

Paramagnetische Resonanz von Mn⁺⁺-Ionen in AgCl-Einkristallen

Von JÜRGEN SCHNEIDER und SUBHAS RANJAN SIRCAR

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 17 a, 155—158 [1962]; eingegangen am 23. Dezember 1961)

The paramagnetic resonance of manganese doped silver chloride single crystals has been observed at X-band frequencies over a wide range of temperature. At 77 °K the spectrum is that corresponding to a Mn⁺⁺-ion associated with a nearest silver vacancy in a fixed position. At elevated temperatures, the angle dependent lines of the spectrum broaden out, due to the enhancement of jumping motion of the vacancies. From the temperature dependence of those lines, the activation energy for the motion of a silver vacancy bound to the Mn⁺⁺-ion was found to be 0.30 ± 0.05 eV.

Mit Hilfe der paramagnetischen Resonanz (EPR) ist es in den letzten Jahren gelungen, ein recht weitgehendes Verständnis der verschiedenen Einbaumechanismen von Mn⁺⁺-Ionen in Alkalihalogeniden zu gewinnen^{1—6}. Insbesondere war es hierbei möglich, zu entscheiden, in welcher Weise die überschüssige positive Ladung der Mn⁺⁺-Ionen durch das Kristallgitter kompensiert wird. Dies erfolgt meist durch Assoziation mit Kationenlücken, deren Konzentration durch den Einbau der zweiwertigen Manganionen in das Gitter in definierter Weise erhöht wird. In einigen Fällen wurde auch eine Assoziation mit zweiwertig negativen Ionen beobachtet, wie mit Sauerstoff^{3, 6}, welcher als Verunreinigung in Alkalihalogeniden oft vorhanden ist.

Nach Assoziation mit einer Störstelle befindet sich das Mn⁺⁺-Ion nicht mehr in einem Kristalfeld kubischer Symmetrie. Diese ist vielmehr orthorhombisch, wenn sich eine Kationenlücke in der ersten, das Mn⁺⁺-Ion umgebenden Kationenschale befindet. Eine Lücke in der übernächsten Kationenschale erzeugt dagegen ein Kristalfeld axialer Symmetrie. Da das EPR-Spektrum des Mn⁺⁺-Ions sehr empfindlich auf die Symmetrie des Kristalfeldes reagiert, kann man ziemlich eindeutig entscheiden, welcher Assoziationsart tatsächlich vorliegt. Fernerhin ist es auch möglich, Information über die Beweglichkeiten der mit den Mn⁺⁺-Ionen assoziierten Kationenlücken zu erhalten³. Ein bei höheren Temperaturen begünstigtes Hin- und Herspringen der Lücke um das Mn⁺⁺-Ion führt nämlich zu einer Verbreiterung der richtungsabhängigen EPR-Linien. Die diesen Sprüngen ent-

sprechende Aktivierungsenergie kann daher aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten bestimmt werden.

Die hier angeschnittenen Fragen wurden insbesondere von WATKINS³ in seinen grundlegenden Arbeiten über die EPR von Mn⁺⁺-Ionen in Alkalihalogeniden mit großer Sorgfalt und in vielen weiteren Details, die hier nicht erörtert seien, untersucht. In der vorliegenden Arbeit werden, in bescheidenerem Rahmen, Untersuchungen an Mangan-dotierten Silberchlorid-Einkristallen beschrieben, welche in vielen Punkten qualitativ zu den gleichen Ergebnissen führten.

Experimentelles

Silberchlorid-Einkristalle wurden nach der KYROPOULOS-Methode hergestellt und anschließend durch Diffusion bei 400 °C mit Mangan dotiert. Vor jeder EPR-Messung wurden die Kristalle einige Stunden bei 400 °C getempert und dann auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Einige Schwierigkeiten bereitete zunächst die genaue Orientierung der Einkristalle, da sich Silberchlorid nicht spalten lässt. Es ist jedoch möglich, die Lage der kubischen Achsen des Kristalls mit Hilfe des EPR-Spektrums der Mn⁺⁺-Ionen festzulegen. Befindet sich nämlich das statische Magnetfeld H parallel zu einer [100]-Achse, so müssen die EPR-Spektren der Manganassoziate ihre extreme Aufspaltung zeigen. Wurde nun der Kristall im Hohlraumresonator nacheinander um verschiedene Achsen gedreht und gleichzeitig das EPR-Spektrum auf einem Oszilloskop beobachtet, so ließ sich die bevorzugte Orientierung, $H \parallel [100]$, sehr genau einjustieren. Wir benutzten das Varian X-Band EPR-Spektrometer V-4500 mit 100 kHz Feldmodulation.

¹ E. E. SCHNEIDER u. J. E. CAFFYN, Defects in Crystalline Solids, The Physical Society, London 1955, S. 74.

² P. A. FORRESTER u. E. E. SCHNEIDER, Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 833 [1956].

³ G. D. WATKINS, Phys. Rev. **113**, 79, 91 [1959].

⁴ K. MORIGAKI, M. FUJIMOTO u. J. ITOH, J. Phys. Soc., Japan **13**, 1174 [1958].

⁵ H. YOSHIMURA, J. Phys. Soc. Japan **15**, 435 [1960].

⁶ Y. YOKOZAWA u. Y. KAZUMATA, J. Phys. Soc. Japan **16**, 694 [1961].



Ergebnisse bei 77 °K

Das EPR-Spektrum eines Mangan-dotierten AgCl-Einkristalles bei 77 °K ist in Abb. 1 a für die Orientierung $H \parallel [100]$ gezeigt. Dieses Spektrum kann einem Mn^{++} -Ion zugeordnet werden, welches mit einer Silberlücke assoziiert ist, die sich auf einer der 12 möglichen Positionen in der ersten Kationenschale befindet. Die so gebildeten Assoziate liegen also in Richtung der sechs gleichwertigen [110]-Achsen des kubischen AgCl-Kristalles (NaCl-Struktur). Weil das statische Magnetfeld H parallel zu einer [100]-Achse liegt, bilden acht dieser Komplexe mit H einen Winkel von 45°, die restlichen vier einen solchen von 90°. Man beobachtet also bei dieser Orientierung des Kristalles die Überlagerung zweier verschiedener Typen von EPR-Spektren im Intensitätsverhältnis von 2 : 1, die sich mit dem folgenden Spin-HAMILTON-Operator analysieren lassen müssen:

$$\mathcal{H} = g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + D(S_z^2 - \frac{3}{12}) + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (1)$$

Der erste Term in (1) beschreibt die ZEEMAN-Energie des Mn^{++} -Ions im statischen Magnetfeld H , der zweite die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung der fünf unpaarerten Elektronen mit dem Mn^{55} -Kern, welcher einen Spin von 5/2 hat. Der Einfluß des von der Silberlücke erzeugten orthorhombischen Kristallstörfeldes ist durch die Glieder proportional zu D und E gegeben. Der Beitrag des noch vorhandenen kubischen Feldanteils zu (1) ist in stark ionischen Kristallen erfahrungsgemäß sehr klein³ und wurde daher vernachlässigt. Befände sich die Silberlücke in der übernächsten Kationenschale, so wäre $E = 0$, entsprechend der Axialsymmetrie des von ihr erzeugten Störfeldes.

Wir schließen uns im folgenden an die Nomenklatur von MORIGAKI, FUJIMOTO und ITOH⁴ an und wählen als z -Achse die Verbindungsgeraden zwischen Mn^{++} -Ion und Silberlücke, und als x - bzw. y -Achse eine [110]- bzw. [001]-Achse des kubischen Gitters. Die Auswertung des mit Protonenresonanz vermessenen Spektrums 1 a führte auf die folgenden Werte für die Konstanten des Spin-HAMILTON-Operators (1):

$$\begin{aligned} g &= 2,0026 \pm 0,0005, \\ A &= -0,00800 \pm 0,00005 \text{ cm}^{-1}, \\ D &= +0,0116 \pm 0,0001 \text{ cm}^{-1}, \\ |E| &= 0,0041 \pm 0,0001 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned}$$

wobei A negativ genommen wurde. Die hierbei ver-

wendeten Formeln können der Arbeit von MORIGAKI, FUJIMOTO und ITOH⁴ entnommen werden. Die obigen Werte differieren nicht stark von den für das System NaCl : Mn^{++} gefundenen^{3, 4} und stimmen auch mit den von ABE⁷ an polykristallinen AgCl-Schmelzstücken erhaltenen Werten für A und g überein.

Ergebnisse zwischen 77 °K und 316 °K

Mit zunehmender Temperatur tritt eine erhöhte Beweglichkeit der Silberlücken auf, welche die mittlere Lebensdauer der Assoziate in einer vorgegebenen Lage verkürzt und oberhalb von -30°C zu einer starken Verbreiterung der richtungsabhängigen EPR-Linien führt. Bei Zimmertemperatur sind (vgl. Abb. 1 b) praktisch nur noch die sechs zentralen Mn^{++} -Linien sichtbar, welche den Feinstrukturübergängen $-\frac{1}{2} \rightleftharpoons +\frac{1}{2}$ entsprechen und nur geringfügig auf die Orientierung des Komplexes reagieren. Einen Beitrag zur Linienbreite liefern jedoch nur diejenigen Sprünge, bei welchen die Silberlücke in eine solche Lage überwechselt, die zu dem anderen der beiden für die Orientierung $H \parallel [100]$ möglichen EPR-Spektren führt. Befindet sich die Lücke zum Beispiel in der Position [110], so sind innerhalb der ersten Kationenschale also nur Sprünge in die Lagen [011], [011], [011] und [011] von Bedeutung.

Die nicht aufgelöste Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung des Mn^{++} -Ions mit den Kernmomenten der umgebenden Chlorionen ist zum großen Teil für die (inhomogene) Linienbreite bei tiefen Temperaturen verantwortlich, welche etwa 8 Gauß beträgt. Für das System AgBr : Mn^{++} haben wir Linienbreiten von etwa dem Dreifachen dieses Wertes beobachtet, entsprechend dem Verhältnis der Kernmomente von Brom und Chlor. Wird nun die Temperatur erhöht, so ist zunächst nur eine sehr schwache Zunahme der Linienbreite zu beobachten, bis derjenige Punkt erreicht ist, an dem der durch Sprünge, das heißt durch die Verkürzung der Lebensdauer der Komplexe bedingte Beitrag zur Linienbreite vergleichbar mit der inhomogenen Linienbreite wird. Oberhalb dieser Temperatur sind dann die Linienbreiten in zunehmendem Maße nur noch durch die Sprünge bedingt, für deren mittlere Frequenz der übliche Ansatz

$$\nu = \nu_0 e^{-E/kT} \quad (2)$$

⁷ H. ABE, J. Phys. Soc. Japan 12, 435 [1957].

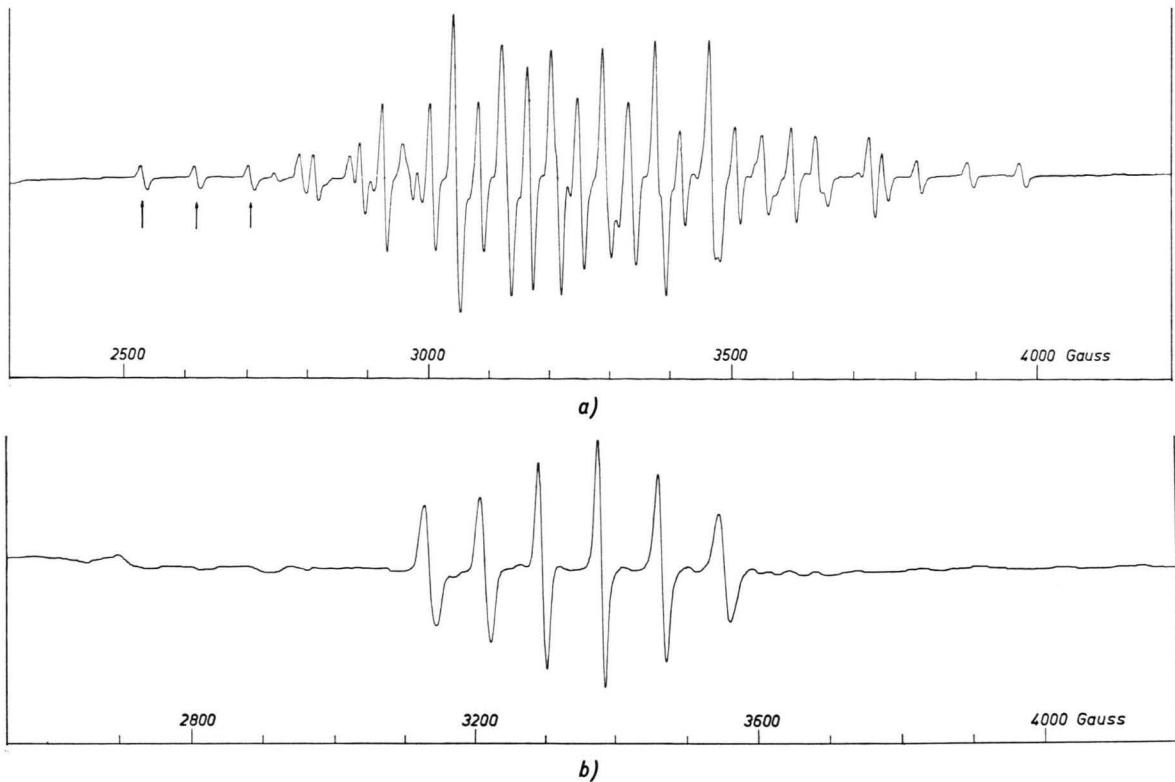


Abb. 1. Paramagnetische Resonanz von Mn^{++} -Ionen in einem AgCl-Einkristall bei $77\text{ }^{\circ}\text{K}$ (a) und bei $300\text{ }^{\circ}\text{K}$ (b) für $H/[100]$. Aus der Temperaturabhängigkeit der mit einem Pfeil versehenen Linien im Spektrum (a) wurde die Aktivierungsenergie der Silberlücken bestimmt.

gemacht werde. Die den Sprüngen zuzuordnende Aktivierungsenergie E kann somit aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten bei hohen Temperaturen bestimmt werden, welche in Frequenzeinheiten gemessen dann mit $\frac{1}{2}\nu$ identisch sind. Wir benutzten hierfür die drei mit Pfeilen versehenen, dem Feinstruktur-Übergang $-\frac{3}{2} \rightleftarrows -\frac{5}{2}$ entsprechenden Linien am niederen Feldende des Spektrums 1 a, da diese von den folgenden Linien sauber getrennt sind und sich auch bei hohen Temperaturen nicht überlappen. Der Logarithmus der Linienbreite wurde dann gegen $1/T$ aufgetragen, und der eben skizzierte Temperaturgang der Linienbreiten ist in Abb. 2 deutlich zu erkennen. Die Temperatur T wurde zwischen $77\text{ }^{\circ}\text{K}$ und $316\text{ }^{\circ}\text{K}$ variiert, wobei die Linienbreite von 8 Gauß auf 46 Gauß anstieg. Die gestrichelte Gerade in Abb. 2 entspricht dem durch Gl. (2) gegebenen Exponentialgesetz mit $\nu_0 = 5,3 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ und $E = 0,30 \pm 0,05 \text{ eV}$.

Aus Messungen der ionischen Leitfähigkeit von Silberchlorid mit Zusatz von $CdCl_2$ und $PbCl_2$ erhal-

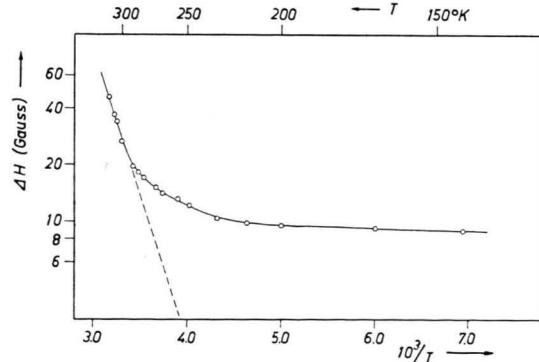


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Breiten der drei ersten Linien des Spektrums 1 a.

ten TELTOW und EBERT⁸ für die Aktivierungsenergie freier nicht gebundener Silberlücken den etwas höheren Wert von 0,39 eV. Diese Diskrepanz scheint reell zu sein und dürfte sich durch eine von der COULOMB-Attraktion zwischen Mn^{++} -Ion und Silberlücke hervorgerufene Erniedrigung der Potentialschwellen

⁸ I. EBERT u. J. TELTOW, Ann. Phys., Lpz. **15**, 268 [1955].

deuten lassen. Ein ähnliches Verhalten wurde von WATKINS³ auch für das System NaCl : Mn⁺⁺ gefunden, wo die Aktivierungsenergie der assoziierten Lücke, 0,52 eV, wesentlich geringer ist als die der freien Lücke, 0,86 eV.

Wir danken Herrn Professor MECKE und Herrn Professor MAIER für die Bereitstellung der Mittel des Instituts und für ihr dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse. Einer der Autoren, S. R. S., dankt auch der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für das ihm gewährte Stipendium.

Hochauflöste Elektron-Spin-Resonanz am 1,3-Bisdiphenylen-allyl

Von K. H. HAUSSER

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Z. Naturforsch. 17 a, 158–161 [1962]; eingegangen am 20. Dezember 1961)

Am Beispiel des 1,3-Bisdiphenylen-allyl wurde eine Linienbreite der einzelnen Hyperfeinstruktur-Komponenten von 17 Milligauß erreicht. Die Konsequenzen dieser Auflösung für die Technik der ESR-Spektrometer, für die Theorie der Hyperfeinstruktur und für die Theorie der Relaxation und Linienbreite der ESR in Flüssigkeiten werden diskutiert.

Frühere Untersuchungen¹ hatten sich mit dem Zusammenhang zwischen den Relaxationsmechanismen und der Linienbreite und damit der Auflösbarkeit der Hyperfeinstruktur (HFS) der Elektron-Spin-Resonanz (ESR) beschäftigt. Dabei waren nach Auffindung des starken Einflusses des molekularen Sauerstoffs^{1b} in einer Reihe von Beispielen Linienbreiten von 65–70 Milligauß (≈ 200 kHz) gefunden worden. Diese Linienbreite ist infolge der Modulationsverbreiterung etwa die untere Grenze, die man bei Verwendung von 100 kHz Feldmodulation erwarten kann. Unter Verwendung eines Überlagerungsempfängers (Spektrometer der Firma Varian mit „Superhet Adapter“) ist es jetzt gelungen, HFS-Komponenten in etwa 60 Milligauß Abstand voneinander vollständig aufzulösen und dabei unter günstigsten Bedingungen eine Linienbreite von 17 Milligauß, gemessen zwischen den Umkehrpunkten der Ableitung, zu erreichen.

Das ESR-Spektrum des 1,3-Bisdiphenylen-allyl² ist in Abb. 1 a und b dargestellt, wobei man sich 1 b unmittelbar an 1 a angeschlossen denken muß. Es besteht aus zwei gleichen Teilen im Abstand von 13,2 Gauß; offenbar infolge Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem an das zentrale Kohlenstoffatom gebundenen Proton. Der mit Hilfe einer Protonenresonanz gemessene *g*-Faktor beträgt $g = 2,0028 \pm 0,0001$. In Abb. 2 ist der mittlere Teil von 1 a weiter auseinandergezogen und unter etwas anderen Bedingungen aufgenommen mit dem Ziel, unter Verzicht auf ein gutes Signal-Rauschverhältnis eine möglichst kleine Linienbreite zu erreichen; die auf diese Weise gemessene kleinste Linienbreite beträgt 17 ± 1 Milligauß.

Die hier erreichte Auflösung der Elektron-Spin-Resonanz führt zu Konsequenzen für die Technik der ESR-Spektrometer, für die Theorie der Hyperfeinstruktur

und für die Theorie der Relaxation und Linienbreite der ESR in Flüssigkeiten. Diese sollen im folgenden diskutiert werden.

I. ESR-Spektrometer

a) *Magnete*. Die dargestellten Spektren sind bei ca. 3400 Gauß mit einem Magneten der Firma Varian von 12 Zoll Poldurchmesser aufgenommen, $dH/dt \approx 2$ Gauß pro Stunde, die Zeitkonstante des phasenempfindlichen Detektors betrug 10 sec. Die für diese Messungen erforderliche Homogenität und Kurzzeitstabilität von ca. 10^{-6} war gegeben. Bei Registrierzeiten von 7 Stunden ergaben sich jedoch auch nach vierundzwanzigstündigem Einlaufen in einem Raum mit konstanter Temperatur Abweichungen von der Linearität der Feldänderung (vgl. Pfeile in Abb. 1 a), die anscheinend auf einer nicht ausreichenden Langzeitstabilität des Magneten beruhen.

b) *Spektrometer*. Das in Abb. 2 dargestellte Spektrum ist zur Erzielung geringster Linienbreite an einer Lösung des Radikals in CS₂ mit einer Konzentration von ca. 10^{-5} mol Spins pro Liter aufgenommen. Die in den Hohlraumresonator einfallende Mikrowellenleistung betrug ca. 10^{-5} Watt, die Amplitude der 400-Hz-Feldmodulation ca. 5 Milligauß. Alle diese für hohe Auflösung notwendigen Maßnahmen, nämlich hohe Verdünnung, kleine Mikrowellenleistung und geringe Amplitude der niederfrequenten Feldmodulation, verschlechtern gleichzeitig das Signal-Rausch-Verhältnis. Aus diesem Grunde ist höchste Empfindlichkeit der Meßapparatur die wichtigste Voraussetzung für die hochauflösende ESR. Die höchstmögliche Empfindlichkeit dürfte sich bei dem gegenwärtigen Stand der Meßtechnik am besten durch einen Überlagerungsempfänger

¹ a) K. H. HAUSSER, Z. Naturforsch. 14 a, 425 [1959], Arch. Sci. 12, fasc. spéc. 195 [1959]; b) Naturwiss. 47, 251 [1960], C. R. da 9^e Coll. Ampère, Pisa 1960.

² R. KUHN, Ang. Chem. 73, 658 [1961].