

Superhyperfeinstruktur im EPR-Spektrum von mit Kationenlücken assoziierten Mn^{++} -Ionen in KCl

A. WIRTHS und G. GEHRER

Physik-Department der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. **23 a**, 1398 [1968]; eingegangen am 12. Juli 1968)

Das EPR-Spektrum von Mn^{++} -Ionen in einkristallinem KCl wurde von WATKINS¹ untersucht, der u. a. isolierte Mn^{++} -Ionen (Spektrum II) und Mn^{++} -Ionen, assoziiert mit einer Kationenlücke in nächster Nachbarschaft (Spektrum III₁) oder in übernächster Nachbarschaft (Spektrum III₂) fand. Infolge des hohen Elektronenspins $S=5/2$, des Kernspins $I=5/2$ und der verschiedenen Orientierung der Lücken relativ zu den Mn^{++} -Ionen ist das Gesamtspektrum sehr linienreich¹.

Durch Wechselwirkung der Mangan-3d-Elektronen mit den Kernspins der Nachbarionen werden die Energieniveaus der Mn^{++} -Ionen weiter aufgespalten. Die dadurch verursachte „Superhyperfeinstruktur“ konnte für isolierte Mn^{++} -Ionen von SANTUCCI und STEFANINI² aufgelöst werden.

Wir haben bei Zimmertemperatur im Mn^{++} -Gesamtspektrum eine ähnliche Superhyperfeinstruktur bei den Zentren III₂ gefunden, wenn das statische Magnetfeld H_0 senkrecht zur Zentrenachse steht, wie in Abb. 1 skiz-

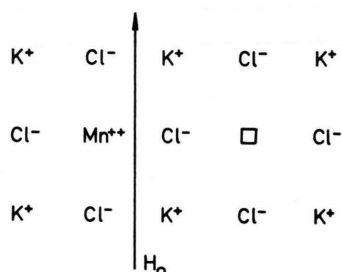


Abb. 1. Zentrum III₂ mit H_0 senkrecht zur Verbindungslinie Mn^{++} -Ion – Kationenlücke.

ziert. Die Messung erfolgte mit einem 12"-Magneten und einem Varian-Spektrometer V-4502 im X-Band bei einer Modulation von 100 kHz. Aus dem Gesamtspektrum wurde als Beispiel die relativ gut aufgelöste Linie $M=3/2 \longleftrightarrow M=1/2$, $m=-5/2$ des Spektrums III₂ ausgewählt. In Abb. 2 ist die Superhyperfeinstruktur der Linie zu sehen.

Zur Beschreibung dieser Aufspaltung ist dem Hamilton-Operator ein Term

$$H = \sum_n I_n (a_n + A_n) S$$

zuzufügen, wobei a_n die isotope (Super-)Hyperfeinstrukturkonstante und A_n der (spurlose) Tensor der anisotropen (Super-)Hyperfeinstruktur ist und die Summe über alle Nachbarkerne erstreckt werden muß.

¹ G. D. WATKINS, Phys. Rev. **113**, 79 [1959].

² S. SANTUCCI u. A. STEFANINI, Nuovo Cim. **52 B**, 552 [1967].

Beschränkt man sich auf eine untereinander gleiche isotrope Wechselwirkung mit den sechs Nachbarchlorionen ($I=3/2$), so führt deren Gesamtspin von $6 \times 3/2 = 9$ zu $2 I_{\text{ges}} + 1 = 19$ Linien, die in Abb. 2 teil-

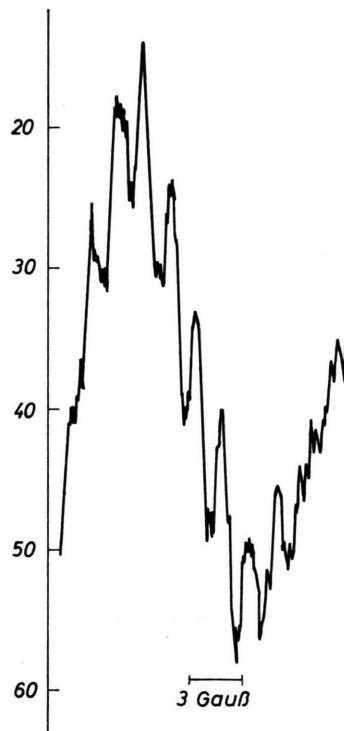


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum mit der Linie $M=3/2 \longleftrightarrow M=1/2$, $m=-5/2$ des Zentrums III₂, wobei H_0 senkrecht zur Zentrenachse steht.

weise aufgelöst sind. Diese Näherung ergibt größenordnungsmäßig für die isotrope Hyperfeinstrukturkonstante der Chlorionen der I. Schale $a_{\text{Cl}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Die Superhyperfeinstruktur der Zentren III₂ ist im Vergleich zu den Messungen von SANTUCCI und STEFANINI² an isolierten Mn^{++} -Ionen wesentlich weniger stark ausgeprägt, obwohl a_{Cl} in beiden Fällen größenordnungsmäßig übereinstimmt. Dies kann erklärt werden durch die Gitterverzerrung in der Umgebung des Mn^{++} -Ions und durch die Deformation seiner 3d-Ladungswolke als Folge der Kationenlücke. Hierdurch werden die Hyperfeinstrukturgrößen a und A der Nachbarchlorionen untereinander verschieden. Aus diesem Grund wird zufälligerweise auch keine Superhyperfeinstruktur bei den Zentren III₂ beobachtet, wenn H_0 parallel zur Zentrenachse liegt. Bei den Zentren III₁ führt die den Mn^{++} -Ionen viel nähere Kationenlücke zu noch größeren Gitterverzerrungen und macht damit eine aufgelöste Superhyperfeinstruktur noch unwahrscheinlicher. Endor-Messungen sollten hier größere Klarheit bringen.

Herrn Prof. E. LÜSCHER möchten wir für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Prof. G. DICK für Diskussionen danken.



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 Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized 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.