

Elektronen-Spin-Resonanz am  $\text{Gd}^{3+}$  im  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

D. MEIERLING und W. ULLMANN

II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1971—1975 [1968]; eingegangen am 11. September 1968)

In dieser Arbeit wird die Elektronen-Spin-Resonanz vom  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion im monoklinen  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gemessen. Die Winkelabhängigkeit der Resonanzfeldstärken in den verschiedenen Ebenen wird mit einem geeigneten Spin-Hamilton-Operator beschrieben, daraus wird die Aufspaltung im Nullfeld berechnet.

Die Temperaturabhängigkeit für  $B_2^0$  wird verfolgt.

Wie WYBOURNE<sup>1</sup> gezeigt hat, fehlt bisher noch eine Erklärung für das Zustandekommen der Kristallfeldaufspaltung des  $^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustandes des  $\text{Gd}^{3+}$ -Ions. Es liegt daher nahe, diese Aufspaltung in möglichst vielen Verbindungen zu bestimmen, um so durch eine Systematik vielleicht Hinweise auf ihr Zustandekommen zu erhalten. — Die Kristallfeldaufspaltung des  $^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustandes von  $\text{Gd}^{3+}$  im  $\text{Y (Gd) Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde von DIEKE und LEOPOLD<sup>2</sup> aus optischen Absorptionsspektren bestimmt; später hat dann LEVY<sup>3</sup> diese Aufspaltung aus einer Analyse von Messungen der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität ermittelt. Die Ergebnisse dieser beiden Untersuchungen<sup>3,4</sup> stimmen nicht überein; wir haben daher das ESR-Spektrum von  $\text{Y (Gd) Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  untersucht und daraus die Aufspaltung des  $^8\text{S}_{7/2}$ -Zustandes bestimmt; unsere Ergebnisse bestätigen die Analyse von LEVY<sup>3</sup> und die neuere Analyse der Messung der spezifischen Wärme von WIELINGA et al.<sup>4</sup>.

## Kristalle und ESR-Spektrum

Die  $\text{Gd-YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle ( $\text{Gd} : \text{Y} = 1 : 600$ ) wurden aus der Lösung gezogen. Aus der äußeren Form der Kristalle erkennt man leicht ihre monokline Achse ( $b$ -Achse in Abb. 1). Der monokline Winkel beträgt  $\beta = 93,6^\circ$ , die Punktsymmetrie am Ort der  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ist  $\text{C}_2$ . Genauere Angaben über die Struktur findet man bei MAREIZO et al.<sup>5</sup>.

Die ESR-Spektren wurden bei zwei Frequenzen (X- und Q-Band) mit dem VARIAN-Spektrometer V-4500/41 A und der Q-Band-Ausrüstung V-4561 im Temperaturbereich  $1,2^\circ\text{K} < T < 330^\circ\text{K}$  aufgenommen. Da der Kristall nicht ohne weiteres seine magnetischen Achsen erkennen läßt, wurden diese im Spektrometer durch Rotation des Kristalles um zwei voneinander unabhängigen Achsen bestimmt. Wir konnten dabei ein Ergebnis von URBAN<sup>6</sup> bestätigen, daß nämlich die  $b$ -Achse mit einer magnetischen Achse kleinster Aufspaltung des Resonanzspektrums zusammenfällt (von jetzt ab  $y$ -Achse genannt). Die beiden anderen magnetischen Achsen ( $x, z$ ) liegen in einer zu  $y$  senkrechten Ebene (monokline  $a$ - $c$ -Ebene) und stehen ebenfalls senkrecht aufeinander (siehe Abb. 1). Die  $x$ -Achse fällt mit der Pseudoachse zusammen, die man schon früher aus optischen Messungen forderte<sup>2</sup>.

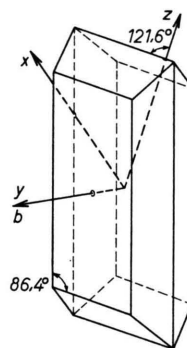


Abb. 1. Skizze des  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Kristalles und seiner magnetischen Achsen.

<sup>1</sup> B. G. WYBOURNE, Phys. Rev. **148**, 317 [1966].

<sup>2</sup> G. H. DIEKE u. L. LEOPOLD, J. Opt. Soc. America **47**, 944 [1957].

<sup>3</sup> P. M. LEVY, J. Phys. Chem. Solids **25**, 431 [1964].

<sup>4</sup> R. F. WIELINGA, J. LUBBERS u. W. J. HUISKAMP, Physica **37**, 375 [1967].

<sup>5</sup> M. MAREIZO, H. A. PLETTERING u. W. H. ZAHARIASEN, Acta Cryst. **14**, 234 [1961].

<sup>6</sup> W. URBAN, Diplomarbeit, Inst. für Techn. Physik, TH Darmstadt 1963.



Wir beobachteten die folgenden Absorptionslinien ( $\nu = 9430,8$  MHz,  $T = 293^\circ\text{K}$ ):

$H_0 \parallel z$	$H_0 \parallel x$	$H_0 \parallel y$
(367) Oe	(224) Oe	
537 Oe	(561) Oe	3 162 Oe
1 463 Oe	(1 930) Oe	2 748 Oe
2 426 Oe	2 125 Oe	2 646 Oe
3 332 Oe	3 445 Oe	2 737 Oe
4 323 Oe	4 815 Oe	3 032 Oe
5 256 Oe	6 145 Oe	3 451 Oe
7 000 Oe	7 493 Oe	4 534 Oe

Die in ( ) gesetzten Linien haben zwar dieselbe Linienbreite wie alle anderen (12,6 Oe), sie zeigen aber unerwartete Intensitäten, die im Vergleich zu den theoretischen Werten teils zu groß, teils zu klein ausfallen. Wir konnten sie zwanglos als „verbotene“ Übergänge deuten, wobei wegen der starken Durchmischung der Eigenfunktionen in niedrigen Magnetfeldern die „verbotenen“ Übergänge manchmal intensiver als die „erlaubten“ Übergänge auftreten. Die Zuordnung der beobachteten Linien zu bestimmten Übergängen wurde letzten Endes erst durch eine detaillierte Betrachtung der beobachteten und errechneten Winkelabhängigkeiten gesichert.

Wegen der erheblichen Unsicherheit beim anfänglichen Zuordnen der Linien für  $H_0 \parallel x$  wählten wir diese Achse trotz der hier auftretenden größeren Aufspaltung nicht als Quantisierungsachse des Kristalles, sondern entschieden uns für die mit  $z$  bezeichnete Achse. Wie sich später nach der Berechnung der Energie-Niveaus herausstellte, können wir für  $H_0 \parallel x$  wegen unserer etwas zu kleinen Resonatorfrequenz den erlaubten Übergang im niedrigsten Feld nicht beobachten. Damit hätten wir bei unserem Iterationsprogramm mit einem Meßwert weniger auskommen müssen, was sich bei der Genauigkeit der Rechnung bemerkbar gemacht hätte. Der Nachteil, daß bei unserer Wahl der Quantisierungsachse die Nichtdiagonalglieder etwas größer werden, wiegt im Vergleich zur anderen Möglichkeit nicht zu schwer, denn die Symmetrie der Spektren um die mittlere Linie und die Größe der maximalen Aufspaltung sind für  $H_0 \parallel x$  und  $H_0 \parallel z$  nicht so sehr verschieden.

## Spin-Hamilton-Operator und Auswertung des Spektrums

Im Anschluß an früheren ESR-Arbeiten<sup>7-9</sup> über das Gadolinium in anderen Wirtskristallen mit derselben Symmetrie versuchten wir die Winkelabhängigkeit unseres Spektrums mit einem verkürzten Spin-Hamilton-Operator der Form

$$\mathcal{H} = (\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + B_2^0 \mathbf{O}_2^0 + B_4^0 \mathbf{O}_4^0 + B_2^2 \mathbf{O}_2^2$$

zu beschreiben.

Die Operatoren  $\mathbf{O}_n^m$  enthalten höhere Potenzen der Spin-Operatoren in der üblichen Form [z. B.  $\mathbf{O}_2^0 = (3 \mathbf{S}_z^2 - S(S+1))$ ], siehe z. B.<sup>10</sup>. Die Konstanten  $B_n^m$  werden aus dem Spektrum bestimmt. Im oben genannten Spin-Hamilton-Operator wurden alle Glieder  $B_6^m$  vernachlässigt, ebenfalls die für monokline Symmetrie noch zu erwartenden höheren Glieder  $B_4^m$ . Durch diese Vernachlässigungen reduziert sich der Rechenaufwand auf ein erträgliches Maß, allerdings sind dadurch der zu erwartenden Übereinstimmung zwischen den theoretischen und gemessenen Werten Grenzen gesetzt.

Bei der Auswertung des Spektrums gingen wir wie folgt vor: Die für  $\text{Gd}^{3+}$  zu erwartende  $(8 \times 8)$ -Determinante für die Säkulargleichung reduziert sich für den Fall  $H_0 \parallel z$  auf zwei  $(4 \times 4)$ -Determinanten. Die daraus entstehenden Gleichungen 4. Grades für die Energiewerte werden durch einen Potenzreihen-Ansatz

$$W_n = A_{nn} + (B_2^2)^2 a_n + (B_2^2)^4 b_n + \dots$$

( $n = 1, 2, \dots, 8$ )

gelöst.  $A_{nn}$  sind die Matrix-Elemente der Hauptdiagonalen; sie enthalten  $B_2^0$  und  $B_4^0$ . Der Term mit  $(B_2^2)^6$  und höhere Terme werden bei der weiteren Rechnung vernachlässigt. Unter Verwendung der Resonanzbedingung  $h\nu = W_{n+1} - W_n$  erhält man sieben Gleichungen, die die Resonanzfeldstärken und die Konstanten  $B_2^0$ ,  $B_4^0$ ,  $B_2^2$ ,  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  enthalten. Sie werden auf einem Rechenautomaten IBM 7040 nach der Methode der kleinsten Quadratsumme berechnet. Aus den Resonanzfeldstärken für  $\Theta = 90^\circ$

<sup>7</sup> G. S. BOGLE u. V. HEINE, Proc. Phys. Soc. London A **67**, 734 [1954].

<sup>8</sup> G. S. BOGLE u. H. F. SYMMONS, Proc. Phys. Soc. London A **79**, 775 [1962].

<sup>9</sup> G. B. SINGH, G. C. UPRETI u. P. VENKATESWARLU, J. Chem. Phys. **46**, 2885 [1967].

<sup>10</sup> D. A. JONES, J. M. BAKER u. D. F. D. POPE, Proc. Phys. Soc. London A **74**, 249 [1961].

in  $x$ - bzw. in  $y$ -Richtung werden die Konstanten  $g_x$  und  $g_y$  ermittelt, indem man die Differenz zweier Energiewerte in Abhängigkeit von  $g_x$  bzw.  $g_y$  variieren läßt und die Bedingung  $h\nu = W_{n+1} - W_n$  aufsucht.

Mit den so ermittelten Konstanten wurde die Winkelabhängigkeit des Spektrums nach einem entsprechenden Rechenprogramm<sup>10a</sup> ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 und Abb. 3 wiedergegeben. Die Abweichungen zwischen errechneten und experimentellen Werten der Resonanzfeldstärken in zwei verschiedenen Ebenen betragen maximal 4%, sie sind in den meisten Fällen aber wesentlich kleiner. Eine Fehlorientierung des Kristalles um  $1^\circ$  würde an vielen Stellen des Spektrums eine Abweichung in dieser Größenordnung schon erklären. Aus dieser Übereinstimmung möchten wir nachträglich die Berechtigung für die Vernachlässigungen im Spin-Hamilton-Operator ableiten.

Für das Spektrum  $H_0 \parallel z$  beobachteten wir bei  $T = 1,2^\circ \text{K}$  eine starke Vergrößerung der Inten-

sitäten im niedrigen Feld. Daraus ergibt sich ein  $B_2^0 < 0$  (d. h. der Term  $S_z = \pm 1/2$  ist im Feld  $H_0 \rightarrow 0$  der energiereichste, wenn  $H_0$  parallel zur  $z$ -Achse angelegt ist). Bei der Beurteilung dieses Vorzeichens für  $B_2^0$  ist zu beachten, daß wir als Quantisierungsachse nicht wie allgemein üblich die Achse größter Aufspaltung gewählt haben.

In Abb. 4 und Abb. 5 sind die Feldabhängigkeiten der Energie-Niveaus für zwei Richtungen des äußeren Feldes wiedergegeben, wie sie mit den oben bestimmten Konstanten errechnet wurden. Die gemessenen Resonanzfeldstärken sind als Striche an den unteren Rand der Abb. 4 gezeichnet. Man stellt auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen den errechneten und den gemessenen Feldstärken fest.

Zur Prüfung der ermittelten Werte für die Konstanten wurde zusätzlich ein Spektrum bei  $\nu = 35,144 \text{ GHz}$  aufgenommen (Abb. 6). Für vier Meßpunkte bei  $\Theta = 90^\circ$  wurden mit den im X-Band ermittelten Konstanten die theoretischen Feldstärken verglichen. Die Übereinstimmung ist besser als 0,5%.

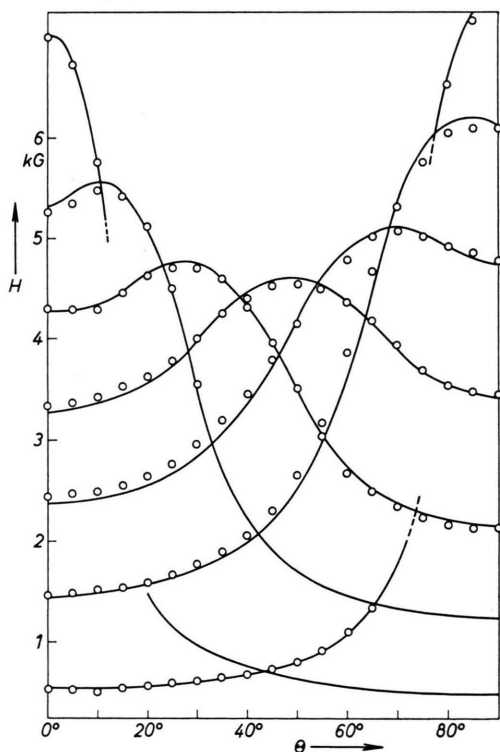


Abb. 2. Gemessene und errechnete Winkelabhängigkeit des ESR-Spektrums in der  $(z, x)$ -Ebene.  $\circ$  = Meßwerte; — = theoretischer Verlauf;  $\nu = 9430,8 \text{ MHz}$ ,  $T = 293^\circ \text{K}$ .

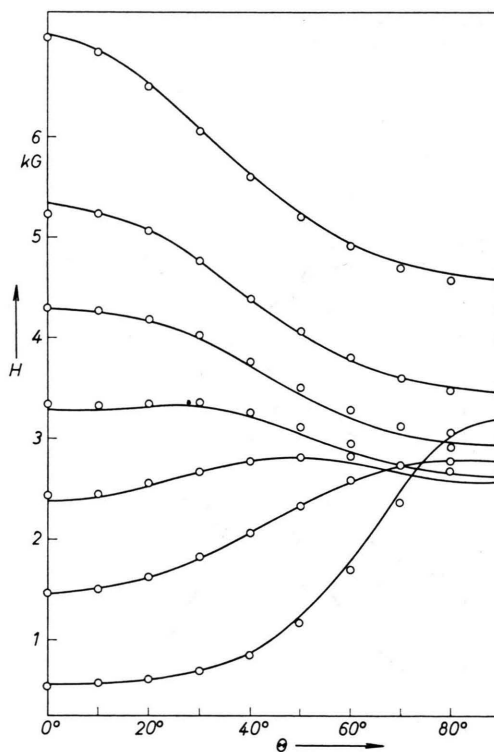


Abb. 3. Gemessene und errechnete Winkelabhängigkeit des ESR-Spektrums in der  $(z, y)$ -Ebene.  $\circ$  = Meßwerte; — = theoretischer Verlauf;  $\nu = 9430,8 \text{ MHz}$ ,  $T = 293^\circ \text{K}$ .

<sup>10a</sup> W. J. BECKER, Diplomarbeit, II. Phys. Inst., T.H. Darmstadt 1966.

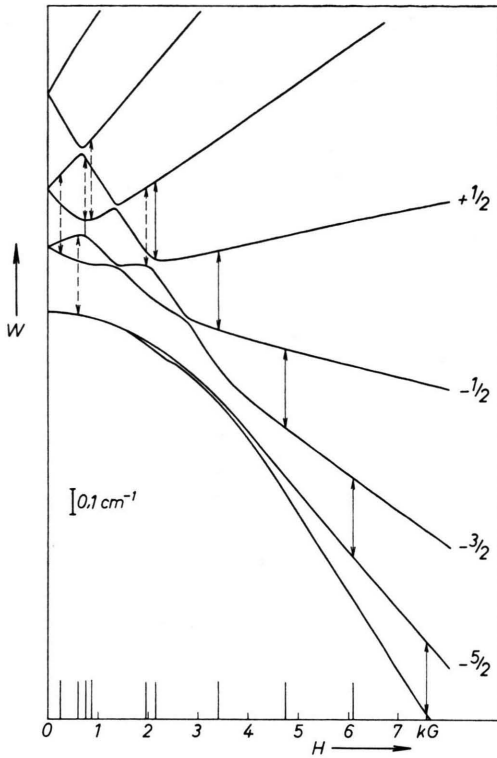


Abb. 4. Errechnetes Energie-Niveau-Schema für  $H_0$  parallel zur  $z$ -Achse des Kristalles.

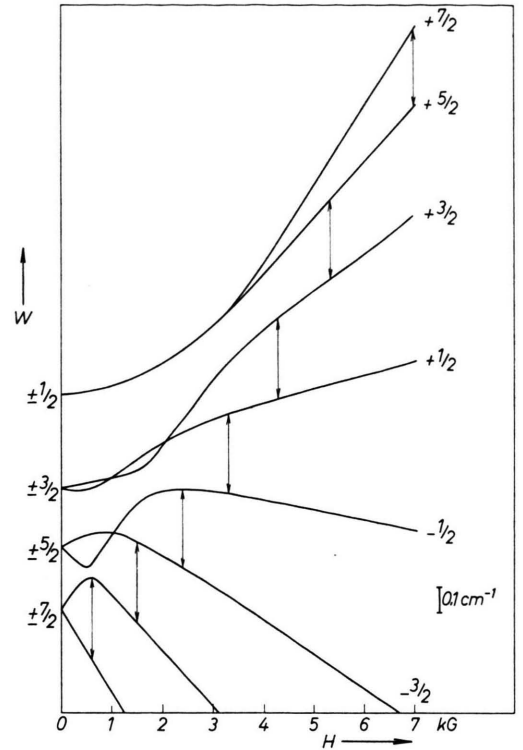


Abb. 5. Errechnetes Energie-Niveau-Schema für  $H_0$  parallel zur  $z$ -Achse des Kristalles. Dabei sind unter Verwendung unseres gekürzten  $\mathcal{H}$ -Operators drei Überschneidungen zu erwarten. Diese Überschneidungen würden vermieden, wenn man den vollständigen  $\mathcal{H}$ -Operator zur Berechnung verwenden würde.

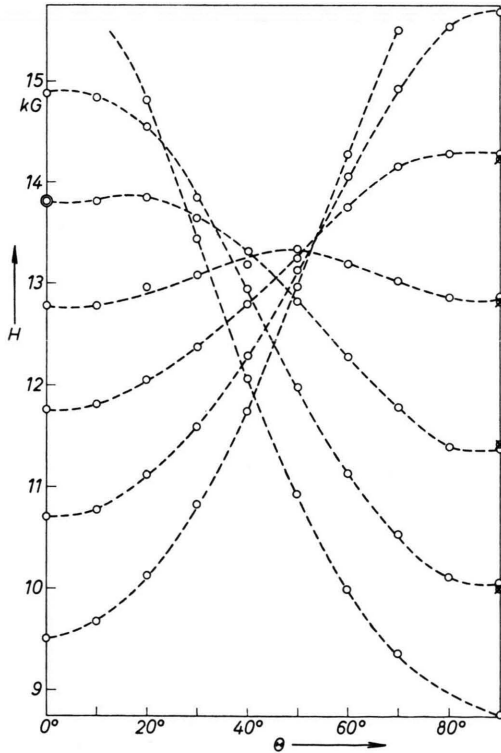


Abb. 6. Gemessene Winkelabhängigkeit des ESR-Spektrums in der  $(z, y)$ -Ebene für  $\nu = 35,144$  GHz.  $\circ$  = Meßwerte. Die mit  $(\times)$  bezeichneten Werte sind errechnete Werte.

Im Temperaturbereich  $80^\circ\text{K} \leq T \leq 330^\circ\text{K}$  ändern sich  $B_2^0$  um etwa 12% (Abb. 7). Eine Änderung der Temperatur um  $1^\circ\text{K}$  zieht eine Verschiebung der Resonanzfeldstärke um etwa 1 Oe nach sich. Eine Temperaturabhängigkeit der Konstanten  $g$ ,  $B_4^0$  und  $B_2^2$  konnte im Rahmen unserer Meßgenauigkeit im erwähnten Temperaturbereich nicht festgestellt werden.

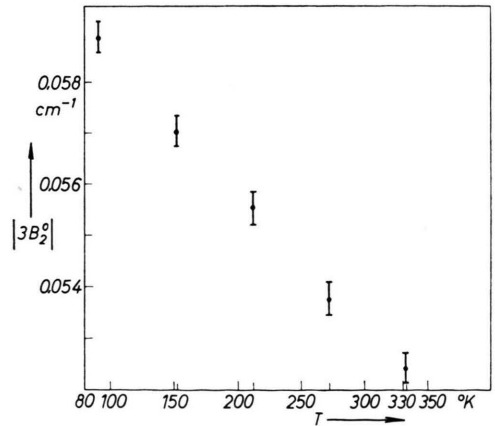


Abb. 7. Temperatur-Abhängigkeit des Parameters  $B_2^0$ .

### Zusammenfassung

Das ESR-Spektrum von  $\text{Gd}^{3+}$  im  $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wird durch einen Spin-Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = (\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + B_2^0 \mathbf{O}_2^0 + B_4^0 \mathbf{O}_4^0 + B_2^2 \mathbf{O}_2^2$$

mit  $S = 7/2$  charakterisiert. Die von uns ermittelten Werte für die Konstanten betragen (für  $T = 293^\circ \text{K}$ )

$$\begin{aligned} g_x &= 1,988 \pm 0,004, \\ g_y &= 1,993 \pm 0,004, \\ g_z &= 1,999 \pm 0,004, \\ 3 \cdot B_2^0 &= - (0,0534 \pm 0,0005) \text{ cm}^{-1}, \\ 120 \cdot B_4^0 &= - (0,0006 \pm 0,0002) \text{ cm}^{-1}, \\ B_2^2 &= + (0,0256 \pm 0,0005) \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Mit diesen Konstanten errechnen wir die Nullfeldaufspaltung:  $0,257 \text{ cm}^{-1}$ ;  $0,236 \text{ cm}^{-1}$  und  $0,372 \text{ cm}^{-1}$ , wobei der Abstand  $0,372 \text{ cm}^{-1}$  oben liegt. (Die entsprechenden Werte aus <sup>3</sup> sind  $0,255 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0,220 \text{ cm}^{-1}$  und  $0,350 \text{ cm}^{-1}$ .)

Die Autoren danken Herrn Prof. ELSCHNER für ausführliche Diskussionen während der Durchführung dieser Arbeit; Herrn Prof. KAHLE (Karlsruhe) für wertvolle Hinweise bei der Abfassung des Manuskriptes. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken sie für die Bereitstellung der Q-Band-Ausrüstung.

## Eine einfache Methode zur Analyse spezieller überlagerter EPR-Spektren

ANTON BARTL

Institut für Metallphysik und Reinstmetalle der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft

(Z. Naturforsch. 23 a, 1975—1979 [1968]; eingegangen am 26. Juli 1968)

Es wird eine einfache Methode zur Zerlegung überlagerter EPR-Spektren beschrieben unter der Voraussetzung, daß der Anfangsteil einer Komponente unverfälscht vorliegt und deren analytische Form bestimmt werden kann. Mit Hilfe dieser Methode konnte das EPR-Spektrum von an Luft bestrahltem Polyvinylchlorid in zwei Einzelspektren zerlegt werden, die einem Kohlenstoffradikal und einem Peroxyradikal entsprechen.

### 1. Einleitung

Es ist bekannt, daß die Interpretation wenig aufgelöster oder überlagerter Elektronenresonanz(EPR)-Spektren sehr kompliziert ist. Auf einem der Hauptanwendungsgebiete der EPR, der Chemie, kann man aus den EPR-Spektren erst dann eine Vielzahl wertvoller Informationen über die Struktur von Radikalen und Ionen, über die Kinetik chemischer Prozesse bei Teilnahme dieser Teilchen und über den Charakter der Wechselwirkung im Inneren der Moleküle und zwischen den Molekülen in Festkörpern und Flüssigkeiten erhalten, wenn es möglich ist, folgende Spektrenparameter für jede beteiligte paramagnetische Teilchenart zu bestimmen:

- a) die Fläche unter der Absorptionskurve,
- b) die Linienbreite der einzelnen Linien,
- c) die Linienform,
- d) die Linienanzahl, Linienabstände und das Intensitätsverhältnis der Linien eines Spektrums (Hyperfeinstruktur).

Bei überlagerten Spektren ist die Bestimmung dieser Parameter mit Ausnahme der Summe der Radikalkonzentrationen sehr schwierig. Auf Grund der vielfältigen Möglichkeiten der Entstehung überlagerter oder verschmierter Spektren gelten die bisher veröffentlichten und bekannten Methoden zur Spektralanalyse immer nur für eine spezielle Gruppe von EPR-Spektren.

Für die Bestimmung der Spektrenparameter aus Spektren mit unaufgelöster Hyperfeinstruktur unter der Voraussetzung symmetrischer Komponenten mit binomialer Intensitätsverteilung sowie gleicher Linienbreite und -abstände sind bereits recht gute Ver-