

Über paramagnetische Elektronenresonanz von Silberhalogeniden mit zweiwertigen Anionenzusätzen

Von INES EBERT

Institut für Kristallphysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Z. Naturforschg. 15 a, 279—281 [1960]; eingegangen am 20. Februar 1960)

Mischkristall	<i>g</i> -Wert	Linienbreite (Abstand extremerer Ableitung) [Oerst.]
AgBr + Ag ₂ S	2,017 ± 0,005	70 ± 5
+ Ag ₂ Se	2,12 ± 0,015	70 ± 10
+ Ag ₂ Te	2,21 ± 0,03	(107) ± 15
AgCl + Ag ₂ S	2,014 ± 0,005	46 ± 7
+ Ag ₂ Se	2,082 ± 0,015	60 ± 10

Tab. 1.

Belichtet man Silberhalogenidkristalle, die durch zweiwertige Anionen sensibilisiert wurden, bei Temperaturen unterhalb -60 °C, so entsteht eine Reihe photochemischer Reaktionsprodukte¹⁻³, die wenigstens zum Teil paramagnetisch sein werden. Wenn man ihre paramagnetische Elektronenresonanz messen kann, so lassen sich daraus Rückschlüsse auf ihre Struktur ziehen.

In der vorliegenden Arbeit wird über solche Resonanzen von AgBr und AgCl mit Ag₂S-, Ag₂Se-, Ag₂Te- und Ag₂O-Zusätzen berichtet. Die Messungen wurden mit einer 10 cm-Apparatur in Koaxialtechnik durchgeführt*. Die Meßtemperatur war meist -180 °C (flüssige Luft), da die photochemischen Reaktionsprodukte bei höheren Temperaturen instabil sind.

In thermisch verschieden vorbehandelten reinen Kristallen wurde keine Resonanz mit *g*-Werten bei 2 gefunden. Eine mehr oder minder stark ausgeprägte Resonanz mit *g* = 4,3 ist vielleicht auf Verunreinigung durch Eisen zurückzuführen. Auch bestrahlte reine Kristalle zeigten keine Resonanz, ebenso wenig unbestrahlte Kristalle, die die oben erwähnten Zusätze enthielten, was auch nicht zu erwarten ist, wenn die Zusatzionen in zweiwertiger Form in AgCl und AgBr eingebaut werden (siehe Anm. 4). Von diesen zweiwertigen Ionen sollen beim photochemischen Elementarprozeß durch Licht Elektronen abgespalten werden, die nach Anlagerung an irgendwelche Fänger zusammen mit den verbleibenden Defektelektronen die photochemischen Reaktionsprodukte bilden.

Untersucht man solche abgeschreckte und bei nicht zu hohen Temperaturen (-70 °C bis -100 °C) bestrahlte Mischkristalle, so findet man eine nahezu GAUSS-förmige Resonanzlinie, deren *g*-Wert vom Zusatz abhängt und immer größer als 2,0023 ist. In Tab. 1 sind die *g*-Werte und Linienbreiten der untersuchten Mischkristalle angeführt.

Die Linienbreiten sind nicht sehr genau, weil das Signal/Rausch-Verhältnis in den günstigsten Fällen nur 10 : 1 war. Das System AgBr mit Ag₂O-Zusatz wurde nicht in die Tabelle aufgenommen, weil infolge der geringen Löslichkeit des Sauerstoffs im AgBr die Linienintensitäten zu gering waren, um eine quantitative Auswertung zu gestatten. Eine hierbei zusätzlich auftretende breite Linie mit einem *g*-Wert bei 1, deren Intensität

vom Partialdruck des Sauerstoffs im Topfkreis abhängig war, läßt darauf schließen, daß ein Teil des zugegebenen Sauerstoffs in molekularer Form an Kristalloberflächen adsorbiert war. Die untersuchten Kristalle zeigten nach der Messung deutlich entfärbte Randzonen.

Daß der *g*-Wert der Resonanzen größer als 2 ist, bedeutet, daß wahrscheinlich Defektelektronen dafür verantwortlich sind. Daß der *g*-Wert so stark vom Zusatz abhängt, läßt auf Resonanzzentren schließen, die bei Abspaltung der Elektronen von den Zusatzionen durch das eingestrahlte Licht zurückbleiben. Die Frage, ob ein oder zwei Elektronen abgespalten werden, läßt sich dadurch beantworten, daß man nullwertige Zusatzionen erzeugt und deren Resonanz sucht. JUNG, STASIW und TELTOW⁴ haben nachgewiesen, daß in erschöpfend bromiertem AgBr mit Ag₂S-Zusatz der Schwefel in atomarer Form vorliegt. Solche Kristalle zeigten nur die Andeutung einer Resonanz, die nicht von der hohen Konzentration des nullwertigen Schwefels herrühren kann, sondern auf einen eventuell entstandenen geringen Bruchteil einwertigen Schwefels oder, da auch in bromierten reinen Kristallen eine Andeutung vorhanden war, auf gelöstes atomares Brom zurückzuführen ist.

Die Resonanz wird also sicher von einwertigen Chalkogenionen herrühren. Die Differenz Δ*g* zwischen gemessenem *g*-Wert und dem *g*-Wert der freien Elektronen ist im allgemeinen für nicht zu große Werte proportional der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten λ und indirekt proportional dem Abstand Δ*E* zwischen Grundzustand und angeregtem Niveau der Elektronen. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten der einwertigen Chalkogenionen sind nicht bekannt, sie lassen sich aber aus denen der Reihe der Ionen mit gleicher Elektronenkonfiguration, auf die der spektroskopische Verschiebungssatz anwendbar ist, also z. B. für S⁻ aus der Reihe der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten von Cl, Ar⁺, K²⁺, Ca³⁺, ... extrapolieren. Trägt man die Δ*g*-Werte über den so gewonnenen λ-Werten auf, so erhält man nahezu eine Gerade (Abb. 1). Das ist zu vermuten, weil die Anregungsenergien für die einzelnen Zentren nahezu gleich sein werden.

Die Halogenatome besitzen einen ²P_{3/2}-Zustand, den man auch für die einwertigen Chalkogenionen annehmen

¹ G. SCHEIDLER, Naturwiss. 45, 9 [1958].
² A. SCHOLZ, Ann. Phys., Lpz. 19, 175 [1956].
³ CH. VOLKE, Ann. Phys., Lpz. 19, 203 [1956].

* Sie entspricht im wesentlichen einer von S. KOEPP im Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung der DAdW entwickelten.
⁴ L. JUNG, O. STASIW u. J. TELTOW, Z. Phys. Chem. 198, 186 [1951].



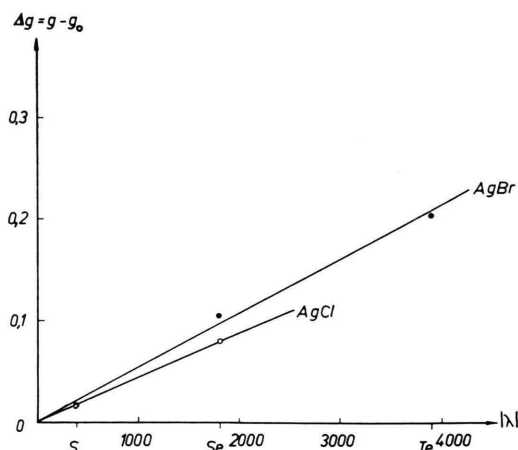


Abb. 1. Gemessene Δg -Werte als Funktion der extrapolierten Spin-Bahn-Kopplungskonstanten λ .

kann. Der Grundzustand ist also entartet, und da das kubische Kristallgitter der Silberhalogenide die Entartung nicht aufheben kann, muß man schließen, daß sich die für die Resonanz verantwortlichen Ionen in einem zusätzlichen elektrischen Feld befinden, das z. B. von benachbarten Überschußladungen oder dem JAHN-TELLER-Effekt herrühren kann. Der Einfluß des letzteren ist schwer zu berechnen. Eine Abschätzung ist daher nur für den ersten Fall durchgeführt worden.

Für eine Überschußladung e im Abstand b erhält man bei Benützung der winkelabhängigen Teile der Wasserstoffeigenfunktionen für den P-Zustand und unter Vernachlässigung von Polarisierungseffekten eine Aufspaltung des Grundniveaus

$$\Delta E \approx (3 e^2) \cdot (5 b^3)^{-1} R_{\text{Ion}}^{**}, \quad (1)$$

wobei der Mittelwert $R_{\text{Ion}}^{**} = 1/(4\pi) \int r^2 |f(r)|^2 d\tau$ mit $f(r)$ als Radialanteil der Wellenfunktion näherungsweise durch den Ionenradius R_{Ion} ersetzt wird. Das ergibt mit $R_{\text{Ion}} = 1,5 \text{ \AA}$ für assoziierte Silberionen auf Zwischengitterplätzen und Chlor- bzw. Bromlücken in AgCl 1,4 eV und 0,32 eV und in AgBr 1,23 eV und 0,28 eV.

Für die g -Werte erhält man unter Zugrundelegung dieses Modells allgemein $g_{\perp} = g_0 - \lambda/\Delta E$ und $g_{\parallel} = g_0$. Berechnet man mit Hilfe der Beziehung

$$g_{\text{gemessen}}^2 = \frac{1}{3} g_{\parallel}^2 + \frac{2}{3} g_{\perp}^2$$

die ΔE -Werte für die einzelnen Zusätze und Wirtskristalle, so erhält man zwar die richtige Abhängigkeit von letzteren, aber nach (1) nicht von den Zusätzen Ag_2S und Ag_2Se , wenn man R_{Ion} dem Ionenradius R_{Ion} gleichsetzt. Die Diskrepanz ließe sich unter Annahme der im weiteren zur Berechnung der Linienbreite eingeführten Molekülbahneigenfunktion (2) mit fremdionenabhängigem ξ -Wert erklären. Der Wert für Ag_2Te -

Zusatz fällt aus der Reihe, was auf eine für diese Näherung zu große Spin-Bahn-Kopplungskonstante oder zu ungenaue Messung zurückgeführt werden kann.

Größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den oben berechneten ΔE erhält man nur für Zwischengitterionen. Allerdings ist eine Assoziation dieser sehr beweglichen Fehlstellen mit den einwertigen Zusatzionen unwahrscheinlich, während eine Aufspaltung der Terme durch den JAHN-TELLER-Effekt in Ionenkristallen durchaus möglich zu sein und die richtige Größenordnung zu liefern scheint⁵. Genauere Aussagen über die Zentrenstruktur ließen sich machen, wenn die Symmetrie des g -Tensors bekannt wäre, aber dazu sind Einkristalluntersuchungen nötig. Leider ist die Löslichkeit der untersuchten Zusätze in den Silberhalogeniden so gering, daß wir für Einkristalle nur die Andeutung eines Signals erhielten, die keine Aussagen zuließ.

Der gleiche Mangel macht sich bei der Deutung der Linienbreite bemerkbar. Diese war oft unsymmetrisch wie in der ersten Arbeit von HUTCHINSON über F -Zentren (für Mischkristalle, bei denen wir nur unsymmetrische Linien erhielten, wurde die Breite in Tab. 1 eingeklammert), so daß auch hier eine inhomogene Verbreiterung zu vermuten ist^{6,7}. Allerdings ist die Ursache der Unsymmetrie noch nicht eindeutig geklärt.

Ein Einfluß von Dipol-Dipol-Wechselwirkung könnte nur von paramagnetischen Verunreinigungen herrühren; denn die Konzentrationen photochemischer Reaktionsprodukte sind zu gering. Aber auch die Konzentrationen der dafür in Frage kommenden Verunreinigungen liegen nach spektroskopischen Untersuchungen unter 10^{-3} Mol-%, während man für die gemessenen Linienbreiten bei einem Spin $S = 1/2$ etwa 10^{20} Spins/cm³, d. h. etwa 0,5 Mol-% annehmen müßte.

Eine Verbreiterung infolge der Anisotropie des g -Wertes ist nach der vorangegangenen Diskussion sehr wahrscheinlich und sicher für die Zunahme der Linienbreite von Schwefel zu Tellur mitverantwortlich, kann aber nicht die gesamte Linienbreite verursachen, da dann die Unterschiede der S^- , Se^- und Te^- -Linien viel größer sein müßten.

Hauptursache der Linienbreite ist wahrscheinlich Hyperfeinwechselwirkung, aber nicht mit den eigenen Kernen (die Hauptisotope der Zusatzionen besitzen kein magnetisches Moment), sondern mit den Kernen der umgebenden Silber- und Halogenionen. Dafür spricht die unterschiedliche Linienbreite im Bromid und Chlorid; denn die Bromionen besitzen ein wesentlich größeres magnetisches Moment. Nach KIP, KITTEL, LEVY und PORTIS⁸ ist es möglich, aus der Linienbreite unter Benützung der Molekülbahneigenfunktion

$$\Phi = (1 + \xi^2)^{-1/2} \left(\psi_{\text{S}^-} + \frac{\xi}{\sqrt{6}} \sum_i \psi_{i \text{ Ag}} \right) \quad (2)$$

— mit ψ_{S^-} als Eigenfunktion des Schwefelions, $\psi_{i \text{ Ag}}$ als Elektroneneigenfunktionen der einzelnen benachbarten Silberatome und ξ als Maß für die Aufenthaltswahr-

⁵ R. F. TUCKER, Phys. Rev. **112**, 725 [1958].

⁶ C. A. HUTCHINSON JR., Phys. Rev. **75**, 1769 [1949].

⁷ A. M. PORTIS, Phys. Rev. **91**, 1071 [1953].

⁸ A. F. KIP, C. KITTEL, R. A. LEVY u. A. M. PORTIS, Phys. Rev. **91**, 1066 [1953].

scheinlichkeit des Elektrons an den Silberionen – z. B. für Schwefelzusatz in AgCl den Ausdruck

$$\frac{\xi^2}{6(1+\xi^2)} |\psi_{i\text{Ag}}|^2 = 2,23 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$$

zu berechnen. Wäre $|\psi_{i\text{Ag}}|^2$ aus anderen Messungen genau bekannt, so könnte man daraus ξ bestimmen. Differenzen der Linienbreiten für die einzelnen Zusätze können dann auch von verschiedenen ξ herrühren.

Aus den verschiedenen Linienbreiten für Schwefelzusatz in AgBr und AgCl kann man nach KIP, KITTEL, LEVY und PORTIS⁸ unter den dort beschriebenen Voraussetzungen auch die Quadrate der Wellenfunktionen an den Halogenionen berechnen. Man erhält

$$\begin{aligned} |\Phi(\text{Ag})|^2 &= 2,15 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}, \\ |\Phi(\text{Cl})|^2 &= 0,62 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}, \\ |\Phi(\text{Br})|^2 &= 1,32 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Danach müßte man bei Einkristallen mit Schwefelzusatz gut eine Hyperfeinaufspaltung in 7 Linien messen können. Auf alle Fälle sind für eingehende Linienbreitenuntersuchungen genauere Meßergebnisse nötig.

Untersuchungen an einer Hochfrequenzapparatur mit statischem Magnetfeld

Von H. SCHLÜTER

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München
(Z. Naturforschg. 15 a, 281–284 [1960]; eingegangen am 15. Februar 1960)

Es wird eine Hochfrequenzapparatur beschrieben, die sich für verschiedenartige Untersuchungen an Plasmen im statischen Magnetfeld eignet. Über die bisherigen Versuche in zwei Richtungen, über spektroskopische Untersuchungen und über Messungen von Entladungswiderständen, wird ein Überblick gegeben.

I. Spektroskopische Untersuchungen

Bei spektroskopischen Aufnahmen von Hochfrequenzentladungen in Wasserstoff ist es sehr schwierig, das Molekülspektrum und das Spektrum von Verunreinigungen so weit zu reduzieren, daß hohe BALMER-Linien und das Rekombinationskontinuum beobachtet werden können¹. Um ein großes Verhältnis zwischen der Intensität des BALMER-Spektrums und des Störspektrums und gleichzeitig konstante und reproduzierbare Versuchsbedingungen zu erzielen, wurde die im folgenden beschriebene Apparatur nach drei Gesichtspunkten gebaut:

1. Die Gasfüllung sollte von hoher Reinheit und konstantem Druck sein.
2. Der Einfluß von Wandeffekten während der Entladung mußte weitgehend vermindert werden.
3. Die elektrodlose Hochfrequenzringentladung mußte genügend stark sein.

Als Entladungsgefäß diente ein Quarzrohr (6 cm Innendurchmesser, 50 cm lang) mit aufgeschmolzenem

Mit einer Eigenfunktion der Form (2) erhalte man statt $\Delta g_{\perp} = -\lambda/\Delta E$: $\Delta g_{\perp} = -\lambda[(1+\xi^2)\Delta E]$,

was zu einer Verkleinerung der geforderten ΔE -Werte führte.

Zwei beobachtete thermische Eigenschaften der Resonanzen, die Abnahme ihrer Intensität nach 12-stündiger Lagerung der Kristalle bei Zimmertemperatur auf etwa 2/3 und das Nichtauftreten der Resonanz nach Bestrahlung langsam abgekühlter Kristalle, lassen sich durch Ausscheidung des Zusatzes erklären. Die Tatsache, daß bei zu hohen Bestrahlungstemperaturen (oberhalb -60°C) keine Resonanz auftritt, läßt sich erst klären, wenn man die Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur genauer untersucht.

Herrn Prof. Dr. STASIW möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein reges förderndes Interesse und Herrn Dipl.-Phys. SEIFERT für seine Mithilfe beim Bau der Apparatur und bei den Messungen herzlich danken.

Mantel für Wasserkühlung. Eine Zuleitung führt zu einem auf beiden Seiten hochevakuierten Pd-Ventil, das mit Wasserstoff oder Deuterium aus Elektrolysezellen mit Spülelektroden beschickt wird. Eine zweite Leitung geht vom Entladungsgefäß zu Hochvakuummeßröhren, Drosseln, Kühlfallen und zwei Quecksilberpumpen. Die starke Gasdurchströmung während der Entladung läßt sich mit der direkten Heizung des Pd-Ventils gut regeln und durch zwei Meßröhren in den beiden Zuleitungen zum Entladungsrohr kontrollieren. Diese Meßröhren sind gegen Ionen aus der Entladung durch magnetische Sperren geschützt. Der gesamte Hochvakuumteil ist ohne Schliffe und Hähne aus Hartglas oder Quarz gebaut und einschließlich Pd-Ventil auf 450°C ausheizbar. Nach dem Ausheizen werden Endvakua von 10^{-10} Torr erreicht, die mit Anzahl und Länge der Entladung nur langsam auf 10^{-8} Torr sinken. Hiermit ist Forderung 1 erfüllt.

Wegen Forderung 2 werden zwei Magnetspulen benutzt, die parallel zur Senderspule stehen. Sie erzeugen das statische Magnetfeld einer Magnetflasche, d. h. ein rotationssymmetrisches, längs der Achse des Entladungsgefäßes inhomogenes Magnetfeld. Die Magnetspulen sind wassergekühlt und können im Dauerbetrieb 40 kW aufnehmen.

Forderung 3 erfüllt ein selbsterregter Sender mit hoher Blindleistung (maximal 1,5 MW). Er arbeitet mit einwindiger Senderspule bei etwa 27 MHz. Seine Spannung ist bis 6,6 kV kontinuierlich regelbar. Für den Betrieb im Bereich 3 bis 30 MHz sind auswechselbare Drosseln und Senderspulen, sowie zusätzliche Kapazitäten vorhanden. Wie kalorische Messungen am Kühlwasser des Entladungsgefäßes zeigen, kann der Sender maximal 10 kW in Gasentladungen einkoppeln.

Die beschriebene Apparatur ermöglicht spektroskopische Untersuchungen an Plasmen geringer Dichte (etwa 10^{13} Elektronen/cm³). Für Wasserstoff liegen re-

¹ G. HERZBERG, Ann. Phys., Lpz. 84, 553, 565 [1927].