$ im Mittel alle $1,6 \cdot 10^{-13}$ sec ein Ion auf die Targetoberfläche einfällt (s. Tabelle 3), finden demnach immer etwa 3 bis 6 Kaskaden gleichzeitig statt. Zur Raumerfüllung der Kaskaden kann man vereinfachend annehmen, daß in erster Linie solche Störbereiche gebildet werden, die in einem Radius von 40 bis 50 \AA um die meist langgestreckte Bahn des Primäratoms angeordnet sind. Bedingt durch den großen Targetraum ist die Wahrscheinlichkeit der gleichzeitigen räumlichen Überlappung von zwei Kaskaden sehr gering ($p \approx 7,2 \cdot 10^{-13}$). Durch die Computersimulation kann ferner die Anzahl der Verlagerungen der einzelnen Gitteratome abgeschätzt werden. Danach entstehen bei der Implantation eines 30 keV-Chlorions etwa 500 stabile Frenkelpaare

Tabelle 3 : Anzahl der Verlagerungen jedes Chloratoms bei Ionenimplantation und Elektronenbestrahlung von K_2ReCl_6

Bestrahlungsart	Bestrahlungsdauer	mittlere Eindringtiefe, Å	Dosis Teilchen cm^{-2}	Verlagerungen pro Chloratom
Elektronen 3 MeV (10µA)	17 h 36 h	- -	$2,32 \cdot 10^{22}$ $4,92 \cdot 10^{22}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$ * $4,0 \cdot 10^{-3}$ *
Edelgas Ionen 30keV (1µA)	30 min 30 min	ca. 300 ** ca. 2000 **	$1,1 \cdot 10^{16}$ $1,1 \cdot 10^{16}$	15 ** 7,4 **

* abgeschätzt nach [114]

** abgeschätzt nach [22,24]

(Ligandenfehlstellen), im Falle von 130 keV-Chlorionen etwa 1500 [24,26].

Hierbei wurden allerdings die gegenseitigen Überlappungen der von den Sekundärionen erzeugten Abzweigungen der Kaskade nicht berücksichtigt. Bei einer mittleren Reichweite der 30 keV-Ionen um 300 \AA und der 130 keV-Ionen bis zu 2000 \AA läßt sich abschätzen, daß in diesem Bereich des Targets jedes Chlorion etwa siebenzig- bzw. dreißigmal aus seiner Ruhelage bewegt worden ist. Die räumliche Überlappung der Kaskaden im Verlauf der Bestrahlung führt aber zu Rekombinationsprozessen der verlagerten Atome, bei denen die Ordnung weitgehend wiederhergestellt wird. Somit findet man trotz der häufigen Platzwechsel am Ende der Bestrahlung eine nur mäßig gestörte Substanz vor. Allerdings kann es hier eher als bei der Elektronenbestrahlung (s.u.) zur Kombination von Bruchstücken der Komplexe unter Bildung neuer Formen und Aggregate kommen.

Elektronenbestrahlung

Nach den Tabellen von Oen [14] kann der Wirkungsquerschnitt für die Verlagerung von Chloratomen durch 3 MeV-Elektronen bestimmt werden. Unter Annahme einer Verlagerungsschwelle von 25 eV bei der Erzeugung stabiler $\text{MX}_5^+ - \text{X}^-$ -Frenkelpaare erhält man $\sigma = 83 \text{ barn}$ für primäre und sekundäre Verlagerungen zusammen. Hieraus kann abgeschätzt werden, daß bei 17 und 36 h Elektronenbestrahlung nur eines von 530 bzw. eines von 250 Chloratomen verlagert wird.

Bei der Elektronenbestrahlung finden im Mittel $1,9 \cdot 10^5$ Kaskaden gleichzeitig statt. Da hier jedoch der gesamte Kristall betrachtet werden muß, ist die Wahrscheinlichkeit für eine direkte zeitliche und räumliche Überlappung der Kaskaden mit $p \approx 10^{-16}$ sehr gering. Im Falle der Elektronenbestrahlung hat man es also mit isolierten Defekten zu tun, bei denen kaum Aggregation mit denen anderer Kaskaden stattfinden kann. Die optischen Spektren der elektronenbestrahlten Kristalle ergeben somit eindeutiger Aussagen über isolierte Defektspezies als die der Ionenbestrahlten Proben. Bei der Ionenimplantation ist darüber hinaus mit

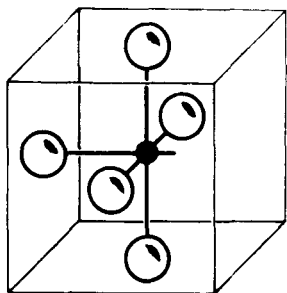
Komplikationen wegen der großen Varietät der Defekte zu rechnen. Aus dem Wirkungsquerschnitt für die durch 3 MeV-Elektronen induzierte Primärverlagerung eines Chloratoms $\sigma = 52$ barn und dem totalen Wirkungsquerschnitt für primäre und sekundäre Verlagerungen $\sigma = 83$ barn läßt sich abschätzen, daß jede Kaskade im Mittel zu etwa 1,6 Frenkelpaaren führt. Anders ausgedrückt, in nur 60% der Fälle werden zwei Verlagerungen stattfinden. Drei oder mehr Ligandendefekte werden in einer Kaskade nur sehr selten auftreten. Die Wahrscheinlichkeit, daß die zweite Verlagerung am selben Komplexion stattfindet, kann aufgrund der Anordnung nächster Chloratome zu weniger als 50% abgeschätzt werden. Somit sollten etwa 30% der Kaskaden zu Doppelleerstellen an dem selben Komplexion führen. Dies entspricht bei den oben genannten Bestrahlungsbedingungen einer Konzentration von etwa 0,6 bzw. $1,3 \cdot 10^{-3}$ Doppelleerstellen cm^{-2} . Etwa 70% aller Kaskaden ergeben nur Einfachleerstellen, d.i. eine Konzentration von 1,3 bzw. $2,7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-2} . Unter der Annahme, daß die beobachteten Bestrahlungsbanden im Bereich von 13000-16000 cm^{-1} von diesen Defekten herrühren, läßt sich aus ihrer Höhe ein Extinktionskoeffizient $\epsilon \approx 10^3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ abschätzen.

3.4.3. Zuordnung der optischen Spektren

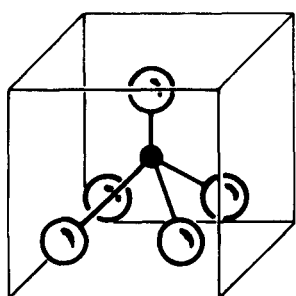
Das System K_2ReX_6

Da von den vorher behandelten Defektarten insbesondere die Ligandenleerstellen zu drastischen Veränderungen im spektroskopischen Verhalten der bestrahlten Verbindungen führen können, sollen im folgenden die optischen Eigenschaften dieser Spezies abgeschätzt und mit den experimentellen Befunden verglichen werden. Die Defekte werden zunächst als Modifikationen der ungestörten, oktaedrisch-kordinierten Ausgangsverbindungen behandelt. Einen ersten Hinweis auf die spektroskopischen Eigenschaften der defekten Einheiten gibt der Vergleich mit Hexachlorokomplexen, die einen oder zwei schwächere Halogenliganden (Br oder J) besitzen [115,116]. Bei diesen beobachtet man im Vergleich zum ReCl_6^{2-} auffällige Rotverschiebungen der Ligandenfeld- und Interkombinationsbanden, die vor allem durch Schwächung des Ligandenfeldes bewirkt werden. Ein ähnliches spektroskopisches Verhalten kann

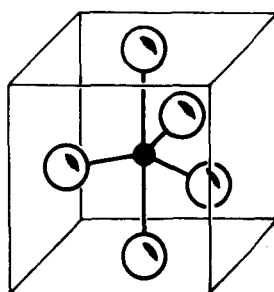
man auch von ReX_5O^- und ReX_4O_2 erwarten, vorausgesetzt die Atomabstände bleiben die gleichen. Bei den Komplexen liegt eine Schwächung des Ligandenfeldes um 1/6 bzw. 2/6 vor. Bei der hier vorliegenden Oktaedersymmetrie hängen die Energien der erlaubten Übergänge in erster Näherung linear vom Ligandenfeld ab, die Energien der Interkombinationsbanden nur in zweiter Näherung. Auch hat hier eine starke Symmetrierniedrigung des Halogenligandenfeldes stattgefunden, die weitere Aufspaltungen der elektronischen Banden des Re(IV) bewirkt. Zusätzlich sollte der Verlust des Symmetriezentrums eine Erhöhung der Extinktion der Ligandenfeldbanden auf $\epsilon = 10^2 - 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, der Interkombinationsbanden auf $\epsilon = \text{einige } 10 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ hervorrufen. Wie oben aufgeführt, besitzen die experimentell gefundenen Bestrahlungsbanden eine sehr hohe Extinktion, die im Bereich von $\epsilon \approx 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegt. Außerdem erleiden die Banden bei Erhöhung der Meßtemperatur Rotverschiebungen (s. Abb. 22,25). Sie werden demnach möglicherweise durch Ligandenfeldübergänge gestörter Re-Komplexe hervorgerufen; denn nur solche Übergänge können das beobachtete Temperaturverhalten und die hohe Extinktion erklären. Von den anderen zur Diskussion stehenden Bandentypen sollten die Metallreduktionsübergänge zwar sehr hohe Extinktionswerte besitzen, aber im Gegensatz zu den hier vorliegenden Versuchsergebnissen bei Temperaturerhöhung eine Blauverschiebung zeigen, vgl. [55]. Interkombinationsbanden besitzen nur geringe Extinktionen im Bereich von $0 < \epsilon < 10 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und können daher hier ausgeschlossen werden. Zwar könnte die Schwingungsfeinstruktur der Tieftemperaturspektren in Abb. 16 zunächst auf eine starke Kopplung der Schwingungen mit den Elektronenübergängen, also auf Interkombinationsbanden hindeuten. Da aber die Banden der Bestrahlungsprodukte, wie oben ausgeführt, hohe Extinktionen sowie Rotverschiebungen bei Temperaturerhöhung aufweisen, dürfte es sich dabei eher um spinerlaubte Übergänge und nicht um "verbotene" Interkombinationsbanden handeln. Es erscheint sinnvoller, die Fülle der Banden auf Übergänge verschiedener Spezies und/oder auf die unterschiedlich gestörte Umgebung der Defekte (z.B. Kationenleerstellen) zurückzuführen.



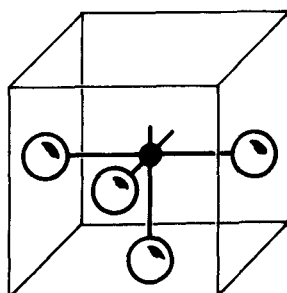
I primäre Einzel-Fehlstelle
M X₅□⁻



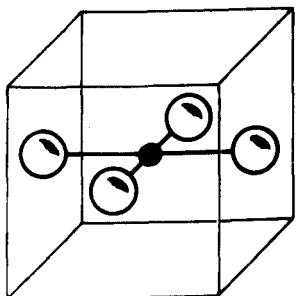
II quadratische
Pyramide
M X₅⁻



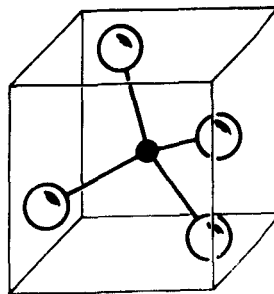
III trigonale
Bipyramide
M X₅⁻



IV cis - Doppelleerstelle
M X₄□₂



V quadratisch planar
M X₄



VI verzerrter Tetraeder
M X₄

Wie das unterschiedliche Verhalten thermisch hoch und niedrig belasteter Targets bei der Ionenimplantation zeigt, können die Defektkomplexe jedoch nicht ausschließlich als Fehlorderungen der orthogonalen, oktaedrischen Struktur behandelt werden. Vielmehr deuten die Ergebnisse auf die Möglichkeit sekundärer, thermischer Reaktionen, die der primären Defektbildung nachgelagert sind. Bei Energiezufuhr, z.B. auch durch die lokale Heizwirkung des Elektronen- bzw. Ionenstrahls oder durch nachträgliches Aufheizen der bei tiefen Temperaturen bestrahlten Substanz, können Umlagerungen eingeleitet werden. Ein bei Raumtemperatur bestrahltes Target zeigt keine Zunahme der Banden nach thermischer Behandlung mehr, da Umlagerungs- und Rekombinationsprozesse bereits stattgefunden haben. Die möglichen Änderungen innerhalb der defekten Komplexe ReX_5^- und ReX_4 sind in Abb. 28 dargestellt. Im Falle der fünffachen Koordination bieten sich die trigonale bipyramidale sowie die quadratisch pyramidale Anordnung, im Fall der vierfachen Koordination die quadratisch planare und tetraedrische an.

Eine erste Beurteilung der Frage, welche Symmetrien bevorzugt auftreten können, ist generell anhand der Hybridisierungsmöglichkeiten der freien Orbitale möglich [117]. Beim d^3 -System des Re(IV) sind drei d-Orbitale besetzt. Für die Komplexbildung stehen somit noch zwei d-Orbitale zur Verfügung. Das bedeutet, daß folgende Hybridisierungsmöglichkeiten in Betracht zu ziehen sind: für KZ = 5: d^2sp^2 und d^2p^3 , beide mit tetragonal pyramidalen Symmetrie, für KZ = 4: d^2p^2 mit tetragonal planarer und d^2sp mit verzerrt tetraedrischer Anordnung [117].

Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, daß von den drei d-Elektronen nicht zwei paarweise zusammentreten, wodurch drei d-Orbitale frei würden und damit auch Hybridisationen wie z.B. d^3s (tetraedrisch) ermöglicht würden. Doch ist letzteres wegen der Verletzung der Hund'schen Regel unwahrscheinlich. Zudem sind bisher keine Halogenide von Re(IV) mit Tetraederstruktur bekannt.

Die Aussagen der Hybridisierungstheorie sind naturgemäß beschränkt, da sie unter der Voraussetzung gemacht werden, daß σ -Bindungen dominieren. π -Wechselwirkungen werden nicht berücksichtigt, sind aber insbesondere bei den Bromokomplexen von Bedeutung.

Entscheidende Aufschlüsse über die Symmetrie der vorliegenden Bestrahlungsprodukte kann nur der Vergleich experimenteller und berechneter Bandenlagen erbringen. Die Energien der d-Elektronenübergänge hängen naturgemäß von der Art der Termaufspaltungen und damit von der Symmetrie des Ligandenfeldes ab. Quantitative Aussagen sind durch gleichzeitige Berücksichtigung der Termaufspaltungen, Elektronenwechselwirkungen und Spin-Bahn-Kopplungen (für $5d^3$ Systeme) möglich. Dies könnte über eine exakte Ligandenfeldrechnung geschehen, wie sie für $3d^x$ Systeme von König und Kremer [118] für kubische, tetragonale und trigonale Symmetrien durchgeführt und in Tabellenform publiziert worden ist. Die Anwendung dieser Tabellen auf das vorliegende $5d^3$ -System scheidet allerdings an der starken Spin-Bahn-Kopplung, die dort nicht berücksichtigt ist. Eine eigene Ligandenfeldberechnung unter Einbezug der Spin-Bahn-Momente würde aber den Rahmen der vorliegenden Arbeit bei weitem übersteigen. Die Diskussion muß sich daher auf die Betrachtung der Niveauschemata im Einelektronensystem beschränken [119].

In Abb. 29 ist die Aufspaltung der d-Elektronenniveaus in Abhängigkeit von der Symmetrie der Liganden dargestellt, wobei die Annahme gemacht wurde, daß $a^2/r^4 \sim \frac{1}{3} a^4/r^6$ sei [120]. Unter der Voraussetzung, daß bei allen Komplexen die Metall-Ligand-Bindungslängen unverändert bleiben, lassen sich aus den Lagen der Niveaus die Energien der Elektronenübergänge unter Zugrundelegung von $Dq(\text{ReCl}_6^{2-}) = 2980 \text{ cm}^{-1}$ und $Dq(\text{ReBr}_6^{2-}) = 2500 \text{ cm}^{-1}$ errechnen. Betrachtet man hierzu die Abb. 29, so sind beim Re(IV) die in Tabelle 4 aufgeführten einfachen Ligandenfeldübergänge möglich.

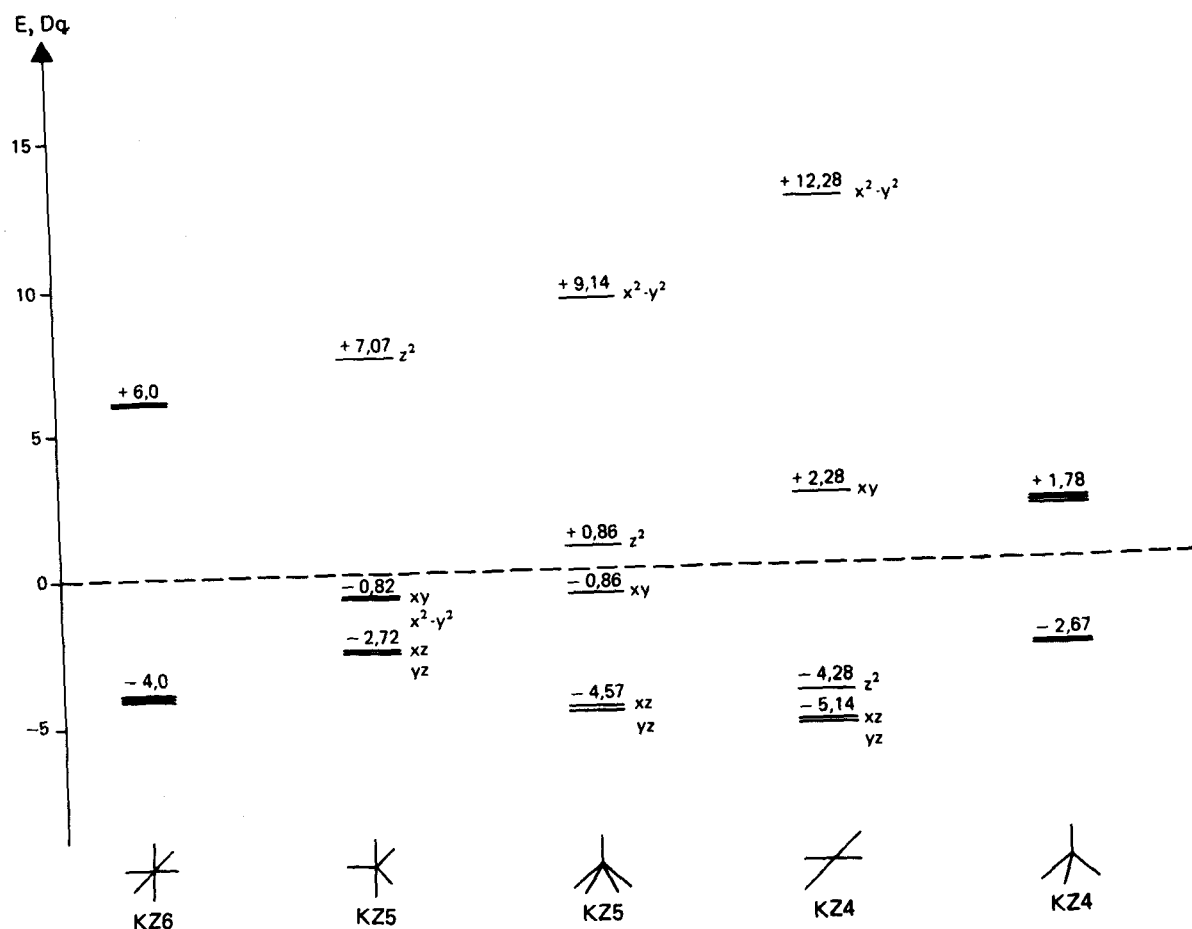


Abb. 29 Energieniveauschema der d-Elektronen eines Metallions in Ligandenfeldern verschiedener Symmetrie, nach [120]

Von diesen aufgeführten Übergängen liegen jedoch nur die unterstrichenen im Energiebereich, der in dieser Arbeit vermessen wurde. Die Angaben der Energie in Dq beziehen sich in erster Näherung auf den Wert für das ungestörte Oktaeder [120]. Somit lassen sich die vorläufigen Energien der Übergänge in cm^{-1} und damit auch deren Wellenlängen abschätzen, wie in Tabelle 6 (erste Spalte (0)) durchgeführt.

Tabelle 4: Mögliche Ligandenfeldübergänge in Re-X-Koordinationsverbindungen mit $4 \leq KZ \leq 6$ nach [120]

System	Übergang	Energie
Oktaeder KZ = 6	$t_{2g} \rightarrow e_g$	<u>10,00 Dq</u>
Trigon. Bipyramide KZ = 5	$(xz, yz) \rightarrow (xy, x^2 - y^2)$	1,90 Dq
	<u>$(xz, yz) \rightarrow z^2$</u>	<u>9,34 Dq</u>
Pentag.-Pyramide KZ = 5	$(xz, yz) \rightarrow xy$	3,84 Dq
	<u>$(xz, yz) \rightarrow z^2$</u>	<u>5,43 Dq</u>
	$(xz, yz) \rightarrow x^2 - y^2$	13,71 Dq
Quadrat. Planar KZ = 4	$(xz, yz) \rightarrow z^2$	0,86 Dq
	<u>$(xz, yz) \rightarrow xy$</u>	<u>7,42 Dq</u>
	$(xz, yz) \rightarrow x^2 - y^2$	17,42 Dq
Tetraeder KZ = 4	<u>$e_g \rightarrow t_{2g}$</u>	<u>4,45 Dq</u>

Einen bedeutenden Einfluß sollte man noch von der Veränderung der Bindungslängen erwarten, da die Ligandenfeldstärke etwa der fünften Potenz des Abstandes Metall-Ligand indirekt proportional ist. Somit sollte bei nur kleiner Veränderung des Bindungsabstandes eine starke Bandenverschiebung eintreten. Es erhebt sich die Frage, in welche Richtung eine Bindungslängenveränderung verläuft.

Das vergrößerte Platzangebot bei Wegnahme von 1 oder 2 Liganden könnte zu einer gewissen Ausdehnung führen. Dieser Effekt wird aber mit Sicherheit durch die stärkere elektrostatische Wechselwirkung der Liganden mit dem geringer abgeschirmten Zentralatom der ligandenarmen Spezies überkompensiert, so daß eine Netto-kontraktion der Bindungen resultiert. Dies sei am Beispiel der Zinn-Chlorverbindungen dargestellt. Wie in Tabelle 5 gezeigt, schrumpft hier die Bindungslänge um ca. $0,07 \text{ \AA}$, wenn man vom

Tabelle 5: M-X-Bindungslängen einiger Zinn-(IV)-Komplexe

Verbindung	Bindungslänge (Å)	Literatur
K_2SnCl_6	2.43	[121]
$[(CH_3)_4N]_2SnCl_6$	2.45	[121]
3-Chloro-1,2,3,4-Tetra- phenylbutenium $SnCl_5$	2.370	[122]
$SnCl_4$ (tetraedrisch)	2.280	[123]

Tabelle 6: Anhand der Kristallfeldsymmetrie abgeschätzte Lagen der Ligandenfeldbanden für niedrig koordinierte Komplexe und der Einfluß von Änderungen der M-X-Bindungslängen

Komplex	Änderung der Bindungslänge in Å					
	Chlororhenate			Bromorhenate		
	0	-0,05	-0,1	0	-0,05	-0,1
*	29800	35152	36968	25000	27635	30610
* ^o (*)	24800	27580	30766	20833	23034	25509
*	29170	32450	36187	24472	27055	29964
* ^o	16180	18000	20072	13574	15000	16620
* ^o (*)	19900	22100	24686	16667	18426	20409
*	22350	24860	27725	18750	20722	22957
* ^o	13200	14690	16375	11130	12278	13624

* auf der Basis von $5/6 \Delta$ bzw. $4/6 \Delta$ berechnete Werte ohne Berücksichtigung der Asymmetrie

SnX_6^{2-} zum SnX_5^- und noch einmal um 0,09 Å, wenn man zum SnX_4 übergeht. Es sei noch anzumerken, daß beim 3-Chloro-1,2,3,4-Tetra-phenylbutenium- $SnCl_5$ mit seiner trigonal bipyramidalen Ligandenanordnung sowohl die Abstände wie die Bindungswinkel in der mittleren Ebene aufgrund der sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen mit den großen Kationen leicht verschieden sind.

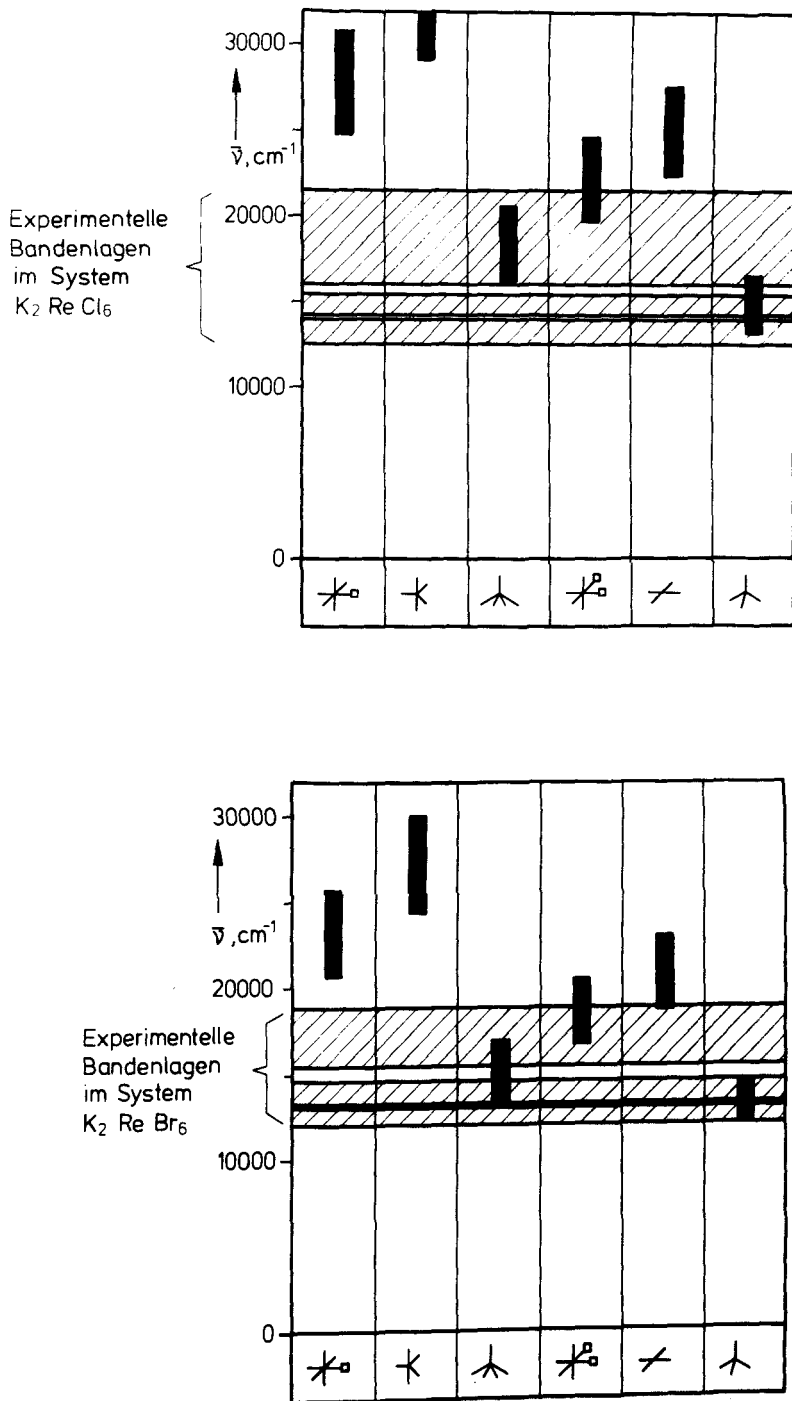


Abb. 30 Vergleich der nach dem Einelektronenmodell abgeschätzten (schwarze längsbalken; unterer Wert: keine Änderung der Bindungslänge, oberer Wert: Kontraktion um $0,1 \text{ \AA}$) und experimenteller Bandenlagen (schraffierte Querbalken) für Bestrahlungseffekte in K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6

Die Veränderungen der M-X-Bindungslängen bei Ligandenverlust sind somit bei der Abschätzung der theoretischen Bandenlagen der hier vorliegenden Re-Komplexe zu berücksichtigen. Sie wurden in erster Näherung mit $0,05 \text{ \AA}$ und $0,1 \text{ \AA}$ in Tabelle 6 eingesetzt. Eine genaue Abschätzung aus den vorhandenen Daten anderer Verbindungen (Tab. 5) ist kaum möglich, da die kubische Umgebung im Falle des K_2MX_6 andere Verhältnisse bedingen kann, und auch der Einfluß benachbarter Defekte (u.a. im Kationenteilgitter) nicht bekannt ist.

Es besteht auch die Möglichkeit, daß wie im Falle des $(NH_4)_2SbCl_5$ [113] die der Leerstelle gegenüberliegende Me-X-Bindung kürzer ist als die übrigen vier.

In der Abbildung 30 sind die experimentellen Bandenlagen als schraffierte Querbalken eingezeichnet, die in dieser Arbeit unter vereinfachenden Annahmen berechneten als dunkle Längsbalken. Die untere Kante dieser Balken gibt die jeweiligen Werte für konstant gebliebene Bindungslängen und die obere Kante den Wert bei Kontraktion der Re-Metallbindungen um $0,1 \text{ \AA}$ an. Wie aus Abb. 30 ersichtlich ist, liegen die Längsbalken für die quadratisch pyramidale Struktur bei ReX_5^- innerhalb der Balken für die experimentellen Werte. Für die Komplexe mit Doppelleerstellen ergäbe sich als beste Lösung eine Kombination von orthogonalem Defektkomplex und Tetraeder, deren Banden entweder im oberen bzw. im unteren Bereich der experimentellen Werte liegen. Die Annahme eines stark verzerrten Tetraeders wäre hier also vernünftig. Alle anderen Möglichkeiten liegen mit ihren Banden weit außerhalb der experimentellen Werte. Unter der Voraussetzung, daß Elektronenwechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung einen geringeren Einfluß ausüben, könnte man schließen, daß die Verbindungen mit quadratisch pyramidaler und mit verzerrt tetraedrischer Form wahrscheinliche Umlagerungsprodukte nach den Bestrahlungen sind. Eine endgültige Entscheidung kann jedoch erst bei Berücksichtigung aller Wechselwirkungen geschehen.

Das System K_2SnCl_6

Die Bestrahlungsspektren des K_2SnCl_6 zeigen neue Bandensysteme im UV, jedoch kaum Veränderungen der Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Insbesondere finden sich hier keine Banden an den für die bestrahlten K_2ReX_6 -Systeme charakteristischen Stellen. Dieses und das Fehlen eines thermischen Ausheileffektes schließt aus, daß die beobachteten Bestrahlungsbanden im isotypen K_2ReX_6 auf Farbzentren zurückzuführen sind. In Tabelle 10 sind die Energien der bei Elektronen- und Ionenbestrahlung in K_2SnCl_6 auftretenden Absorptionsbanden im UV-Bereich des Spektrums aufgeführt. Ihre Lage und Intensität stimmen bei beiden Bestrahlungsarten weitgehend überein. Bei der Elektronenbestrahlung treten zusätzlich niederenergetische, allerdings schwache Banden auf.

In Analogie zum oben besprochenen K_2ReX_6 liegt es auch hier nahe, eine Beteiligung von $SnCl_5^-$ - und $SnCl_4$ -Spezies an den Bestrahlungsbanden anzunehmen. Das d^{10} -System des Sn(IV) fordert bei $SnCl_4$ eine sp^3 -Hybridisierung und damit einen Tetraeder. $SnCl_4$ ist anders als das monomere $ReCl_4$ in der Literatur ausführlich beschrieben [63]. Die Lage der Absorptionsbanden des in Cyclohexan gelösten $SnCl_4$ ist in der dritten Spalte der Tabelle 7 angegeben [124].

Diese bei Raumtemperatur gemessenen Werte stimmen gut mit den beiden stärksten Banden in den bestrahlten Systemen überein. Ein auf eine K_2SnCl_6 -Oberfläche aufgebrachteter $SnCl_4$ -Film ergibt bei 77 K ein ähnliches Spektrum, vgl. Tab. 7, 4. Spalte. Diese Vergleiche lassen somit den Schluß zu, daß im Falle der Bestrahlung von K_2SnCl_6 isoliertes $SnCl_4$ in relativ unverzerrter Tetraederform gebildet wird.

Die Bildung von Spezies wie $SnCl_5^-$, $SnCl_4 \cdot 2$ ist natürlich auch hier wahrscheinlich, doch sind aufgrund der besonderen elektronischen Situation hier im Gegensatz zum K_2ReX_6 keine Aussagen möglich.

Tabelle 7: Vergleich der Absorptionsbanden von Elektronen- und Ionen-bestrahltem K_2SnCl_6 (Abb. 17,26) und $SnCl_4$ (ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = spitz)

Elektronenbestrahlung	Ionenbestrahlung	$SnCl_4$ in Cyclohexan (gelöst) [124]	$SnCl_4$ auf K_2SnCl_6 -Scheibe
18200 w	-	-	18180
20200 w	-	-	-
22730 m	22730 m	-	-
24100 w	23640 w	-	-
27000 w	27000 w	26300 - 28570 s	27030
28300 s/sh	28010 s; 29750 m	-	28400/28170; 29850
31850 w	31550 s	-	32100
33170 sh	32680 s	35200 - 36036 ss	33300
34900 s/sh	34950 s	-	35020

Die Ergebnisse am K_2SnCl_6 bestätigen direkt das Vorhandensein niederkoordinierter Komplexverbindungen. Diese Aussage konnte wegen des Fehlens einer geeigneten Vergleichssubstanz für die Hexahalogenorhenatsysteme nur über eine Ableitung erhalten werden. Der Vergleich beider Systeme zeigt nun, daß die innerhalb des Einelektronenmodells durchgeführten Zuordnungen der Banden für das K_2ReX_6 bei den oben gemachten Einschränkungen durchaus vernünftig sind. Nach der Herausnahme von Liganden treten an den primären orthogonalen Defektstrukturen Änderungen auf. Die Versuche bestätigen die Tendenz der gestörten Einheiten zu neuen symmetrischen entweder pentagonal pyramidalen oder tetraedrischen Anordnungen, die offenkundig recht stabil sind. Die treibende Kraft zu dieser Umlagerung dürfte weniger in der besonderen Stabilität der symmetrischen Anordnung der Liganden zu suchen sein, sondern vielmehr im Bestreben, die geringste Störung des Gitters (Gitterspannung) hervorzurufen.

Die Entfernung von Liganden durch Bestrahlungen ist eine interessante Methode zur Erzeugung niederkoordinierter Verbindungen innerhalb einer ansonsten weitgehend ungestörten Matrix. Die Beschreibung der strahleninduzierten Gitterdefekte erfolgt hier nicht wie sonst allgemein üblich über die Eigenschaften der Leerstellen selbst, sondern über die Veränderung der sie umgebenden kovalenten Bindungen. Im Rahmen der Untersuchung von Strahlendefekten in Ionenkristallen mit Hilfe optischer Methoden ist die vorliegende "indirekte" Methode für solche Systeme von Interesse, die einen starken Anteil kovalenter Bindungen aufweisen.

4. ZUR REAKTIVITÄT IMPLANTIERTER SCHWERMETALLIONEN IN K_2MX_6
 4.1. Ergebnisse des in situ-Re-Rückstoßes in K_2ReX_6

Aus früheren Arbeiten ist bereits bekannt, welche radiochemischen Produkte sich beim Rückstoß des Zentralatoms als Folgen des $^{185}Re(n, \gamma)^{186}Re$ -Kernprozesses in kristallinem K_2ReX_6 hauptsächlich bilden [8,9,73-77]. Die prozentualen Anteile von $^{186}ReX_6^{2-}$ zusammen mit $^{186}ReX_5(H_2O)^-$ und $^{186}ReX_5OH^{2-}$ sowie von $^{186}ReO_2$ und $^{186}ReO_4^-$ wurden hier auf elektrophoretischem Wege neu bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Der Anteil

Tabelle 8: Radiochemische Ausbeute der Produkte des $^{185}Re(n, \gamma)^{186}Re$ Rückstoßprozesses in polykristallinem K_2ReX_6 (nach elektrophoretischer Trennung)

System	Ausheilung	% der ^{186}Re -Gesamtaktivität		
		$^{186}ReO_2$	$^{186}ReO_4^-$	$^{186}ReX_6^{2-} + ^{186}ReX_5OH^{2-}$
polykrist.	keine	5,1 ± 0,5	39,1 ± 0,5	55,8 ± 1,0
K_2ReCl_6	1 h bei 100°C	1,7 ± 0,5	22,7 ± 0,5	75,6 ± 1,5
	1 h bei 200°C	1,7 ± 0,5	16,6 ± 0,5	81,7 ± 1,0
polykrist.	keine	5,2 ± 0,5	49,6 ± 2,0	45,2 ± 2,0
K_2ReBr_6	1 h bei 100°C	5,3 ± 0,7	26,1 ± 2,0	68,6 ± 2,0
	1 h bei 200°C	3,0 ± 0,6	9,2 ± 2,0	87,8 ± 3,0

Bestrahlungs- und Auflösebedingungen s. S. 17 und 19

an $^{186}ReO_2$ ist relativ gering und kann durch thermische Ausheilung noch weiter reduziert werden. Auch der relativ große Anteil an ReO_4^- verkleinert sich wesentlich bei der Ausheilung. Aus diesem thermischen Verhalten ist zu sehen, daß die Bildung von ReO_2 und ReO_4^- im wesentlichen auf der Reaktion von intermediären, relativ instabilen Re-Spezies beim Auflösen beruht, die im Festkörper bei höheren Temperaturen wieder in die Mutterverbindung eintreten können. Die Retention ist beim K_2ReCl_6 mit etwa 56% vor der Ausheilung und ca. 82% nach der Ausheilung bei 200 °C erstaunlich hoch. Beim K_2ReBr_6 wird eine Retention von 45% vor und fast 88% nach der Ausheilung beobachtet. Der Ausheileffekt ist bei den Bromokomplexen also etwas größer.

Tabelle 9 : Anteil radioaktiver Rheniumisotope in Form von $*\text{ReX}_6^{2-}$ nach der Neutronenbestrahlung von kristallinem K_2ReX_6 , in % der Gesamtaktivität des jeweiligen Nuklids (Bestimmung mittels Fällungsanalyse; Bestrahlungs- und Fällungsbedingungen s. S. 17 und 19)

System		Thermische Neutronen [(n,γ)]		14,7 MeV Neutronen [(n,2n) und (n _s ,γ)]		
		^{186}Re	^{188}Re	^{184}Re	^{186}Re	^{188}Re
polykrist.	(a)	58,0 ± 1,0	60,1 ± 1,0	47,7 ± 1,0	46,0 ± 1,0	50,1 ± 1,0
K_2ReCl_6	(b)	82,8 ± 2,0	84,1 ± 2,0	65,4 ± 1,5	65,0 ± 1,0	63,8 ± 1,0
einkrist.	(a)	71,6 ± 1,0	73,4 ± 1,0	51,9 ± 1,5	53,1 ± 1,0	56,1 ± 2,0
K_2ReCl_6	(b)	87,5 ± 2,5	84,5 ± 2,0	78,9 ± 1,0	78,0 ± 0,5	77,2 ± 1,0
polykrist.	(a)	47,2 ± 0,5	50,2 ± 1,0	40,5 ± 1,0	39,1 ± 1,0	36,0 ± 2,0
K_2ReBr_6	(b)	89,3 ± 2,5	87,8 ± 1,5	66,5 ± 2,5	65,5 ± 2,0	69,2 ± 0,5
einkrist.	(a)	52,6 ± 0,5	54,8 ± 0,5	45,5 ± 1,0	43,3 ± 1,0	47,7 ± 2,0
K_2ReBr_6	(b)	90,4 ± 2,0	90,2 ± 2,0	84,3 ± 2,0	87,9 ± 2,0	80,5 ± 0,5

(a) ohne Ausheilung

(b) nach 1 h bei 200 °C

Im Falle des K_2ReCl_6 konnte eine gute Übereinstimmung mit den Werten von Apers und Maddock [76] erzielt werden. Beim K_2ReBr_6 liegt dagegen ein eklatanter Unterschied zu der Retention um 81% vor, die Schweitzer und Wilhelm [75] ermittelten. Die Werte der hier vorliegenden Arbeit verdienen aufgrund der besseren Meßtechnik größeres Vertrauen. Die vorgenannten Autoren verwendeten nämlich Geiger-Müller-Zähler, bei denen eine Interferenz von Radiorhenium mit Radiobrom nicht auszuschließen war.

An einem zweiten Satz von poly- und einkristallinen Proben von K_2ReX_6 wurde mittels Fällungsanalyse der Effekt hoher und niedriger Rückstoßenergien untersucht. In Tabellen 9 und 10 ist der prozentuale Anteil von komplexgebundenem Radiorhenium (in % der Gesamtaktivität) nach der Aktivierung mit thermischen Neutronen $[(n,\gamma)]$, 14,7 MeV Neutronen $[(n,2n)$ bzw. $(n_s,\gamma)]$ und ca. 22,5 MeV break-up-Neutronen $[(n,xn)]$ angegeben. Für die polykristallinen Substanzen ist beim (n,γ) -Prozeß die Übereinstimmung mit den Werten der elektrophoretischen Trennung (Tabelle 8) sehr gut. In den nicht ausgeheilten Proben liegt die Retention des ^{188}Re nur geringfügig um etwa 2-3 % höher als die des ^{186}Re . Dies gilt auch für die Einkristalle. Die Unterschiede verschwinden aber weitgehend bei der einstündigen Ausheilung bei 200 °C. Weiterhin fällt auf, daß die Retentionen bei den Einkristallen höher sind als bei den polykristallinen Proben und dies beim K_2ReCl_6 in stärkerem Maße als beim K_2ReBr_6 . Die in den drei rechten Spalten der in Tabelle 9 aufgeführten Anteile der Retention nach Aktivierung mit 14,7 MeV Neutronen zeigen im Prinzip einen ähnlichen Trend, nur sind sie im allgemeinen niedriger als die der mit thermischen Neutronen induzierten Kernreaktionen. Auch die Ausheilung ist geringer als im letzteren Fall.

In Tabelle 10 sind die radiochemischen Ausbeuten von $*ReX_6^{2-}$ in polykristallinem K_2ReX_6 nach Aktivierung mit ca. 22,5 MeV break-up-Neutronen angegeben. Die Ausbeuten für die einzelnen Isotope von ^{181}Re bis ^{186}Re zeigen keine wesentlichen Unterschiede. Auffällig ist allerdings, daß die Retention des ^{188}Re im K_2ReCl_6 ein wenig größer und beim K_2ReBr_6 ein wenig kleiner als der Durchschnitt der übrigen Isotope ist. Die Werte zeigen für die vergleichbaren

Isotope eine sehr gute Übereinstimmung mit denen der 14,7 MeV Neutronenbestrahlung (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 10: Radiochemische Ausbeute von ${}^*ReX_6^{2-}$ in % der *Re -Gesamtaktivität in polykristallinem K_2ReX_6 nach Aktivierung mit break-up-Neutronen ($\bar{E} = 22,5$ MeV)

Re-Isotop	Prozeß	$K_2[ReCl_6]$	$K_2[ReBr_6]$
181	${}^{185}Re(n, 5n)$	$45,6 \pm 1,5$	$39,3 \pm 1,5$
182, 182m	${}^{185}Re(n, 4n)$	$47,2 \pm 2,0$	$39,2 \pm 2,0$
183	${}^{185}Re(n, 3n)$	$45,8 \pm 2,0$	$41,2 \pm 1,0$
	${}^{187}Re(n, 5n)$		
184, 184m	${}^{185}Re(n, 2n)$	$47,7 \pm 1,0$	$40,0 \pm 1,0$
	${}^{187}Re(n, 4n)$		
186	${}^{185}Re(n, \gamma)$	$45,9 \pm 1,0$	$40,3 \pm 1,0$
	${}^{187}Re(n, 2n)$		
188	${}^{187}Re(n, \gamma)$	$49,1 \pm 2,0$	$36,2 \pm 2,0$

Bestrahlungs- und Lösebedingungen s. S. 18 und 20

4.2. Ergebnisse der Rückstoßimplantation

Zunächst seien die Folgen der Re-Implantation (ausgehend von Re-Metall-Quellen) in diversen Fängertargets behandelt. Am Beispiel des Systems Re/KCl wurde der Anteil der radioaktiven Re-Atome im Fänger (Fängerausbeute) bei Kernreaktionen mit Neutronen verschiedener Energien untersucht (s. Tabelle 11). Bei der Reaktion mit thermischen Neutronen (n, γ -Einfangprozesse) liegt die Ausbeute bei etwa 2%. Die gleiche Ausbeute an freiem Re wird auch gefunden, wenn man nur das Re-Metallpulver alleine ohne Zusatz von Fänger bestrahlt. Es dürfte sich hierbei um Re-Atome handeln, die bis zur Oberfläche des Metalls gelangt sind und die beim Suspendieren durch das Lösungsmittel abgewaschen werden können. Die im System Re/KCl beim (n, γ)-Prozeß gefundenen Fängerausbeuten können also durch vom Metall desorbierte Re-Ionen vorgetäuscht werden. Aufgrund der Reichweiten-Geometrieverhältnisse (s. unten) sind Ausbeuten von einigen zehntel bis ca. 2% durchaus möglich. Es läßt sich aber nicht eindeutig nachprüfen, ob diese

niederenergetischen Atome (vgl. Absatz 4.3.1.) in jedem Fall in den Fänger eindringen. Bei den höherenergetischen (n,2n)- und (n,xn)- Kernreaktionen kann mit Sicherheit ein häufiger

Tabelle 11: *Re-Fängerausbeute (%) bei der Aktivierung des Systems Re/KCl mit Neutronen verschiedener Energie

Kernreaktion Produkt nuklid	thermische (n,γ)	14,7 MeV (n,2n)	break-up-Neutronen (n,xn)
¹⁸¹ Re	-	-	8,0 ± 1,5
^{182,182m} Re	-	-	7,5 ± 1,0
¹⁸³ Re	-	-	8,0 ± 1,0
^{184,184m} Re	-	9,2 ± 1,0	7,0 ± 1,0
¹⁸⁶ Re	2,2 ± 1,0	3,2 ± 1,0	5,8 ± 1,0
¹⁸⁸ Re	1,9 ± 0,8	-	1,4 ± 1,0

Bestrahlungs- und Lösebedingungen s. S. 18 und 20

Einschuß in den Fänger angenommen werden. Hier liegen die Ausbeuten zwischen 7% und 9%. Eine Ausnahme bilden ¹⁸⁸Re und ¹⁸⁶Re, die entweder ganz oder teilweise über (n,γ)-Reaktionen gebildet werden.

In Tabelle 12 ist die Re-Komplexausbeute (Anteil der im Fänger befindlichen Re-Atome in Form des Komplexes *ReX₆²⁻) für die Systeme Re/KCl und Re/KBr aufgetragen. Bei den mit thermischen bzw. 14,7 MeV-Neutronen induzierten Kernreaktionen wurde im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit von etwa 0,5% keine ReCl₆²⁻-Komplexbildung gefunden. Bei den höherenergetischen Kernreaktionen mit break-up-Neutronen werden im Re/KCl bis zu 3%, im Re/KBr bis zu 7% Komplexbildung beobachtet. Diese Werte sind bereits um die beim Blindversuch mit reinem Re-Metallpulver beobachtete Adsorption bei der Fällung des Rb₂ReX₆-Niederschlags (2% der Fängerausbeute) korrigiert. Wesentlich höher sind dagegen die Komplexausbeuten bei Rückstoßimplantation im System K₂MX₆, s. Tabelle 13. Bei Zinn-Verbindungen als Fänger war es wegen Überlappung mit den Linien des ^{117m}Sn nicht möglich, das ¹⁸⁸Re zu messen. Das ¹⁸⁶Re zeigt beim (n,γ)-Prozeß im System Re/K₂SnCl₆ eine nur geringe Komplexausbeute von 5%. Bei den höherenergetischen Kernprozessen steigt sie von etwa 16-20%

Tabelle 12 : *Re-Komplexausbeute (%) ^{a)} bei Rückstoßimplantation im System Re/KCl bzw. Re/KBr
(Bestrahlungs- und Lösebedingungen s. S. 18 und 20)

Fänger	KCl			KBr
Kernreaktion	thermische Neutronen	14,7 MeV-Neutronen	break-up-Neutronen	break-up-Neutronen
Produkt nuklid	(n, γ)	(n, 2n)	(n, xn)	(n, xn)
¹⁸¹ Re	-	-	3,1 ± 0,5	6,7 ± 0,6
^{182,182m} Re	-	-	2,8 ± 0,9	b)
¹⁸³ Re	-	-	2,0 ± 0,5	b)
^{184,184m} Re	-	<0,5	1,4 ± 0,6	7,5 ± 0,5
¹⁸⁶ Re	<0,5	<0,5	0,9 ± 0,5	6,5 ± 0,6
¹⁸⁸ Re	<0,5	<0,5	<0,5	0,7 ± 0,5

a) Die Werte sind bereits um 2% für Adsorptionsvorgänge bei der Komplexfällung korrigiert.

b) Die Komplexausbeute konnte wegen Interferenz der Re- mit den Br-Linien nicht genau gemessen werden.

Tabelle 13 : *Re-Komplexausbeute (%) ^{a)} bei Rückstoßimplantation im System Re/K₂MX₆;
Bestrahlungs- und Lösebedingungen s. S. 18 und 20

Fänger	K ₂ SnCl ₆			K ₂ SnBr ₆	K ₂ OsCl ₆	K ₂ IrCl ₆	K ₂ PtCl ₆
Kernreaktion Produkt nuklid	(n, γ)	(n, 2n)	(n, xn)	(n, xn)	(n, xn)	(n, xn)	(n, xn)
¹⁸¹ Re	-	-	43,0±2,0	-	-	-	-
¹⁸² , ^{182m} Re	-	-	45,3±3,0	-	-	-	-
¹⁸³ Re	-	-	43,2±3,0	-	-	-	-
¹⁸⁴ , ^{184m} Re	-	20,4±0,7	45,7±2,0	42,6±6,0	27,2±3,0	23,2±3,0	16,1±3,0
¹⁸⁶ Re	4,8±1,4	15,9±0,5	41,9±2,0	-	-	-	-

a) Die Werte sind bereits um 2 % für Adsorptionsvorgänge bei der Komplexfällung korrigiert.

beim (n,2n)-bis zu 42-46% bei den (n,xn)-Prozessen an. Eine ähnliche Ausbeute wird auch für $^{184,184m}\text{Re}$ in K_2ReBr_6 gefunden. Die Ausbeuten dieses Isotops in den Systemen $\text{Re}/\text{K}_2\text{OsCl}_6$, $\text{Re}/\text{K}_2\text{IrCl}_6$ bzw. $\text{Re}/\text{K}_2\text{PtCl}_6$ nehmen dagegen in der selben Reihenfolge bis auf 16% erheblich ab.

Eine systematische Untersuchung der thermischen Ausheilung konnte bei den heterogenen Gemischen von Metall und Fänger nicht vorgenommen werden, da eine Erhöhung der Temperatur, Festkörperreaktionen zwischen Fänger und Quelle initiiert hätte. Es wurden aber die Komplexausbeuten einiger Rückstoßimplantationsgemische nach 30-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur bestimmt, s. Tabelle 14. Dabei nimmt sowohl im System Re/KX wie auch bei $\text{Re}/\text{K}_2\text{MX}_6$ - Gemischen die Komplexausbeute mit der Lagerung zu.

Tabelle 14: Re-Komplexausbeute (%) ^{a)} nach (n,xn)-Prozessen und 30 d Lagerung bei 20 °C (Bestrahlungs- und Lösebedingung s. S. 18 und 20)

System	Komplexausbeute nach 30 d, % der Gesamtaktivität
Re/KCl	9,5 ± 2,0
Re/KBr	21,4 ± 2,0
$\text{Re}/\text{K}_2\text{OsCl}_6$	42,8 ± 4,0
$\text{Re}/\text{K}_2\text{SnBr}_6$	58,7 ± 3,0

a) Die Werte sind bereits um 2% für Adsorptionsvorgänge bei der Komplexfällung korrigiert.

In Tabelle 15 sind Fänger- und Komplexausbeuten aufgelistet, die beim Einschuss diverser Metallatome in K_2SnCl_6 als Folge des (n,xn)-Rückstoßes erhalten werden. Die Fängerausbeute liegt im Bereich von 5-7%. Die im Vergleich zu den Re-Isotopen etwas kleineren Werte der anderen Isotope sind möglicherweise auf einen größeren Anteil von niederenergetischen (n,γ)-Prozessen zurückzuführen. Eine Ausnahme bilden Hg und Au, die nur in radiochemischen Ausbeuten unter 1% erhalten werden können. Wahrscheinlich werden die ausgeschossenen Rückstoßatome hier weitgehend an die Quellschubstanz adsorbiert. Die Höhe der Komplexausbeuten schwankt stark.

Während sie bei den Metallen Re, Os, Ir, Pt, die stabilere Hexa-Halogenokomplexe bilden können, 47 bis 84% ausmachen, fallen sie bei den übrigen Elementen weit unter 5% ab. Sie sind im Gegensatz zu den in Tab. 12-14 angegebenen Komplexausbeuten nicht für eventuelle Adsorptionsvorgänge bei der Fällung (dort etwa 2%) korrigiert.

Tabelle 15: Fänger- und Komplexausbeute bei der Rückstoßimplantation von Schwermetallionen in K_2SnCl_6 nach (n, xn) -Kernprozessen (Systeme s. Tab. 1, Kernreaktionen, s. Tab. 2)

Rückstoß- nuklide	Fängerausbeute in %	Komplexausbeute in %
$^{173,175}Hf$	$6,0 \pm 1,0$	≤ 5
^{177}Ta	$5,8 \pm 1,0$	≤ 3
^{181}W	$5,0 \pm 1,0$	≤ 1
^{184}Re	$7,0 \pm 1,0$	$47,7 \pm 2,0$
^{185}Os	$5,3 \pm 1,0$	$61,7 \pm 4,0$
$^{188,189,190,192}Ir$	$5,5 \pm 1,0$	$73,0 \pm 4,0$
$^{188,191,193m,195m}Pt$	$5,4 \pm 1,0$	$84,1 \pm 4,0$
^{196}Au	≤ 1	≤ 1
^{197m}Hg	≤ 1	≤ 1
^{203}Pb	$7,3 \pm 1,0$	≤ 1
$^{205,206,207}Bi$	$5,7 \pm 1,0$	≤ 2

Bestrahlungs- und Auflösebedingungen s. S. 18 und 20

4.3. Spektroskopische Untersuchungen der Beschleuniger-Implantation von Re-Ionen in K_2SnCl_6 -Einkristalle

Ergänzend zur Rückstoßimplantation, die nur radiochemische Analysen der Reaktionsprodukte auf naßchemischem Wege erlaubt, wurden spektroskopische Untersuchungen nach Implantation von Re^+ -Ionen mit Energien von 40 und 130 keV in K_2SnCl_6 bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Da nur 10^{14} bis 10^{15} Re-Ionen in die Gesamtprobe eingebracht werden können, müssen die absorbierenden Spezies schon eine Extinktion von mindestens $\epsilon \approx 10^4 l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ besitzen, um nachgewiesen werden zu können. Banden mit solch hohen Extinktionswerten werden aber in der Regel nur durch Charge-Transfer- oder Ligandenfeldübergänge im UV hervorgerufen. Danach müssen die Absorptionsbanden etwaiger Spezies mit

Re(IV)-Cl-Bindungen im Bereich von 4000-2700 Å gesucht werden. Jenseits von 2700 Å ist eine Identifikation nicht mehr möglich, da hier wegen der Eigenabsorption der K_2SnCl_6 -Matrix der Meßbereich des Spektrometers überschritten wird. In Abb. 31 sind die Spektren von K_2SnCl_6 vor (I) und nach (II bis IV) Bestrahlung mit energetischen Ionen dargestellt. In der linken oberen Ecke von Abb. 31 ist noch das von Schenk und Schwochau [55] bei 77 K gemessene Spektrum von $ReCl_6^{2-}$ -Komplexionen, verdünnt in $[C_2H_5NH_3]_2SnCl_6$, eingezeichnet. Wie die Abbildung zeigt, treten im Falle der Re-Bestrahlung neue Banden im Bereich von 28000-30000 cm^{-1} und 32000-34000 cm^{-1} auf und zwar bei der höherenergetischen Bestrahlung (IV) intensiver als bei geringerer Energie (III). Die Differenzen in Bestrahlungs- und Meßtemperatur dürften nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Banden besitzen. Aus dem Vergleich der Bestrahlungen mit den relativ schweren 40 keV Xe^+ -Ionen (II) läßt sich schließen, daß die Banden tatsächlich Re-Koordinationsspezies und nicht nur allgemeinen Strahlendefekten zugeordnet werden können. Wie der Vergleich mit der Messung von Schenk und Schwochau [55] ergibt, zeigt das Spektrum des $ReCl_6^{2-}$ ebenfalls Absorptionen im oben genannten Bereich. Das mit Xe^+ bestrahlte K_2SnCl_6 liefert eher Banden im Bereich von 30000-32000 cm^{-1} und 34000-35000 cm^{-1} . Die genauen Lagen der Peaks bzw. Schultern sind in Tabelle 24 (Abschnitt 4.4.3.) aufgeführt.

In Abb. 32 sind die Spektren von KCl nach Bestrahlung mit 40 keV Xe^+ - bzw. Re^+ -Ionen dargestellt, sowie noch einmal als Vergleich das Spektrum IV aus Abb. 31. Die energetischen Lagen der Peaks und Schultern sind ebenfalls in Tabelle 24 aufgeführt. Es ist ersichtlich, daß beim KCl Bestrahlungsbanden an anderen Stellen auftauchen als beim K_2SnCl_6 . Außerdem unterscheiden sich auch hier die Lagen und Intensitäten der Banden nach Re^+ -Implantation von denen nach Xe^+ -Implantation.

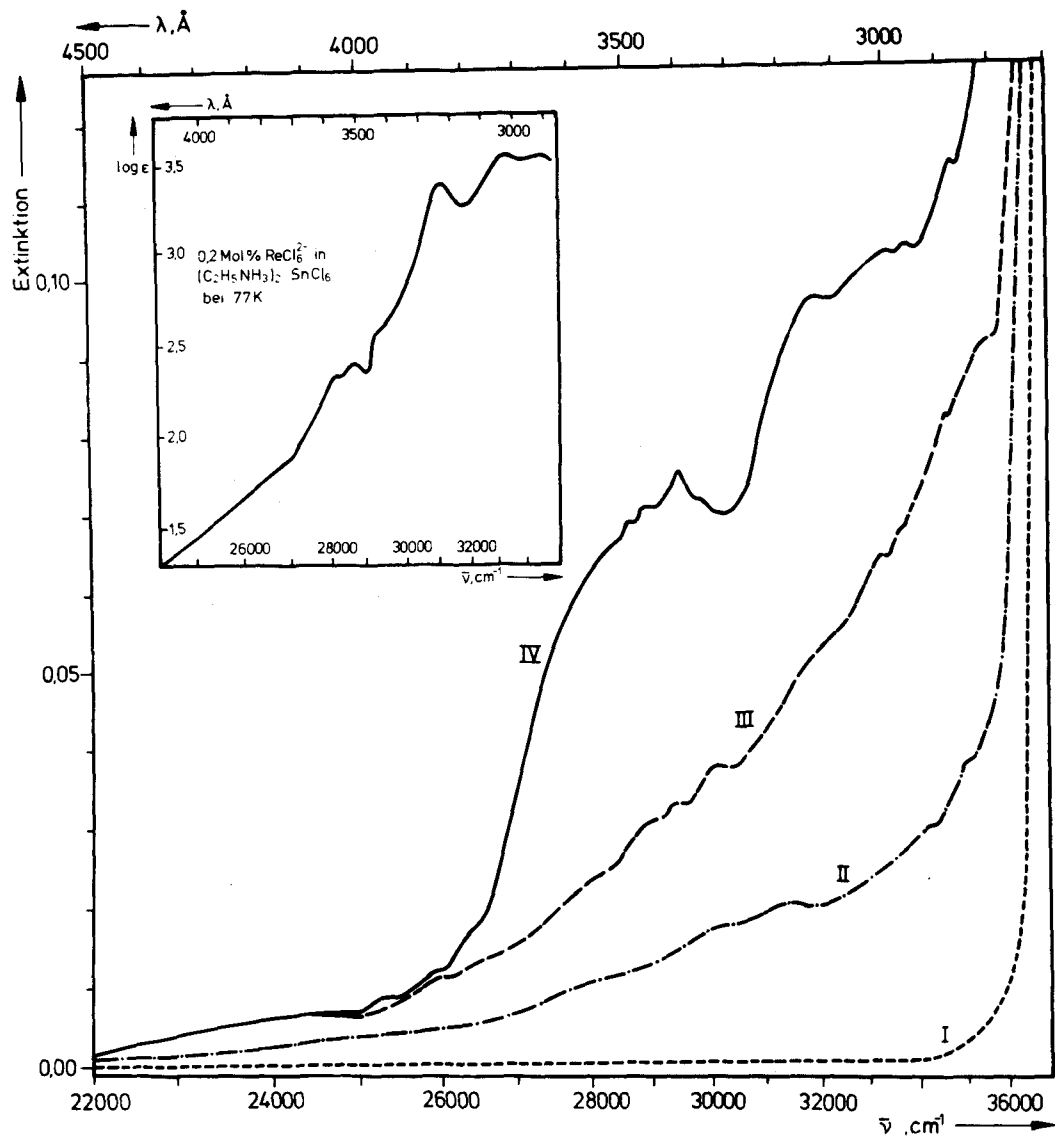


Abb. 31 Tieftemperaturabsorptionsspektren von K_2SnCl_6 im Bereich von 22000 bis 36000 cm^{-1} vor und nach Ionenbestrahlung

I unbestrahlt (Messung bei 5 K)

II bestrahlt mit $0,1 \text{ mCb cm}^{-2}$ 40 keV Xe^+ -Ionen (Messung und Bestrahlung bei 5 K)

III bestrahlt mit $0,1 \text{ mCb cm}^{-2}$ 40 keV Re^+ -Ionen (Messung und Bestrahlung bei 5 K)

IV bestrahlt mit $0,2 \text{ mCb cm}^{-2}$ 130 keV Re^+ -Ionen (Messung und Bestrahlung bei 77 K)

Als Einschub in der linken, oberen Ecke: Spektrum eines $(C_2H_5NH_3)_2SnCl_6$ -Einkristalls mit 0,2 Mol % $ReCl_6^{2-}$ bei 77 K, nach [55].

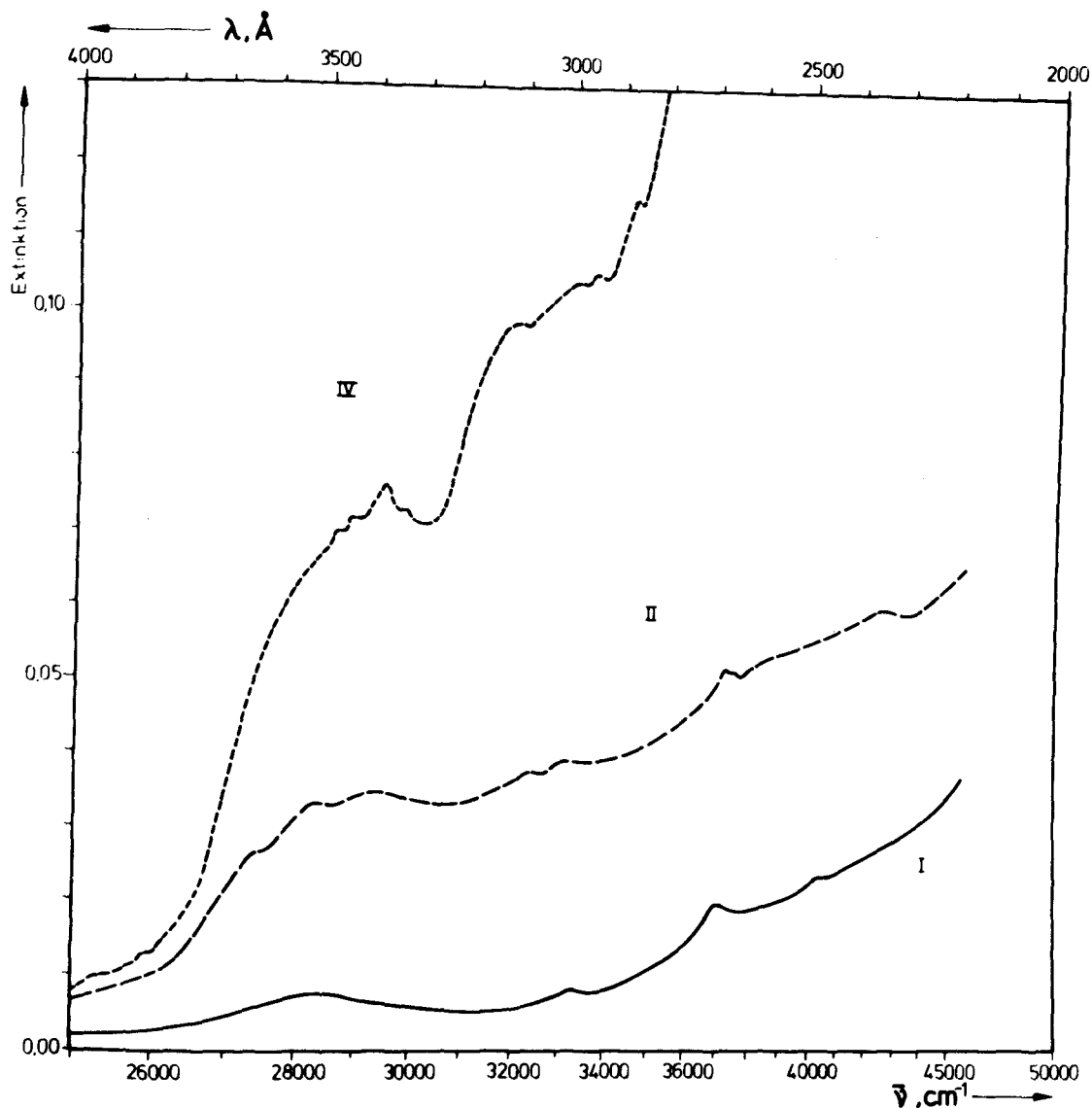


Abb. 32

Tiefemperaturabsorptionsspektren von KCl und K_2SnCl_6 nach Ionenbestrahlung im Bereich von 26000 bis 45000 cm^{-1}

I. KCl nach $0,2 mCb cm^{-2}$ 40 keV Xe^+ (Bestrahlung und Messung bei 5 K)

II. KCl nach $0,2 mCb cm^{-2}$ 40 keV Re^+ (Bestrahlung und Messung bei 5 K)

IV. K_2SnCl_6 nach $0,2 mCb cm^{-2}$ 130 keV Re^+ zum Vergleich (Bestrahlung und Messung bei 77 K), vgl. Abb. 31

4.4. Diskussion

4.4.1. Abschätzung von Primärenergie, Reichweite und elektronischer Anregung

Wie Tabelle 11 zeigt, unterscheiden sich die Fängerausbeuten der einzelnen Nuklide zum Teil erheblich. Das legt die Vermutung nahe, daß diese Ausbeute von der Art des Kernprozesses abhängt. Beim Auftreffen hochenergetischer Neutronen erhalten die Targetatome zunächst einen Impuls und damit eine kinetische Energie, die beim zentral-elastischen Stoß nach:

$$E_{(\text{max.})} = E_n \left(\frac{M_n}{M+M_n} \right) \quad (1)$$

abzuschätzen ist. $E_{(\text{max.})}$ ist die maximale kinetische Energie des Targetatoms (nach frontalem Stoß), E_n die kinetische Energie des Neutrons, M die Masse des Atoms, M_n die Masse des Neutrons. Darüber hinaus addiert bzw. subtrahiert sich je nach Winkelverteilung noch die Beschleunigungsenergie, die dem Kern durch den Rückstoß der bei der Kernreaktion ausgesandten Partikel bzw. γ -Quanten erteilt wird. Beim Einfang thermischer Neutronen ist nur letzterer Energieanteil zu berücksichtigen. Die maximale Rückstoßenergie E_R kann in diesem Fall aus der γ -Energie E_γ berechnet werden (vgl. z.B. [10]) zu:

$$E_R \text{ (in eV)} = \frac{536}{M} E_\gamma^2 \text{ (in MeV)}. \quad (2)$$

Bei den anderen Kernprozessen kann die den aktivierten Atomen bei der Reaktion $P + T \rightarrow R + A$ erteilte mittlere Gesamtenergie \bar{E}_R (Laborenergie des schweren Teilchens) nach Libby [14] abgeschätzt werden (vgl. auch [125]):

$$\bar{E}_R = E_P \left\{ \frac{M_R M_P}{(M_A + M_R)^2} + \frac{M_A (M_A + M_R - M_P)}{(M_A + M_R)^2} \cdot \left[1 + \frac{Q}{E_P} \frac{(M_R + M_A)}{(M_A + M_R - M_P)} \right] \right\} \quad (3)$$

P = Projektil

T = Targetatom

R = Rückstoßatom

A = ausgesandtes Teilchen

Q = Energietönung der Reaktion = $(M_P + M_T - M_R - M_A) 931,4$ [MeV]

E = Energie [MeV]

Tabelle 19: Mittlere Primärenergie der Rückstoßatome bei (n,xn)- und (n,γ)-Kernprozessen an Re-Isotopen

Kernprozeß	Q-Wert, MeV	Mittlere Rückstoßenergie \bar{E}_R , keV						
		Energie der Neutronen, MeV						
		$2,5 \times 10^{-8}$	1 - 2	14,7	22	30	40	50
$^{185}\text{Re}(n,5n)^{181}\text{Re}$	-29,01	-	-	-	-	179	498	820
$^{187}\text{Re}(n,5n)^{183}\text{Re}$	-28,43	-	-	-	-	189	508	865
$^{185}\text{Re}(n,4n)^{182}\text{Re}$	-22,64	-	-	-	-	316	579	a)
$^{187}\text{Re}(n,4n)^{184}\text{Re}$	-21,35	-	-	-	126	337	600	a)
$^{185}\text{Re}(n,3n)^{183}\text{Re}$	-14,87	-	-	-	229	391	612	a)
$^{185}\text{Re}(n,2n)^{184}\text{Re}$	- 7,80	-	-	152	269	397	557	a)
$^{187}\text{Re}(n,2n)^{186}\text{Re}$	- 7,31	-	-	152	271	398	556	a)
$^{185}\text{Re}(n,\gamma)^{186}\text{Re}$	+ 6,24	0,06	8	79	a)	a)	a)	a)
$^{187}\text{Re}(n,\gamma)^{188}\text{Re}$	+ 5,72	0,05	8	78	a)	a)	a)	a)

a) Die Wirkungsquerschnitte dürften für diese Energien so klein sein, daß der Kernprozeß zum Produktspektrum kaum mehr beiträgt. Die Werte wurden daher nicht aufgeführt.

Die mit Hilfe der Formel (3) berechneten Primärenergien der in dieser Arbeit untersuchten Kernprozesse für einige Neutronenenergien sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Aus den ebenfalls aufgeführten Q-Werten kann entnommen werden, ob die betreffende Kernreaktion bei einer bestimmten Neutronenenergie energetisch möglich ist.

Die Rückstoßenergien für die (n,γ) -Prozesse liegen im Bereich von einigen 10 eV. Danach folgen diejenigen für (n_s,γ) -Reaktionen, d.h. den Einfang schneller Neutronen, der bei etwa 1 MeV einen Wirkungsquerschnitt von $\sigma \approx 200$ mb zeigt [108,126]. Bei den $(n,2n)$ -Prozessen mit 14,7 MeV Neutronen liegen die Rückstoßenergien um 150 keV. Am höchsten sind sie bei den (n,xn) -Prozessen mit mehreren 100 keV. Bei der Anwendung der Formel (3) muß aber noch berücksichtigt werden, daß die Abgabe der Neutronen nicht auf einmal (quasi als Teilchen der Masse x) erfolgt, sondern in sukzessiven Einzelprozessen. Die Gleichung dürfte die Winkelverteilung und Impulsanihilation der emittierten Neutronen nur ungenügend erfassen.

Zur Abschätzung mittlerer Rückstoßenergien für die bei den (n,xn) -Prozessen erzeugten Nuklide muß die in Abb. 6, S. 18, gegebene Energieverteilung der break-up-Neutronen [106] mit den Wirkungsquerschnitten der (n,xn) -Reaktionen gefaltet werden. Diese sind zwar für das Re nicht bekannt, dürften aber ähnlich denen der $^{191}\text{Ir}(n,xn)$ -Kernprozesse sein [127] (vgl. auch [128]). Dann ergeben sich die in Abb. 33 gezeigten Kurven. Aus ihnen können die mittleren Neutronenenergien und unter Benutzung der Formel (3) die mittleren Rückstoßenergien ermittelt werden, die für jedes der bei den drei Aktivierungsarten erzeugten Nuklide unter Berücksichtigung des Anteils aller beteiligten Kernreaktionen in Tab. 20 (s.u. S. 88) zusammengestellt sind.

Zur Berechnung der mittleren Reichweiten der Re-Rückstoßatome in den Hexahalogenometallaten können Computerrechnungen mit dem oben erwähnten Binärstoßprogramm MARLOWE [23,24] herangezogen werden. Abbildung 34 zeigt die hiermit ermittelten Beziehungen zwischen Primärenergie und mittlerer Vektorreichweite der Atome nach [129].

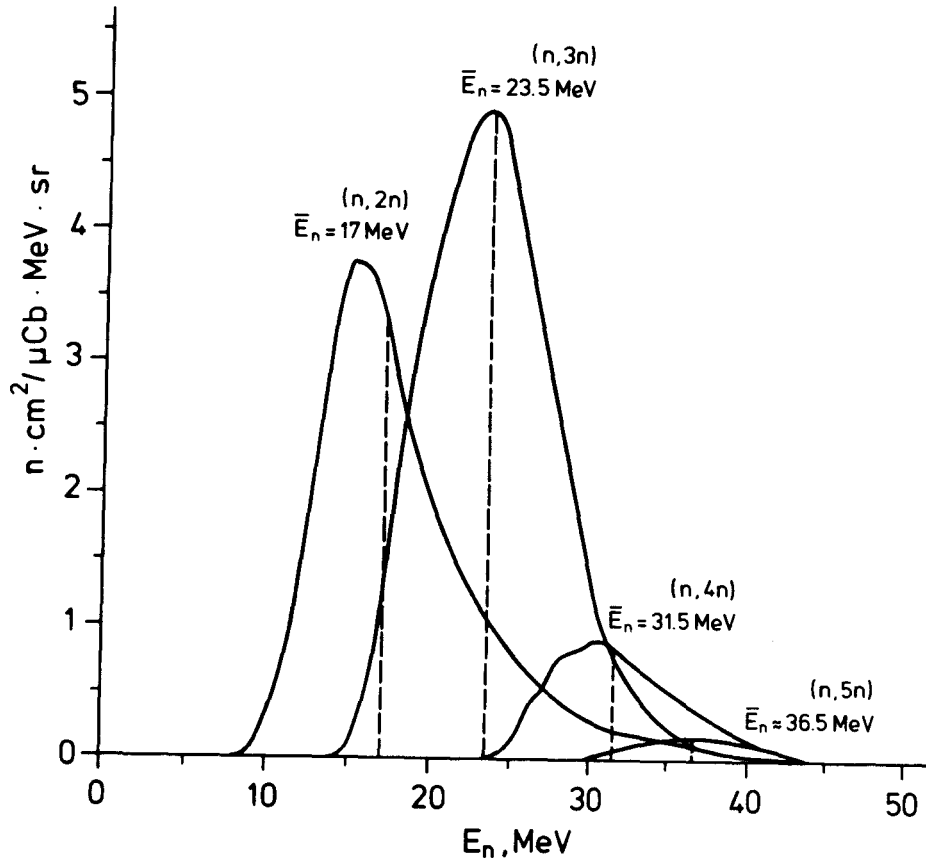


Abb. 33 Abhängigkeit des Produktes aus Neutronenfluß und Wirkungsquerschnitt der $\text{Re}(n, xn)$ -Reaktionen von der Neutronenenergie, vgl. [106,127]

Eine analoge Computersimulation der Reichweite von Re-Atomen in Re-Metall bereitet Schwierigkeiten, da das Programm nur orthogonale Gitter erfassen kann, dagegen nicht die hexagonal dichteste Anordnung des Re-Metalls. Nun ergaben aber Rechnungen in künstlichen Modellgittern mit kubischer Anordnung unter Beibehaltung der Dichte auch für nicht orthogonale Systeme eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Reichweiten, so im Fall des Ac-Rückstoßes in ThF_4 unter Annahme einer voll-symmetrischen bcc-Anordnung der ThF_4 -Tetraeder [130]. Unter Annahme einer künstlichen bcc-Struktur mit der Gitterkonstanten $a_0 = 3,075 \text{ \AA}$, die der Dichte

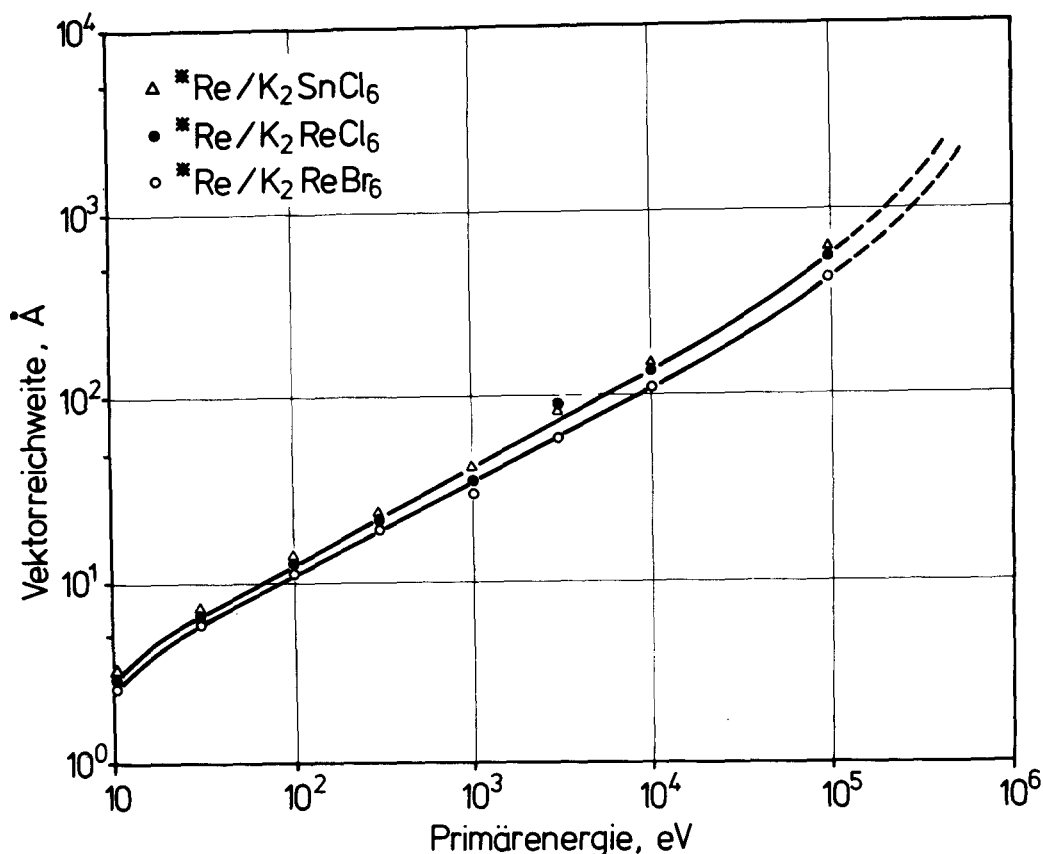


Abb. 34 Mittlere Vektorreichweite von Re-Rückstoßatomen in Hexahalogenometallaten als Funktion der Primärenergie (Computerrechnungen in realen Gittern [129]). Die Gitterkonstanten a_0 betragen für K_2ReCl_6 : 9,843 Å, K_2ReBr_6 : 10,382 Å, K_2SnCl_6 : 9,983 Å.

des Re-Metalls von $\rho = 20,53 \text{ gcm}^{-3}$ entspricht, ergeben sich die in Abb. 35 aufgeführten mittleren Vektor-Reichweiten. In Tabelle 20 sind die aus den mittleren Rückstoßenergien anhand der in den Abbildungen 34 und 35 angegebenen Beziehungen abgeschätzten mittleren Rückstoßreichweiten im Hexahalogenokomplex bzw. in den Re-Metallkörnern aufgeführt. Daß die Reichweite im Re-Metall um einen Faktor von ca. 4 kleiner ist als die in den Hexahalogenometal-
 laten, erscheint aufgrund der unterschiedlichen Dichte und dem durch gleiche Massen begünstigten Energieübertrag plausibel.

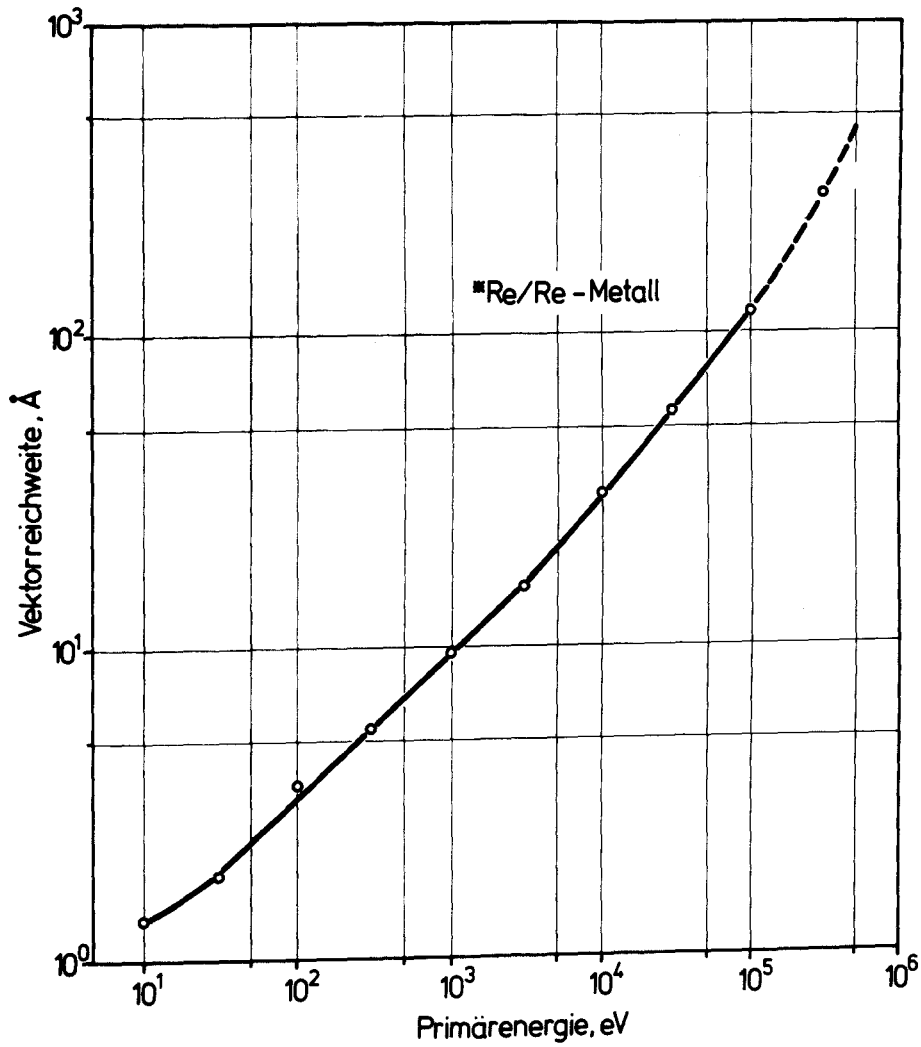


Abb. 35 Mittlere Vektorreichweite von Re-Rückstoßatomen in Re-Metall als Funktion der Primärenergie (Rechnungen in künstlichem bcc-Gitter mit $a_0 = 3,075 \text{ \AA}$ und der Dichte $\rho = 20,53 \text{ gcm}^{-3}$ [129])

Tabelle 20: Abschätzung der Rückstoßreichweiten der Re-Isotope in K_2MX_6 * und Re-Metall, über alle beteiligten Kernprozesse gemittelt

Energie der aktivierenden Neutronen	Re-Isotop	mittlere Rückstoßenergie, keV	mittlere Reichweite in K_2MX_6 , Å	mittlere Reichweite in Re-Metall, Å
thermisch	186	0,06	} ≈ 10	1-2
	188	0,05		
14,7 MeV	184	150	700	155
	186	140 **	650	145
15-50 MeV ($\bar{E}=22,5$ MeV) break-up-Neutronen	181	380	1700	330
	182	320	1400	300
	183	273	1150	240
	184	250	1050	230
	186	170	750	170
	188	11	140	32

* Der Wert stellt einen Mittelwert über die Reichweiten in K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6 dar, vgl. Abb. 34.

** Dieser Wert ergibt sich insbesondere unter Berücksichtigung des $^{185}Re(n_{th}, \gamma)^{186}Re$ -Prozesses mit seinem hohen Wirkungsquerschnitt von $\sigma = 112$ b.

Während nach der Formel (4) bei zentral-elastischem Stoß von Re mit Cl oder K nur 54 bzw. 52% der Energie übertragen werden

$$E_T = E \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}, \quad (4)$$

E_T = maximal übertragbare Energie (bei frontalem Stoß),

E = Energie des Projektils,

M_1, M_2 = Massen der Stoßpartner.

können, wird das Primäratom im Re-Metall seine Energie leichter an die gleichschweren Targetatome übertragen und eher zur Ruhe kommen als in K_2MX_6 .

Bei der Rückstoßimplantation ist die Beziehung zwischen Reichweite im Quellkorn und Fängerausbeute gegeben durch die Gleichung (5) [131]:

$$Y = \frac{3}{4} \frac{R}{r} \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{R}{r} \right)^2 \right] \cdot 100, \quad (5)$$

Y = Fängerausbeute, % ,

R = mittlere Reichweite, \AA ,

r = Radius des Quellkorns, \AA .

Hierbei wird von kugelförmigen Quellpartikeln ausgegangen. Tabelle 21 zeigt einen Vergleich der experimentell gefundenen und der anhand der Werte von Tabelle 20 zur Reichweite im Metallkorn ausgerechneten Fängerausbeuten. Bei dieser theoretischen Abschätzung muß noch berücksichtigt werden, daß bei einem Mischungsverhältnis von 1:3 Volumenanteilen Quelle:Fänger nur etwa 83% der austretenden Re-Atome in Fängerkörner geschossen werden können. Die Abweichung der Körner von der Kugelform (vgl. Abb. 3, S. 12) bedingt im Falle der hochenergetischen Kernreaktionen aufgrund geometrischer Überlegungen (Verhältnis von einhüllender Oberfläche zu Volumen) eine bis zu einem Faktor von etwa 2 höhere Chance für den Austritt. Die theoretisch errechneten Fängerausbeuten wurden daher mit einem Faktor von 1,66 korrigiert. Der Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt, daß die Werte bei den Kernreaktionen mit hohen Energien innerhalb der

Tabelle 21: Vergleich experimentell gefundener und theoretisch berechneter Fängerausbeuten

Energie der Neutronen	Re-Nuklid	Fängerausbeute berechnet*, %	Fängerausbeute korrigiert**, %	Fängerausbeute experimentell, %
thermisch (n, γ)	186	0,03	0,05	$2,2 \pm 1,0$
	188	0,03	0,05	$1,9 \pm 0,8$
14,7 MeV (n, 2n)	184	2,9	4,8	$9,2 \pm 1,0$
	186	2,7	4,5	$3,2 \pm 1,0$
15-50 MeV (n, xn)	181	6,2	10,2	$8,0 \pm 1,5$
	182	5,6	9,3	$7,5 \pm 1,0$
	183	4,5	7,5	$8,0 \pm 1,0$
	184	4,3	7,1	$7,0 \pm 1,0$
	186	3,2	5,3	$5,8 \pm 1,0$
	188	0,6	1,0	$1,4 \pm 1,0$

* Für unendliche Verdünnung und Kugelsymmetrie des Quellkorns

** $f = 1,66$; er setzt sich zusammen aus dem Korrekturfaktor für das reale Mischungsverhältnis (1:3) $f_1 = 0,83$ und dem für nicht ganz kugelsymmetrische Körner $f_2 = 2$.

Fehlergrenzen in etwa übereinstimmen.

Bei den (n, γ) -Prozessen mit thermischen Neutronen ist die experimentelle Fängerausbeute um einen Faktor 40 größer als die theoretisch berechnete. Dies kann dadurch erklärt werden, daß wegen ihrer Feinstruktur die Oberfläche der Körner erheblich größer ist als die in der Formel (5) angenommene Kugeloberfläche und dieser Unterschied bei kleinen Rückstoßenergien zum Tragen kommt. Hier wäre die Ausschußwahrscheinlichkeit um den Faktor von fast 10^2 erhöht. Bei höheren Reichweiten der Rückstoßatome ist die Fängerausbeute dagegen unabhängiger von der Form der Metallpartikel, und der oben verwendete Korrekturfaktor genügt.

Nachdem das Rückstoßatom das Quellkorn verlassen hat, besitzt es noch eine kinetische Restenergie zum Eindringen in den Fänger. Aufgrund der geometrischen Verhältnisse in der Nähe der Oberfläche kann man abschätzen, daß die Energie der aus der Oberfläche emittierten Teilchen im Mittel etwas größer ist als $1/2 E_R$. Damit sollten die Rückstoßatome bei den (n, xn) - und $(n, 2n)$ -Prozessen einige 100 \AA weit in das Fängerkorn hineinfliegen, zahlreiche elastische Atom- und inelastische Elektronenstöße ausführen und schließlich auf geeigneten Zwischengitterplätzen zur Ruhe kommen. Bei den (n, γ) -Prozessen mit thermischen Neutronen dagegen dürfte die Eindringtiefe nur wenige \AA betragen. Dies wird dazu führen, daß die Rückstoßatome relativ willkürliche Plätze einnehmen. Eine Schaffung weiterer Defekte im Fänger bzw. eine Stoßsubstitution ist hier unwahrscheinlich, daher ist hier im Vergleich zum (n, xn) -Prozeß eine geringere Komplexbildung zu erwarten (vgl. Tab. 13).

Von besonderer Bedeutung für die Chemie der Rückstoßatome ist der Ladungszustand des Projektils am Ende seiner Bahn. Betrachtet man zunächst den in-situ Rückstoß des Re in K_2ReX_6 , so liegt das Re-Zentralatom vor dem Kernprozeß formal in einem vierfach positiven Zustand vor. Aufgrund der Wechselwirkung der Liganden wird dem Zentralatom zwar eine formale Restladung, im Falle des K_2ReCl_6 : $1,34+$, zugesprochen [34,132]; bei der plötzlichen Entfernung des Zentralatoms aus seiner Bindung und der beträchtlichen elektronischen Anregung aufgrund

des Kernprozesses kann es aber dennoch seinen Komplex relativ hochgeladen verlassen.

Bei den niedrigen Rückstoßenergien des (n,γ) -Prozesses sind die inelastischen Wechselwirkungen und damit eine zusätzliche elektronische Anregung gering. Andererseits dürfte in den Hexahalogenokomplexen als typische Nichtleiter aber auch eine Elektronenübertragung von den Targetatomen auf das Projektil nicht sehr schnell sein und das Projektil seinen geladenen Zustand während des Fluges beibehalten. Bei den $(n,2n)$ - und (n,xn) -Prozessen können die inelastischen Wechselwirkungen zur zusätzlichen Anregung und Ionisation führen, so daß hier durchaus mit geladenen Ionen zu rechnen ist. Für den in-situ Rückstoß kann man also für alle Kernreaktionen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sich die Rückstoßatome bei ihrer Thermalisierung in einem zur chemischen Reaktion (Substitution, Rekombination) günstigen, d.h. nahe an $4+$, befindlichen Oxydationszustand befinden. Dieses ist a priori für die Rückstoßimplantation nicht der Fall. Die Rückstoßatome im Metallkorn beginnen ihren Flug als neutrale Teilchen. Da die Elektronenrekombination in einem Leiter einen recht hohen Wirkungsquerschnitt hat, dürfte sich hier auch trotz inelastischer Stöße ein mittlerer relativ niedriger Oxidationszustand einpegeln. Im Moment des Verlassens der Metalloberfläche können die Rückstoßatome zusätzlich neutralisiert werden, vgl. u.a. [133]. Im Gegensatz zum in-situ Rückstoß dürften daher die Projektile bei der Rückstoßimplantation mit relativ niedriger Ladung in den Fänger gelangen. Erst im Fänger kann das Projektil je nach seiner Energie durch inelastische Wechselwirkungen einen höheren Ladungszustand erreichen. Im Rahmen der Computersimulation von Stoßkaskaden mit dem Programm MARLOWE [129] wurde für das System $\text{Re}/\text{K}_2\text{ReX}_6$ der Anteil der kinetischen Energie bestimmt, der in elektronische Anregung von Projektil und Targetatomen umgewandelt wird. Hierzu wurden die in Anhang 2 beschriebenen Formeln verwendet. Abb. 36 zeigt die elektronische Anregungsenergie im Falle des Re-Rückstoßes in K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6 als Funktion der Primärenergie. Die Kurve I gibt die Summe der inelastischen Energieübertragungen bei allen Stößen des Primäratoms an. Hierbei wurde vereinfachend

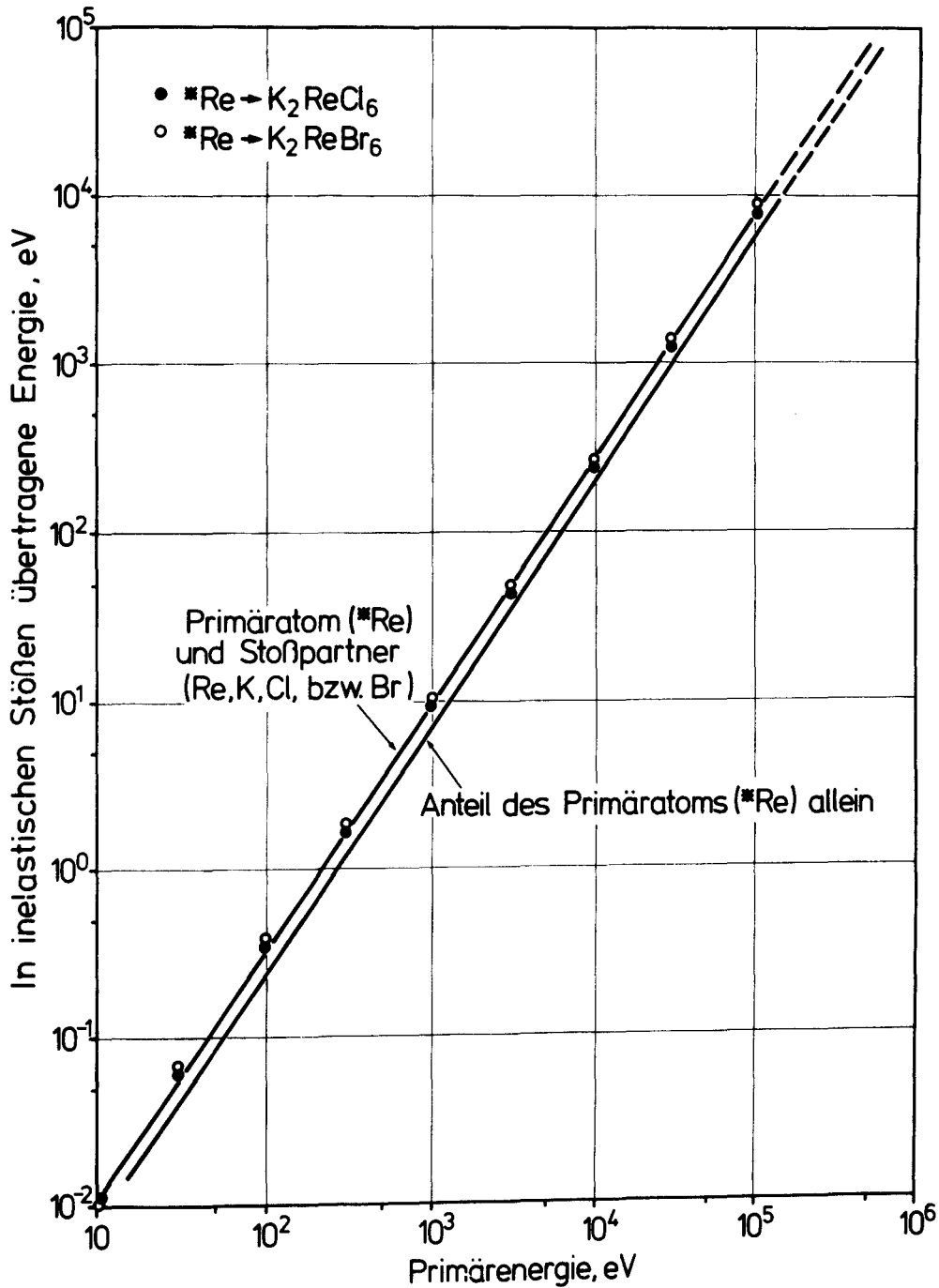


Abb. 36 In inelastischen Stößen übertragene Energie im System $\text{Re}/\text{K}_2\text{ReCl}_6$ und $\text{Re}/\text{K}_2\text{ReBr}_6$ als Funktion der Primärenergie [129]

I für die Stöße des Projektils mit Targetatomen,
 II für das Projektil alleine.
 Die Werte wurden aus jeweils 1000 Kaskaden mit unabhängigen Richtungen im Gitter gemittelt.

angenommen, daß sich der Ladungszustand des Re-Projektils nicht so drastisch ändert, daß die in Anhang 2 angeführten Formeln wegen zu starker Verringerung der Elektronenzahl Z wesentlich andere Werte ergeben. Kurve II beschreibt die Summe der elektronischen Anregungen, die das Projektil (Re) alleine erhält. Hierzu wurde die in Anhang 2 angeführte grobe Näherung angewandt. Der inelastische Energieübertrag ist im System K_2ReCl_6 wegen der geringeren Elektronenzahl der Chloratome etwas niedriger als im System K_2ReBr_6 . Bei einer mittleren Energie von 50 eV beträgt die elektronische Anregung etwa 0,1 eV, beim $(n,2n)$ -Prozeß mit 14,7 MeV Neutronen bis zu 10^4 eV und beim (n,xn) -Prozeß für 100 - 500 keV Rückstoßenergie bis zu 10^5 eV. Die Kurve bestätigt die Faustregel, daß der inelastische Stoßverlust dann bedeutend wird, wenn die Energie des Projektils in keV etwa gleich der Masse in atomaren Masseneinheiten, beim Re also etwa bei 200 keV ist.

Diese recht grobe Abschätzung gibt die Summe aller in den Einzelstößen dem Projektil mitgeteilten inelastischen Energieinkremente an. Die Deexzitation durch Röntgenstrahlung verläuft mit 10^{-7} - 10^{-9} sec. relativ langsam. Von hierher hätte das Projektil die Möglichkeit, von Stoß zu Stoß allmählich eine hohe elektronische Anregungsenergie aufzunehmen. Schneller als durch Strahlung können die angeregten Projektilatome jedoch ihre Energie durch Stöße mit den im Grundzustand befindlichen Targetatomen verlieren. Hierbei wird sich eine mittlere Anregungsenergie einpendeln, zu deren Berechnung zur Zeit jedoch keinerlei Modellvorstellungen oder Näherungsformeln existieren.

Beim (n,xn) -Prozeß erscheint es durchaus möglich, daß so viel Energie auf die Elektronen der äußeren und inneren Schalen übertragen wird, daß bei einzelnen Elektronen die Ionisationsenergie aufgebracht werden kann (Ionisationspotential für Re^{4+} : 37,7 eV [134]) und sich ein höherer Ladungszustand einstellt. Die Annahme, daß die Elektronenrekombination im Nichtleiter relativ langsam vonstatten geht, eventuell in Zeiten, die größer oder ähnlich der Flugzeit des Projektils sind, ist allerdings noch nicht abgesichert.

4.4.2. Mechanismen der Produktbildung

Die Diskussion der als Folge der Stoßkaskaden ablaufenden Festkörperreaktionen muß sich vor allen Dingen auf die Bildung des wichtigsten Produktes $*MX_6^{2-}$ beziehen. Ein anhand der Computersimulation erhaltenes Bild einer niederenergetischen Stoßkaskade (30 eV Re in K_2ReCl_6) in Abb. 37 soll die Konsequenzen des Zentralatomrückstoßes veranschaulichen. Das Re-Atom erzeugt auf seinem Weg durch das Gitter bis zur Thermalisierung, die hier

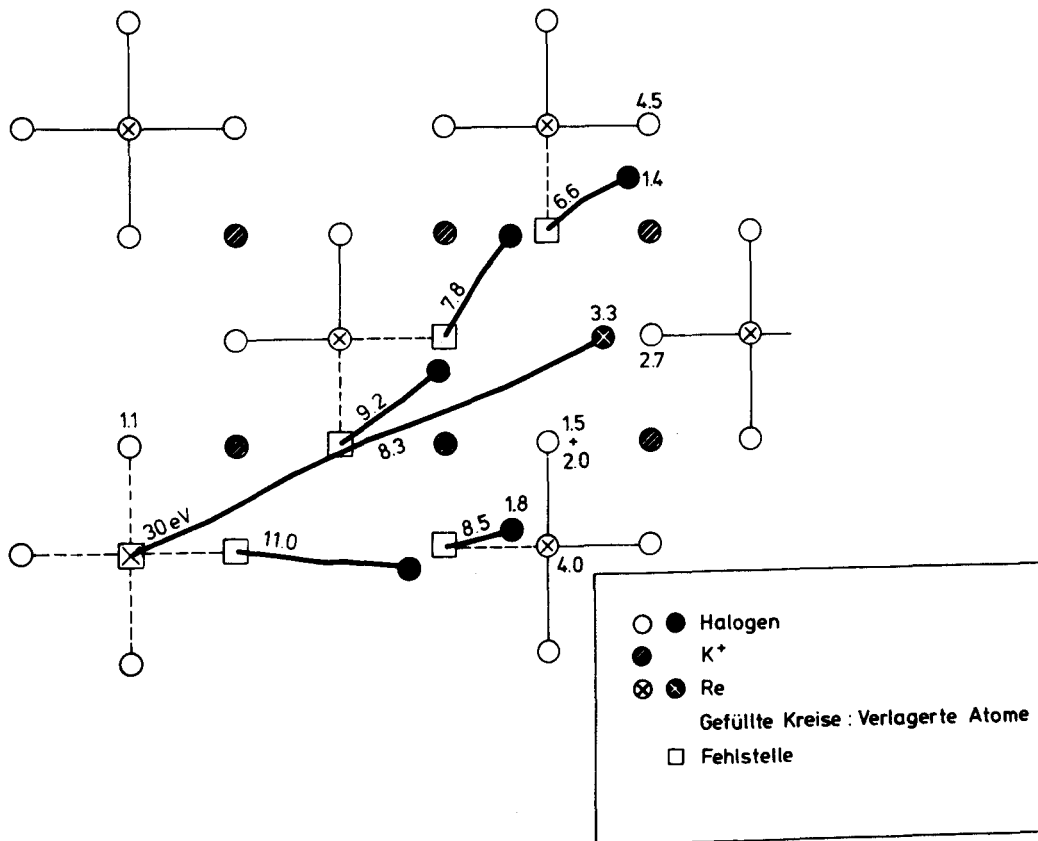


Abb. 37 Computersimulation (MARLOWE) einer Stoßkaskade eines 30 eV Re-Atoms in K_2ReCl_6 ; Projektion auf die (1,0,0)-Ebene. Die durch die gestreiften Kreise angegebenen K^+ -Ionen liegen jeweils $1/4$ Gitterkonstante oberhalb und unterhalb dieser Ebene. Von den $ReCl_6^-$ -Oktaedern sind nur die vier in der Ebene liegenden Liganden eingezeichnet. Die Zahlenwerte am Anfang der Trajektorien geben die Energien (eV) wieder, mit denen die Atome von ihren Gitterplätzen wegfliegen, die Werte am Ende der Bahn die restliche Energie nach dem letzten Stoß; ebenfalls angegeben sind die Werte für die Energieübertragung auf die benachbarten Atome, soweit sie 1 eV übersteigen. Die Bewegungen aller Atome wurden hier bei 5 eV abgeschnitten (Thermalisation).

für alle Atome der Kaskade zu einer kinetischen Energie von 5 eV angenommen wurde, mehrere Halogenligandendefekte und kommt schließlich auf einem Zwischengitterplatz in einiger Entfernung von seinem Ursprung zur Ruhe (vgl. auch Abb. 34). Die angestoßenen Liganden führen ihrerseits wieder Stöße mit benachbarten Liganden des eigenen oder anderer Komplexe durch. Einige dürften in einem schnellen Prozeß in die selbst-erzeugten Leerstellen eingebunden werden. Anhand der Energie (d.h. der Geschwindigkeiten) und der von den Atomen zurückgelegten Strecken läßt sich errechnen, daß die ganze Kaskade etwa 6×10^{-13} sec. dauert. Die letzten Stöße aller Kaskaden, gleichgültig ob sie mit niedriger oder höherer Energie beginnen, sollten im Prinzip so ablaufen wie in Abb. 37 gezeigt.

Das Re-Atom kann durch spontane Reaktionen oder auch Prozesse im thermischen Gleichgewicht eine neue Koordinationshülle aufbauen. Die Bildung neuer Verbindungen durch Rückstoßatome oder implantierte Ionen ist nach Rössler [27] durch fünf allgemeine Mechanismen bestimmt: Stoßsubstitution; Rekombination von Frenkelpaaren; Kombination von Zwischengitterionen; Ausbildung metastabiler Bindungen zu Nachbarn; Herausreißen von Atomen benachbarter molekularer Einheiten. Im Hinblick auf die vorliegenden Probleme lassen sich daraus für die heißen, spontanen Reaktionen folgende Prozesse formulieren:

1. Direkte Stoßsubstitution, d.h. Ersetzung des Zentralions durch das Projektil und spontane Wiederherstellung der Bindung.
2. Rekombinationen von verlagerten Atomen
 - a) Zurückspringen des Rückstoßatoms auf seinen originalen Platz und Rekombination mit den ursprünglichen Liganden, hier als "Primärretention" definiert;
 - b) Rekombination von verlagerten Metall- und Halogen-zwischengitteratomen zu neuen Oktaedern auf Zwischengitterplätzen.
3. Die Umkoordinierung (evtl. sogar das Herausreißen) von Liganden intakter benachbarter Komplexe unter Ausbildung neuer stabiler Oktaeder auf Zwischengitterplätzen (1/2,1/2,1/2). Dieser Prozeß kann zunächst auch über intermediäre Bindungen zu den Liganden ablaufen. Die Liganden entscheiden dann

beim Auflösen der Kristalle je nach den Bindungsverhältnissen über den Verbleib im alten Komplex oder den Eintritt in den neuen.

Die Rückstoßatome, die nicht spontan reagieren, können sich auf Zwischengitterplätzen, an Verunreinigungen und Korngrenzen etc., zumindestens vorübergehend stabilisieren, z.T. durch Ausbildung partieller Bindungen zu ihren Nachbarn. Diese Zustände können durch thermische Ausheilung (Rekombination und Austauschprozesse) oder auch beim Auflösen des Kristalls verändert werden, u.a. durch Redoxprozesse.

Eine direkte Stoßsubstitution ist grundsätzlich möglich. Abb. 38 zeigt eine Computersimulation eines 30 eV Re-Rückstoßes in K_2ReCl_6 . Die Richtung ist hier so gewählt, daß das Rückstoßatom

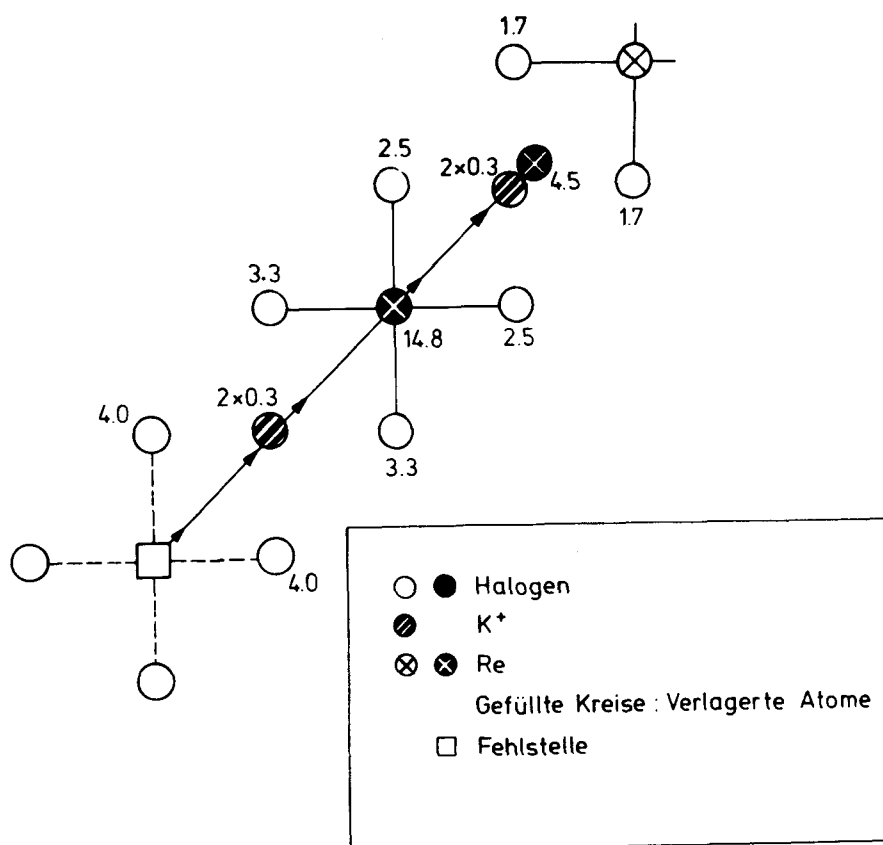


Abb. 38 Computersimulation (MARLOWE) eines 30 eV Re-Rückstoßes in K_2ReCl_6 , Projektion auf die (1,0,0)-Ebene. Das Bild zeigt einen streng frontalen Stoß eines 30 eV Re-Atoms in K_2ReCl_6 mit einem benachbarten Re-Atom. Die durch elastische Stöße an die benachbarten Atome abgegebene Energie ist in eV angegeben.

zwischen den oberhalb und unterhalb der (1,0,0)-Projektionsebene liegenden K^+ -Ionen hindurch auf ein benachbartes Re-Atom zufliegt. Hier erfolgt ein Ersetzungsstoß. Das alte Zentralion fliegt heraus, wird aber schon nach kurzer Zeit im Gitter gestoppt. Berücksichtigt man, daß die Re-Cl-Bindungsenergie etwa 1,8 - 2 eV beträgt [68], so dürfte das Zentralatom mit etwa 12 eV gebunden sein. Zu den chemischen, gerichteten Bindungsenergien kommt im Falle der Halogene noch die Gitterenergie von 1-2 eV, so daß sich als Verlagerungsschwelle der Halogenliganden ein Wert von ca. 3-4 eV ergibt. Dagegen ist beim Zentralatom die Gitterenergie gegenüber der relativ hoch angesetzten chemischen Bindungsenergie in erster Näherung zu vernachlässigen. Es ergibt sich hier eine Verlagerungsschwelle von 12 eV. Für die freien K^+ -Ionen kann aufgrund der Analogie zum KCl eine Verlagerungsschwelle von etwa 3 eV angenommen werden. Das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Modellrechnung ist, daß bei frontalem Ersetzungsstoß mit dem Zentralion die an die umgebenden Liganden und Kationen abgegebenen Energien den Wert von 4 eV nicht übersteigen. Obwohl das Re-Rückstoßatom sein benachbartes Zentralatom mit etwa 15 eV aus seinem Platz herausstößt, dürften sich die Liganden dabei kaum von ihren Plätzen bewegen. Diese Situation ist natürlich bei mehr streifenden Stößen wesentlich ungünstiger. Allerdings findet durch die umgebenden Halogenliganden eine gewisse Fokussierung der Trajektorien der Re-Atome auf benachbarte Zentralionen statt.

Wenn auch anhand der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse nicht direkt auf die Möglichkeit von Stoßsubstitutionen geschlossen werden kann (vgl. auch [135]) und auch die Mischkristallexperimente von Müller keinen Hinweis auf einen "Billard Ball" Mechanismus geben, so ist doch zumindest eine theoretische Klärung mit Hilfe der Computersimulation möglich. Es wurde mit dem Programm MARLOWE eine Rechnung von Re-Rückstoßereignissen in K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6 im Energiebereich von $30-10^5$ eV durchgeführt, wobei die oben angegebenen Verlagerungsschwellen eingesetzt wurden. Der prozentuale Anteil der Re-Rückstoßatome, die eine Stoßverlagerung mit einem anderen Re-Atom durchführen, ist in Abb. 39 als Funktion der Primärenergie aufgetragen. Man sieht, daß die Wahrscheinlichkeit der Stoßsubstitution um 5%

liegt, in K_2ReBr_6 wegen der Abschirmung des Zentralatoms durch die schweren Br-Atome etwas niedriger als in K_2ReCl_6 . Dieses sagt aber nicht, daß tatsächlich eine neue stabile Bindung zustande kommt. Hierzu müssen genügend Liganden vorhanden sein, das Projektil einen zur Bindung geeigneten Ladungs- und Anregungszustand besitzen und die hohe Anregungsenergie des neuen Komplexes schnell abgegeben werden. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren ist mit einer Wahrscheinlichkeit für die Stoßsubstitution von $\leq 3\%$ zu rechnen. Verglichen mit der relativ häufigen Stoßsubstitution

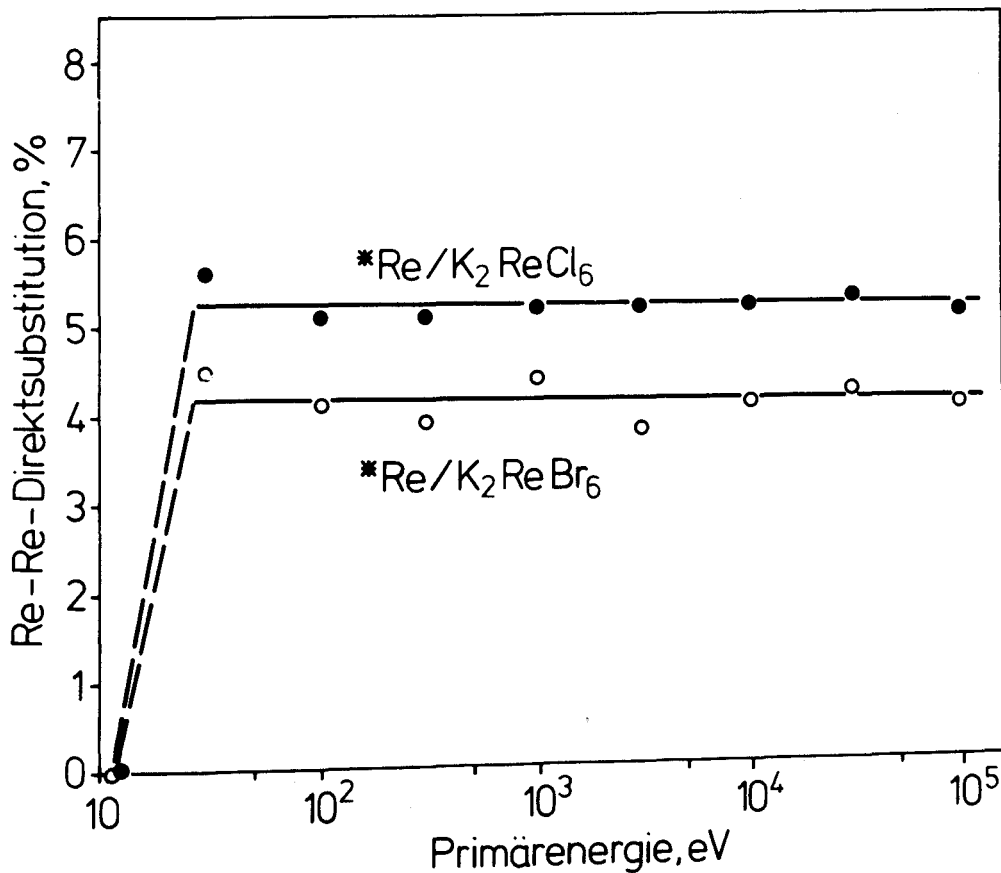


Abb. 39 Prozentualer Anteil von Re-Re-Stoßverlagerungen in K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6 als Funktion der Primärenergie von $30-10^5$ eV, ermittelt anhand von Computersimulationsrechnungen (MARLOWE) [129]

von Halogenliganden durch Rückstoßhalogen in K_2ReX_6 von etwa 50% [22,24,26] ist dieser Wert sehr niedrig. Er beruht darauf, daß die Re-Atome im Gitter relativ selten sind und zudem noch durch die umgebenden Halogenatome abgeschirmt werden.

Eine wichtige Reaktion beim (n,γ) -Kernrückstoß in-situ sollte die Rekombination des Re-Rückstoßatoms mit seinen ursprünglichen Liganden sein. Diesen Prozeß können alle die Rückstoßatome ausführen, die in unmittelbarer Nähe ihrer Ausgangsposition zur Ruhe kommen. Nach den Untersuchungen von Müller [78] dürfte mit kritischen Abständen in der Größenordnung einer halben Gitterkonstanten (ca. 5 \AA) zu rechnen sein. Im Falle der höherenergetischen Kernprozesse ist wegen der größeren Reichweite eine Rückkehr des Primäratoms zum Ausgangsort unwahrscheinlich. Vorausgesetzt, daß die Anordnung der Defekte und damit die retentionsbildenden Reaktionen am Ende der Kaskade für (n,γ) - und $(n,2n)$ -Rückstoßereignisse ähnlich sind, gibt die Differenz der Ausbeuten an $*ReX_6^{2-}$ nach beiden Aktivierungsarten (vgl. Tabellen 9 und 10) somit annähernd den Anteil der primären Retention an. Sie beträgt, je nachdem ob polykristallines oder einkristallines Material verwendet wurde, für Re in K_2ReCl_6 10 bzw. 20% und für Re in K_2ReBr_6 6 bzw. 7%. Diese Werte gehen in etwa mit den Ausbeuten von $*ReCl_6^{2-}$ (18,2%) und $*ReBr_6^{2-}$ (11,4%) beim (n,γ) -Rückstoß in extrem bromreichen Mischkristallen K_2ReCl_6/K_2SnBr_6 bzw. chlorreichen Mischkristallen K_2ReBr_6/K_2SnCl_6 parallel, die Müller [78] weitgehend der Primärretention zuordnet. Allerdings liegt der Wert beim K_2ReCl_6 von 20% für einkristallines Material etwas zu hoch über dem für polykristallines. Eventuell sind hier doch noch einige Anteile normaler Rekombination enthalten, die aufgrund leichter Unterschiede in der Defektsituation beim (n,γ) - eher ablaufen als beim $(n,2n)$ -Prozeß.

Ein weiterer möglicher Mechanismus, die Produktbildung durch Kombinationen von Re-Atomen mit verlagerten Halogenionen auf Zwischengitterplätzen, wurde von Müller [8,9,78,81,83] aufgrund seiner Untersuchungen an K_2ReBr_6 - K_2MCl_6 -Mischkristallen vorgeschlagen. Er findet nach (n,γ) - bzw. (γ,n) -Bestrahlung

Gemischtligandenkomplexe vom Typ $[*ReBr_nCl_{6-n}]^{2-}$ in einer charakteristischen, nicht ganz statistischen Verteilung vor. Diese sollen durch Reaktion des Re-Rückstoßatoms mit verlagerten Liganden innerhalb einer Zone von etwa 20 Atomen erhalten werden. Es sei hier vermerkt, daß sich die (n, γ) -Re-Rückstoßatome weiter als 5 \AA von ihrem Ursprung entfernen müssen, wie aus den Computerrechnungen (Abb. 34) und auch aus allgemeinen Reichweiteabschätzungen hervorgeht. Der von Müller für die Rückstoßreichweite angegebene Wert von 5 \AA stellt vielmehr den Radius der Rekombinationszone um das Primäratom dar. Auch geht Müller bei seinen Betrachtungen von einem ruhenden Gitter aus, wobei die Umgebung des Rückstoßatoms wie in der ungestörten Matrix angenommen wird. Dies erscheint jedoch nicht gerechtfertigt, da, wie in Abb. 37 gezeigt, auch eine Stoßverlagerung benachbarter Liganden stattfindet. Aufgrund ihrer relativ geringen Masse bewegen sie sich schneller und können den schwereren Re-Atomen vorausfliegen. Insbesondere im entscheidenden Zeitpunkt der Produktbildung am Ende der Kaskade dürfte das ursprüngliche Cl/Br-Verhältnis lokal verändert sein. In Müller's Berechnungen müßte zumindest die Größe der Rekombinationszone neu diskutiert werden. Bezogen auf die Radien des Re^{4+} -Ions ($0,72 \text{ \AA}$) und der Halogenionen ($1,81$ und $1,96 \text{ \AA}$) handelt es sich bei dieser Zone um die nächste und übernächste Nachbarschaft. Hier erhebt sich nun die Frage, an welchen Stellen im Gitter ein solcher Kombinationsprozeß stattfinden kann? Im Prinzip kommen zwei Typen von Zwischengitterplätzen in Frage; vgl. Abb. 40:

- 1) in der Mitte der Einheitszelle $(1/2, 1/2, 1/2)$, hier "Oktaederlage" genannt, weil sie oktaedrisch von 6 Halogenliganden benachbarter Komplexe umgeben ist,
- 2) auf Plätzen wie $(1/4, 1/2, 1/4)$, hier "planare Lage" genannt. Sie ist planar von 4 Halogenliganden benachbarter Komplexe umgeben. Allerdings kommen hier oberhalb und unterhalb der Ebene noch je ein Kation hinzu.

Aus den Gitterabständen und unter Berücksichtigung der Pauling'schen Ionenradien lassen sich Mindestwerte für die Größe der Zwischengitterplätze ausrechnen. Legt man die Gitterkonstanten von K_2ReCl_6 bzw. K_2ReBr_6 und eine Entfernung der Halogenionen zum Zentralatom von $2,36 \text{ \AA}$ bzw. $2,60 \text{ \AA}$ zugrunde, so erhält man für den freien Raum der Oktaederlage einen Radius von $0,75 \text{ \AA}$ bzw. $0,63 \text{ \AA}$. Selbst wenn bei Berücksichtigung der (allerdings nicht

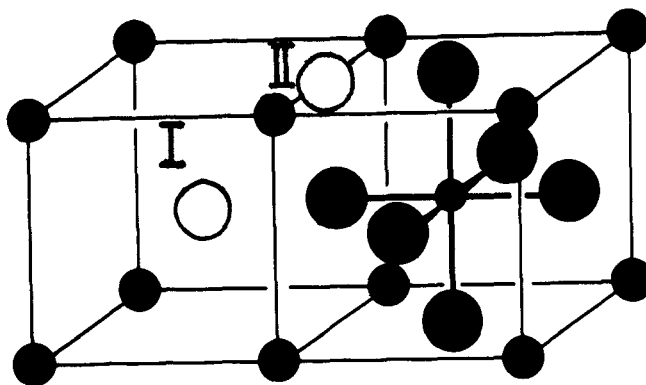


Abb. 40 Zwischengitterplätze: "Oktaederlage" (I) und "planare Lage" (II) im primitiven Untergitter des K_2MX_6

bekanntesten) Kovalenzradien der Halogene die Zwischengitterplätze etwas größer werden sollten, so paßt ein Re^{4+} -Ion mit $r = 0,72 \text{ \AA}$ (Pauling) bzw. $r = 0,77 \text{ \AA}$ (Shannon und Prewitt [136]) bequem in die Lücke im K_2ReCl_6 -Gitter hinein, aber schon weniger gut in die des K_2ReBr_6 . Das letztere gilt auch für die planare Lage, bei der der Radius des Zwischenraums durch die Halogenliganden zu $r = 0,66 \text{ \AA}$ (K_2ReCl_6) bzw. $0,64 \text{ \AA}$ (K_2ReBr_6) begrenzt wird. Diese Lage ist ebenfalls wegen der Nähe der beiden K^+ -Ionen und der benachbarten Zentralmetallionen aus elektrostatischen Gesichtspunkten ungünstiger zur Aufnahme eines Re-Ions als die Oktaederlage. Auf beiden Plätzen steht aber kein Raum zur Ausbildung völlig neuer Komplexe zur Verfügung, es sei denn, daß der Strahlenschaden sehr groß ist und alle sechs unmittelbaren Nachbarn sowie eventuell noch weitere K- und Re-Ionen der Umgebung verlagert sind. Ein solcher massierter Strahlenschaden widerspricht den Ergebnissen der Computersimulation (vgl. Abb. 37) aber auch Müllers eigenen Anschauungen (Fehlordnungsmodell). Eine Umgebung von freien Zwischengitterionen wäre ein "Mini Hot Spot". Es folgt daher, daß bei den Rekombinationsprozessen auch Liganden benachbarter, ungestörter bzw. kurz vorher stoßsubstituierter Komplexe an der Verbindungsbildung teilnehmen müssen.

Wenn eine Rekombination von Defekten ohne eine Mitwirkung der Matrix stattfinden würde, so sollte auch eine Oktaederbildung beim Einschub von Re-Ionen in Alkalihalogenide möglich sein. Wie aber die Ergebnisse in Tab. 12 zeigen, erfolgt hier im Gegensatz zu den K_2MX_6 Systemen kaum eine Bildung von Hexahalogenorhenat,

obwohl im KX-Gitter die gleichen Bausteine vorhanden sind. Die Radien der tetraedrisch von 4 Halogenionen umgebenen Zwischengitterplätze sind hier mit $0,91 \text{ \AA}$ bzw. $0,90 \text{ \AA}$ noch erheblich größer als im Falle der Hexahalogenokomplexe. Eine sterische Behinderung scheidet also aus. Die Tatsache, daß eine Produktbildung durch die bereits oktaedrische Anordnung benachbarter Liganden begünstigt wird, durch eine tetraedrische Anordnung dagegen gehemmt wird, deutet darauf hin, daß nicht nur einzelne Rekombinationsschritte stattfinden, sondern daß mehrere Atome kollektiv daran beteiligt sein müssen.

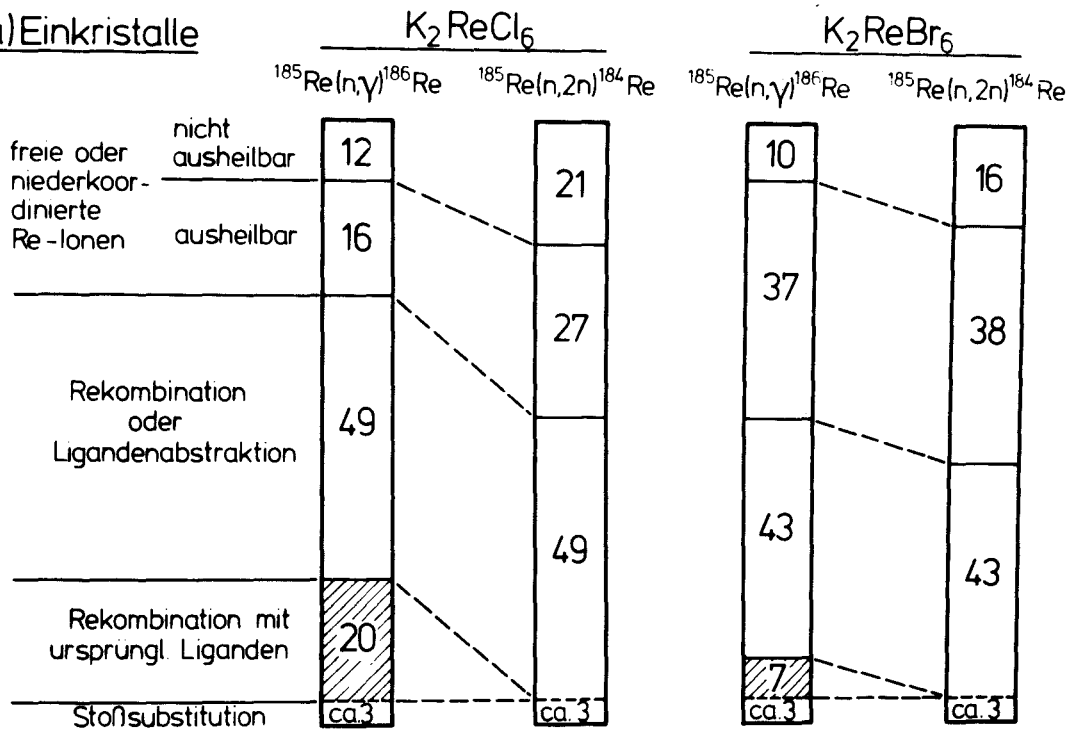
Die Unterschiede in den Gesamtretentionswerten für K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6 laufen mit denen der jeweiligen Primärretention parallel (vgl. Tab. 9 und Diskussion S. 100) und können so im wesentlichen auf letztere zurückgeführt werden. Die Ausbeute an Halogenorhenat ist im Falle der Bestrahlung mit $14,7 \text{ MeV}$ -Neutronen ähnlich groß wie für die Aktivierung mit break-up-Neutronen, da im wesentlichen der Zustand der unmittelbaren Umgebung des Rückstoßatoms am Ende seiner Bahn für die Reaktion maßgebend sein dürfte, weniger aber die Produktion von Defekten während des Flugweges. Dasselbe gilt auch für das weitgehende Fehlen von Isotopeneffekten bei den (n, xn) -Prozessen, vgl. Tabelle 10. Es kann also angenommen werden, daß die hauptsächliche retentionsbildende Reaktion in K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6 ähnlich verläuft, eine Tatsache, auf die ja schon Müller bei seinen Mischkristallexperimenten mit den Paaren $\text{K}_2\text{ReCl}_6/\text{K}_2\text{SnBr}_6$ und $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{SnCl}_6$ [78] hingewiesen hat. Auch bei der Rückstoßimplantation von Re-Ionen in K_2SnCl_6 und K_2SnBr_6 ergeben sich keine nennenswerten Unterschiede, vgl. Tabelle 13. Bei einer reinen Kombination von Zwischengitterionen sollte eigentlich, wie im Falle der Primärretention, aus energetischen und sterischen Gründen ein deutlicher Unterschied zwischen der Kombination von Chlor- und Bromliganden bestehen.

Die Frage, ob eine reine Kombination von Defekten die Retention erklären kann oder ob ein anderer Mechanismus angenommen werden muß, stellt sich auch für die Ergebnisse der thermischen Ausheilung, bei der ja freie oder metastabil gebundene Re-Ionen in feste ReX_6^{2-} -Einheiten überführt werden. Die Tatsache, daß die Werte für die Retentionen vor und nach Ausheilung für

Einkristalle etwas höher als für polykristallines Material liegen, zeigt, daß es sich bei einem Großteil der ausheilbaren Spezies um freie Re-Ionen handelt. Denn nur diese können je nach den Unterschieden in Defektkonzentration, Korngrenzen und Oberflächen unterschiedlich stabilisiert werden. Die Re-Spezies können nun je nach ihrer Entfernung vom Ursprungsort entweder durch thermische Aktivierung zu ihrem ursprünglichen Platz hindiffundieren und dort eine Rekombination mit Liganden durchführen (sozusagen eine "Primärausheilung") oder aber im Gitter Kombinationsprozesse mit Zwischengitterionen oder Liganden benachbarter Komplexe ausführen. Die Auffüllung nur teilweise besetzter Koordinationsschalen (ReX_n , $n < 6$) dürfte nicht der einzige und entscheidende Ausheilschritt sein. Bei allen Ausheilprozessen, die nicht am Ursprungsort stattfinden, erhebt sich aber, wie schon oben für die Bildung der Retention diskutiert, das Problem des für die Bildung eines neuen Komplexes zur Verfügung stehenden Platzes. Es erscheint daher unumgänglich, auch hier den in [27] vorgeschlagenen Mechanismus der Reaktion mit den Liganden benachbarter intakter Komplexe zu berücksichtigen. Dieser neue Mechanismus (im weiteren "Ligandenabstraktion" genannt) soll im folgenden Kapitel detailliert behandelt werden.

Zunächst seien aber die Ergebnisse der bisherigen Diskussion in der folgenden Graphik (Abb. 41) zusammengefaßt. Für den Fall der $^{185}\text{Re}(n,\gamma)^{186}\text{Re}$ - bzw. der $^{185}\text{Re}(n,2n)^{186}\text{Re}$ -Rückstoßreaktion in polykristallinem und einkristallinem K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6 (in-situ) sind die Anteile (%) der besprochenen Mechanismen an der Bildung von $^*\text{ReX}_6^{2-}$ aufgetragen. Man sieht, daß sich die Reaktionen in beiden Typen von Materialien nicht wesentlich unterscheiden. Eine bestimmte Fraktion der Re-Atome findet auch bei thermischer Ausheilung nicht in die Komplexform zurück, ein Anteil, der naturgemäß bei den $(n,2n)$ und auch (n,xn) -Prozessen wegen der erhöhten Strahlenschäden und fehlenden Chance der Primärretention größer ist als bei den (n,γ) -Prozessen.

a) Einkristalle



b) polykrist. Proben

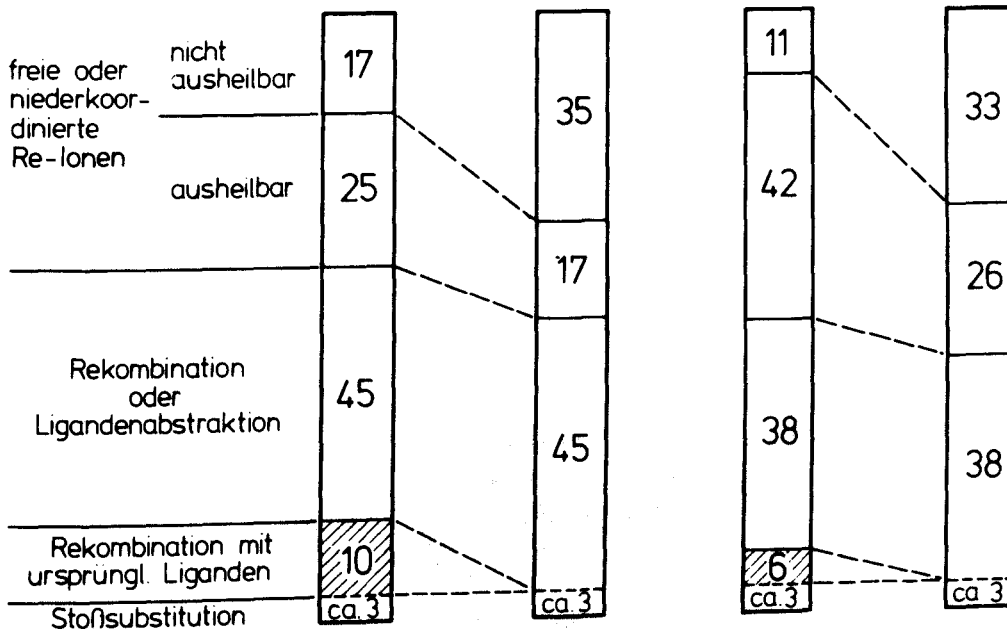


Abb. 41 Anteil verschiedener Mechanismen an der heißen und thermischen (Ausheilung) Bildung von $*ReX_6^{2-}$ bei (n,γ)- und (n,2n)-Kernrückstoßreaktionen in polykristallinem und einkristallinem K_2ReCl_6 und K_2ReBr_6

4.4.3. Die Ligandenabstraktion

Der Mechanismus des Entzuges benachbarter Liganden ist in Abb. 42 schematisch dargestellt. Ein Projektil dringt auf einen Zwischenplatz vor und kommt hier zur Ruhe. Beim Eintritt des meist hochgeladenen Metallions wird nicht nur die Umgebung durch die letzten Stöße vor der Thermalisierung hoch angeregt, sondern es wird auch ein erheblicher elektrostatischer Druck und damit eine Verzerrung des Gitters hervorgerufen. In einem Übergangszustand wird das Projektil partiell eingebunden, d.h. die Liganden der Matrixkomplexe treten mit ihm in Wechselwirkung. Dieses Partizipieren an den Liganden kann nun zu einer Verteilung der Ladung des eingedrungenen Metallions auf einen größeren Bereich führen und damit den Gitterdruck reduzieren. Eine der treibenden Kräfte für die Reaktion dürfte also die Relaxation des Gitters sein, d.h. eine rein physikalische Kraft.

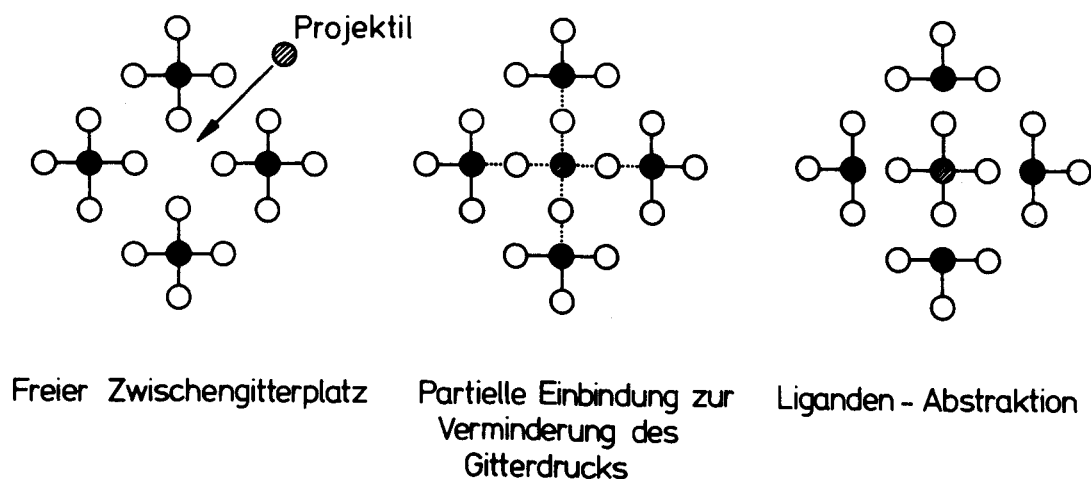


Abb. 42 Schematische Darstellung der Ligandenabstraktion bei Implantation eines Metallions in eine Koordinationsverbindung

Je nach Stärke der beiden konkurrierenden Metall-Halogenbindungen verbleibt der Ligand mehr dem alten Matrixkomplex zugeordnet oder wendet sich dem Eindringling zu. Im Extremfall dürfte die Bindung ganz auf Seiten der neuen Einheit liegen, d.h. in den

umgebenden Matrixkomplexen entstehen Ligandenleerstellen. Aus Kapitel 3 dieser Arbeit kann entnommen werden, daß solche Einheiten mit ein oder zwei Ligandendefekten recht stabil sind.

Die besondere Situation im Falle der Hexahalogenokomplexe besteht nun darin, daß ein in die Oktaederlage vorgedrungenes Metallion fast den selben Abstand zu den Liganden hat ($0,26 a_0$ für K_2ReCl_6 und ca. $0,25 a_0$ für K_2ReBr_6) wie das Zentralatom des Matrixkomplexes ($0,24 a_0$ für K_2ReCl_6 und ca. $0,25 a_0$ für K_2ReBr_6), vgl. Abb. 43. Da die Oktaedersymmetrie auch schon vorgegeben ist, wird eine Änderung der Bindungsverhältnisse praktisch nur durch Verschiebung der Elektronen bewerkstelligt.

Eine tetraedrische Anordnung der möglichen Liganden, etwa wie im Falle des KX , sollte dagegen schon aus rein sterischen Gesichtspunkten die Ausbildung von Oktaedern erschweren. Die bevorzugte Oktaederkoordination bei der Bildung der Retention und der Ausheilung in K_2MX_6 kann daher wohl als besonderer Matrixeffekt angesehen werden.

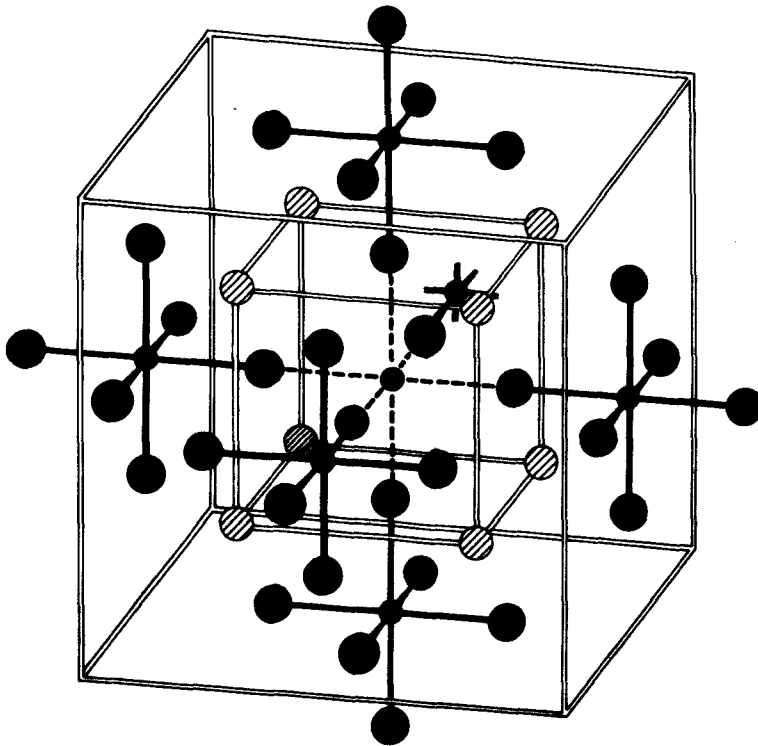


Abb. 43 Projektion auf der Oktaederlage $(1/2, 1/2, 1/2)$ in der K_2MX_6 -Einheitszelle

Obwohl prinzipiell an der Umkoordinierung der Liganden keine Defekte beteiligt zu sein brauchen, dürften solche dennoch beim Einschuß der Metallionen unvermeidlich sein. Es ist daher zu betonen, daß der Mechanismus der Ligandenabstraktion durchaus auch Rekombinationsschritte von 1 oder 2 Liganden mit einschließen kann.

Die vorliegenden Rückstoßimplantationsexperimente zeichnen sich dadurch aus, daß die als Matrices verwendeten Hexachlorokomplexe alle die gleiche Struktur und fast identische Gitterparameter besitzen [30,148]. Bei der wechselseitigen Variation von implantierten Metallionen (*M) und Matrixmetallionen (M) ändern sich im wesentlichen nur die Bindungsparameter. Die Chance für die Bildung eines neuen Komplexes sollte daher von den energetischen Unterschieden der alten und der neuen Bindung abhängig sein.

Von der Seite der Stoßdynamik und der Defektbildung sollten sich diese Systeme im wesentlichen ähnlich verhalten, da sich sowohl die Massen der Projektile als auch deren Ordnungszahlen nur wenig unterscheiden. Der Anteil der Stoßsubstitution ist - wie oben ausgeführt - relativ gering, so daß er hier in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Zudem zeigen die Computerrechnungen nur geringfügige Unterschiede in den Chancen für eine Stoßsubstitution in so extremen Fällen wie $*\text{Re}/\text{K}_2\text{ReCl}_6$ und $*\text{Re}/\text{K}_2\text{SnCl}_6$ [129].

Als Bindungsparameter gegen den die Komplexausbeute als Maß für die Ligandenabstraktion aufgetragen werden kann, bieten sich neben den M-X-Bindungsenergien, die für die vorliegenden Systeme allerdings nicht mit ausreichender Sicherheit bekannt sind und sich aus den Kraftkonstanten nur in grober Näherung berechnen lassen [137], vor allem die aus IR-, Raman- und NQR-Daten ermittelten Kraftkonstanten und σ -Bindungsanteile an [34,132,138], die in Tabelle 22 zusammengestellt sind.

Tabelle 22: Kraftkonstanten, Anteile verschiedener Bindungsarten an der M-Cl-Bindung und Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) einiger Hexahalogenometallate, nach [34,38,132,138]

Systeme	Kraftkonstanten, $\text{mdyn}\cdot\text{Å}^{-1}$		Anteile an der M-Cl-Gesamtbindung			LFSE, -eV
	F_r^*	K^*	σ	π	ionisch	
K_2SnCl_6	1,53	0,99	0,23**	0,11**	0,66	0
K_2ReCl_6	1,68	1,44	0,35	0,10	0,55	4,3
K_2OsCl_6	1,72	1,46	0,41	0,08	0,51	5,4
K_2IrCl_6	1,78	1,52	0,48	0,05	0,47	6,9
K_2PtCl_6	1,91	1,59	0,55	0	0,45	8,6

* F_r ist mit Hilfe des modifizierten Valenzkraftfeldes berechnet, K mit Hilfe des modifizierten Urey-Bradley-Kraftfeldes [132]

** extrapoliert aus Werten in [132]

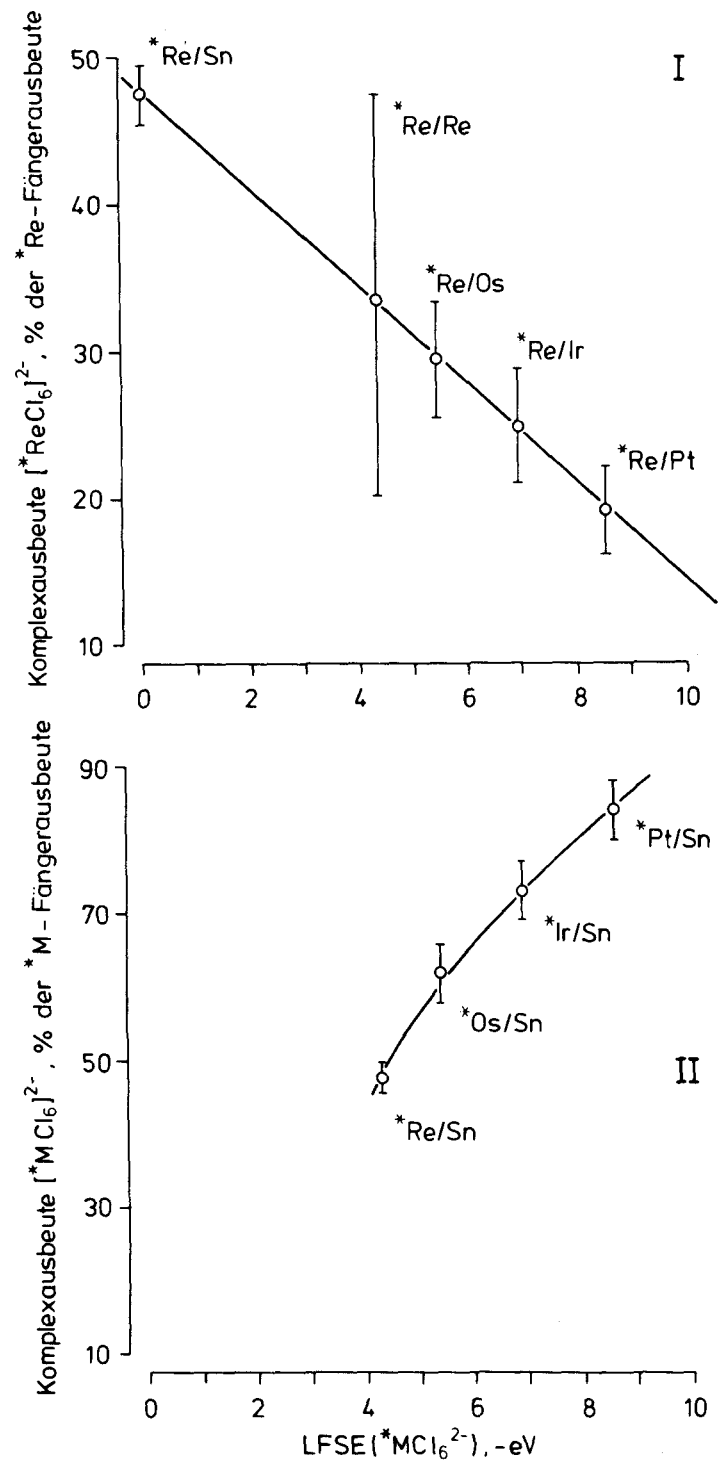
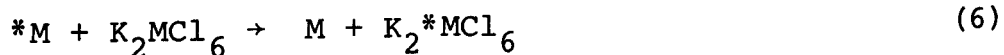


Abb. 44 Komplexausbeute $*MCl_6^{2-}$ bei der Rückstoßimplantation von $*M$ in K_2MCl_6 als Funktion der LFSE (I. $*Re$ -Implantation und Variation der Matrix K_2MCl_6 ; II. Variation des Projektils $*M$ bei gleicher K_2SnCl_6 -Matrix)

Da sich die hier betrachteten Hexahalogenokomplexe aus Ionen mit ähnlicher Größe und Ladungszustand zusammensetzen, dürfte auch der absolute Betrag ionischer Bindung relativ ähnlich sein. Unterschiede werden vor allem durch den kovalenten Charakter hervorgerufen und zwar bei weitem mehr durch den σ - als durch den π -Anteil der Bindung. Das bedeutet, daß die Komplexe mit hohem σ -Bindungsanteil auch die höhere absolute Bindungsenergie besitzen. Parallel dazu verlaufen auch die Werte für die Ligandenfeldstabilisierungsenergie, die für K_2PtCl_6 am höchsten ist. Diese Stabilisierungsenergien liegen in der gleichen Größenordnung wie die Energien der meisten chemischen Veränderungen und spielen daher bei Reaktionen aber auch bei thermodynamischen Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe eine bedeutende Rolle. Obwohl sie nur ein indirektes Maß für die M-Cl-Bindungsenergie darstellen, ergeben sich beim einfachen Auftrag der Komplexausbeuten bei der *Re-Implantation in verschiedene Matrices (Abb. 44, I) bzw. bei der Implantation verschiedener Projektile in K_2SnCl_6 (Abb. 44, II) gegen die LFSE angenähert lineare Abhängigkeiten.

Die Umordnung der Liganden nach der Formel:



ist offensichtlich eine Funktion der Stabilität der Matrixkomplexe bzw. der neu zu bildenden Einheiten $*MCl_6^{2-}$. Charakteristischer für die Bindungsstärkenunterschiede als die reinen LFSE-Daten wären hier die Verhältnisse von allen *M/M-Paaren.

Für das System Re/ K_2ReCl_6 wurde kein eigentlicher Versuch der Rückstoßimplantation durchgeführt, da diese immer auch vom in-situ-Rückstoß im K_2ReCl_6 -Fänger überlagert ist. Man kann aber mit Sicherheit annehmen, daß der Wert für die Rückstoßimplantation niedriger liegt als der für den (n,xn)-in-situ-Rückstoß (mittlere Komplexausbeute 44%), da das Re-Atom bei letzterem schon mit einem geeigneten Ladungszustand wegfliegt (s. Diskussion in Kapitel 4.4.2.). Zur Abschätzung einer unteren Grenze könnte man den Fall nehmen, bei dem *Re mit einem relativ ungeeigneten Ladungszustand den Fänger erreicht, wie dies z.B. für die Rückstoßimplantation $^{185}Re(n,2n)^{184}Re$ in K_2SnCl_6 der Fall sein sollte (Komplexausbeute 20%). Der in Abb. 44 und in den folgenden Abbildungen 45 und 46 angegebene Wert für die Komplexausbeute des Systems *Re/ K_2ReCl_6 stellt ein Mittel zwischen diesen beiden Werten dar.

Wegen des Wertes 0 für die LFSE von K_2SnCl_6 kann dieses Verhältnis aber nicht für alle Paare ermittelt werden.

Eine Darstellung aller Werte in einer Kurve erhält man, wenn man die Komplexausbeuten gegen das Verhältnis der Kraftkonstanten für $*M-Cl/M-Cl$ -Bindungen aufträgt, insbesondere gegen die mit Hilfe des modifizierten Valenzkraftfeldes berechneten Werte F_r (s. Tabelle 22). Abbildung 45 zeigt für alle Paare $*M/M$ eine lineare Abhängigkeit. Eine noch interessantere Beziehung brachte die Auftragung der Komplexausbeuten gegen das Verhältnis der σ -Bindungsanteile in Abb. 46. Dieses Verhältnis dürfte direkt dem Verhältnis der Metall-Halogen-Bindungsstärken konkurrierender Metallionen entsprechen.

Es ergibt sich eine Gerade der Formel:

$$Y = 1/3 \frac{\sigma(*M-Cl)}{\sigma(M-Cl)} \cdot 100, \quad (7)$$

wobei Y die Komplexausbeute in % darstellt. Besonders auffällig ist, daß die Kurve den Ursprung schneidet. Das heißt zunächst, daß die Neubildung des Komplexes bei der Ionenimplantation und damit auch die Ausbildung der Retention im wesentlichen durch bindungsenergetische Parameter in der Konkurrenzsituation zwischen Matrixkomplexen und eingedrungenem Projektil bestimmt wird. Die in Abb. 46 gezeigte Abhängigkeit ist nur dadurch zu erklären, daß die Komplexbildung weitgehend über eine Ligandenabstraktion verläuft. Ein Überwiegen von Rekombinationsprozessen von Defekten würde diese spezielle Abhängigkeit nicht ergeben, da hierbei die Komplexbildung in erster Linie von geometrischen (z.B. Radius der Rekombinationszone und dem Vorhandensein verlagerteter Liganden) und weniger von bindungsenergetischen Parametern abhängig sein sollte.

Wie schon oben angeführt, hängt die Reaktionsfähigkeit der Projektile vor allem von ihrem Ladungszustand ab. Die niedrigeren Oxidationsstufen 0 bis 2+ sollten nicht sehr reaktiv sein, da weder von der Polarität noch von anderen Bindungseigenschaften her ein Anreiz zum Überwechseln der Liganden besteht. Nur beim in-situ-Rückstoß oder bei hoher elektronischer Anregung besteht die Chance einer genügenden Ionisierung des Projektils. Dies ist aus

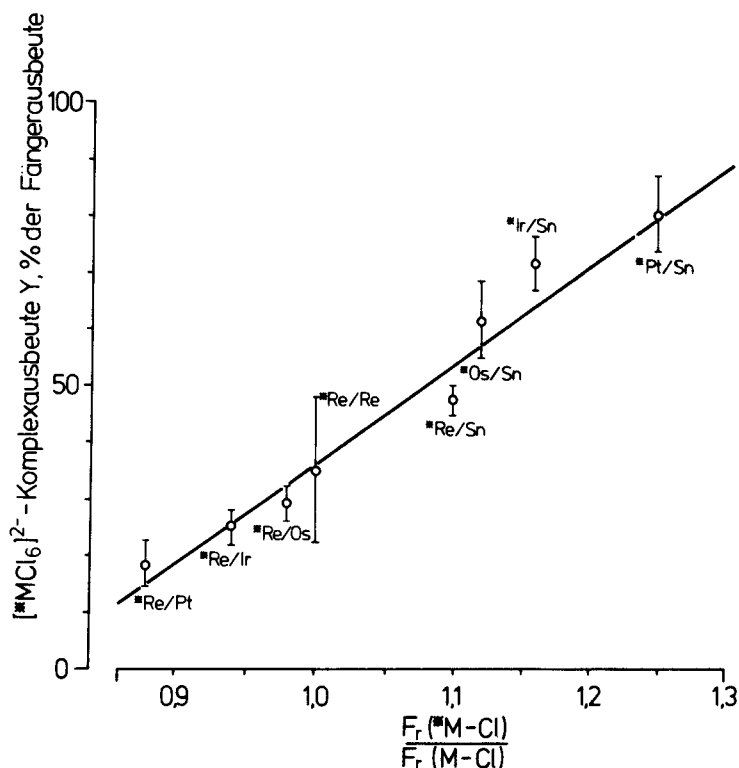


Abb. 45 Abhängigkeit der Komplexausbeuten bei der (n,xn)-Rückstoßimplantation von *M in K_2MCl_6 vom Verhältnis der mit Hilfe des modifizierten Kraftfeldes berechneten Kraftkonstanten für *M-Cl/M-Cl-Bindungen

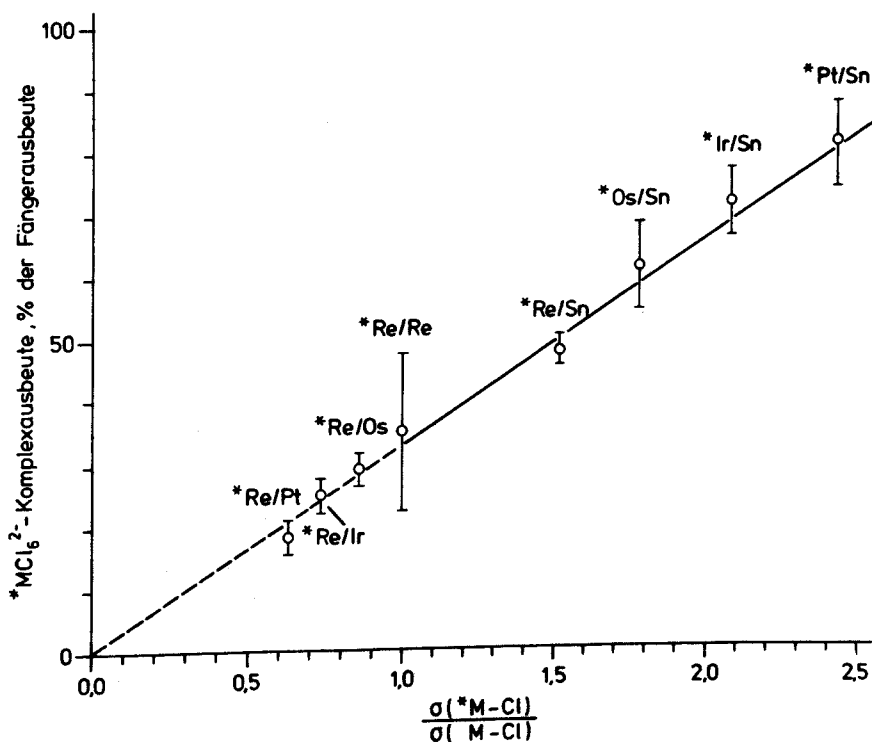
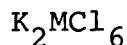


Abb. 46 Abhängigkeit der Komplexausbeuten bei der (n,xn)-Rückstoßimplantation von *M in K_2MCl_6 von dem Verhältnis der σ -Anteile an den *M-Cl/M-Cl-Bindungen

den in Tabelle 23 aufgeführten Werten klar ersichtlich.

Tabelle 23 Vergleich der Komplexausbeuten bei in-situ- und Rückstoßimplantationsprozessen in polykristallinem



*ReCl₆²⁻-Komplexausbeute, % a)

Kernprozeß	(n,γ), therm. Neutr.	(n,2n), 14,7 MeV Neutr.	(n,xn), break-up Neutr.
Rückstoßimplan- tation *Re → K ₂ SnCl ₆	5 ± 1	18 ± 3	44 ± 2
in-situ-Rück- stoß *Re/K ₂ ReCl ₆	58 ± 2	48 ± 2	47 ± 2

a) Mittelwerte aus Tabellen 8, 9, 10, 13.

Während alle in-situ-Prozesse hohe Retentionen zeigen (beim (n,γ)-Prozeß wegen der Primärretention besonders hoch), findet man bei der Rückstoßimplantation durch (n,γ)-Prozesse kaum, bei (n,2n)- nur wenig und bei (n,xn)-Reaktionen relativ hohe Komplexausbeuten. Neben der nur geringen Eindringtiefe, z.B. beim (n,γ)-Rückstoß, dürfte aber - und das gilt insbesondere für den Wert von 18% beim (n,2n)-Prozeß - der nicht genügende Oxidationszustand des Projektils für die niedrigen Werte verantwortlich sein. Der Wert von 44% für die (n,xn)-Rückstoßimplantation in K₂SnCl₆ liegt relativ niedrig im Vergleich zu dem von 47% für den entsprechenden in-situ-Prozeß in K₂ReCl₆. Man muß nämlich noch die bindungsenergetische Begünstigung der Komplexbildung im Falle *Re/Sn gegenüber *Re/Re berücksichtigen, die nach Abb. 46 etwa einen Faktor f = 1,3 beträgt. Dies berechtigt zu der Annahme, daß auch bei der hohen elektronischen Anregung der (n,xn)-Prozesse nicht alle Re-Atome im günstigen Ladungszustand vorliegen. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Kurve in Abb. 46 nicht die maximal möglichen

Komplexausbeuten angibt. In Abb. 47 sind nun Werte für die in-situ-
(n,2n)-Prozesse von *Re in K₂ReCl₆ und *Os in K₂OsCl₆ aufgetragen.
Nimmt man noch die von Müller [81] angegebenen Komplexausbeuten
(Summe aller Hexahalogenokomplexe abzüglich Primärretention)
für den ¹⁸⁵Re(n,γ)¹⁸⁶Re-Prozeß in chlorreichen K₂ReBr₆/K₂OsCl₆⁻
und K₂ReBr₆/K₂SnCl₆-Mischkristallen hinzu, so ergibt sich eine
neue Abhängigkeit vom σ-Bindungsverhältnis. In Anlehnung an
Abb. 46 kann hier angenähert eine Gerade der Formel

$$Y = \frac{1}{2} \frac{\sigma(*M-Cl)}{\sigma(M-Cl)} \cdot 100 \quad (8)$$

durch die Punkte gelegt werden.

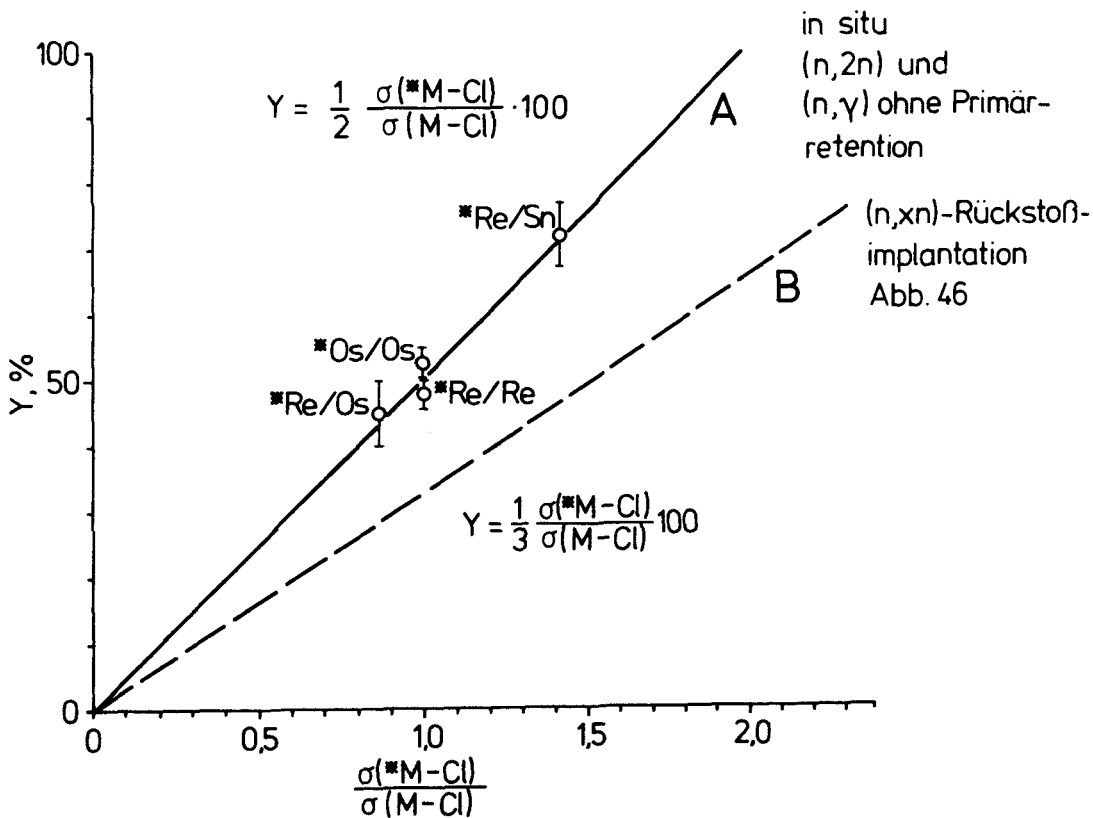


Abb. 47 Abhängigkeit der Komplexausbeute einiger in-situ-Rückstoßreaktionen vom Bindungsverhältnis $\sigma(*M-Cl)/\sigma(M-Cl)$;

Kurve A: ¹⁸⁵Re(n,2n)¹⁸⁴Re in K₂ReCl₆ (*Re/Re) und ¹⁹²Os(n,2n)¹⁹¹Os in K₂OsCl₆ (*Os/Os) [diese Arbeit]; ¹⁸⁵Re(n,γ)¹⁸⁶Re in chlorreichen Mischkristallen K₂ReBr₆/K₂OsCl₆ (*Re/Os) und K₂ReBr₆/K₂SnCl₆ (*Re/Sn) abzüglich der Primärretention, nach Müller [81].

Kurve B: Ausbeuten der (n,xn)-Rückstoßimplantation aus Abb. 46 zum Vergleich.

Der Vergleich mit dem in Abb. 47 gestrichelt eingezeichneten Verlauf der Kurve für die (n, xn) -Rückstoßreaktionen zeigt, daß die Chance der Komplexbildung durch Umbindung der Liganden bei in-situ-Reaktionen um den Faktor 1,5 größer ist als bei entsprechenden Prozessen der Rückstoßimplantation. Anders ausgedrückt: Bei letzterem Prozeß befinden sich $1/3$ der Re-Atome nicht in dem Zustand (insbesondere Ladungszustand), den sie bei in-situ-Prozessen haben könnten.

Darüber hinaus besagt die Komplexausbeute von etwa 50% bei einem σ -Bindungsverhältnis von etwa 1,0, daß eine statistische Entscheidung der Liganden zum Verbleiben im alten oder Übertritt zum neuen Komplex vorliegt. Da aber Komplexe mit einer Koordinationszahl <5 in Lösung nicht stabil bleiben, besagt dies auch, daß die Liganden nicht einzeln an das neue Zentralatom abgegeben werden, sondern in einem kollektiven Prozeß als geschlossene Hülle. Der entscheidende Schritt ist hier die Zuordnung von mindestens 5 oder 6 Liganden. Eine weitere Konsequenz der Abhängigkeit nach Gleichung (8) ist eine ausgeprägte Bevorzugung der Oktaederlage. Obwohl Zwischengitterplätze vom Typ "planare Lage" 6mal häufiger sind und somit bei der Thermalisierung viele Re-Atome hier zur Ruhe kommen werden, sind diese Plätze für eine Komplexbildung doch recht ungeeignet. Neben dem Fehlen von 2 Liganden (soweit sie nicht über Stoßverlagerung der Kationen durch Halogene oder Diffusionsschritte hinzukommen, ist es vor allem die Tatsache, daß man aus den beiden benachbarten Komplexen gleichzeitig zwei Liganden entfernen muß, die eine Verbindungsbildung im Sinne der Ligandenabstraktion erschwert. Es muß daher geschlossen werden, daß ein Großteil der *Re-Atome vor der Reaktion in die Oktaederlage überwechselt. Die ideale Abhängigkeit der Komplexausbeute vom Bindungsverhältnis dürfte noch steiler laufen als in Gleichung (8) angegeben, da noch der Anteil der Re-Atome fehlt, die an Oberflächen und Korngrenzen abgefangen werden. Sowohl die recht große thermische Ausheilung wie auch die höhere Retention in einkristallinen Proben beweist dieses. Daß man bei einem σ -Bindungsverhältnis von 1,0 im idealen Kristall und bei günstigem Ladungszustand des Zentralatoms noch höhere Komplexausbeuten als 50% erwarten kann, zeigt, daß über die statistische Verteilung der

Liganden je nach Bindungsverhältnis hinaus, eine Komplexbildung wegen der Reduzierung des von Projektil hervorgerufenen Gitterdruckes begünstigt ist.

Die bisherige Diskussion betrachtet reine Festkörperreaktionen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die Entscheidung über die Ligandenzuordnung erst beim Auflösen fällt. In der Tat ist bei der räumlichen Nähe der Liganden zu ihren alten Bindungspartnern eine ständige Wechselwirkung mit diesen unvermeidlich, so daß die endgültige Bildung eines isolierten, freien Komplexes erst bei der Trennung von der Umgebung, etwa im Auflöseschritt, erfolgt. Es wäre aber falsch anzunehmen, daß die Metall-Halogenbindungen je nach ihrer Stabilität sukzessiv nacheinander gebrochen werden, denn hierbei würden nur niederkoordinierte Spezies entstehen, die in wässriger Lösung keine Oktaederkomplexe mehr ausbilden können, sondern wie im Falle des Re zu Perrhenat hydrolysiert werden. Dies heißt aber, daß die grundsätzliche Entscheidung der Zuordnung der Liganden zu einem der Metallionen als kollektiver Prozeß schon im Festkörper gefallen sein muß.

Einen weiteren Hinweis hierauf geben die Ergebnisse der Beschleunigerimplantation in K_2ReX_6 -Einkristallen (Kapitel 4.3.). Die Tatsache, daß im Absorptionsspektrum andere Banden als bei der Implantation von Xe^+ -Ionen erhalten werden, besagt noch nicht sehr viel. Der Vergleich der beim Re-Einschuß in K_2SnCl_6 gefundenen Bandenlagen mit den für KCl als Matrix in Tab. 24 zeigt zunächst nur, daß es sich in beiden Fällen um verschiedene Spezies handelt. Auch in KCl sollte prinzipiell die Ausbildung von Re-Halogen-Bindungen möglich sein. Erst der Vergleich der Bandenlagen mit denen von A_2ReCl_6/A_2SnCl_6 -Mischkristallen [55] zeigt eindeutig, daß man nur in K_2SnCl_6 eine oktaedrische Koordination antrifft. Daß dieses schon bei den tiefsten Temperaturen der Fall ist, bei denen weitreichende Diffusions- und Kombinationsprozesse ausgeschlossen sind, deutet auf spontane Reaktionen in der Art der Ligandenabstraktion als kollektive Prozesse mehrerer Liganden gleichzeitig. Auffällig ist auch, daß die Ladungsübertragungsbanden im Falle des Beschusses mit 130 keV- Re^+ -Ionen besser ausgeprägt sind als im Falle der 40 keV- Re^+ -Ionen.

Tabelle 24: Bandenlagen der durch Re-Ionenimplantation induzierten Absorptionsspektren in K_2SnCl_6 und KCl und Vergleich mit Spektrum von $ReCl_6^{2-}$ verdünnt mit $(C_2H_5NH_3)_2SnCl_6$ [55]

Matrix K_2SnCl_6				Matrix KCl		Matrix $(C_2H_5NH_3)_2SnCl_6$
Ionendosis	$0,1 \text{ mCbcm}^{-2}$	$0,1 \text{ mCbcm}^{-2}$	$0,2 \text{ mCbcm}^{-2}$	$0,2 \text{ mCbcm}^{-2}$	$0,2 \text{ mCbcm}^{-2}$	$0,2 \text{ Mol\% } ReCl_6^{2-}$
Energie	40 keV Xe^+	40 keV Re^+	130 keV Re^+	40 keV Re^+	40 keV Xe^+	(Konz. der Mischkristallkomponente)
Temperatur der Messung	5 K	5 K	77 K	5 K	5 K	77 K
		25700				
		<u>28010</u> s	<u>27780</u> s			<u>27970</u> s
						<u>28410</u>
				28450	28170	
			28775		28985	
		28900	28985			
		<u>29410</u> s	<u>29500</u> s			<u>29200</u> s
29850				29750		
31250						
		30075	29850			30890
			31950			
				32360		
				32895		
		<u>33330</u> s	<u>33170</u> s			<u>33060</u>
34250						<u>33330</u> s
						34480
		35270	<u>34780</u> s			<u>34780</u> s
			35340			
					36765	
				37175		
				37735	39215	
					40000	
				42550		

Hier dürfte die größere Chance der Ionisation die Ausbildung des postulierten ReCl_6 -Oktaeders begünstigen.

Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß eine ähnliche spontane Neubildung einer Koordinationssphäre auch beim Kernprozeß $^{177}\text{Hf}(n, \gamma) ^{178}\text{Hf}$ in HfO_2 beobachtet wurde [139]. Bei 4 K wurde mit Hilfe der on-line-Mösbauer-Emissionsspektroskopie gefunden, daß die Hf-Ionen auf Zwischengitterplätzen praktisch quantitativ ihre Koordinationshülle neu geschaffen haben.

Kann der hier vorgeschlagene Mechanismus der Ligandenabstraktion die beim Zentralatomrückstoß in Mischkristall-Systemen gefundenen Gemischtligandenkomplexe $*\text{ReX}_n\text{Y}_{6-n}^{2-}$ erklären? Als typisches Beispiel sei aus Müllers Ergebnissen der Fall des $^{187}\text{Re}(\gamma, n) ^{186}\text{Re}$ -Rückstoßes in $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{SnCl}_6$ herausgegriffen [83]. Für eine äquimolare Mischkristallzusammensetzung kann man folgende prozentuale Verteilung extrapolieren:

$*\text{ReBr}_6^{2-}$	4%,
$*\text{ReBr}_5\text{Cl}^{2-}$	10%,
$*\text{ReBr}_4\text{Cl}_2^{2-}$	12%,
$*\text{ReBr}_3\text{Cl}_3^{2-}$	17%,
$*\text{ReBr}_2\text{Cl}_4^{2-}$	21%,
$*\text{ReBrCl}_5^{2-}$	22%,
$*\text{ReCl}_6^{2-}$	16%

Der Anteil an Primärretention dürfte beim (γ, n) -Prozeß vernachlässigbar sein, d.h. die oben angegebenen Ausbeuten dürften auf Reaktionen im weiteren Gitter zurückzuführen sein. In der Produktverteilung macht sich eine gewisse Bevorzugung der Chlorhaltigen Komplexe bemerkbar, eine Tatsache, die Müller der energetischen Begünstigung der Re-Cl-Bindung zuschreibt [83]. Dazu wäre nun zu ergänzen, daß auch die Abstraktion von Chlorliganden aus SnCl_6^{2-} gegenüber dem vom Bromliganden aus ReBr_6^{2-} durch das gegenüber dem $*\text{Re}/\text{Re}$ -günstigere $*\text{Re}/\text{Sn}$ -Bindungsverhältnis erleichtert wird.

Unter Berücksichtigung dieser bindungsenergetischen Effekte ergibt sich im Hinblick auf die mögliche Anordnung der Liganden um das Rückstoßatom vor der Reaktion, daß alle in Abb. 48

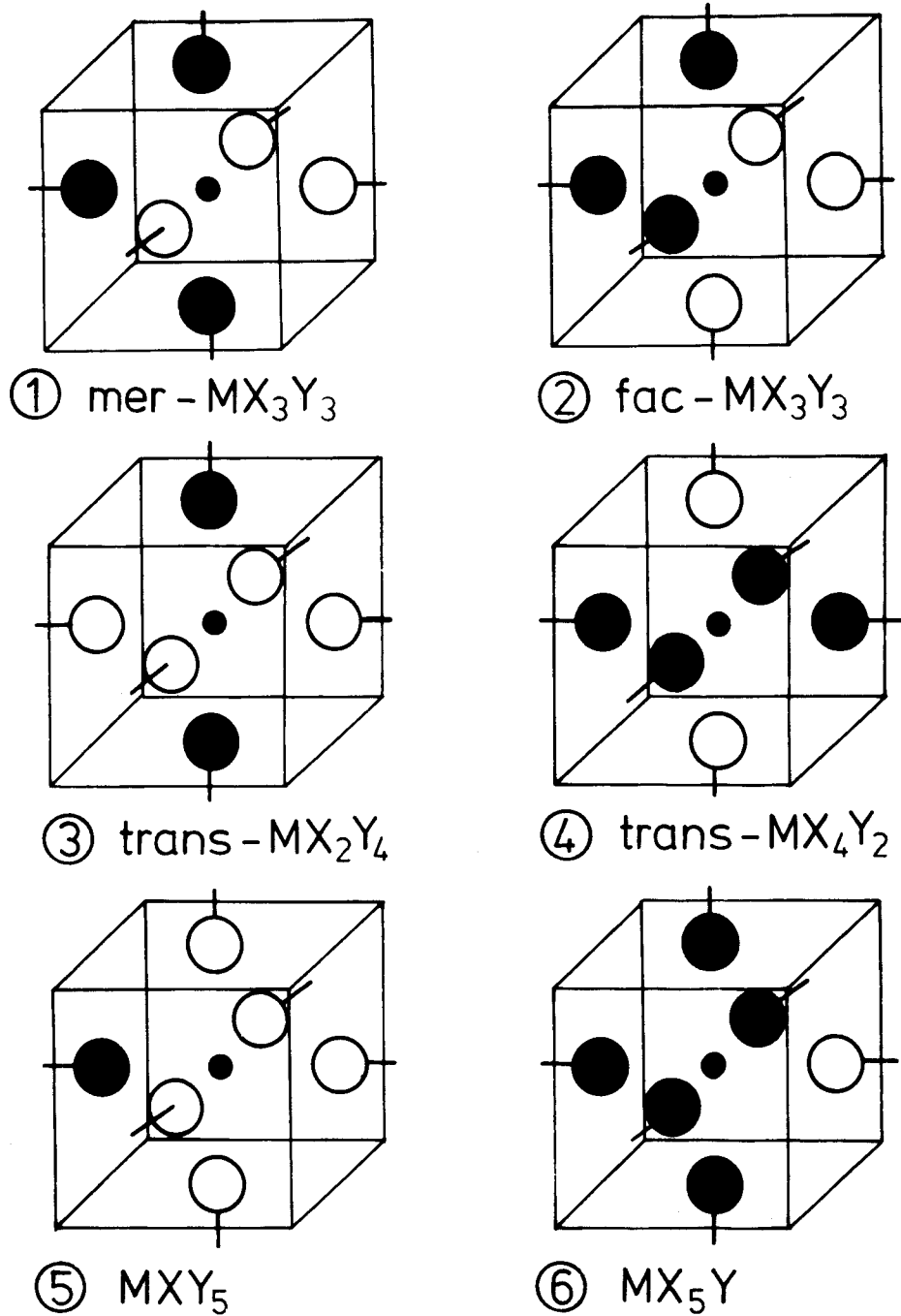


Abb. 48 Vereinfachte Darstellung der Anordnung der Liganden um die Oktaederlage $(1/2, 1/2, 1/2)$ in $\text{A}_2\text{MX}_6/\text{A}_2\text{MY}_6$ -Mischkristallen. Schwarze Kugeln: Chlorliganden (X), weiße Kugeln: Bromliganden (Y) benachbarter Komplexe, kleine schwarze Kugeln: implantierte Metallionen in Oktaederlage (M).

gezeigten Möglichkeiten (zuzüglich der Anordnung von 6 gleichen Liganden) eine ähnliche statistische Wahrscheinlichkeit besitzen sollten.

Bei äquimolarer Mischkristallzusammensetzung sind die Anordnungen 1-4, die entweder zu $\text{MX}_3\text{Y}_3^{2-}$ oder zu $\text{MX}_2\text{Y}_4^{2-}$ bzw. $\text{MX}_4\text{Y}_2^{2-}$ führen, durch einfache Bänder- (Anordnungen 1 und 2) oder Schichtenstrukturen (Anordnungen 3 und 4) der Mischkristallkomponenten zu erklären. Dagegen sind die Anordnungen 5 und 6 in einem homogenen Mischkristall äquimolarer Zusammensetzung nur schwer zu erreichen, noch schwieriger solche mit 6 gleichen Liganden um die Oktaederlage. Hier wären eventuell relativ komplizierte Inselstrukturen zu diskutieren. Eine neuere röntgenographische Untersuchung des Systems $\text{K}_2\text{ReCl}_6/\text{K}_2\text{ReBr}_6$ durch Müller und Martin [140] zeigt, daß die Zusammensetzung zwar leicht inhomogen sein kann, aber im ungünstigsten Fall nur um 6 Mol% schwankt. Die genaue geometrische Anordnung der Mischkristallkomponenten zueinander ist allerdings nicht bekannt.

Inhomogenitäten dürften also kaum ausreichen, den relativ hohen Anteil von nicht- und nur einfach-substituierten Re-Komplexen von 51% gegenüber den von zweifach- und dreifach-substituierten von 49% zu erklären. Dies gilt gleichermaßen für die Mechanismen der reinen Ligandenabstraktion wie auch für die von Müller diskutierte Kombination von Defekten. Eine Lösung dieses Problems bietet die anhand von Abb. 37 (S. 95) postulierte Veränderung des Chlor/Brom-Verhältnisses in der Umgebung des implantierten Metallions durch Stoßprozesse der Halogenatome. Eine solche An- bzw. Abreicherung einer Komponente dürfte, insbesondere ausgehend von den Anordnungen 3 oder 4 der Abb. 48, leicht zu den Anordnungen 5 oder 6 führen. Beim (γ, n) -Prozeß [83] ist die Ausbeute an $^*\text{ReBr}_6^{2-}$ relativ klein und eventuell sogar auf einen kleinen Anteil von Primärretention zurückzuführen. Für den relativ hohen Anteil an $^*\text{ReCl}_6^{2-}$ dürften neben der lokalen Entmischung und der Begünstigung der ReCl_6^{2-} -Bindung auch noch sterische Gründe maßgebend sein.

Ausgehend von dem Problem der Gemischtligandenbildung bietet sich nun eine richtige Reihenfolge der Mechanismen der Rekombination von Defekten und der Ligandenabstraktion an. Die Stoßprozesse der Halogene untereinander dürften wegen der geringeren Masse der Halogenionen etwas schneller verlaufen (wenige 10^{-13} sec) als die Thermalisierung des Re-Atoms (bis zu 10^{-12} sec). Durch Stoßverlagerung und schnelle Rekombinationsprozesse der Liganden (vgl. [22,24]) kann also eine gegenüber der originalen Mischkristallzusammensetzung veränderte Umgebung um die Oktaederlage geschaffen werden, auf der das Re-Atom dann etwas später seine Reaktion ausführt. Stoßsubstitution und Kombinations-schritte würden also der Ligandenabstraktion vorausgehen.

Die Ligandenabstraktion dürfte nicht nur in den in dieser Arbeit untersuchten, von Geometrie und Bindungsverhältnissen recht günstigen Systemen K_2MX_6 eine bedeutende Rolle spielen, sondern auch ganz allgemein bei der Implantation von Metallionen, die Koordinationsverbindungen aufbauen können. Hier ist unter anderem an klassische Ionenimplantations- und Rückstoßsysteme wie $*Cr/K_2CrO_4$, $*Mn/KMO_4$ oder $*Cl/KClO_3$ zu denken, die ebenfalls an vielen Stellen im Gitter nahezu tetraedrische Anordnungen der benachbarten Sauerstoffatome um Zwischengitterplätze zeigen. Die in dieser Arbeit gefundene eindeutige Abhängigkeit der Retention von der Bindungsenergie beweist noch mehr als die früher berichtete Beziehung zwischen der Retention in Oxyanionen und dem Oxidationspotential [7] den Einfluß allgemeiner chemischer Parameter auf heiße Reaktionen.

4.4.4. Mögliche Anwendung der heißen Festkörperreaktionen in der Targetchemie bei Schwerionenreaktionen

Von besonderem Interesse sind die Ergebnisse der (n,xn)-Rückstoßimplantation verschiedener Schwermetallatome der 6. Periode in eine K_2SnCl_6 Matrix (s. Tabelle 15, S. 78). Bei relativ ähnlichen Fängerausbeuten von etwa 5 - 7 % (mit Ausnahme von ^{196}Au und ^{197}Hg) sind die Komplexausbeuten sehr unterschiedlich. Nur die Platinmetalle, einschließlich Re, zeigen Komplexausbeuten von etwa 48 - 84 %, wohingegen die anderen Projektile innerhalb

des Meßfehlers keine stabilen Hexahalogenokomplexe bilden. Es kann hier geradezu von einer selektiven Komplexierung für die Gruppe von Re bis Pt gesprochen werden. Dies ist an und für sich erstaunlich, da z.B. auch Hf(IV), Ta(IV), W(IV) und Pb(IV) MX_6^{2-} -Komplexe bilden und sie auch im Hinblick auf das Verhältnis der Bindungsenergien durchaus Liganden vom SnCl_6^{2-} zu sich herüberziehen können. Offenkundig sind die so gebildeten Komplexe hydrolytisch instabil, so daß sie sofort bei oder kurz nach der Auflösung zerstört werden. Zudem ist bei einigen dieser Metallionen die Wertigkeit 4+ nicht besonders begünstigt und im Falle von Au, Hg und Bi nicht bekannt.

Die selektive Festkörperreaktion der Platinmetalle bei der Ionenimplantation in Hexahalogenometallate kann nun für ein besonderes Problem der Targetchemie möglicher superschwerer Elemente nutzbar gemacht werden. Bei den Versuchen zu ihrer Darstellung bedient man sich unter anderem der Kernreaktionen hochbeschleunigter schwerer Ionen, um die gewünschten Produkte entweder direkt oder über nachfolgende Zerfallsprozesse instabiler Zwischenzustände zu erreichen. Gegenüber früheren Annahmen, daß ein möglicher stabiler Kern bei der Ordnungszahl $Z = 114$ (Eka-Blei) gefunden werden könnte, wird in neuerer Zeit die Möglichkeit diskutiert, daß auch Kerne mit Ordnungszahlen von $Z = 108$ bis 110 (Eka-Platinmetalle) existieren könnten. Vorausgesetzt, daß sich die chemischen Eigenschaften, insbesondere die Stabilität der Wertigkeit 4+, nicht wesentlich gegenüber denen der Platinmetalle ändern, sollten auch die schwereren Homologe eine Komplexbildung bei der Implantation in Hexahalogenometallatmatrices ausführen. Die fraglichen Nuklide könnten aus einem Reaktionstarget durch Rückstoß in einen Fänger geschossen werden. Für eine schnelle naßchemische Analyse könnten die in dieser Arbeit benutzten typischen Fällungsreaktionen der Hexahalogenometallate mit großen Kationen eingesetzt werden. Somit sollte eine selektive Trennung der Eka-Platinmetalle von den Nachbarn der 7. Periode (Eka-Hf bis Eka-Bi) möglich sein. Eine pneumatisch betriebene Trennapparatur würde es erlauben, die Prozedur in Sekundenschnelle auszuführen.

Vor einer direkten praktischen Anwendung auf die oben besprochenen Probleme der Targetchemie superschwerer Atome müßte aber noch die Resistenz der Hexahalogenokomplexe gegenüber Strahlenbelastung eingehend geprüft werden.

Die hier beschriebenen Reaktionen bei der Rückstoßimplantation unter Variation von Matrix und Energie des Projektils stellen generell eine interessante Methode dar, um Aussagen über Art und Wertigkeitszustand unbekannter Projektile zu erhalten.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Strahleninduzierte Gitterdefekte und Festkörperreaktionen wurden in kristallinen Hexahalogenokomplexen des Typs A_2MX_6 untersucht. Diese Ionenkristalle mit ihren kovalent gebundenen MX_6^{2-} -Oktaedern eignen sich gut als Modellsubstanzen zur Erforschung der Struktur und Reaktivität von Defekten an molekularen Einheiten. Die durch die plötzliche Veränderung der Koordinationssphären hervorgerufenen Folgereaktionen geben darüber hinaus auch Aufschlüsse über Bindungsverhältnisse und Stabilität der Komplexe selbst.

Der Eingriff in die Ligandenhülle der Oktaeder erfolgte auf zweifache Weise: durch strahleninduzierte Stoßverlagerung der Liganden und durch Implantation von Metallionen, die den benachbarten Komplexionen Liganden entziehen können. Die Untersuchung der Defekte geschah mit Hilfe spektroskopischer und radiochemischer Methoden auf indirektem Weg über die Veränderung der restlichen kovalenten Bindungen der betroffenen Komplexe bzw. die Neubildung von Koordinationssphären um das implantierte Metallion.

Die Stoßverlagerung von Liganden wurde in K_2ReCl_6 , K_2ReBr_6 und K_2SnCl_6 durch Beschuß mit 3 MeV-Elektronen oder Implantation von 30 bis 130 keV Edeltionen induziert. Die Bestrahlungen erfolgten in einem neuentwickelten Kryostatensystem bei 5 bzw. 77 K, um metastabile Zustände einzufrieren und die Effekte der Temperaturerhöhung studieren zu können. Die optischen Untersuchungen wurden bei Temperaturen zwischen 5 und 300 K an Einkristallscheiben in Absorption und an polykristallinen Pulverschichten in Reflexion durchgeführt. Nach der Bestrahlung von K_2ReX_6 fanden sich neue Bandensysteme im Bereich von 3000 - 7000 \AA . Da sich das Grundspektrum der Matrix praktisch nicht verändert hatte, konnten diese Banden Bestrahlungsdefekten niedriger Konzentration (<1%) aber hoher Extinktion ($\epsilon \approx 10^3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zugeschrieben werden. Unter Berücksichtigung der durch den Ligandenentzug bewirkten Asymmetrie und der Schwächung des Ligandenfeldes konnte anhand der Niveauschemata im Einelektronensystem, als Vorarbeit für eine spätere ausführliche Ligandenfeldrechnung, eine vorläufige Zuordnung getroffen werden. Die Banden dürften von der quadratisch pyramidalen Konfiguration des ReX_5^- und der tetraedrischen des

ReX_4 stammen, die durch schnelle Umlagerung aus den primären, orthogonalen Defektstrukturen der ReX_5 -Einfach- und ReX_2 -Doppelligandenleerstelle entstehen können. Im Falle des K_2SnCl_6 , bei dem ein direkter Vergleich mit niederkoordinierten Spezies möglich war, konnten die Bestrahlungsbanden im Bereich von 2700 bis 4500 Å, insbesondere der in die tetraedrische Konfiguration SnCl_4 umgelagerten Doppelleerstelle, zugeschrieben werden.

Der Einschub von Schwermetallionen in K_2MX_6 (M = Sn, Re, Os, Ir, Pt) erfolgte durch Kernrückstoß nach Aktivierung mit thermischen und 14,7 MeV- bzw. 22,5 MeV-Neutronen entweder in-situ oder durch Rückstoßimplantation. Von den durch (n,γ)- und (n,xn)-Kernprozessen mit kinetischen Energien von einigen 10 bis 10^5 eV erzeugten Projektilen wurden ^{175}Hf , ^{177}Ta , ^{181}W , $^{181-188}\text{Re}$, ^{185}Os , ^{190}Ir , ^{191}Pt , ^{196}Au , $^{197\text{m}}\text{Hg}$, ^{203}Pb und ^{206}Bi im Hinblick auf ihre Folgereaktionen untersucht. Die Analyse der von diesen Radionukliden neugebildeten Verbindungen erfolgte durch chemische Trennungen und Hochspannungselektrophorese. Theoretische Berechnungen der Reichweite und Strahlenschädigung wurden durch Computersimulation von Stoßkaskaden mit Hilfe des Programms MARLOWE durchgeführt.

Die Projektilen *M = *Re, *Os, *Ir, *Pt werden je nach ihrer Primärenergie und damit dem Erreichen eines für die Reaktion günstigen Ladungszustandes durch inelastische Stöße bis zu 84% in der Form von $^*\text{MX}_6^{2-}$ (Retention) wiedergefunden. Die anderen Metallionen bilden keine bei der Auflösung stabilen Hexahalogenokomplexe, eine Tatsache, die gegebenenfalls zur selektiven Abtrennung der Platinmetalle bzw. möglicher superschwerer Homologe bei Schwerionenreaktionen in festen Targets benutzt werden kann.

Von größter Bedeutung für die Bildung der Retention ist neben der Stoßsubstitution von *M gegen M (ca. 3%) und der Rekombination mit den ursprünglichen Liganden (7 - 20%) vor allem die Kombination mit neuen Liganden (13 bis 81%). Der hier postulierte Mechanismus der Ligandenabstraktion geht davon aus, daß die Projektilen auf dem Zwischengitterplatz in der Mitte der Einheitszelle zur Ruhe kommen, auf dem sie oktaedrisch von sechs Halogenliganden benachbarter Komplexe umgeben sind. Die Konkurrenz von implantierten und Matrixmetallionen um die Liganden kann zu einer

Umorientierung der Bindungen führen. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Retention Y und dem Verhältnis der Metall-Halogen-Bindungsstärke des neuzubildenden zu der des ursprünglichen Komplexes in Einheiten der Kraftkonstanten und der σ -Bindungsanteile. Die Neuorientierung der Halogenliganden erfolgt möglicherweise als kollektiver, spontaner Prozeß. Bei der Implantation in Alkalihalogenide bilden sich nämlich kaum $*MX_6^{2-}$ -Spezies. Die Komplexbildung verläuft also Matrix-spezifisch; die Herandiffusion von Halogenliganden von weiter entfernten Gitterplätzen spielt nur eine untergeordnete Rolle. Auch konnten nach der Implantation von Re^+ -Ionen in K_2SnCl_6 -Einkristalle bei 5 K, einer Temperatur, bei der thermische Prozesse weitgehend ausgeschlossen sind, mit Hilfe der optischen Spektroskopie typische Ladungsübertragungsbanden des $*ReCl_6^{2-}$ beobachtet werden.

Der Ligandenabstraktion als wesentlichem Mechanismus der Retentionsbildung können innerhalb der Stoßkaskade schnelle Substitutionsprozesse der Liganden und Rekombinationsschritte mit Leerstellen vorangehen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen das Bestreben des A_2MX_6 -Gitters, seine Struktur- und Bindungsverhältnisse auch bei extremer Strahlenbelastung zu bewahren. Die besondere Strahlenresistenz ist durch schnelle und spezifische Rekombinationsprozesse der Defekte zu MX_6 -Einheiten bedingt. Auch die wenigen niederkoordinierten Spezies zeigen eine Tendenz zur möglichst symmetrischen Anordnung ihrer restlichen Liganden. Von besonderem Interesse für die Chemie heißer Atome wie auch für die Festkörperchemie ist der Aufbau oktaedrischer Ligandenhüllen um eingedrungene Fremdmetallionen, zu denen die benachbarten Komplexe je einen Liganden bereitstellen und die strenge Abhängigkeit dieses Prozesses von bindungsenergetischen Parametern. Treibende Kraft dürfte die bessere Integration des Implantats in das Gitter sein, d.h. die Herstellung eines neuen Ordnungszustandes unter Verminderung des elektrostatischen und sterischen Gitterdruckes.

ANHANG 1

Zuordnung der Absorptionsspektren des K_2ReBr_6 -Einkristalls

Die Zuordnung der beim K_2ReBr_6 (vgl. Abb. 12-14) beobachteten Übergänge erfolgte analog zum K_2ReCl_6 [57] über die Störungsrechnung zur Ermittlung der Termniveaus nach der Methode des starken Feldes [40]. Danach spalten die fünf d-Orbitale, die beim Re(IV) mit 3 Elektronen besetzt sind, aufgrund des starken Bromligandenfeldes mit $\Delta = 22000 \text{ cm}^{-1}$ in drei t_{2g} - und zwei e_g -Orbitale auf. Die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen in den t_{2g} -Orbitalen liefert Termschemata, wie sie von Tanabe und Sugano berechnet wurden; die energetische Reihenfolge lautet für oktaedrische d^3 -Komplexe [141]:

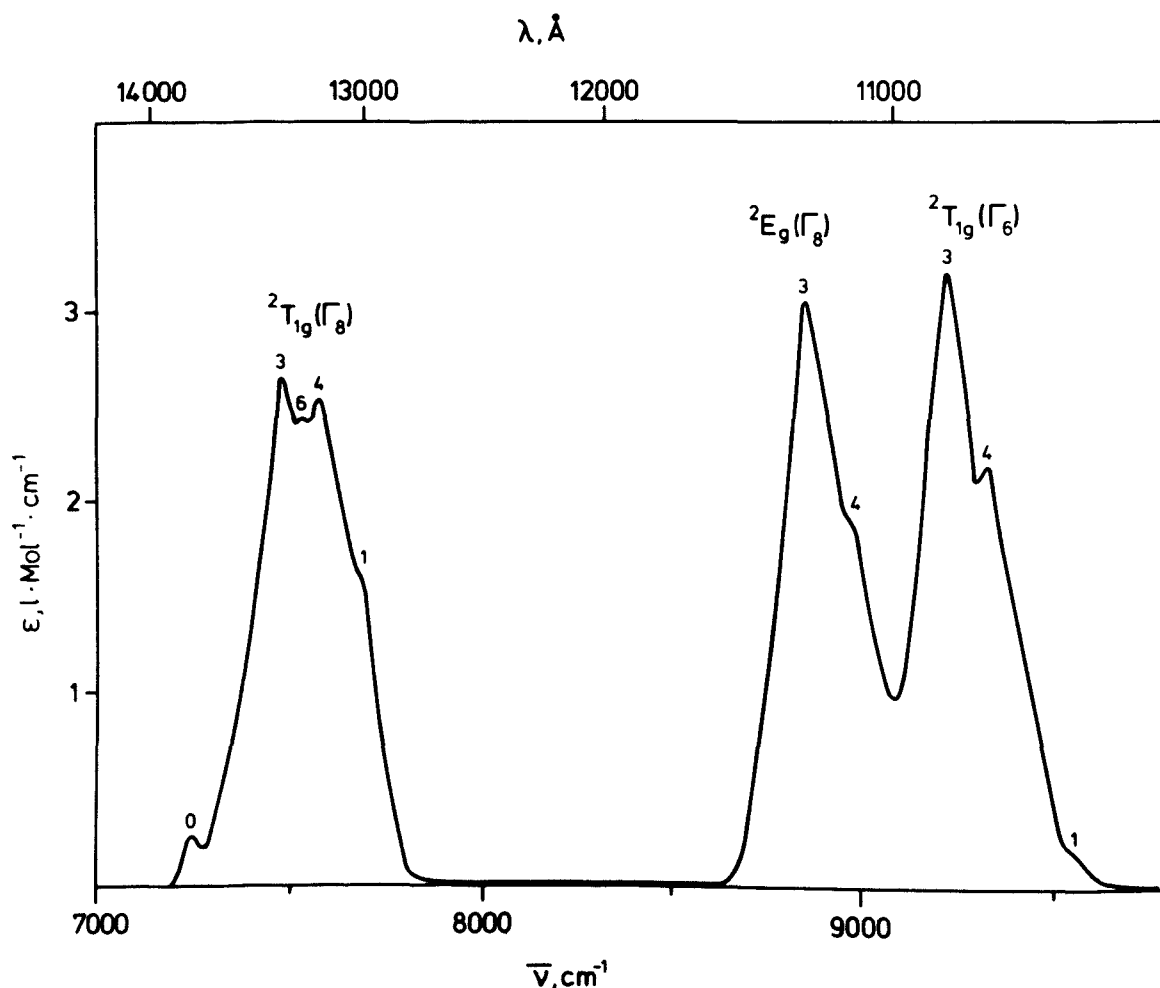


Abb. 49 Absorptionsspektrum (Transmission) eines K_2ReBr_6 -Einkristalls im nahen IR-Bereich bei 5 K

$${}^4A_{2g} < {}^2E_g, {}^2T_{1g} < {}^2T_{2g}(t_{2g}^3) < {}^4T_{2g}(t_{2g}^2e_g) < {}^4T_{1g} < \dots$$

Der Übergang vom Grundzustand zum ersten angeregten Quartett-Zustand ${}^4T_{2g}$ tritt erst im nahen UV-Bereich auf und soll daher in dieser Arbeit nicht näher untersucht werden. Die aus der t_{2g} -Unterschale resultierenden Terme spalten durch die Spin-Bahn-Kopplung weiter auf. ${}^2T_{1g}$ spaltet auf in Γ_6 und Γ_8 , ${}^2T_{2g}$ in Γ_7 und Γ_8 , während ${}^4A_{2g}$ und 2E_g beide in den vierfach entarteten Term Γ_8 übergehen. Danach sind fünf Übergänge möglich, die sich durch Banden im nahen infraroten und sichtbaren Spektralbereich bemerkbar machen. Die energetische Reihenfolge

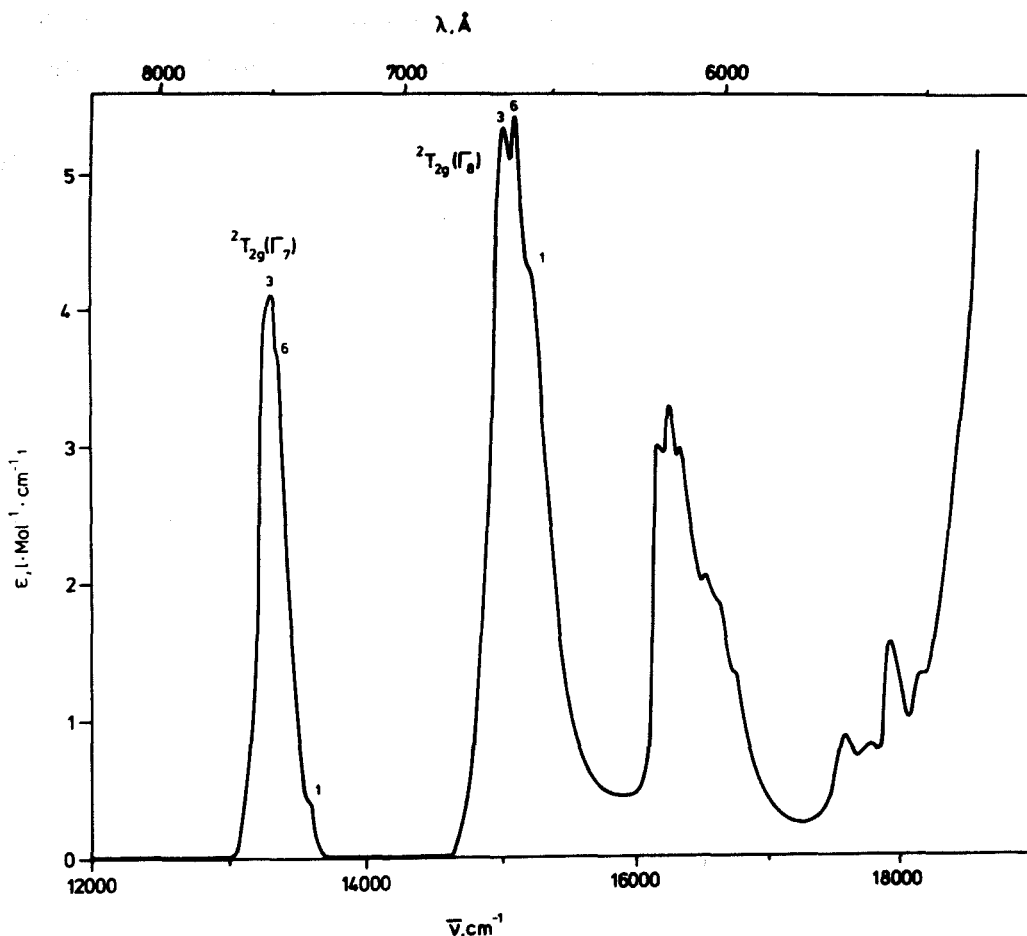


Abb. 50 Absorptionsspektrum (Transmission) eines K_2ReBr_6 -Einkristalls im sichtbaren Bereich bei 5 K

dieser Spaltterme ist in Übereinstimmung mit semiempirischen Ligandenfeldrechnungen von Eisenstein [40]:

$$\Gamma_8(^4A_{2g}) < \Gamma_8(^2T_{1g}) < \Gamma_8(^2E_g), \Gamma_6(^2T_{1g}) < \Gamma_7(^2T_{2g}) < \Gamma_8(^2T_{2g}) < \dots$$

Sie sind ähnlich wie beim K_2ReCl_6 angeordnet, allerdings zu längeren Wellenlängen verschoben. Im Gegensatz zum K_2ReCl_6 zeigen die $^2T_{2g}$ -Banden und auch das Paarspektrum im sichtbaren Bereich eine vergleichbare Extinktion wie die Banden im nahen IR.

Die Zuordnung der beobachteten Linien erfolgt an den Spektren, die bei der Temperatur des flüssigen Heliums gemessen wurden (Abb. 49 und 50).

Die einzelnen Absorptionsmaxima und Schultern bei 5 K sind in Tabelle 25 aufgeführt. Dabei sind mit 0 jeweils die schwingungslosen O-O-Übergänge bezeichnet. Von diesen konnte aber nur der Übergang für $^2T_{1g}$ (Γ_8) direkt nachgewiesen werden. Für die übrigen Quartett-Dublett-Übergänge wurden sie aus den Wellenzahl-differenzen der vibronischen Banden extrapoliert. Aus den experimentellen Bandenlagen wurden nach Formeln von Jørgensen [41] die wichtigen Parameter abgeschätzt und in Tabelle 26 mit den experimentell gefundenen Werten verglichen. Für die Ligandenfeldstärke, die hier nicht direkt bestimmbar ist, wurde $\Delta=25000 \text{ cm}^{-1}$ eingesetzt, ein Mittelwert aus den Angaben von Jørgensen [41] und Schenk et al. [55]. Die weiteren Parameter B und ρ wurden bestmöglichst angepaßt. Der Vergleich der hiermit berechneten Termlagen mit den experimentell gefundenen zeigt, daß die Wahl der Parameter vernünftig ist.

Die theoretischen Bandenlagen der O-O-Übergänge stimmen bis auf eine mittlere Abweichung von etwa 205 cm^{-1} mit denen der Spektren überein. Damit liegt die Abweichung beim K_2ReBr_6 in der gleichen Größenordnung wie beim K_2ReCl_6 [56]. Bei beiden Systemen dürfte der Grund für die Abweichung in der nicht kubischen Gittersymmetrie bei tiefen Temperaturen zu suchen sein. K_2ReCl_6 zeigt bei 111, 103, 76 und 12 K Phasenübergänge [52,142-144], K_2ReBr_6 bei 269, 256, 246, 225 und 15 K [145-147], von denen der erste den Übergang von der kubischen zu einer tetragonal, die weiteren den zu orthorhombisch, mono- oder triklin verzerrten Strukturen bewirken, vgl. [35,148]. Die Phasenübergänge können durch-

Tabelle 25: Absorptionsbanden des $K_2 ReBr_6$ -Einkristalls bei fl. Helium-Temperatur (extrapolierte schwingungslose Übergänge in Klammern)

Peak Nr.	Wellenlänge (\AA)	Energie, cm^{-1}	Energie-differenz zu 0, cm^{-1}	Zuordnung
0	13810	7241	0	${}^2T_{1g}(\Gamma_8)$ 0 - 0
3	13375	7477	236	ν_3
6	13275	7533	292	$\nu_6 + \nu_1$
4	13200	7576	335	$\nu_4 + \nu_1$
1	13025	7678	437	$\nu_3 + \nu_1$
0	(11600)	(8621)	0	${}^2E_g(\Gamma_8)$ 0 - 0
3	11290	8857	236	ν_3
4	11170	8953	332	$\nu_4 + \nu_1$
0	(11125)	(9004)	0	${}^2T_{1g}(\Gamma_6)$ 0 - 0
3	10840	9225	221	ν_3
4	10710	9337	333	$\nu_4 + \nu_1$
1	10456	9564	565	$\nu_3 + \nu_1 + \text{Gitter}$
0	(7651)	(13074)	0	${}^2T_{2g}(\Gamma_7)$ 0 - 0
3	7515	13307	233	ν_3
6	7480	13369	295	$\nu_6 + \nu_1$
1	7360	13587	513	$\nu_3 + \nu_1 + \text{Gitter}$
0	(6760)	(14794)	0	${}^2T_{2g}(\Gamma_8)$ 0 - 0
3	6660	15015	221	ν_3
6	6625	15094	300	$\nu_6 + \nu_1$
1	6570	15221	427	$\nu_3 + \nu_1$

Tabelle 25 : Fortsetzung

Peak Nr.	Wellenlänge (Å)	Energie, cm ⁻¹	Energie-differenz zu 0, cm ⁻¹	Zuordnung
a	6180	16181	%	} Paar-Spektren
b	6144	16276		
c	6120	16340		
d	6050	16529		
e	6020	16611		
f	5980	17722		
g	5690	17575		
h	5630	17762		
i	5575	17937		
j	5510	18149		

Tabelle 26 : Vergleich beobachteter 0-0-Übergänge und berechneter Dublett-Term-Energien für ReBr₆²⁻ bei der Temperatur des flüssigen Heliums

Term	Berechnete Energie des 0-0-Überganges in cm ⁻¹	Experimentelle Energie des 0-0-Überganges in cm ⁻¹	
² T _{1g} (Γ ₈)	$21B - \frac{5\zeta^2}{56B} - K_1 \frac{B^2}{\Delta} + \frac{\zeta^2}{35B} =$	7161	7241
² E _g (Γ ₈)	$21B - K_2 \frac{B^2}{\Delta} + \frac{\zeta^2}{35B} =$	8447	8621
² T _{1g} (Γ ₆)	$21B - 24 \frac{B^2}{\Delta} + \frac{\zeta^2}{35B} =$	8658	9008
² T _{2g} (Γ ₇)	$35B - 176 \frac{B^2}{\Delta} + \frac{\zeta^2}{35B} =$	13285	13089
² T _{2g} (Γ ₈)	$35B - 176 \frac{B^2}{\Delta} + \frac{\zeta^2}{35B} + \frac{33\zeta^2}{280B} =$	14983	14798

mit $\Delta = 25\,000\text{ cm}^{-1}$ $B = 4\,00\text{ cm}^{-1}$ $\zeta = 24\,00\text{ cm}^{-1}$ $k_1 = k_2 = 57$

aus mit einer tetragonalen Elongation des Komplexoktaeders verbunden sein, wie unter anderem aus Mössbauerspektren am isostrukturellen K_2SnCl_6 hervorgeht [67,71]. Die experimentell ermittelten O-O-Übergänge zeigen auch eine relativ gute Übereinstimmung mit den von Patterson et al. gefundenen Werten, die aus Lumineszenzmessungen an Re^{4+} dotierten Cs_2ZrBr_6 -Einkristallen gewonnen wurden [53,59].

Nach Festlegung der O-O-Übergänge wurden die Energien der vibronisch induzierten Banden anhand der Wellenzahldifferenzen ermittelt und die Art der verschiedenen Schwingungsübergänge durch Vergleich mit den aus IR- und Raman-Spektren bekannten Daten bestimmt. Hierbei erwiesen sich die von Schwochau und Krasser [50] für K_2ReBr_6 angegebenen Energien ($\nu_1 = 218$; $\nu_2 = 170$; $\nu_3 = 221$ [149]; $\nu_4 = 125$; $\nu_5 = 177$; $\nu_6 = 77 \text{ cm}^{-1}$) als geeigneter als die für Cs_2ReBr_6 berichteten [44]. Die in Tabelle 25 aufgeführten Wellenzahlen der mit den elektronischen Übergängen gekoppelten Schwingungen liegen zum Teil etwas tiefer als die der Infrarot- bzw. Ramanschwingungen [50]. Diese beziehen sich auf den elektronischen Grundzustand, während die hier beobachteten Übergänge die Bindungsverhältnisse in angeregten Elektronenzuständen widerspiegeln. Alle Tieftemperaturbanden des K_2ReCl_6 als System mit Inversionszentrum enthalten ungerade Schwingungszustände. Insbesondere taucht hier ν_3 auf, eine Schwingung von der Symmetrie t_{1u} . Die totalsymmetrische Komplexschwingung ν_1 (a_{1g}) wird bei allen Elektronenübergängen nur in Verbindung mit einer anderen Schwingung ungerader Rasse, in diesem Fall ν_3 , angeregt. Beim Erwärmen von 5 K auf 77 K tritt eine Rotverschiebung des gesamten vibronischen Bandensystems um durchschnittlich 40 cm^{-1} auf.

Neben den normalen elektronischen Interkombinationsbanden des $Re(IV)$ im kubischen Bromligandenfeld treten zwischen 16000 und 18000 cm^{-1} noch kleinere Absorptionsbanden auf, ähnlich wie bei K_2ReCl_6 [56,57]. Da sie im Lösungsspektrum [41] nicht sichtbar sind, kann auch hier eine zusätzliche Aufspaltung durch einen statischen Jahn-Teller-Effekt ausgeschlossen werden. Ebenso

sind die Absorptionsbanden nicht dem ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ -Übergang zuzuschreiben, da dieser erst bei 21000 cm^{-1} erscheint [55]. Da die fraglichen Absorptionsbanden auch im Spektrum verdünnter Re^{4+} -Systeme in $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{SnCl}_6$ [55] nicht nachweisbar sind, werden sie möglicherweise durch Paarwechselwirkungen der Re-Zentralatome hervorgerufen. Wie bei K_2ReCl_6 beobachtet man auch hier eine leichte Rotverschiebung um 20 cm^{-1} , sowie eine Abnahme der Extinktion bei Erhöhung der Temperatur auf 77 K. Die Intensitäten der Paarspektren sind beim Hexabromo- jedoch viel größer als bei Hexachlororhenat, was auf eine verstärkte Kopplung der Re(IV) -Ionen über die Bromliganden schließen läßt. Weiterhin fällt beim Vergleich der Spektren des K_2ReCl_6 mit denen des K_2ReBr_6 auf, daß die elektronischen Übergänge des Re(IV) im Chlorligandenfeld viel stärker mit Schwingungen der Komplexoktaeder gekoppelt sind als dies im Bromligandenfeld der Fall ist. Dies geht aus der geringeren Auflösung der Schwingungsfeinstrukturen hervor. Auch die Aufspaltung der Peakmaxima, die beim K_2ReCl_6 beobachtet wurde, fehlt beim K_2ReBr_6 .

ANHANG 2

Berechnung der inelastischen Wechselwirkungen mit dem Computer-
Programm "MARLOWE"

Der inelastische Energieübertrag bei Einzelstößen wird im Computer-Programm "MARLOWE" [23,150,151] anhand der folgenden Gleichung bestimmt:

$$IL(R, E) = \frac{0,045}{\pi} \frac{S_e}{a_{12}^2} \cdot \exp\left(-\frac{0,3 R}{a_{12}}\right), \quad (6)$$

- IL = Inelastische Energieübertragung,
 R = Abstand zwischen den Stoßpartnern, Å
 E = Energie des Projektils vor dem Stoß, eV
 S_e = elektronischer Abbremswirkungsquerschnitt
 a_{12} = Abschirmlänge für inelastische Abbremsung, Å.

a_{12} berechnet sich zu:

$$a_{12} = \left(\frac{9}{128} \pi^2\right)^{1/3} a_H (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3}, \text{ vgl. [152]}, \quad (7)$$

- a_H = Bohr-Radius = 0,529 Å
 Z_1 = Kernladung des Projektils
 Z_2 = Kernladung des Targetatoms.

S_e wird nach Lindhard, Scharff und Schiøtt [153] eingesetzt zu:

$$S_e = 7,51 [3\pi^2 e^2 a_H / 32] \cdot [Z_1 + Z_2] \frac{v}{v_0}, \quad (8)$$

- e = Elektrische Elementarladung
 v = Geschwindigkeit-Projektil Å/sec.
 v_0 = Lichtgeschwindigkeit.

Bei nicht zu unterschiedlichen Massen von Projektil und Targetatomen wurde ein relativ ähnlicher Wert für die Energieübertragung IL auch mit den Wirkungsquerschnitten von Firsov [154] erhalten [155]:

$$S_e = (8e^2 \cdot a_H) z_1^{7/6} \cdot z_2 (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{-3/2} \cdot \frac{v}{v_0} \quad (9)$$

Nach den Vorstellungen von Firsov [154] wird die kinetische Energie der Projektilelektronen in einem quantenmechanischen Austausch auf die Elektronen des Targetatoms übertragen. Nachdem Stoß sind beide Atome, Projektil und Target nicht mehr im elektronischen Grundzustand. Es gibt zur Zeit noch keine allgemein anwendbare Theorie, die den Anteil der Anregung für Target und Projektil einzeln beschreibt. In dieser Situation ist zunächst nur eine recht grobe Näherung möglich, die die Energie entsprechend dem Verhältnis der Elektronen verteilt. Für das System $\text{Re}/\text{K}_2\text{ReCl}_6$ hieße das bei einer mittleren Ordnungszahl der das Gitter bildenden Atome von 24, daß der Hauptanteil, etwa $3/4$ der Gesamtenergie, auf das Re-Atom entfällt. Diese Näherung ist zur Berechnung der Werte in Abb. 38 (Kurve II) angewandt.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer Verlag, Berlin 1966
- [2] H. Schmalzried, Festkörperreaktionen-Chemie des festen Zustands, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1971
- [3] H. Schmalzried und A. Navrotsky, Festkörperthermodynamik-Chemie des festen Zustands, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1975
- [4] G. Dearnaly, J.H. Freeman, R.S. Nelson und J. Stephen, Ion Implantation, Defects in Crystalline Solids, Vol. 8, North Holland Publ.Comp., Amsterdam 1973
- [5] Atomic Collisions in Solids, S. Datz, B.R. Appleton und C.D. Moak (Hrsg.), Plenum Press, New York 1975
- [6] Atomic Collisions in Solids, F.W. Saris und W.F. van der Weg (Hrsg.), North Holland Publ.Comp., Amsterdam 1976
- [7] G. Harbottle und N. Sutin, Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 1, 267 (1959)
- [8] H. Müller, Angew.Chem. 79, 128 (1967)
- [9] H. Müller, Atomkernenergie 16, 237 (1970)
- [10] G. Stöcklin, "Chemie heißer Atome", Verlag Chemie, Weinheim 1969 und erweiterte franz. Ausgabe, Masson et Cie, Paris 1972
- [11] Hot Atom Chemistry Status Report, IAEA, Wien 1975
- [12] A.G. Maddock, in International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series Two, Vol. 8, Radiochemistry, A.G. Maddock (Hrsg.), Butterworth, London 1975
- [13] W.F. Libby, J.Am.Chem.Soc. 62, 1930 (1940)
- [14] W.F. Libby, J.Am.Chem.Soc. 69, 2523 (1947)
- [15] J. Franck und E. Rabinowitch, Trans.Farad.Soc. 30, 125 (1934)
- [16] F. Seitz und J.S. Köhler, Solid State Phys. 2, 305 (1956)
- [17] J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram und G.H. Vineyard, Phys.Rev. 120, 1229 (1960)
- [18] G.H. Vineyard, Disc .Farad.Soc. 31, 7 (1961)

- [19] G.H. Kinchin und R.S. Pease, Repts.Progr.Phys. 18, 1 (1955)
- [20] R.R. Coltman, C.E. Klabunde, D.L. McDonald und J.K. Redman, J.Appl.Phys. 33, 3509 (1962)
- [21] J. Otterbach, Report Jül-832-RC (1972)
- [22] K. Rössler, J. Otterbach und G. Stöcklin, J.Phys.Chem. 76, 2499 (1972)
- [23] M.T. Robinson und I.M. Torrens, Phys.Rev.B 9, 5008 (1974)
- [24] M.T. Robinson, K. Rössler und I.M. Torrens, J.Chem. Phys. 60, 680 (1974)
- [25] K. Rössler und L. Pross, Radiochem.Radioanal.Letters 18, 291 (1974)
- [26] K. Rössler und M.T. Robinson, in Atomic Collisions in Solids, S. Datz, B.R. Appleton und C.D. Moak (Hrsg.), Plenum Press, New York 1975, Bd. 1, S. 237
- [27] K. Rössler, in Nukleare Methoden in der Festkörperchemie, Report-Jül-Conf-22, September 1976, S. 81; vgl. auch 9th Int. Hot Atom Chemistry Sympos., Blacksburg, USA, 18.-23. Sept. 1977, Kurzfass. S. 46
- [28] K. Rössler und L. Lindner, 9th Int. Hot Atom Chemistry Sympos., Blacksburg, USA, 18.-23. Sept. 1977, Kurzfass. S. 37
- [29] W. Pies und A. Weiss, Landolt-Börnstein, Neue Serie, Bd. 7a (Halogenide und Halogeno-Komplexe), K.H. Hellwege (Hrsg.), Hamburg, Springer Verlag, Berlin 1973
- [30] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Bd. 3, 2. Ausgabe, Wiley und Sons, New York 1965, S. 339
- [31] C.K. Jørgensen, Adv.Chem.Phys. 5, 33 (1961)
- [32] M. Kubo und D. Nakamura, Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 8, 257 (1966)
- [33] R.L. Armstrong und H.M. van Driel, in Advances in NQR-Spectroscopy, Vol. II, ed. J.A.S. Smith, Heyden und Sons, London 1975, S. 179
- [34] D. Nakamura, R. Ikeda und M. Kubo, Coord.Chem.Rev. 17, 281 (1975)

- [35] K. Rössler und J. Winter, Chem.Phys.Letters 46, 566 (1977)
- [36] C.K. Jørgensen, Acta Chem.Scand. 9, 710 (1955)
- [37] C. Rulfs und R.J. Meyer, J.Am.Chem.Soc. 77, 4505 (1955)
- [38] C.K. Jørgensen, Mol.Phys. 2, 309 (1959)
- [39] G.B. Schmidt und W. Herr, Z.Naturforschg. A16, 748 (1961)
- [40] J.C. Eisenstein, J.Chem.Phys. 34, 1628 (1961)
- [41] C.K. Jørgensen und K. Schwochau, Z.Naturforschg. 20a, 65 (1965)
- [42] K. Schwochau, Report Jül-465-RC (1967)
- [43] D.M. Adams und H.A. Gebbie, Spektrochim.Acta 19, 925 (1963)
- [44] L.A. Woodward und M.J. Ware, Spectrochim.Acta 20, 711 (1964)
- [45] G.N. Krynauf und C.W.F.T. Pistorius, Z.Phys.Chem.N.F. (Frankfurt) 43, 113 (1964)
- [46] P.B. Dorain und R.G. Wheeler, Phys.Rev.Letters 15, 968 (1965)
- [47] D.H. Brown, D.R. Russell und D.W.A. Sharp, J.Chem.Soc. A 1966, 18
- [48] P.B. Dorain und R.G. Wheeler, J.Chem.Phys. 45, 1172 (1966)
- [49] P.B. Dorain, Transition Metal Chem. 4, 1 (1968)
- [50] K. Schwochau und W. Krasser, Z.Naturforschg. 24a, 403 (1969)
- [51] A.R. Reinberg und S.G. Parker, Phys.Rev. B1, 2085 (1970)
- [52] G.P. O'Leary und R.G. Wheeler, Phys.Rev. B1, 4409 (1970)
- [53] H.H. Patterson, J.L. Nims und C.M. Valencia, J.Mol. Spectroscopy 42, 567 (1972)
- [54] M.L. Metha, J.Mol.Spectroscopy 42, 208 (1972)
- [55] H.J. Schenk und K. Schwochau, Z.Naturforschg. 28a, 89 (1973)
- [56] L. Pross, Report Jül-978-NC (1973)
- [57] L. Pross, K. Rössler und H.J. Schenk, J.inorg.nucl. Chem. 36, 317 (1974)
- [58] L. Pross, K. Rössler und H.J. Schenk, Proc.Symp.Thermo-dynamic, Spectral and Structural Features of Interaction between Molecules, Exited Molecules or Ions and Ligands, Wepion-Leuven, Belgien, 16.-20. Sept. 1974, S. 237

- [59] H.H. Patterson, S.M. Khan und C.M. Valencia,
Bull.Am.Phys.Soc. 19, 170 (1974)
- [60] S.M. Khan, H.H. Patterson und T.G. Harrison,
Bull.Am.Phys.Soc. 20, 866 (1975)
- [61] H.-H. Schmidtke und R. Wernicke, Chem.Phys.Letters
40, 339 (1976)
- [62] R. Wernicke, Dissertation, Universität Düsseldorf,
1977
- [63] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage,
Zinn Teil C 1, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.,
1972, S. 345 ff.
- [64] R.A. Walton, R.W. Matthews and C.K. Jørgensen,
Inorg.Chim.Acta 1, 355 (1967)
- [65] M. Debeau und K.M. Krauzman, C.R.Acad.Sci. (France)
B264, 1724 (1967)
- [66] I.R. Beattie und T.R. Gilson, Proc.Roy.Soc. A307, 407 (1968)
- [67] J. Winter, K. Rössler, J. Bolz und J. Pelzl,
phys.stat.sol. 74, 193 (1976)
- [67a] J. Pelzl, W. Henkel, J. Winter und K. Rössler, Proc.
Fifth Internat.Conf. on Raman Spectroscopy, Freiburg/
Breisgau, 2.-8. September 1976, E.D. Schmidt, J.
Brandmüller, W. Kiefer, B. Schrader, H.W. Schrötte
(Hrsg.), H.F. Schulz Verlag, Freiburg 1976, S. 620
- [67b] J. Pelzl, P. Engels und R. Florian, phys.stat.sol.(b)
82, 145 (1977)
- [68] R. Bell, K. Rössler, G. Stöcklin und S.R. Upadhyay,
KFA-Report Jül-625-RC, 1969, J.inorg.nucl.Chem. 34,
461 (1972)
- [69] K. Rössler, Proc. XIII Intern.Conf.Coordination Chem.
Cracow-Zakopane, Sept. 1970, Vol. I, 17 (1970)
- [70] K. Rössler und K.H. Jansen, Ber.Bunsenges.Phys.Chem.
79, 1001 (1975)
- [71] J. Winter, Report-Jül-1419, Mai 1977
- [72] K. Rössler und J. Winter, Int.Conf.Defects in Insu-
lating Crystals, Gatlinburg, USA, 9.-14. Okt. 1977,
Conf.-771002, Kurzfass. S. 36 0
- [73] W. Herr, Z.Naturforsch. 7b, 55 (1952)
- [74] W. Herr, Z.Elektrochem. 56, 911 (1952)

- [75] G.K. Schweitzer und D.L. Wilhelm, J.Inorg.Nucl.Chem. 3, 1 (1956)
- [76] D.J. Apers and A.G. Maddock, Trans.Farad.Soc. 56, 498 (1960)
- [77] H. Müller, Angew.Chem. 75, 1132 (1963)
- [78] H. Müller, J.inorg.nucl.Chem. 27, 1745 (1965)
- [79] H. Müller, Chemical Effects of Nuclear Transformation, IAEA, Wien 1965, Band II, S. 359
- [80] H. Müller, J.inorg.nucl.Chem. 28, 2081 (1966)
- [81] H. Müller, J.inorg.nucl.Chem. 29, 2167 (1967)
- [82] H. Müller, Radiochim.Acta 9, 167 (1968)
- [83] H. Müller, J.inorg.nucl.Chem. 31, 1579 (1969)
- [84] H. Müller und S. Martin, J.inorg.nucl.Chem.Letters 5, 761 (1969)
- [85] H. Müller und D. Cramer, Radiochem.Acta 14, 78 (1970)
- [86] H. Müller und S. Abberger, Radiochem.Acta 19, 176 (1973)
- [87] H. Müller, 9th Int. Hot Atom Chemistry Symposium, Blacksburg, USA, 18.-23. Sept. 1977, Kurzfass. S. 30
- [88] H. Müller, E.H.M. Diefallah und S. Martin, 9th Int. Hot Atom Chemistry Symposium, Blacksburg, USA, 18.-23. Sept. 1977, Kurzfass. S. 50
- [89] K. Rössler und L. Pross, Proc.Symp. on Thermodynamics, Spectral and Structural Features of Interactions between Molecules, Excited Molecules of Ions and Ligands, Leuven-Wepion, 16.-20. Sept. 1974, S. 237
- [90] K. Rössler, J.Physique 37, C7-279 (1976)
- [91] J. Winter und K. Rössler, Verhandl. DPG (VI), Bd. 10, S. 602 (1975), s. auch AED-CONF-1975-056-105
- [92] J. Winter, L. Pross und K. Rössler, 8th Int. Hot Atom Chemistry Symposium, Spa, Belgien, 25.-30. Mai 1975, s. auch AED-CONF-1975-204-020
- [93] J. Winter und K. Rössler, J.Physique 37, C7-265 (1976)
- [94] F. Baumgärtner und P. Reichhold, in Chemical Effects of Nuclear Transformations, IAEA, Wien 1961, Bd. II, S. 319
- [95] N. Ikeda, K. Saito und K. Tsuji, Radiochim.Acta 13, 90 (1970)

- [96] K. Yoshihara, G.K. Wolf und F. Baumgärtner, Radiochim. Acta 21, 96 (1974)
- [97] F. Krauss und H. Steinfeld, Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 64, 2554 (1931)
- [98] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. I, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960, S. 649
- [99] A. Sosin und H.H. Neely, Rev. Sci. Instrum. 32, 922 (1961)
- [100] W.P. Knox und J.D. Cuthbert, Rev. Sci. Instrum. 39, 1181 (1968)
- [101] P. Vajda und J. Cori, Rev. Sci. Instrum. 40, 690 (1969)
- [102] B.C. Passenheim, B.D. Kitterer, T.M. Flanagan und R. Denson, Rev. Sci. Instrum. 45, 1365 (1974)
- [103] L. Pross, J. Hemmerich und K. Rössler, Rev. Sci. Instrum. 47, 353 (1976)
- [104] G.W. Schweimer, Nucl. Phys. A100, 537 (1967)
- [105] K. Schmidt und H. Münzel, Report KFK-1288 (1970)
- [106] S.M. Qaim, R. Wölflle und G. Stöcklin, J. inorg. nucl. Chem. 36, 3639 (1974)
- [107] V. Krivan und H. Münzel, J. Radioanal. Chem. 15, 575 (1973)
- [108] S.M. Qaim, Nat. Bur. Stand. (US) Sec. Publ. 425, 664 (Okt. 1975)
- [109] W.W. Wendtland und H.G. Hecht, "Reflectance Spectroscopy", Interscience Publ., New York 1966
- [110] G. Kortüm, Reflexionsspektroskopie, Springer-Verlag, Berlin 1969
- [111] C.K. Jørgensen, Advan. Chem. Phys. 5, 33 (1963)
- [112] E. Mollwo und W. Roos, Göttinger Nachrichten 107 (1934)
- [113] M. Edstrand, M. Inge und N. Ingri, Acta. Chem. Scand. 9, 122 (1955)
- [114] O.S. Oen, Report O.R.N.L.-4897, S. 48 (1973)
- [115] C.K. Jørgensen und W. Preetz, Z. Naturforschg. 22a, 945 (1967)
- [116] C.K. Jørgensen, W. Preetz und H. Homburg, Inorg. Chim. Acta 5, 223 (1971)
- [117] G.E. Kimball, J. Chem. Phys. 8, 188 (1940)

- [118] E. König und S. Kremer, *Ligand Field Energy Diagrams*, Plenum Press, New York 1977
- [119] H. L. Schläfer und G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1967
- [120] F. Basolo und R.G. Pearson, *Mechanismen in der anorganischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 57
- [121] T.B. Brill, R.C. Gearhart und W.A. Welsch, *J. Magnet. Resonance* 13, 27 (1974)
- [122] R.F. Bryan, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 733 (1964)
- [123] H. Fujii und M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Japan* 43, 1933 (1970)
- [124] V.S. Griffith und G.A.W. Derwisch, *J. Mol. Spectroscopy* 3, 165 (1959)
- [125] J.B. Marion und F.C. Young, *Nuclear Reaction Analysis*, North-Holland, Amsterdam 1968, S. 140 ff.
- [126] J. Csikai, M. Buczkó, Z. Bödy und A. Demény, *Atom. Energ. Rev.* 7, 93 (1969)
- [127] B.P. Bayhurst, J.S. Gilmore, R.J. Prestwood, J.B. Wilhelmy, N. Jarmine, B.H. Erkkila und R.A. Hardekopf, *Phys. Rev.* C12, 451 (1975)
- [128] L. Stewart und E.D. Arthur, *Symposium on Neutron Cross Sections from 10 to 40 MeV*, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, 1977, ed. M.R. Bhat und S. Pearlstein, BNL-NCS-50681, 1977, S. 435
- [129] K. Rössler, Institut für Chemie 1 (Nuklearchemie) der KFA Jülich, unveröffentlichte Ergebnisse
- [130] W. Westmeier und K. Rössler, Institut für Kernchemie, Universität Marburg und Institut für Chemie 1 (Nuklearchemie), KFA Jülich, Publikation in Vorbereitung
- [131] J. Pauly und P. Süe, *J. Phys. Radium.* 18, 22 (1957)
- [132] T.L. Brown, W.G. McDuggle und L.G. Kevit, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3645 (1970)
- [133] W. Brandt, in *Atomic Collisions in Solids*, ed. S. Datz, B.R. Appleton, C.D. Moak, Plenum Press, New York 1975, Bd. 1, S. 261

- [134] C.E. Moore, National Standard Reference Data Series 34, U.S. Government Printing Office, Washington D.C. 1970
- [135] J. Fenger, Thesis, Risø-Report 311, Danish Atomic Energy Commission (1974)
- [136] R.D. Shannon und C.T. Prewitt, Acta Cryst. B25, 925 (1969)
- [137] E.R. Lippincott und R. Schroeder, J.Chem.Phys. 23, 1131 (1955)
- [138] M. Kubo und D. Nakamura, Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 8, 257 (1966)
- [139] C. Jeandey, Dissertation, Université Scientifique et Medicale de Grenoble, 1974 (N^o A.O. 10288)
- [140] H. Müller und S. Martin, Z.anorg.allg.Chem., im Druck (1978)
- [141] Y. Tanabe und S. Sugano, J.Phys.Soc. 9, 753 (1954)
- [142] R.H. Busey, H.H. Dearman und R.B. Bevan, J.Phys.Chem. 66, 82 (1962)
- [143] H.G. Smith und S.E. Bacon, J.Appl.Phys. 37, 979 (1966)
- [144] G.P. O'Leary, Phys.Rev.Letters 23, 782 (1969)
- [145] R.H. Busey und E. Sonder, J.Phys.Chem. 36, 93 (1962)
- [146] R. Ikeda, D. Nakamura und M. Kubo, J.Phys.Chem. 69, 2101 (1965)
- [147] R.H. Busey, R.B. Bevan und R.A. Gilbert, J.Phys.Chem. 69, 3471 (1965)
- [148] K. Rössler und J. Winter, Jahn Teller Symposium, Bad Honnef, 19.-21. Juli, AED-Conf-1976-257-001
- [149] K. Schwochau und W. Krasser, persönliche Mitteilung
- [150] M.T. Robinson, Consultant Symposium: The Physics of Irradiation Produced Voids, Harwell Report AERE-R 7934 (1975), S. 18-36
- [151] M.T. Robinson, Vorwort zum Computer-Programm "MARLOWE, Version 10", 1974, beziehbar über Euratom-Ispra, Italien
- [152] O.B. Firsov, Zh.Eksp.Teor.Fiz. 33, 696 (1957), Sov. Phys.-JETP 6, 534 (1957)
- [153] J. Lindhard, M. Scharff und H.E. Schiøtt, Kgl.Danske Videnskab.Selskab, Mat.-Fys.Medd. 33, No. 14 (1963)
- [154] O.B. Firsov, Zh.Eksp.Teor.Fiz. 36, 1517 (1959), Sov. Phys.-JETP 36, 1076 (1959)
- [155] M.T. Robinson, Solid State Department, ORNL, USA, persönliche Mitteilung