

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-

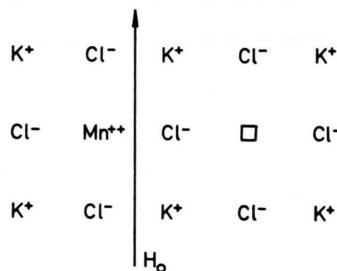


Abb. 1. Zentrum III₂ mit H_0 senkrecht zur Verbindungslinie Mn^{++} -Ion – Kationenlücke.

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

$$H = \sum_n \mathbf{I}_n (a_n + \mathbf{A}_n) \mathbf{S}$$

zuzufügen, wobei a_n die isotrope (Super-)Hyperfeinstrukturkonstante und \mathbf{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-

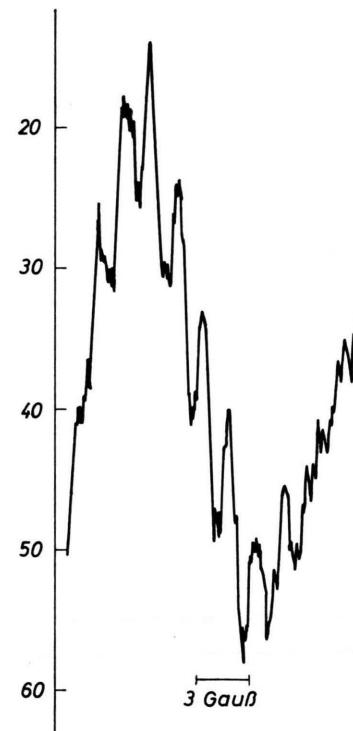


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum mit der Linie $M=3/2 \longleftrightarrow M=1/2, m=-5/2$ des Zentrums III₂, wobei H_0 senkrecht zur Zentrenachse steht.

weise aufgelöst sind. Diese Näherung ergibt größtenteils 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 größtenteils 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.

