

EPR-Untersuchungen an kupferdotierten Triglyzinsulfat- und Glyzin-Einkristallen

W. WINDSCH und M. WELTER

Physikalisches Institut der Universität Leipzig, Abteilung Struktur der Materie

(Z. Naturforsch. 22 a, 1—8 [1967]; eingegangen am 9. August 1966)

Der Einbau von Kupferionen in Triglyzinsulfat- und Glyzin-Einkristalle wird untersucht. Die Dotierung der Kristalle erfolgt beim Züchten durch Einbau von Kupfer(II)-Glyzinat-Komplexen aus der Mutterlösung. Es werden die Molekularbahnen für die Symmetrie D_{2h} konstruiert. Aus den experimentell bestimmten Parametern des Spin-HAMILTON-Operators werden die Bindungsparameter des orthorhombischen Komplexes berechnet und diskutiert. Der Einfluß der Kupferdotierung auf die ferroelektrischen Eigenschaften von Triglyzinsulfat wird diskutiert.

In wachsendem Maße wird die paramagnetische Elektronenresonanz (EPR) zur Untersuchung der Ferroelektrika benutzt, siehe z. B. ¹⁻⁶. Da die EPR-Spektren gegenüber geringen Änderungen des Kristallfeldes sehr empfindlich sind, ist es erfolgversprechend, das Kristallfeld und den ferroelektrischen Phasenübergang solcher Kristalle mit Hilfe der EPR zu untersuchen. Man muß jedoch berücksichtigen, daß durch die als Sonde benutzten paramagnetischen Zentren die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Domänenstruktur des Ferroelektrikums, beeinflusst werden können.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß Kupfer in ferroelektrische Triglyzinsulfat-Einkristalle (TGS) als ein Cu(II)-Chelat-Komplex eingebaut wird ⁷. Zur Bestätigung des Modells sowie zum Vergleich der Kristallfelder und der Bindungsparameter wurden kupferdotierte Glyzin-Einkristalle untersucht. Dieser Vergleich ist interessant, da Glyzin im Gegensatz zu TGS keine ferroelektrischen Eigenschaften besitzt.

1. Experimentelles

Die Kristalle wurden bei 38 °C bzw. bei Zimmertemperatur aus gesättigten wäßrigen Lösungen durch langsames Verdampfen gezüchtet. Die Dotierung mit Cu²⁺-Ionen erfolgte durch Zugabe von 1 Massenprozent CuSO₄·5 H₂O zur Mutterlösung. Wir erhielten TGS-Einkristalle mit einer Masse bis zu 10 g, Glyzin-Einkristalle bis zu 2 g. Alle Kristalle sind hellblau gefärbt

und senkrecht zu [010] gut spaltbar. Das Verhältnis des eingebauten Kupfers zum TGS wurde zu etwa 1 : 250 bestimmt. Für Glyzin erhielten wir ein Verhältnis von etwa 1 : 100. Der mittlere Abstand der Cu-Komplexe zueinander ist so groß, daß Wechselwirkungen zwischen den Komplexen ausgeschlossen sind; dies bestätigten auch die EPR-Spektren.

Eine Drehkristalluntersuchung zeigte, daß innerhalb der Fehlergrenzen die Gitterkonstanten von TGS durch die Dotierung nicht verändert werden.

Die Messungen wurden mit dem in der EPR-Gruppe der Abteilung Struktur der Materie am Physikalischen Institut aufgebauten X-Band-Spektrometer mit 400 kHz-Magnetfeldmodulation durchgeführt. Es sind Messungen in einem Temperaturbereich von 77 °K bis 500 °K möglich. Eine Kristalldreheinrichtung gestattet relative Winkelmessungen mit einer Genauigkeit von 0,1°. Zur Symmetriestimmung wurden die Kristalle um mehrere Achsen senkrecht zum äußeren Magnetfeld gedreht und die Spektren in Abständen von jeweils 5° über einen Gesamtbereich von mindestens 180° aufgenommen.

Die Messung der statischen Magnetfelder erfolgte mit einem frequenzmodulierten Protonenresonanz-Autodyngenerator und einem Frequenzzähler. Die Genauigkeit der Feldmessung beträgt ±0,2 G ⁸. Der g-Faktor wurde durch Vergleich mit Diphenylpicrylhydrazyl bestimmt.

2. Experimentelle Ergebnisse

2.1 Triglyzinsulfat

TGS ⁹ kristallisiert monoklin mit den Parametern: $a = 9,417 \text{ \AA}$, $b = 12,643 \text{ \AA}$, $c = 5,735 \text{ \AA}$,

¹ D. J. H. GAINON, Phys. Rev. **134**, A 1300 [1964].

² T. TAKEDA u. A. WATANABE, J. Phys. Soc. Japan **21**, 267 [1966].

³ H. IKUSHIMA u. S. HAYAKAWA, J. Phys. Soc. Japan **19**, 1986 [1964].

⁴ Z. ŠROUBEK, K. ŽDANSKY u. E. SIMANEK, phys. stat. sol. **3**, K 1 [1963].

⁵ J. TATENO u. K. GESI, J. Chem. Phys. **40**, 1317 [1964].

⁶ T. SAKUDO, J. Phys. Soc. Japan **18**, 1626 [1963].

⁷ W. WINDSCH, EPR-Untersuchungen an Cu-dotierten Triglyzinsulfat-Einkristallen; Vortrag, gehalten am 5. 4. 65 auf der Hauptjahrestagung der Physikalischen Gesellschaft in der DDR in Leipzig. — A. LÖSCHE u. W. WINDSCH, phys. stat. sol. **11**, K 55 [1965].

⁸ R. BÖTTCHER, G. VÖLKELE, M. WELTER u. W. WINDSCH, in Vorbereitung.



$\beta = 110^\circ 23'$. Die polare Achse liegt parallel zu $[010]$. Die Raumgruppe ist in der ferroelektrischen Phase $P2_1$ und in der paraelektrischen Phase $P2_1/m$. Der CURIE-Punkt liegt bei 47°C .

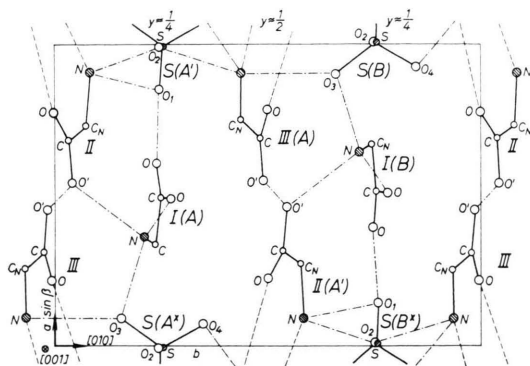


Abb. 1. Kristallstruktur von TGS. Projektion der Atome auf eine Ebene senkrecht zu $[001]$.

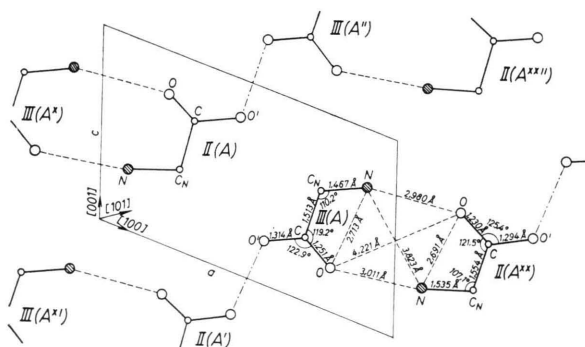


Abb. 2. Kristallstruktur von TGS. Projektion der Atome bei $y \approx \frac{1}{2}$ auf die (010) -Ebene.

Jede Einheitszelle enthält 2 molekulare Einheiten, die durch eine zweizählige Schraubung längs $[010]$ ineinander übergeführt werden.

Im Kristall sind zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden, deren vermutliche Lage (nach ⁹) in Abb. 1 strichpunktiert angedeutet ist. Sie spielen eine wesentliche Rolle für die ferroelektrischen Eigenschaften.

Durch Auswertung der Winkelabhängigkeit der EPR-Spektren kamen wir zu folgendem Ergebnis: Es existieren 2 gegeneinander geneigte Kupfer(II)-Komplexe gleicher Umgebung. Die lokale Symmetrie der Komplexe ist orthorhombisch. Die Komplexhauptachsen (Achsen maximalen g -Faktors und maximaler Cu-Hyperfeinstrukturaufspaltung) (z) bei-

der Komplexe sowie die Achsen mittlerer Aufspaltung (x) liegen in einer Ebene senkrecht zu $[101]$. Die Winkel zwischen $[010]$ und den Komplexhauptachsen betragen $(32 \pm 2)^\circ$ bzw. $(-35 \pm 2)^\circ$, der Winkel zwischen den beiden Komplexachsen beträgt $(67,5 \pm 0,2)^\circ$. Die Achsen minimaler Aufspaltung (y) liegen in $[101]$ -Richtung.

Der Einbau von Kupfer in TGS ist nur auf einem der zahlreichen Zwischengitterplätze möglich. Um die Zahl der Einbaumöglichkeiten einzuengen und zu prüfen, ob schon in der Mutterlösung ein Komplex vorliegt, wurden wässrige TGS:Cu- und Glyzin:Cu-Lösungen untersucht. Es wurde festgestellt, daß sich bereits in der Lösung ein Kupfer-Glyzinat-Komplex ausbildet (Abb. 3).

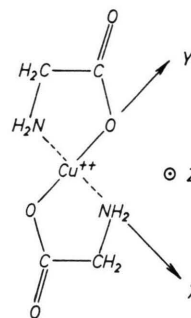


Abb. 3. Cu(II)-Glyzinat-Komplex.

Ein solcher großer Komplex kann nur dort eingebaut werden, wo bereits im undotierten Kristall ähnliche Strukturen vorhanden sind. Die in Abb. 1 und 2 bei $y \approx \frac{1}{2}$ und $y \approx 1$ liegenden, aus I und III gebildeten Strukturen entsprechen in ihrer Form und ihrer Abmessung weitgehend dem angenommenen planaren Cu(II)-Glyzinat-Komplex.

Durch den Einbau des Cu^{2+} wird von jeder NH_3 -Gruppe ein Proton verdrängt, so daß dann im Kristall die in der Nähe des Kupferkomplexes liegenden Wasserstoffbrückenbindungen etwas verändert sind.

Die Annahme, daß ein solcher Komplex an dieser Stelle eingebaut ist, entspricht in allen Punkten den experimentellen Ergebnissen:

1. Es existieren zwei gegeneinander geneigte gleichartige Kupferkomplexe. Die Achsenrichtungen des einen Komplexes gehen aus denen des anderen Komplexes durch die Anwendung einer zweizähligen Schraubung längs $[010]$ hervor.

2. Die experimentell ermittelten Verbindungslinien $\text{N} - \text{Cu} - \text{N}$ und $\text{O} - \text{Cu} - \text{O}$ entsprechen ziemlich ge-

⁹ S. HOSHINO, Y. OKAYA U. R. PEPINSKY, Phys. Rev. **115**, 323 [1959].

nau den Verbindungslinien N–N und O–O im undotierten Kristall. Für die Schicht bei $y \approx \frac{1}{2}$ gilt: Die Verbindungslinie N–N im undotierten Kristall weicht in der (010)-Ebene um 13° und in der Ebene senkrecht zu [101] um 4° von der experimentell ermittelten Verbindungslinie N–Cu–N ab. Für die Verbindungslinie O–O sind die Abweichungen 9° in der (010)-Ebene und 1° in der (101)-Ebene. Die experimentell bestimmte Komplexhauptachse (z) fällt nahezu mit der Normalen einer durch die beiden N- und die beiden O-Atome gelegten Ebene zusammen.

3. Die Existenz einer axialsymmetrischen Ligandenhyperfeinstrukturaufspaltung in fünf Linien mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1 kann hier nur durch Wechselwirkung mit zwei äquivalenten N^{14} -Kernen ($I = 1$) erklärt werden. Die Richtung maximaler Ligandenhyperfeinstrukturaufspaltung (Verbindungslinie N–Cu–N) hat die unter Punkt 2 genannten geringen Abweichungen von der Richtung N–N.

Eine zusätzliche, durch Protonen hervorgerufene winkelabhängige Aufspaltung konnte infolge des Isotopieeffektes des Kupfers noch nicht näher untersucht werden. Jedoch deuten NMR-Untersuchungen¹⁰ darauf hin, daß dafür die Protonen der CH_2 -Gruppe (s. Abb. 3) verantwortlich sind.

2.2 Glyzin

Glyzin¹¹ kristallisiert monoklin mit den Parametern: $a = 5,10 \text{ \AA}$, $b = 11,96 \text{ \AA}$, $c = 5,45 \text{ \AA}$, $\beta = 111^\circ 38'$. Die Moleküle bilden Schichten senkrecht zu [010], wobei jeweils 2 Schichten durch zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Doppelschicht verbunden sind. Die Raumgruppe ist $P 2_1/m$.

Innerhalb der Doppelschichten treten Strukturen aus zwei Glyzinmolekülen auf, die sich in ihrer äußeren Form und in ihren Abmessungen nur geringfügig von den im TGS vorliegenden Strukturen in den Schichten $y \approx \frac{1}{2}$, 1 unterscheiden. Es liegt der Schluß nahe, daß die in der Lösung gebildeten Cu-Glyzinat-Komplexe auch in Glyzin-Kristalle als ganzes eingebaut werden. Die Lagen der Komplexe sind in Abb. 4 durch Pfeile angedeutet.

Die EPR-Spektren von Cu-dotierten Glyzin-Einkristallen haben nahezu dasselbe Aussehen wie die

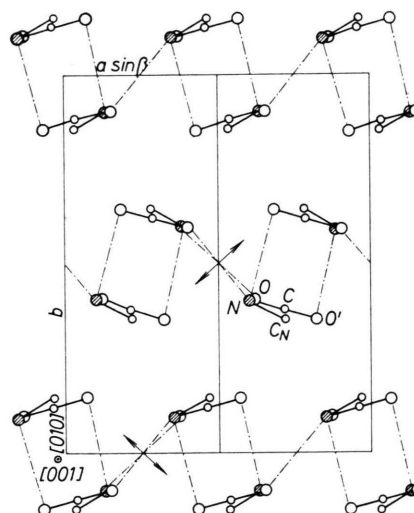


Abb. 4. Kristallstruktur von Glyzin. Projektion der Atome auf eine Ebene senkrecht zu [001].

von TGS:Cu. Es sind auch hier zwei gleiche, gegenüberliegende orthorhombische Cu(II)-Komplexe vorhanden.

Die Komplexhauptachsen (z) liegen in einer Ebene senkrecht zu [001], sie schließen einen Winkel von $(99,6 \pm 2)^\circ$ ein und liegen symmetrisch zur (010)-Ebene. Bei Drehung um [010] sind beide Komplexe magnetisch äquivalent.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit der Kristallstruktur von Glyzin bestätigt die Annahme, daß die Cu(II)-Glyzinat-Komplexe als ganzes substitutionell innerhalb der Doppelschicht eingebaut sind:

1. Die Normalen der in Abb. 4 angedeuteten, aus zwei N- und zwei O-Atomen bestehenden Ebenen schließen im undotierten Kristall einen Winkel von 92° ein. Ihre Neigung zu [010] beträgt 46° .

2. Die aus fünf Linien bestehende Ligandenhyperfeinstrukturaufspaltung hat in den Verbindungslinien der N-Atome, etwa 45° gegen [001] geneigt, ihr Maximum.

3. Die experimentell ermittelten Achsenrichtungen (x) und (y) stimmen bis auf 10° mit den Verbindungslinien N–N und O–O der Glyzinmoleküle im undotierten Kristall überein.

2.3 Der Spin-Hamilton-Operator

Cu^{2+} hat eine $3d^9$ -Konfiguration mit dem Grundterm ${}^2D_{5/2}$ und dem Kernspin $I = \frac{3}{2}$.

¹⁰ A. LÖSCHE, S. GRANDE u. W. WINDSCH, NMR-Symposium, Tokio 1965, M-3-1.

¹¹ G. ALBRECHT u. R. B. COREY, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1078 [1939].

	TGS : Cu		Glyzin : Cu		Cd-Gly- zinat : Cu	wäßrige Glyzin : Cu-Lösg.	
	77 °K	300 °K	77 °K	300 °K		77 °K	300 °K
g_x	$2,048 \pm 0,005$	$2,052 \pm 0,005$	$2,046 \pm 0,005$	$2,05 \pm 0,02$	g_{\perp} $2,055 \pm 0,003$	g_{\perp} $2,03 \pm 0,02$	g_0 $2,127 \pm 0,003$
g_y	$2,063 \pm 0,005$	$2,064 \pm 0,003$	$2,061 \pm 0,008$	$2,07 \pm 0,02$	g_{\parallel}	g_{\parallel}	—
g_z	$2,252 \pm 0,005$	$2,259 \pm 0,005$	$2,257 \pm 0,005$	$2,25 \pm 0,01$	$2,267 \pm 0,002$	$2,24 \pm 0,02$	—
$A_x [10^{-4} \text{cm}^{-1}]$	-37 ± 4	-28 ± 4	-50 ± 2	-44 ± 3	—	—	—
$ A_y [10^{-4} \text{cm}^{-1}]$	≤ 10	≤ 9	≤ 8	≤ 6	—	—	—
$A_z [10^{-4} \text{cm}^{-1}]$	-150 ± 3	-150 ± 3	-134 ± 4	-139 ± 2	A_{\parallel} $141 \pm 1,5$	A_{\parallel} 160 ± 10	$ a $ 68 ± 2
$ Q_z [10^{-4} \text{cm}^{-1}]$	≤ 5	≤ 5	≤ 7	≤ 6	—	—	—
$A_{\parallel}^N [10^{-4} \text{cm}^{-1}]$	—	$10,8 \pm 0,6$	—	$10,6 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$	—	—
$A_{\perp}^N [10^{-4} \text{cm}^{-1}]$	—	$7,7 \pm 0,4$	—	$6,7 \pm 0,5$	$7,2$	—	—

Tab. 1. Gemessene Werte für die Konstanten des Spin-HAMILTON-Operators.

Die von uns gemessenen EPR-Spektren lassen sich mit dem Spin-HAMILTON-Operator eines Cu^{2+} -Ions im orthorhombischen Ligandenfeld beschreiben:

$$\begin{aligned}
 H = & \beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \\
 & + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z \\
 & + Q_z [I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)] + (Q_x - Q_y) (I_x^2 - I_y^2) \\
 & + A_{\parallel}^N S_x I_x^N + A_{\perp}^N (S_y I_y^N + S_z I_z^N) \\
 & + \sum_{\text{H}} S \cdot A^{\text{H}} \cdot I^{\text{H}}.
 \end{aligned} \quad (1)$$

Die Werte der Konstanten dieses Operators sind in Tab. 1 für Cu^{63} zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse für kupferdotierte Cadmium-Glyzinat-Kristalle¹² angeführt. Q_x und Q_y sind in allen Fällen Null. Die von STANKOWSKI u. a.¹³ für TGS angegebenen Werte liegen z. Tl. außerhalb der von uns ermittelten Fehlergrenzen. Der Parameter für die Protonen-Ligandenhyperfeinstruktur wurde zu $|A^{\text{H}}| \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ bestimmt.

2.4 Untersuchungen an Lösungen

Unsere Spektren von Glyzin:Cu- und TGS:Cu-Lösungen zeigen, daß in Glyzin-Cu-Lösung nur eine Art von Cu(II) -Komplexen vorliegt, während in TGS-Cu-Lösung mehrere verschiedene Komplexe nebeneinander existieren. Wir nehmen an, daß in wäßrigen Glyzin:Cu-Lösungen planare Komplexe und eventuell solche mit einem zusätzlichen schwach gebundenen Wassermolekül vorliegen.

Zur Deutung der Spektren gehen wir von einem Spin-HAMILTON-Operator eines axialen Cu^{2+} -Komplexes, der den ZEEMAN- und den Cu-Hyperfeinstruktur-Term enthält, aus. Andere Informationen kön-

nen dem Spektrum nicht entnommen werden. Wegen der Brownschen Bewegung muß über die winkelabhängigen Teile gemittelt werden. Für die bei Zimmertemperatur genügend kurze Korrelationszeit erhalten wir¹⁴:

$$H_s(t) = g_0 \beta H S_z + a I S \quad (2)$$

mit

$$g_0 = (g_{\parallel} + 2 g_{\perp}), \quad (3)$$

$$a = (A_{\parallel} + 2 A_{\perp}). \quad (4)$$

Wir ermittelten experimentell

$g_0 = 2,127 \pm 0,003$, $|a| = (68 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$.
Vergleichen wir diese Aufspaltungsfaktoren mit denen von TGS:Cu, wobei wir setzen können

$$\begin{aligned}
 g_0 & \approx \frac{1}{3} (g_x + g_y + g_z) = 2,121, \\
 a & \approx \frac{1}{3} (A_x + A_y + A_z) = 69 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1},
 \end{aligned} \quad (5)$$

so erhalten wir gute Übereinstimmung. Die Übereinstimmung von $|a|$ ist insbesondere ein Zeichen dafür, daß A_{\parallel} und A_{\perp} das gleiche Vorzeichen besitzen.

Eine ähnliche gute Übereinstimmung liefern die bei 77 °K aufgenommenen EPR-Spektren der wäßrigen Glyzin:Cu-Lösung.

3. Struktur der Komplexe

3.1 Konstruktion der Molekularbahnen der Komplexe

Die Energie der einzelnen Bindungen innerhalb des Kupfer(II)-Komplexes beträgt etwa 50–120 kcal/mol, die der Komplexe zu denen anderer Ionen

¹² H. A. KUSKA u. M. T. ROGERS, J. Chem. Phys. **43**, 1744 [1965].

¹³ J. STANKOWSKI u. A. MALINOWSKI, Investigation of the Anisotropy of the EPR-Spectrum of Cu^{2+} Ions in Triglycine

Sulphate. Vortrag, gehalten am 25. 4. 66 auf der II. Polnischen Konferenz für Radiospektroskopie und Quantenelektronik in Poznan.

¹⁴ G. E. PAKE, Paramagnetic Resonance, New York 1963.

bzw. Moleküle im Kristall (VAN DER WAALS-Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen usw.) etwa 3–7 kcal/mol. Deshalb dürfen wir für die Berechnung die Komplexe als isoliert annehmen. Wir vereinfachen noch weiter und benutzen ein stark gebundenes LCAO-MO-Modell, für das die Bahnen des Kupfer(II) und der nächsten vier Nachbarn erfaßt werden. Ein Vergleich der g -Faktoren und der Cu-Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten für verschiedene Kupfer(II)-Komplexe zeigt, daß die vom Kupfer weiter entfernt liegenden Atome keinen großen Einfluß haben.

RÖNTGEN-Strukturuntersuchungen zeigten, daß Kupfer(II)-Chelate im Kristall im allgemeinen eben sind und die Koordinationszahl 4 besitzen. Der von uns ermittelte Spin-HAMILTON-Operator ist orthorhombisch, g_z und A_z heben sich deutlich heraus und zeigen, daß die Delokalisation des unpaaren Elektrons in z -Richtung gering ist. Außerdem beobachten wir, wenn das statische Magnetfeld in der Komplexebene liegt, eine starke Anisotropie. Deshalb konstruieren wir die Molekularbahnen des Komplexes für ein ebenes Modell mit der Symmetrie D_{2h} und benutzen die in Abb. 3 gegebenen Symmetrieachsen.

Die Konstruktion der für den Komplex geeigneten Wellenfunktionen Φ erfolgt mit Hilfe der MO-Methode und den gruppentheoretischen Methoden der Kristallfeldtheorie. Die Φ entstehen aus einer Linearkombination der Wellenfunktionen des Zentralatoms $\psi_z(I_i)$ und der Liganden $\sum a_j \psi_j$, wobei sich beide Anteile in der Symmetriegruppe des Komplexes nach der gleichen irreduziblen Darstellung transformieren.

$$\Phi = \psi_z(I_i) + \sum_j a_j \psi_j. \quad (6)$$

Dafür stehen uns vom Kupfer die 3d-, 4s- und 4p-, vom Sauerstoff und vom Stickstoff die 2s- und 2p-Zustände zur Verfügung. Für Stickstoff und Sauer-

stoff benutzen wir eine sp^n -Hybridisierung

$$\sigma_j = a p_j \pm (1 - a^2)^{1/2} s_j \quad (7)$$

mit $0 \leq a^2 \leq 1$.

Zunächst sind die LCAO für das Zentralatom und die Liganden zu bilden. Dazu sind getrennt für das Zentralatom und die Liganden jeweils die folgenden Schritte nötig:

1. Die Bindungen werden den Operationen R der Gruppe D_{2h} unterworfen und der Charakter $\chi(R)$ der Darstellung bestimmt, für die der für die Symbolisierung gewählte Satz von Funktionen eine Basis bildet. Das Ergebnis sind reduzierbare Darstellungen Γ_k .

2. Die reduziblen Darstellungen Γ_k sind bezüglich der irreduziblen Darstellungen Γ_i der Gruppe D_{2h} auszureduzieren nach

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R). \quad (8)$$

Dabei zerfallen die reduziblen Darstellungen nach

$$\begin{aligned} \Gamma_g &= 2 a_g + b_{2u} + b_{3u}, \\ \Gamma_{\pi\parallel} &= b_{2g} + b_{3g} + 2 b_{1u}, \\ \Gamma_{\pi\perp} &= 2 b_{1g} + b_{2u} + b_{3u}. \end{aligned} \quad (9)$$

3. Die Ermittlung der richtigen Linearkombinationen erfolgt mit

$$\psi_{\Gamma_i} = \sum_R \chi_{\Gamma_i}(R) R \psi. \quad (10)$$

4. Die gewonnenen Linearkombinationen, die eindeutig zu einer irreduziblen Darstellung gehören, sind zu orthonormieren und die Vorzeichen entsprechend dem mit dem Zentralatom verbundenen Koordinatensystem zu wählen.

Die zur gleichen Darstellung der Gruppe D_{2h} gehörenden Zustände der Zentralatome und der Liganden ergeben mit dem richtigen Vorzeichen miteinander kombiniert die den Komplex beschreibenden, für das magnetische Verhalten wichtigen antibindenden Zustände:

$$\begin{aligned} |0\rangle &= |a_g\rangle_1 = a_1 |d(x^2 - y^2)\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} a_1^N [-|\sigma_x^{N1}\rangle + |\sigma_x^{N2}\rangle] - \frac{1}{\sqrt{2}} a_1^0 [|\sigma_x^{01}\rangle - |\sigma_x^{02}\rangle], \\ |1\rangle &= |b_{1g}\rangle = b_1 |d(xy)\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} b_1^N [|\sigma_y^{N1}\rangle - |\sigma_y^{N2}\rangle] - \frac{1}{\sqrt{2}} b_1^0 [|\sigma_y^{01}\rangle - |\sigma_y^{02}\rangle], \\ |2\rangle &= |a_g\rangle_2 = a_2 [e_2 |s\rangle + |d(z^2)\rangle] - \frac{1}{\sqrt{2}} a_2^N [|\sigma_x^{N1}\rangle + |\sigma_x^{N2}\rangle] - \frac{1}{\sqrt{2}} a_2^0 [|\sigma_y^{01}\rangle - |\sigma_y^{02}\rangle], \\ |3\rangle &= |b_{2g}\rangle = b_2 |d(xz)\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} b_2^N [|\sigma_z^{N1}\rangle - |\sigma_z^{N2}\rangle], \\ |4\rangle &= |b_{3g}\rangle = b_3 |d(yz)\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} b_3^0 [|\sigma_z^{01}\rangle - |\sigma_z^{02}\rangle] \end{aligned} \quad (11)$$

Die Koeffizienten a_i, b_i, \dots sind ein Maß für den Grad der Delokalisierung des unpaaren Elektrons. Die Zustände sind in der Reihenfolge wachsender Energie angegeben. Diese Reihenfolge ermittelten wir in Analogie zu den von GRAY und BALLHAUSEN¹⁵ für Komplexe der Symmetrie D_{4h} angegebenen Regeln. Eine eventuell hinzukommende fünfte Koordination (Symmetrie C_v) bringt wegen ihrer schwachen Bindung an das zentrale Kupfer(II) keine wesentlichen Änderungen.

3.2 Berechnung der Bindungsparameter

Den Zusammenhang zwischen den experimentell ermittelten Konstanten des Spin-HAMILTON-Operators und den Bindungsparametern kann man durch Berechnung des Spin-HAMILTON-Operators nach der Methode von ABRAGAM und PRYCE¹⁶ mit den oben konstruierten Wellenfunktionen bestimmen. Wir gehen von einem HAMILTON-Operator, der den ZEEMAN-Term, die Spin-Bahn- und die Hyperfeinstrukturwechselwirkung enthält, aus

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \beta H(\hat{L} + g_e \hat{S}) + \lambda(\hat{L} \cdot \hat{S}) \\ & + \frac{2 g_N \beta \beta_N}{r^3} \{ (\hat{L} \cdot \hat{I}) + \xi L(L+1)(\hat{S} \cdot \hat{I}) \\ & - \frac{3}{2} \xi [(\hat{L} \cdot \hat{I})(\hat{L} \cdot \hat{S}) + (\hat{L} \cdot \hat{S})(\hat{L} \cdot \hat{I}) - k(\hat{S} \cdot \hat{I})] \}. \end{aligned} \quad (12)$$

Nach Durchführung einer Störungsrechnung 2. Ordnung und Vergleich mit dem Spin-HAMILTON-Operator (1) erhalten wir für die wichtigsten Konstanten:

$$\begin{aligned} g_x = g_e \left[1 - \lambda_0 \frac{a_1^2 b_3^2}{E(yz) - E(x^2 - y^2)} \right], \\ g_y = g_e \left[1 - \lambda_0 \frac{a_1^2 b_2^2}{E(xz) - E(x^2 - y^2)} \right], \\ g_z = g_e \left[1 - \lambda_0 \frac{4 a_1^2 b_1^2}{E(xy) - E(x^2 - y^2)} \right], \end{aligned} \quad (13)$$

mit $\lambda_0 = \langle 3d | \lambda(r) | 3d \rangle = -828 \text{ cm}^{-1}$ (Spin-Bahn-Kopplungskonstante des freien Cu^{2+} -Ions) und

$$\begin{aligned} A_x = & -P \left[k - \frac{2}{7} a_1^2 + (g_e - g_x) - \frac{3}{14} (g_e - g_y) \right], \\ A_y = & -P \left[k - \frac{2}{7} a_1^2 + (g_e - g_y) - \frac{3}{14} (g_e - g_x) \right], \\ A_z = & -P \left[k + \frac{4}{7} a_1^2 + (g_e - g_z) + \frac{3}{14} (g_e - g_y) \right. \\ & \left. + \frac{3}{14} (g_e - g_x) \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Hier wurde $\xi = 2/21$ bereits eingesetzt¹⁶. Die bei der Berechnung von (13) und (14) vernachlässig-

ten Matrixelemente haben wir für angenäherte axiale Symmetrie abgeschätzt. Es ergaben sich folgende Korrekturglieder, die bei der Berechnung der Bindungsparameter zu den gemessenen Konstanten addiert werden müssen¹⁷:

$$\begin{aligned} \delta g_{\perp} &= -0,004, \\ \delta A_{\perp} &= 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \\ \delta g_{\parallel} &= 0,024, \\ \delta A_{\parallel} &= 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Konstanten für die Stickstoff-Ligandenhyperfeinstruktur lassen sich berechnen zu

isotrop:

$$A_s = \frac{8\pi}{3} \beta \beta_N g_N \frac{a_1^2 N^2}{2} (1 - a^2) |2s(0)|^2,$$

anisotrop:

$$A_p = \frac{2}{5} \beta \beta_N g_N \frac{a_1^2 N^2}{2} a^2 \langle 2p | r^{-3} | 2p \rangle, \quad (15)$$

Mit Hilfe der Formeln (13), (14) und (15), den Orthonormierungsbedingungen und der Energie für die optischen Übergänge^{18, 19}

$$\begin{aligned} E(xz) - E(x^2 - y^2) &\approx E(yz) - E(x^2 - y^2) \approx 26\,300 \text{ cm}^{-1}, \\ E(xy) - E(x^2 - y^2) &\approx 15\,800 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned}$$

erhalten wir für die Bindungsparameter die in Tab. 2 zusammengefaßten Werte. Zum Vergleich sind wiederum die Werte von Cadmium-Glyzinat mit angeführt¹².

	TGS:Cu	Glyzin:Cu	Cd-Glyzinat:Cu	wäßrige Glyzin:Cu-Lösung
	77°K	77°K	—	77°K
a_1^2	0,74	0,66	0,72	0,77
$a_1 O^2$	0,16	0,19	0,15	—
$a_1 N^2$	0,18	0,25	0,18	—
b_1^2	0,89	1	0,96	0,82
k	0,37	0,38	0,37*	0,37*
a^2	0,80	0,84	0,79	—

* nach Voraussetzung.

Tab. 2. Bindungsparameter der Cu(II)-Glyzinat-Komplexe.

Die Werte von b_2^2 und b_3^2 sind bei allen Berechnungen etwa gleich 1.

¹⁵ H. B. GRAY u. C. J. BALLHAUSEN, J. Am. Chem. Soc. **85**, 260 [1963].

¹⁶ A. ABRAGAM u. H. M. L. PRYCE, Proc. Roy. Soc. London A **205**, 135 [1951].

¹⁷ W. WINDSCH, Dissertation, Leipzig 1966.

¹⁸ C. K. JØRGENSEN, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Oxford 1963.

¹⁹ L. DAVIES, F. RODDY u. D. E. METZLER, J. Am. Chem. Soc. **83**, 127 [1960].

4. Diskussion

Die beträchtliche Kovalenz von $|a_g\rangle_1$ war auf Grund der relativ stark aufgespaltenen Ligandenhyperfeinstruktur zu erwarten. Dies ist eine weitere Bestätigung für die Annahme von $|a_g\rangle_1$ als Grundzustand für die Berechnung nach ABRAGAM und PRYCE.

Der geringfügige Unterschied zwischen $a_1^{N^2}$ und $a_1^{O^2}$ bei TGS und Cd-Glyzinat zeigt, daß die entsprechenden Bindungen nicht sehr unterschiedlich sind. Die gemessene Anisotropie in der Komplexebene wird hier vor allem durch die unterschiedliche Affinität des Kupfers zu Stickstoff und Sauerstoff verursacht.

Bei den in der Komplexebene liegenden π -Bindungen ist für Kupfer(II)-Glyzinat die Delokalisierung nicht so stark, wie bei den σ -Bindungen. Die normal gerichteten π -Bindungen sind hier, wie bei fast allen Kupfer(II)-Chelaten stark ionisch. Dies deutet auf sehr geringe Wechselwirkung mit dem π -System der Liganden hin. Die Größe von a^2 weist in Übereinstimmung mit dem Modell auf eine sp^3 -Hybridisierung hin. Der für k ermittelte Wert stimmt gut mit den von anderen Autoren für Kupferverbindungen ermittelten überein²⁰. Für den Cu(II)-Glyzinat-Komplex ergibt sich im Glyzinkristall eine stärkere Delokalisierung des unpaaren Elektrons und eine stärkere Abweichung von der axialen Symmetrie im Verhältnis zu den beiden anderen Kristallen. Daraus folgt eine relativ starke Deformation des Komplexes beim Einbau in Glyzin. Dies wird durch das Auftreten von verbotenen Übergängen $\Delta M_S = 1$, $\Delta m_I = 1, 2$ bei diesem Kristall bestätigt; bei TGS sind solche Übergänge nicht zu beobachten. Der Vergleich mit den Lösungsspektren zeigt, daß der Komplex bei Einbau in TGS- oder Cd-Glyzinat-Kristalle nur wenig deformiert wird.

MAKI und MCGARVEY²¹ untersuchten diamagnetisch verdünnte Cu(II)-Acetylacetonat- und Cu(II)-Salizylaldehydimin-Einkristalle. Aus ihren EPR-Spektren fanden sie, im Gegensatz zu unseren Ergebnissen, daß die Richtungen zwischen den unmittelbar an das Kupfer(II) gebundenen N- bzw. O-Atomen ausgezeichnet sind. Eine solche Achsenlage erfordert einen Grundzustand mit d_{xy} .

Trotz der experimentell bestimmten Anisotropie in der Komplexebene interpretieren MAKI und MCGARVEY ihre Ergebnisse mit der von ihnen für die Symmetrie D_{4h} entwickelten Theorie. Damit werden die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse verwischt und ein Vergleich zwischen gleichen Komplexen in verschiedenen Kristallen ist nicht so gut möglich.

Für Lösungen, bei denen aus den EPR-Spektren im allgemeinen nicht so viele Informationen wie bei Einkristallen entnommen werden können, ist praktisch nur eine Interpretation mit der Symmetrie D_{4h} möglich.

Wir versuchten, bei TGS:Cu für verschiedene Orientierungen des Kristalls relativ zum statischen Magnetfeld den ferroelektrischen Phasenübergang im EPR-Spektrum nachzuweisen. Dazu wurde der Probekristall im Meßresonator bei eingestelltem Spektrometer im Verlauf mehrerer Stunden bis auf etwa 100 °C erwärmt und in Abständen von 5 bzw. 10 °C die Spektren aufgenommen. Der Signalnachweis ist in der Nähe der CURIE-Temperatur infolge der starken Belastung des Hohlraumresonators sehr schwierig. Wir fanden keine sprunghafte Veränderung der Spektren, sondern nur eine, offensichtlich durch die thermische Ausdehnung hervorgerufene, kontinuierliche Änderung der g_i und A_i ¹⁷. Dies kann durch die starke Bindung des Kupfers zu den Liganden erklärt werden. Die unmittelbar an das Kupfer gebundenen Glyziniumionen und die mit ihnen verbundenen elektrischen Dipole können nicht umklappen, sie sind „eingefroren“. Insbesondere ist die durch Verschieben des Protons bei der Wasserstoffbrückenbindung zwischen II und III im undotierten Kristall bewirkte Deformation von II und III unmöglich. Diese Erklärung wird durch die Untersuchungen von TOYODA u. a.²² gestützt, die feststellten, daß die Nahordnung im TGS bis zu Temperaturen von über 80 °C erhalten bleibt.

Da die Hyperfeinstruktur und auch der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung, der im g -Faktor enthalten ist, proportional r^{-3} sind, können im allgemeinen im EPR-Spektrum nur Änderungen bei den unmittelbar an das Kupfer(II) gebundenen Liganden beobachtet werden.

Die von uns gewonnenen Vorstellungen sind mit dem von STANKOWSKI²³ entwickelten Modell verein-

²⁰ A. ABRAGAM, J. HOROWITZ u. M. H. L. PRYCE, Proc. Roy. Soc. London A **230**, 169 [1955].

²¹ A. H. MAKI u. B. R. MCGARVEY, J. Chem. Phys. **29**, 31, 35 [1958].

²² H. TOYODA, Y. TANAKA u. W. SHIOKAWA, Rev. Electr. Comm. Lab. **9**, 485 [1961].

²³ J. STANKOWSKA u. J. STANKOWSKI, Proc. Phys. Soc. **75**, 455 [1960].

bar, nach dem die Störstellen an den Domänenwänden sitzen und so die Domänen stabilisieren. Die damit verbundene erhöhte Aktivierungsenergie für die Domänenumorientierung bewirkt ein Festhalten der Dipole in der Nähe der Kupfer-Komplexe.

Wir danken Herrn Prof. Dr. LÖSCHE für die Anregung zu dieser Arbeit sowie zahlreiche fördernde Diskussionen. Den Kollegen der EPR-Gruppe danken wir für ihr Interesse; Frl. R. GRUSSER sind wir für ihre Hilfe bei der Aufnahme und Auswertung der Spektren zu besonderem Dank verpflichtet.

Koinzidenzmessung von Photoionen und Photoelektronen bei Methan

BURKHARD BREHM * und EWALD VON PUTTKAMER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **22 a**, 8—10 [1967]; eingegangen am 6. Oktober 1966)

A new approach to the experimental investigation of unimolecular decay kinetics is described. It consists of a coincidence measurement of electrons and ions produced by photoionization with monochromatic light. Mass analysis of the ions and energy analysis of the electrons provide unambiguously the needed information. First results on CH_4 including CH_4^+ , CH_3^+ and CH_2^+ are presented.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Photoionisation von Molekülen, wie sie zuerst von HÜRZELER, INGRAM und MORRISON¹ angewandt wurde, ergibt primär relative Photoionisations- und Fragmentierungsquerschnitte als Funktion der Photonenenergie. DIBELER und Mitarbb.² und BREHM³ haben auf diese Weise Methan untersucht. Die zu einem Vergleich mit Theorien der Zerfallskinetik notwendigen Zerfallsdiagramme (breakdown diagrams) lassen sich daraus wegen des Auftretens von Autoionisationsphänomenen und der Unsicherheit des Schwellengesetzes (threshold law) nur schwer gewinnen. Die Photoelektronenspektroskopie von TURNER⁴ legt zwar die auf das Molekül übertragene Energie eindeutig fest, liefert jedoch keine Information über Zerfallsprozesse der Ionen. Auch die Summe der Ergebnisse beider Methoden kann die Energiebilanz und den Zerfallsweg nicht mit Sicherheit quantitativ festlegen. Erst eine gleichzeitige Messung von Elektronenenergie und Ionenmasse an durch das Koinzidenzverfahren eindeutig einander zugeordneten Ionisationsprodukten beseitigt diese Unsicherheit. Gegenüber dem von LINDHOLM⁵ entwickelten und von von KOCH⁶ auf Methan angewandten Verfahren des Ladungsaustausches hat diese Methode die Vorteile höherer Energieauflösung und einer praktisch kontinuierlich variierbaren Anregungsenergie.

In Abb. 1 ist die verwendete Apparatur kurz skizziert. Eine Niederdruckentladungslampe L, mit Helium bei 1 Torr betrieben, sendet Licht der Resonanzlinie 584 Å aus. Da im Emissionsspektrum der Lampe dies die einzige intensive Linie ist, die CH_4 ionisieren kann, konnte der angeschlossene Monochromator in Seya-Anordnung M in diesem Experiment in nullter Ord-

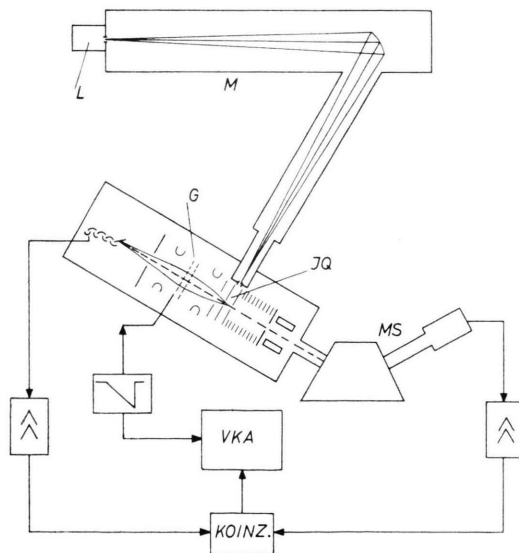


Abb. 1. Skizze der Gesamtapparatur. L = Lichtquelle, M = Monochromator, IQ = Ionenquelle, MS = Massenspektrometer, G = Gegenfeld zur Elektronenenergieanalyse, VKA = 127-Kalnanalysator.

* Jetzt Joint Institute for Laboratory Astrophysics, Boulder, Colorado 80304.

¹ H. HÜRZELER, M. G. INGRAM u. J. D. MORRISON, J. Chem. Phys. **28**, 76 [1958].

² V. H. DIBELER, M. KRAUSS, R. M. REESE u. F. H. HARLEE, J. Chem. Phys. **42**, 3791 [1965].

³ B. BREHM, Z. Naturforsch. **21 a**, 196 [1966].

⁴ D. W. TURNER, M. I. AL-JOUBURY u. D. P. MAY, J. Chem. Phys. **37**, 3007 [1962].

⁵ E. LINDHOLM, Proc. Phys. Soc. London A **66**, 1068 [1953].

⁶ H. VON KOCH, Arkiv Fysik **28**, 529 [1964].