

Zur Elektronenspinresonanz von Silberhalogeniden mit zweiwertigen Anionenzusätzen

Von INES EBERT

Institut für Gerätebau der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Oberschöneweide
(Z. Naturforsch. **16 a**, 211 [1961]; eingegangen am 22. Dezember 1960)

In einer früheren Arbeit¹ wurde über die Elektronenspinresonanz photochemisch erzeugter einwertiger Chalkogenionen in Silberhalogeniden berichtet. Hier sollen noch einige ergänzende Überlegungen dargelegt und Fehler berichtigt werden.

Zunächst zur Berichtigung der Fehler: Es muß $g_{\perp} = g_0 - (2 \lambda / \Delta E)$ statt $g_{\perp} = g_0 - (\lambda / \Delta E)$ bzw. in der letzten Formel $\Delta g_{\perp} = -(2 \lambda / \Delta E)$ statt $\Delta g_{\perp} = -(\lambda / \Delta E)$ heißen, und setzt man eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen der Chalkogenionen an den benachbarten Silberionen voraus, d.h. nichtverschwindendes ξ , so geht ξ in das R_{ion}^{*2} von Gl. (1) und damit in ΔE ein, und es ist

$$\Delta g_{\perp} = -2 \lambda [(1 + \xi^2)^2 \Delta E(\xi)]^{-1}$$

statt $\Delta g_{\perp} = -\lambda [(1 + \xi^2) \Delta E]^{-1}$.

Durch die Korrektur des ersten Fehlers werden die aus den gemessenen g -Werten berechneten ΔE doppelt so groß, wenn man die λ -Werte für freie Ionen zur Berechnung benutzt. Silberionen auf Zwischengitterplätzen führen aber nach Gl. (1) zu Aufspaltungen, die um den Faktor 3 kleiner sind. Durch die Annahme einer endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an den 6 Nachbarionen könnte diese Schwierigkeit be-

hoben werden; denn es tritt dann in Δg_{\perp} der Faktor $(1 + \xi^2)^{-2}$ auf, und die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten werden für diese Bindungsart z.Tl. erheblich kleiner². Dadurch könnten die Elektronenübergänge vielleicht in den infraroten Wellenlängenbereich fallen.

Es wurden inzwischen orientierende Messungen an tellurhaltigen Silverbromidkristallen im Bereich zwischen 2μ und 25μ durchgeführt, die jedoch nur die Existenz sehr langwelliger Banden zeigten, die für die Übergänge wahrscheinlich nicht in Frage kommen; denn sonst müßte $\lambda(\xi) / (1 + \xi^2)^2$ etwa $0,06 \lambda$ sein. Leider ist das Gebiet zwischen 1 und 2μ noch nicht erforscht und der Untergrund im nahen Infrarot sehr stark, so daß schwache Absorptionsbanden darin untergehen können.

Führt man eine Berechnung der Δg -Komponenten für das axiale elektrische Feld, das von einem Silberion auf benachbartem Zwischengitterplatz herröhrt, bis zu zweiten Potenzen in λ durch (siehe auch Anm.³), so erhält man für $\xi = 0$:

$$\begin{aligned}\Delta g_{||} &= g_0 - (\Delta g_1)^2 (g_0 - 1) \quad \text{und} \\ \Delta g_{\perp} &= g_0 + \Delta g_1 - (\Delta g_1)^2 (g_0/2 + 1) \\ &\quad \text{mit } \Delta g_1 = -(2 \lambda / \Delta E).\end{aligned}$$

Δg_1 über den gleichen λ -Werten wie in Anm.¹ aufgetragen ergibt Geraden mit etwa gleicher Streuung der Punkte, jedoch mit anderer Steigung. Die ΔE -Werte weichen um höchstens 20% von den aus $\Delta g_{\perp} = -(2 \lambda / \Delta E)$ berechneten ab. Berücksichtigt man die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen der Chalkogenionen an den benachbarten Silberionen, so dürfte man keine Gerade erhalten, es sei denn, daß λ in der selben Weise von ξ abhängt wie $(1 + \xi^2)^2 \cdot \Delta E(\xi)$.

¹ I. EBERT, Z. Naturforsch. **15 a**, 279 [1960].
² W. Low, Ann. N. Y. Acad. Sci. **72**, 71 [1958].

Darstellung des zeitlichen Verlaufes der F-Zentren-Bildung unter Einwirkung von Röntgen-Strahlen bei Zimmertemperatur

Von F. FRÖHLICH

Institut für experimentelle Physik der Universität Halle
(Z. Naturforsch. **16 a**, 211—213 [1961]; eingeg. am 27. Dezember 1960)

Aussagen über den Bildungsmechanismus von F-Zentren in Alkalihalogenid-Kristallen unter der Einwirkung von RÖNTGEN-Strahlung sind aus dem Anstieg der F-Bande als Funktion der Bestrahlungszeit zu gewinnen, werden jedoch sehr erschwert durch die bei merklicher Absorption der RÖNTGEN-Intensität in dickeren Kristallen auftretende Inhomogenität der Verfärbung. Diese Schwierigkeit wurde bei den nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen durch Verwendung sehr dünn gespalterer NaCl- und KCl-Kristalle vermieden. Der analyti-

sche Zusammenhang zwischen F-Zentren-Konzentration und Bestrahlungszeit wird dadurch übersichtlich. Er liefert insbesondere exakte Angaben über einen bereits aus den Experimenten von SCHRÖDER¹ und NOWICK² zu vermutenden Bildungsmechanismus der F-Zentren, der in zwei Stufen vor sich gehen sollte. Kürzlich haben SMOLUCHOWSKI und Mitarbb.³ durch Anwendung sehr kurzwelliger RÖNTGEN-Strahlung (140 kV Anodenspannung) auch in relativ dicken Kristallen homogene Verfärbung erreicht und dabei für unverformte KCl-Kristalle analoge Ergebnisse erzielt.

Experimentelles

Von größeren, nach dem KYROPOULOS-Verfahren aus der Schmelze gezogenen Einkristallen wurden sehr dünne Kristalle (Dicke zwischen 0,12 und 0,22 mm) abgespalten und auf einem geeigneten Probenhalter montiert, der reproduzierbar vor dem Fenster der

¹ H. J. SCHRÖDER, Z. Phys. **76**, 608 [1932].
² A. S. NOWICK, Phys. Rev. **111**, 16 [1958]. — R. B. GORDON u. A. S. NOWICK, Phys. Rev. **101**, 977 [1956].

³ P. V. MITCHELL, D. A. WIEGAND u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **117**, 442 [1960].



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“) geplant, 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.