

mit der Drehspiegelmethode zur Lebensdauermessung⁵ bestimmt werden. Die Methode ist im wesentlichen begrenzt durch die Empfindlichkeit der Photo-EMK-Messung, die bei der genannten oszillographischen Meßanordnung bei etwa $50 \mu\text{V}$ liegt. Die Photo-EMK selbst hängt neben dem Dotierungsgradienten von der relativen Zusatzdichte $\Delta p/p_0$ ab. Da $\Delta p < p_0$ gelten soll, ergibt sich mit $\Delta p/p_0 \approx 0,1$ und $x_2 - x_1 = 1 \text{ mm}$ für den kleinsten meßbaren Gradienten

$$\text{grad } p_0 = 10^{-2} \cdot \frac{p_0}{x} \text{ cm}^{-1}. \quad (6)$$

In Tab. 1 sind die Resultate einer derartigen Messung denen einer Potentialmessung gegenübergestellt.

Die experimentellen Werte zeigen unter Berücksich-

⁵ W. HEYWANG u. M. ZERBST, Z. Naturforschg. **11 a**, 256 [1956].

Stab-abschnitt <i>x</i> mm	Dotierung <i>p</i> cm ⁻³	grad <i>p</i> cm ⁻⁴	
		Potential-messung	Photoeffekt-methode
0–5	$4,6 \cdot 10^{12}$	$2,8 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^{12}$
5–10	$6 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{12}$
10–15	$7 \cdot 10^{12}$	$1,8 \cdot 10^{12}$	$2,9 \cdot 10^{12}$
15–20	$7,8 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{12}$

Tab.1. Experimentelle Bestimmung des Dotierungsgradienten.

tigung der sehr hohen Dotierungsgradienten (und damit hoher Empfindlichkeit gegenüber der Bestimmung von x_1 und x_2) eine gute Übereinstimmung beider Methoden.

Hyperfeinstruktur gelöster Kupferionen bei paramagnetischer Resonanz

Von E. LUTZE und D. BÖSNECKER

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. **14 a**, 755–758 [1959]; eingegangen am 9. Juli 1959)

Paramagnetische Resonanzabsorption tritt bei Übergängen zwischen den ZEEMAN-Niveaus eines paramagnetischen Ions, Atoms oder Moleküls auf. Jedes Energieniveau der Quantenzahl J spaltet im Magnetfeld H in $2J+1$ Terme mit der magnetischen Zusatzenergie $\Delta E = g \mu_B H M_J$ auf, wobei die magnetische Quantenzahl M_J von $+J$ bis $-J$ läuft (g LANDESCHER Aufspaltungs faktor, μ_B BOHRSCHE Magneton). Da bei den verwendeten Meßanordnungen nur Übergänge von M_J um ± 1 erlaubt sind, ergibt sich hieraus die Resonanzbedingung

$$h\nu = g \mu_B H. \quad (1)$$

Aus dem Verhältnis ν/H läßt sich sehr genau der g -Faktor bestimmen, dessen Wert Aufschluß über den Beitrag des Bahn- und des Eigendrehimpulses zum magnetischen Moment eines Ions gibt. Aus Breite, Form und Temperaturabhängigkeit dieser Parameter der Resonanzkurve lassen sich Aussagen über den Einfluß der verschiedenen Relaxationsmechanismen gewinnen.

In Kristallen bewirkt das elektrische Feld der Kristallbausteine am Ort des paramagnetischen Ions eine Verschiebung und eine weitere Aufspaltung der Energeterme. g -Wert und Kurvenparameter werden im allgemeinen richtungsabhängig, so daß man aus Untersuchung der Anisotropie des Spektrums die Symmetrie des Kristallfeldes bestimmen kann.

Weitere Auskünfte erhält man aus einer eventuell auftretenden Hyperfeinstruktur. Diese entsteht bei einer Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Kerns und dem Magnetfeld, das von den Bahn- und Spinkräften der Elektronen herrührt. Diese Wechselwirkung bewirkt unter günstigen Bedingungen (z. B. hinreichend großer Entkopplung der einzelnen Spins

voneinander, d. h. großer Verdünnung) eine weitere Aufspaltung jedes Elektronenniveaus in $2I+1$ Komponenten (I Kernspin).

Die Methode der paramagnetischen Resonanzabsorption läßt sich auch an Ionen in Lösung durchführen. Die Untersuchung gelöster paramagnetischer Ionen bietet sogar gewisse Vorteile, wenn man Auskünfte vor allem über die chemische Bindung haben will. Befindet sich nämlich das paramagnetische Ion in einer flüssigen Lösung, so wird durch die rasche Bewegung der einzelnen Moleküle des Lösungsmittels über den anisotropen Beitrag, wie er in festen Kristallen vorliegt, gemittelt. WEISSMAN und BANFILL¹ konnten zeigen, daß der anisotrope Teil im Mittel keinen Beitrag zur Aufspaltung liefert, solange die Bewegungsenergie der Moleküle groß gegen die Hfs-Aufspaltung ist. Das ist bei flüssigen Lösungen praktisch immer der Fall. Daher kann man bei Untersuchungen in Lösungen ein Spektrum erwarten, das für die Deutung chemischer Bindungsfragen geeigneter ist, weil der Einfluß der Anisotropie der Kristallfelder wegfällt. Experimentell bietet die Untersuchung in Lösungen als weiteren Vorteil, daß man leicht in der Lage ist, die Spin-Spin-Wechselwirkung, die hauptsächlich vom mittleren Abstand der einzelnen Ionen abhängt, zu verändern. Dazu braucht nur die Konzentration der Lösung variiert zu werden, was bei Verwendung von Mischkristallen nicht so einfach und schnell geschehen kann. Als Nachteil besteht bis jetzt das Fehlen einer quantitativen Theorie über den Relaxationsmechanismus.

Der Nachweis der paramagnetischen Resonanz beruht praktisch immer auf der Absorption der Energie eines Strahlungsfeldes. Bei Magnetfeldern von einigen Tausend Gauß tritt die Resonanz auf Grund der Gl. (1) bei einigen 10^{10} Hz, d. h. im Mikrowellengebiet, auf. Man bringt daher die zu untersuchende Substanz in einen Hohlraumresonator, dessen Güteänderung beim Auftreten der Resonanz elektronisch nachgewiesen wird. Die hier verwendete Apparatur stellt die Weiterentwick-

¹ S. T. WEISSMAN u. P. BANFILL, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2534 [1953].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

lung der früher² beschriebenen dar. Sie arbeitet bei Wellenlängen von $\lambda \approx 3$ cm. Der zylindrische Reflexions-hohlraumresonator schwingt im H_{011} -Zustand und ist ab-kühlbar; die Klystronfrequenz wird automatisch auf seine Resonanzfrequenz stabilisiert. Zum Nachweis der paramagnetischen Resonanz wird dem statischen Mag-netfeld ein niederfrequentes magnetisches Wechselfeld von einigen Gauß Hub überlagert, das im Kristalldetek-tor, der im H-Arm eines Magischen T's liegt, eine Wech-selspannung hervorruft, deren Phase die Information über die paramagnetische Resonanzkurve enthält. Nach selektiver Verstärkung gelangt die Signalspannung zum Phasendetektor, dessen Ausgang auf einen Kompensa-tionsschreiber gegeben wird. Man erhält auf diese Weise die Ableitung der paramagnetischen Resonanzkurve auf dem Schreiber. Die aus Messungen des Rauschabstandes von 10^{-6} DPPH extrapolierte Empfindlichkeit beträgt 10^{-11} Mol/Gauß Halbwertsbreite bei Zimmertemperatur.

Die Messungen wurden an zweiwertigen Kupferionen im Kupfersulfat und im Kupfertetraminsulfat durchgeführt. Beim Cu^{2+} -Ion fehlt in der 3 d-Schale ein Elektron: die Spin- und Bahngeschwindigkeiten sind daher $S=1/2$ und $L=2$. Es tritt nur ein Elektronenübergang bei paramagnetischer Resonanz auf. Während bei ver-dünnten $CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ die erste Hyperfeinstruktur gemessen wurde (PENROSE³), konnte man beim Kupfer-sulfat noch keine Hfs nachweisen. Es wäre auch nach der älteren Theorie keine große Hfs-Aufspaltung für den ²D-Grundzustand zu erwarten, weil das magnetische Elektron in einer d-Schale ist ($3d^9$). Nach ABRAGAM und PRYCE⁴ muß man wie beim zweiwertigen Mangan annehmen, daß sich ein sehr kleiner Teil der Ionen in einem angeregten ²D-Zustand befindet, wo das Elektron aber s-Charakter hat, nämlich $3s4p^63d^94s$. Durch die Größe der Zumischung kann man die beobachtete Hyperfeinstruktur deuten. Dieser Effekt trägt den Namen Konfigurationswechselwirkung.

Die Substanzen wurden in Glycerin gelöst und bei Zimmertemperatur und der des flüssigen Sauerstoffs untersucht. Dabei konnte bei niedriger Temperatur eine Hyperfeinstruktur beobachtet werden, die sich mit dem vereinfachten HAMILTON-Operator des Spins

$$\mathcal{H} = g \mu_B H S + A I S \quad (2)$$

beschreiben läßt.

Im einzelnen zeigte sich:

a) $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$

Bei 0,02-m. Lösung in Glycerin (wenn alle Cu-Ionen gleich weit voneinander entfernt sind, beträgt ihr mittlerer Abstand dann ca. 110 Å) wird auch bei der Abkühlung keine Hyperfeinstruktur beobachtet. Dagegen nimmt die Linienbreite sehr stark mit der Temperatur

ab (von 800 Gauß bei 300 °K bis auf 56 Gauß bei 90 °K)*, und auch der g -Faktor vermindert sich von 2,17 auf 2,07.

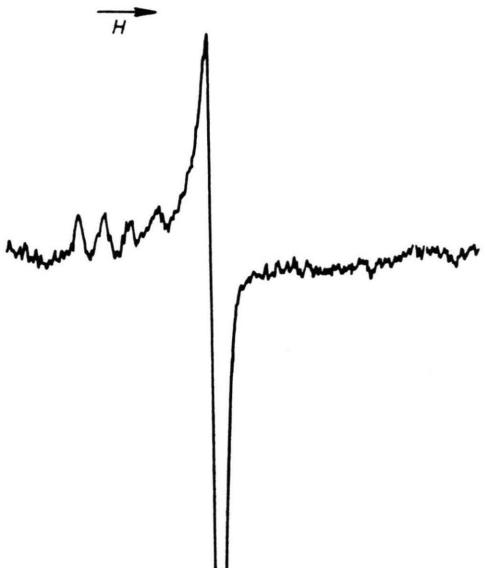


Abb. 1. Registrierkurve (1. Ableitung der Resonanzkurve) von 0,15-m. Lösung des Kupfersulfat-Anhydrids in Glycerin bei Kühlung mit flüssigem Sauerstoff. Neben der starken Hauptlinie heben sich die vier Hfs-Linien des Cu-Kernes deutlich aus dem Rauschen.

Die 0,1-m. Lösung (mittlerer Abstand ca. 65 Å) zeigt bei der Abkühlung neben der Hauptlinie vier Hyperfeinstrukturlinien, von denen sich aber nur drei deutlich aus dem Rauschen herausheben. Bei der Hauptlinie nehmen Linienbreite von 250 Gauß auf 51 Gauß und g -Faktor von 2,11 auf 2,07 bei der Abkühlung ab. Die drei erkennbaren Linien haben einen mittleren Abstand von 117 Gauß.

b) $CuSO_4$ (Anhydrid)

Eine 0,15-m. Lösung von Anhydrid des Kupfersulfats (mittlerer Abstand ca. 55 Å) läßt bei 90 °K deutlich die vier Hyperfeinstrukturlinien des Cu-Kernes erkennen (Abb. 1). Die Breite der Hauptlinie nimmt von 202 Gauß auf 64 Gauß, der g -Faktor von 2,16 auf 2,08 mit der Abkühlung ab. Die vier Hyperfeinstrukturlinien haben einen mittleren Abstand von $A = 128$ Gauß; der g -Wert liegt bei $g = 2,40$.

c) $Cu(NH_3)_4SO_4$

Bei 0,02-m. Lösung des Kupfertetraminsulfats in Gly-cerin spaltet die Hauptlinie, die bei Zimmertemperatur bei $g = 2,08$ liegt und sehr schwach und breit ist (725

² E. LUTZE, Z. angew. Phys. **8**, 61 [1956].

³ R. P. PENROSE, Proc. Phys. Soc., Lond. A **163**, 992 [1949].
A. ABRAGAM, Physica **17**, 209 [1951].

* Als Maß für die Linienbreite wird hier der Abstand der Extrema der differenzierten Resonanzkurven angegeben, da die Linienform infolge Austauschwechselwirkung von

der LORENTZ-Kurve abweicht und der Zusammenhang $\Delta H = 1/3 h_{\max}$ nicht ohne weiteres gültig sein wird⁵ (ΔH Halbwertsbreite der LORENTZ-Kurve, h_{\max} Abstand der Ex-tremwerte der differenzierten Kurve).

⁵ M. TINKHAM, D. Phil. Thesis MIT 1954.

Gauß), bei der Abkühlung in drei Linien verschiedener Intensität (1 : 0,3 : 0,08) mit den g -Faktoren 2,01, 2,04 und 2,07 auf.

Die 0,04-m. Lösung zeigt bei Zimmertemperatur eine unsymmetrische Resonanzkurve mit $g=2,05$ und 152 Gauß Breite und liefert bei 90 °K insgesamt sechs Linien (Abb. 2). Davon stellen drei Linien die Aufspal-

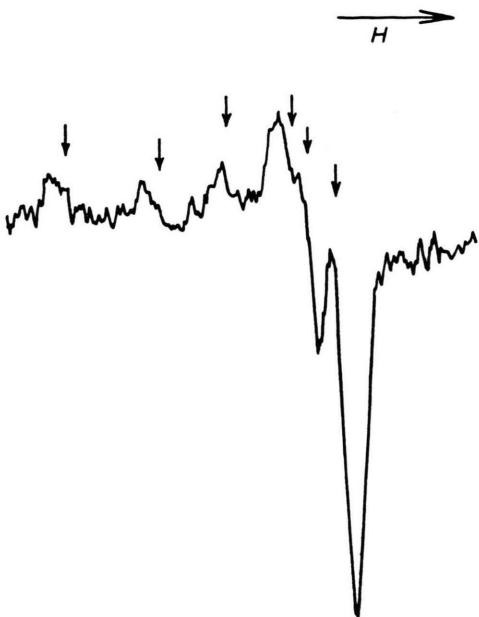


Abb. 2. Registrierkurve von 0,10-m. Lösung von Kupfertetraminsulfat in Glycerin bei Kühlung mit flüssigem Sauerstoff (6 Linien). Die angegebenen Werte von g -Faktor, Linienbreite und -abstand ergeben sich aus zahlreichen Messungen.

tung der Hauptlinie mit $g=2,01$, 2,04 und 2,07 dar, während die anderen drei wahrscheinlich zu den 4 Hyperfeinstrukturlinien des Cu-Kernes gehören (die vierte Linie ging wahrscheinlich im Rauschen unter und konnte nicht gefunden werden). Die g -Werte dieser drei äquidistanten Linien sind 2,47, 2,29 und 2,14; mittlerer Abstand $A=200$ Gauß. Nimmt man an, daß die vierte Linie bei niedrigerem Feld liegt, dann ergibt sich ein mittlerer g -Wert für die vier Hyperfeinstrukturlinien von 2,40, also der gleiche wie beim Kupfersulfat.

Aus diesen Messungen zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Linienbreite von Konzentration und Temperatur, also starke Veränderung von Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationszeit. Mit zunehmender Konzentration, d. h. abnehmendem mittlerem Abstand der Cu-Ionen, wird die Linie schmäler; die Austauschwechselwirkung liefert also den Hauptbeitrag zur Spin-Spin-Wechselwirkung. KOZYREV⁶ hat bei größerer Konzentration von einigen Zehntel Mol keine Abhängigkeit der Linienbreite von der Konzentration gefunden. Die hier

beschriebenen Messungen wurden an Lösungen von weit geringerer Konzentration vorgenommen; ihr Ergebnis, die Abhängigkeit der Linienbreite von der Konzentration, ist in Abb. 3 dargestellt. Als Extrapolation auf höhere Konzentrationen ergibt sich KOZYREVs Wert für die Linienbreite von 140 Gauß.

Bei niederer Temperatur haben wir infolge der geringeren thermischen Bewegung der umgebenden Ionen eine größere Spin-„Gitter“-Relaxationszeit. Der g -Wert der Hauptlinie zeigt bei allen Messungen eine Abnahme mit abnehmender Temperatur, und zwar stärker für Kupfersulfat als für Kupfertetraminsulfat.

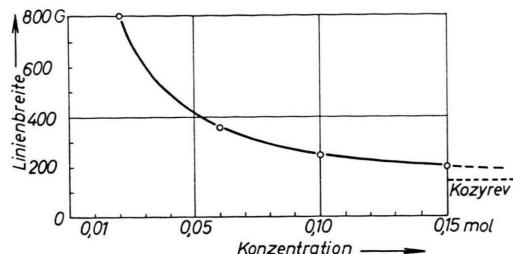


Abb. 3. Abnahme der Linienbreite mit zunehmender Konzentration bei Lösung von Kupfersulfat in Glycerin und Zimmertemperatur.

Die beobachtete Hyperfeinstruktur beim Kupfersulfat und dessen Anhydrid genügt dem vereinfachten Spin-HAMILTON-Operator (2) mit den Werten $g=2,40$ und $A=120$ Gauß. Die vier Linien stimmen mit dem Kernspin $I=3/2$ des Cu-Kernes überein. Quadrupolübergänge konnten nicht beobachtet werden. Es ist kein Unterschied im Spektrum zwischen Hydrat und Anhydrid zu erkennen, was die Auffassung der Ionenbindung der H_2O -Moleküle an das Cu-Zentralatom bestätigt. Der Abstand zwischen Hauptlinie und dem Schwerpunkt der 4 Hyperfeinstrukturlinien beträgt ca. 300 Gauß bzw. $0,03 \text{ cm}^{-1}$.

Beim Kupfertetraminsulfat spaltet die Hauptlinie in drei Linien auf, die von der Wechselwirkung des magnetischen Elektrons mit einem benachbarten N-Kern herrühren können. Das würde mit der Annahme kovalenter Bindung der NH_3 -Gruppe an das Zentralatom übereinstimmen, wie sich auch aus Messungen der K-Kanten-Feinstruktur ergibt⁷. Die Hyperfeinstruktur-Konstante A der vier Linien wird aber größer (200 Gauß), was sich mit Vergrößerung der Konfigurationswechselwirkung erklären läßt.

Die starke Hauptlinie neben den schwachen Hfs-Linien röhrt wahrscheinlich von Ionen her, die sehr nahe beieinander sind und daher starker Austauschwechselwirkung unterliegen. Dafür spricht auch die Unsymmetrie der Linie, die ähnlich der Kurve von Kupfersulfat-Kristallpulver bei $\lambda=3 \text{ cm}$ ist, so daß man annehmen kann, daß die sich dicht beieinander befindenden Ionen regelmäßig, d. h. als sehr kleine Kristalle, angeordnet sind. Die weiter entfernten Ionen sind völlig entkoppelt und geben die Hyperfeinstrukturlinien. Dann ist der Abstand von Hfs-Linien und Hauptlinie ein Maß für die Austauschenergie.

⁶ B. M. KOZYREV, Disc. Faraday Soc. **19**, 135 [1955].

⁷ K. BÖKE, Dissertation, T.H. München 1956.

Zusammenfassung

Es wird von Messungen der Spektren zweiwertiger Kupferionen in Lösungen berichtet. Bei Lösung von Kupfersulfat (Hydrat und Anhydrid) und Kupfertetraaminsulfat in Glycerin zeigen sich bei Abkühlung auf 90 °K vier bzw. sechs Hyperfeinstrukturlinien neben der bestehenden bleibenden starken Hauptlinie. Diese stehen in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die H₂O-Gruppen hauptsächlich ionisch, die NH₃-Gruppen hauptsächlich kovalent an das zentrale Cu-Ion gebunden sind. Die Linienbreite der Hauptlinie nimmt mit abnehmender Temperatur ab, so daß auch in Lösungen die Spin-Gitter-Relaxation die gleiche Temperatur-

abhängigkeit wie in Kristallen aufweist. Die starke Abnahme der Linienbreite mit zunehmender Konzentration spricht für starke Austauschwechselwirkung.

Dem Direktor des physikalischen Instituts der Technischen Hochschule München, Herrn Prof. Dr. GEORG Joos, danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Leider hat Herr Prof. Joos die Veröffentlichung nicht mehr erlebt, da er am 20. 5. 1959 unerwartet verstorben ist. Wir danken ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Deutschen Wissenschaftlichen Komitee der Research Corporation New York für die Bereitstellung von Mitteln.

Zum Stark-Effekt der Mikrowellen-Absorptionslinie des Methanols bei 19 967,3 MHz

Von HELMUT DREIZLER und HEINZ DIETER RUDOLPH

Institut für physikalische Chemie der Universität
Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 14 a, 758 [1959]; eingegangen am 28. Juli 1959)

Wir haben den linearen STARK-Effekt der Absorptionslinie des Methanols bei 19 967,3 MHz experimentell untersucht. IVASH und DENNISON¹ berechneten den STARK-Effekt-Aufspaltungskoeffizienten B dieser Linie theoretisch zu $B = 22 \text{ MHz/e. s. E.}$, wobei

$$\Delta\nu = B M E \quad \text{ist;}$$

($\Delta\nu$ Frequenzablage des STARK-Satelliten in MHz, M magnetische Quantenzahl, E elektrische Feldstärke in elektrostatischen Einheiten).

Die experimentelle Untersuchung wurde mit einem Mikrowellenspektrographen mit STARK-Effekt-Rechteck-Modulation von 10,6 kHz durchgeführt. Die STARK-Feldstärke wurde dabei von 0 bis ca. 150 V/cm variiert ohne erkennbare Abweichung von der Linearität des STARK-Effekts. Aus 119 Frequenzmessungen der STARK-Satelliten bei verschiedenen Feldstärken wurde der Aufspaltungskoeffizient zu

$$B = 21,5_2 \text{ MHz/e. s. E.}$$

bestimmt. Die Frequenzmessung erfolgte dabei mit der Mikrowellen-Frequenzdekade FD 3 der Firma Schomandl K.G., München. Die Dekade liefert eine *kontinuierlich*

veränderliche quarzgenaue Meßfrequenz, die verzerrt und mit der zu messenden Frequenz gemischt wird; die Differenzfrequenz wird in einem schmalbandigen Verstärker zu Rastermarken verarbeitet, die mit wählbarem Markenabstand und in geeigneter Lage dem Bild der Absorptionslinie überlagert werden können. Die Meßgenauigkeit ist besser als 0,1 MHz. So konnten wir auch die Frequenz der untersuchten Linie um eine Dezimale genauer angeben als IVASH und DENNISON¹.

Außerdem haben wir die Berechnung des Aufspaltungskoeffizienten B bis zur zweiten Näherung getrieben. BURKHARD und DENNISON² nähern das CH₃OH-Molekül durch das Modell eines asymmetrischen Kreisels mit innerer gehinderter Rotation an und stellen die Elemente der Energiematrix auf. Wir haben diese unter Verwendung der nach IVASH und DENNISON¹ verbesserten Molekülparameter für die Störungsrechnung benutzt und erhielten in erster Näherung $B = 22,26$, in zweiter Näherung $B = 21,88 \text{ MHz/e. s. E.}$. Die Abweichung von 1,5% vom experimentellen Wert dürfte einerseits durch das vereinfachte Molekülmodell, andererseits durch die begrenzte Genauigkeit der Messung der STARK-Feldstärke bedingt sein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für personelle und sachliche Unterstützung und Herrn Prof. Dr. W. MAIER, in dessen Abteilung wir die vorstehende Untersuchung durchgeführt haben.

¹ E. V. IVASH u. D. M. DENNISON, J. Chem. Phys. **21**, 1804 [1954].

² D. G. BURKHARD u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. **84**, 408 [1951].