

Abb. 9) ist wahrscheinlich die Folge einer nicht mehr strengen Gültigkeit der Vegardschen Regel für größere Cu-Gehalte. Möglicherweise ist auch eine nicht mehr genaue Proportionalität zwischen n_H/N und μ dafür verantwortlich, welche auf einer Änderung der Besetzungsverhältnisse zwischen 3d- und 4s-Band durch die Gitteraufweitung allein, d. h. ohne

Berücksichtigung der Elektronen des Wasserstoffs, beruhen könnte.

Für eine Reihe von Kontrollmessungen haben wir Fräulein I. GROSSELFINGER sehr zu danken. Herrn Dr. G. WIECH sind wir für kritische Durchsicht des röntgenographischen Manuskripts verbunden. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Untersuchung mit Sachmitteln unterstützt.

¹³³Cs-Kernresonanz in Cs₂MX₄-Kristallen

H. HARTMANN, W. STREHLOW * und H. HAAS

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. 23 a, 2029—2034 [1968]; eingegangen am 17. September 1968)

The nuclear magnetic resonance of ¹³³Cs ($I=7/2$) has been studied at room temperature in the isostructural compounds Cs₂CuCl₄, Cs₂CuBr₄, Cs₂CoCl₄ and Cs₂ZnCl₄. The nuclear quadrupole coupling tensors and the magnetic shift tensors have been determined at the two inequivalent sites of the unit cell for all complexes. A satisfactory description of the quadrupole coupling ($\nu_q \lesssim 20$ kc) with a point charge model is only possible by reducing the charge on the central ion of the MX₄ tetrahedron to +1.1. Large isotropic shifts (up to 0.5%) with smaller anisotropic contributions have been found in the paramagnetic compounds. The diamagnetic Cs₂ZnCl₄ shows shift up to 0.03% relative to CsCl.

Die magnetische Kernresonanz an Einkristallen kann zum Studium der elektrischen und magnetischen Eigenschaften am Ort des untersuchten Kerns eingesetzt werden. Der Gradient des elektrischen Feldes (für Kernspin $I \geq 1$) und das Magnetfeld am Kernort (für $I \geq 1/2$) sind die zu bestimmenden Größen. Die Kenntnis des Feldgradiententensors (FGT) in Ionenkristallen kann z. B. zur Berechnung der Ladungsverteilung herangezogen werden, während der Verschiebungstensor in paramagnetischen Verbindungen genauere Aussagen über die Delokalisierung der Wellenfunktionen gestattet.

Die Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments $\gamma \hbar \mathbf{I}$ und des elektrischen Quadrupolmoments Q des ¹³³Cs-Kerns ($I=7/2$) mit seiner Umgebung beschreibt der Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \mathbf{I} (\hat{E} + \hat{\sigma}) \mathbf{H} + \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \mathbf{I} \hat{q} \mathbf{I}. \quad (1)$$

Für kleine Kernquadrupolkopplung und kleine Verschiebung lassen sich die Kernresonanzfrequenzen im Hauptachsensystem des FGT nach der Störungs-

rechnung 1. Ordnung¹ erhalten zu:

$$\nu_{m \rightarrow m-1} = \nu_L^{\text{eff}} + (m - 1/2) \nu_q (3 \cos^2 \vartheta - 1 + \eta \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi) \quad (2)$$

mit $\nu_L^{\text{eff}} = \frac{1}{2\pi} \gamma H_{\text{eff}}$, $\mathbf{H}_{\text{eff}} = (\hat{E} + \hat{\sigma}) \mathbf{H}$,

$$\nu_q = \frac{3 e^2 Q q_{zz}}{h 2I(2I-1)} \text{ und } \eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}}.$$

Wegen des kleinen Kernquadrupolmoments des ¹³³Cs-Kerns sind die beobachteten Quadrupolfrequenzen in der Größenordnung von 20 kHz in Übereinstimmung mit Werten² an CsClO₃. In diesem Falle ist die Berechnung mit der angegebenen Näherungsformel ($\nu_L \approx 7,25$ MHz) nur um maximal 80 Hz falsch und die Abweichungen liegen dabei innerhalb der Meßfehler. Dies lässt sich leicht zeigen, wenn man den Beitrag der Störungsrechnung 2. Ordnung nach BERSOHN³ berechnet. Nach Gl. (2) sind für $I=7/2$ sieben äquidistante Resonanzlinien zu erwarten, zentriert um ν_L . Für alle Einstellungen ϑ, φ des Magnetfeldes, die die Gleichung

$$3 \cos^2 \vartheta - 1 + \eta \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi = 0 \quad (3)$$

² M. EMSCHWILLER, E. L. HAHN u. D. KAPLAN, Phys. Rev. **118**, 414 [1960].

³ R. BERSOHN, J. Chem. Phys. **20**, 1505 [1952].



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 digitized 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.

erfüllen, fallen aber die Satelliten mit der Zentrallinie zusammen (zero-splitting).

Alle untersuchten Verbindungen kristallisieren im rhombischen System, Raumgruppe D_{2h}^{16} (Pnma), mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem MX_4 -Tetraeder und zwei kristallographisch inäquivalenten Cs-Ionen (I und II). Die Cs-Ionen liegen auf einer Spiegelebene senkrecht zur b -Achse, so daß für jede der beiden Cs-Sorten zwei physikalisch inäquivalente Lagen existieren, die eine Hauptachse des Feldgradiententensors bzw. Verschiebungstensors (parallel

zur b -Achse) gemeinsam haben und durch die $a - b$ - und $b - c$ -Spiegelebenen ineinander übergeführt werden. Die Daten über die Kristallstruktur und die magnetische Suszeptibilität sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ein Teil der am besten bekannten Struktur (Cs_2CuCl_4) ist in Abb. 1 in Projektion entlang der b -Achse gezeigt.

Meßmethode

Die Kernresonanzmessungen werden mit einem Breitlinienspektrometer V 4200 B der Varian Associates bei Zimmertemperatur durchgeführt. Um den Einkristall in die gewünschte Orientierung (ϑ_L , φ_L) relativ zum angelegten Magnetfeld bringen zu können, wird die von HARTMANN et al.⁴ beschriebene Halterung verwendet. Die Winkel ϑ_L , φ_L des Laborsystems sind mit dieser Vorrichtung auf $0,2^\circ$ zu reproduzieren.

Die Einkristalle von Cs_2CuBr_4 , Cs_2CoCl_4 und Cs_2ZnCl_4 wurden aus wäßriger Lösung mit stöchiometrischer Zusammensetzung nach dem Verdunstungsverfahren gezogen. Der Einkristall des Cs_2CuCl_4 wurde aus einer wäßrigen Lösung mit zweifachem $CsCl$ -Überschuß nach einem modifizierten Temperaturdifferenzverfahren⁵ bei 30° gezüchtet. Die Dimensionen der benutzten Kristalle sind in Abb. 2 * zusammengestellt.

In allen Verbindungen können starke, durch die Quadrupolwechselwirkung aufgespaltene Kernresonanzsignale des ^{133}Cs mit dem Schreiber registriert werden. In den paramagnetischen Komplexen sind die Signale bei verschwindender Quadrupolaufspaltung auf dem Oszilloskopenschirm mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis zu beobachten. Die Messung der ^{133}Cs -NMR in diesen Komplexen (und einer Reihe anderer Verbindungen) gestaltet sich daher besonders einfach:

Der im Plexiglashalter beliebig orientierte Kristall wird um eine Großkreisachse ($\varphi_L = \text{const}$) gedreht, und die beobachteten „zero-splitting“-Punkte werden in stereographischer Projektion im Laborsystem aufgetragen. Sodann wird der Winkel um einen kleinen Betrag

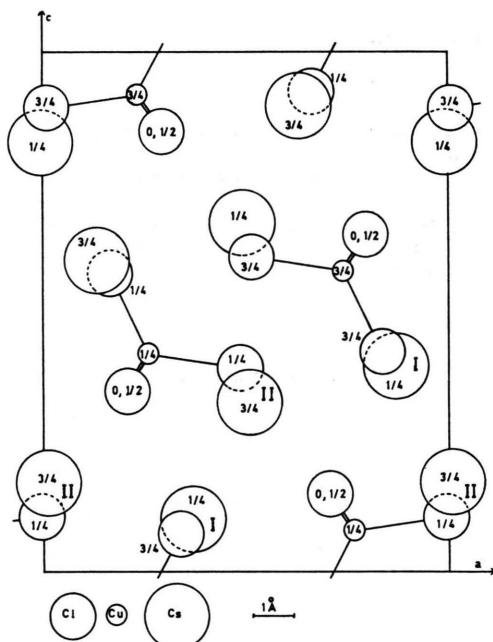


Abb. 1. Kristallstruktur von Cs_2CuCl_4 (Projektion entlang b -Achse, Höhenangaben in Einheiten von $b_0 = 7,66 \text{ \AA}$).

	Gitterkonstanten (\text{\AA})			Ref.	Suszeptibilität (10^{-6} cm^3)			Ref.
	a_0	b_0	c_0		χ_a	χ_b	χ_c	
Cs_2CuCl_4	9,72	7,66	12,36	a, b	1690	1405	1846	f, g
Cs_2CuBr_4	10,20	7,97	12,94	c	—	—	—	—
Cs_2CoCl_4	9,74	7,39	12,97	d	9510	9253	9668	h
Cs_2ZnCl_4	9,74	7,39	12,97	e	—	—	—	—

- a L. HELMHOLZ u. R. F. KRUH, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1176 [1952].
 b B. MOROSIN u. E. C. LINGAFELTER, J. Phys. Chem. **65**, 50 [1961].
 c B. MOROSIN u. E. C. LINGAFELTER, Acta Cryst. **13**, 807 [1960].
 d M. A. PORAI-KOSHITS, Kristallografya **1**, 291 [1956].

- e B. BREHLER, Z. Krist. **109**, 68 [1957].
 f B. N. FIGGIS u. C. M. HARRIS, J. Chem. Soc. **1959**, 855.
 g S. MITRA, Indian J. Pure Appl. Phys. **2**, 333 [1964].
 h B. N. FIGGIS, M. GERLOCH u. R. MASON, Proc. Roy. Soc. London A **279**, 210 [1964].

Tab. 1. Kristallographische und magnetische Daten der untersuchten Kristalle.

⁴ H. HARTMANN, M. FLEISSNER u. H. SILDESCU, Theor. Chim. Acta **3**, 355 [1965].

⁵ R. NITSCHE, Helv. Phys. Acta **31**, 306 [1958].

* Abb. 2 bis 5 auf Seite 2032.

(5°, 10°) geändert und der Prozeß wiederholt. Wenn damit alle möglichen Orientierungen überstrichen sind, zeigt die Projektion der gefundenen Punkte ein Bild wie Abb. 3. Aus den beobachteten Kurven lassen sich die Anstellwinkel der FGT, die Asymmetrieparameter und die Orientierung der Kristallachsen berechnen. Wir verwenden dazu eine Ausgleichsrechnung nach Formel (3). Als nächstes wird das Spektrum entlang den Kristallachsen und den Hauptachsen der FGT gemessen und ν_q berechnet. Abb. 4 zeigt dafür ein Beispiel. Die Verschiebungen der Zentrallinien werden dann an denselben Stellen (sowie an einigen „zero-splitting“-Punkten) vermessen und daraus der Verschiebungstensor, wiederum über eine Ausgleichsrechnung, ermittelt. Das Magnetfeld bestimmen wir dabei mit der Deuterium-Kernresonanz, wobei darauf zu achten ist, daß die D₂O-Probe nicht durch die Nähe der paramagnetischen Einkristalle beeinflußt wird.

Für das diamagnetische Cs₂ZnCl₄ lassen sich keine „zero-splitting“-Punkte am Oszillographen feststellen. Außerdem bringt die extrem lange Spin-Gitter-Relaxationszeit ($T \approx 3$ min) auch Schwierigkeiten bei der Schreiber-Registrierung. Durch Aufnahme der Spektren in Dispersions-Mode lassen sich aber trotzdem deutliche Linien erzielen, deren Intensitäten allerdings schlecht reproduzierbar sind. In Abb. 5 sind die beobachteten Aufspaltungen bei Drehung des Kristalls um die drei Kristallachsen aufgezeichnet. Die Lage des Kristallsystems zum System des verwendeten Goniometers wird dazu vorher auf einem Reflexionsgoniometer bestimmt. Die Messung des Verschiebungstensors erfolgt wie bei den paramagnetischen Komplexen, wobei die kleinere Linienbreite sogar eine höhere Genauigkeit bringt.

Ergebnisse

In allen Kristallen wurde gefunden, daß die z -Achsen der FGT einer Cäsium-Lage (Cs II) in der Nähe der a -Achse und die der anderen (Cs I) in der Nähe der c -Achse liegen. Die b -Achse ist in einigen Fällen die x - und in anderen die y -Achse des FGT. Beim Vergleich der analogen FGT in verschiedenen Verbindungen ist das zu berücksichtigen, da die

Vertauschung von x - und y -Achse eine Vorzeichenumkehr von η bedeutet. In Tab. 2 sind die Daten zusammengestellt. Der Anstellwinkel gegen die jeweilige Kristallachse in der Nähe der z -Achse ist positiv angegeben, da eine Zuordnung zu den kristallographisch äquivalenten Cs-Lagen nicht mit Sicherheit gemacht werden kann.

Die Zuordnung von Cs I und Cs II (siehe Abb. 1) scheint allerdings recht sicher, da die berechneten Feldgradienten für Cs II in allen Modellen erheblich größer sind als für Cs I.

Die gemessenen Verschiebungstensoren (gegenüber Cs II) sind in Tab. 3 angegeben. Die Werte gelten im Kristallsystem für jeweils das Cäsiumion, dessen z -Achse des FGT mit a - und c -Achse Winkel kleiner als 90° einschließt (Außerdiagonalelement $q_{ac} > 0$). Wegen der größeren Linienbreiten sind die Fehlergrenzen für Cs II größer als für Cs I. Im Cs₂ZnCl₄ sind die chemischen Verschiebungen relativ klein. Daß diese aber nicht auf Meßungenaugkeiten beruhen, beweist das Spektrum in b -Achsenrichtung, wo zwei getrennte Zentrallinien zu beobachten sind, die direkt die Verschiebung von Cs I gegen Cs II anzeigen.

Kernquadrupolkopplung

Beim qualitativen Vergleich der gemessenen Quadrupolkopplungstensoren (Tab. 2) sieht man deutlich, daß die Verbindungen Cs₂CoCl₄ und Cs₂ZnCl₄ praktisch die gleiche Struktur besitzen, wie das aus Röntgen-Daten geschlossen wurde. Die Daten für Cs₂CuCl₄ und Cs₂CuBr₄ sind ebenfalls sehr ähnlich, wobei man leicht versteht, daß ν_q im Chlorid, wo die Abstände der Ionen kleiner sind, größer ist als im Bromid.

Zur quantitativen Berechnung des Quadrupolkopplungstensors ist die Kenntnis des Kernquadru-

	Richtung ^a	b -Achse ^b	η	ν_q (kHz)	$\Delta\varphi^c$
Cs ₂ CuCl ₄	I c -Achse	x	$0,176 \pm 0,002$	$12,0 \pm 0,1$	$3,2^\circ \pm 0,2^\circ$
	II a -Achse	x	$0,038 \pm 0,002$	$23,5 \pm 0,2$	$16,1^\circ \pm 0,2^\circ$
Cs ₂ CuBr ₄	I c -Achse	x	$0,206 \pm 0,002$	$10,0 \pm 0,1$	$0,4^\circ \pm 0,2^\circ$
	II a -Achse	y	$0,045 \pm 0,002$	$19,6 \pm 0,2$	$12,4^\circ \pm 0,2^\circ$
Cs ₂ CoCl ₄	I c -Achse	y	$0,083 \pm 0,002$	$10,9 \pm 0,1$	$1,5^\circ \pm 0,2^\circ$
	II a -Achse	y	$0,668 \pm 0,002$	$19,7 \pm 0,2$	$0,5^\circ \pm 0,2^\circ$
Cs ₂ ZnCl ₄	I c -Achse	y	$0,132 \pm 0,006$	$10,8 \pm 0,1$	$2,0^\circ \pm 0,5^\circ$
	II a -Achse	y	$0,655 \pm 0,006$	$19,9 \pm 0,1$	$0,0^\circ \pm 0,5^\circ$

^a Ungefähr Richtung der z -Achse (nächste Kristallachse).

^b FGT-Hauptachse parallel zur b -Achse.

^c Anstellwinkel der z -Achse gegen nächste Kristallachse.

Tab. 2. Messungen zur ¹³³Cs-Kernquadrupolkopplung.

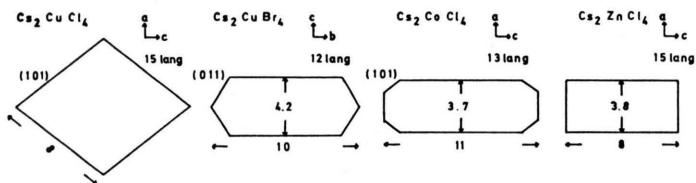


Abb. 2. Formen der untersuchten Einkristalle (Abmessungen in mm).

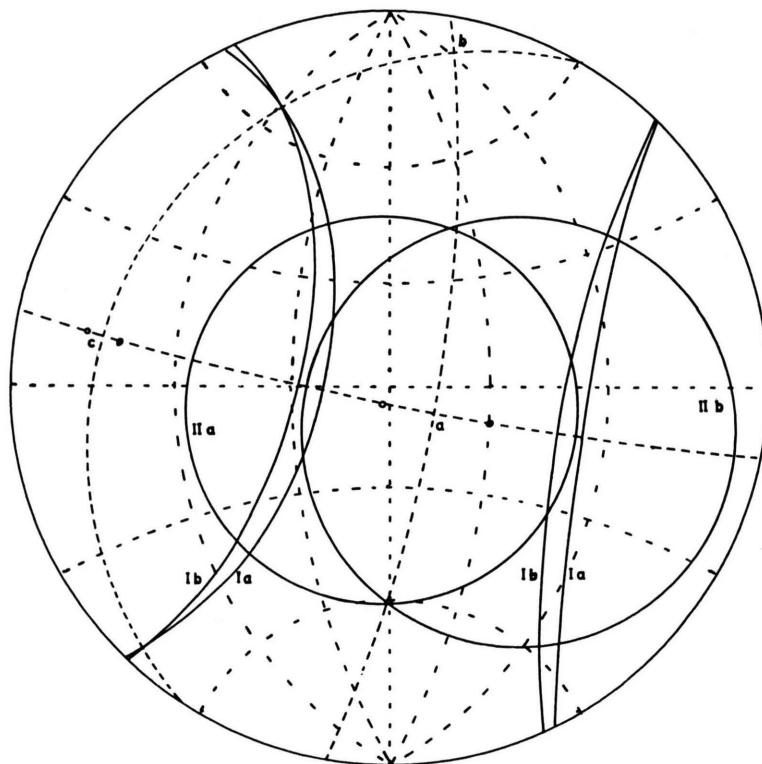


Abb. 3. „Zero-splitting“-Kurven in Cs_2CuCl_4 (in Wulffscher Projektion).

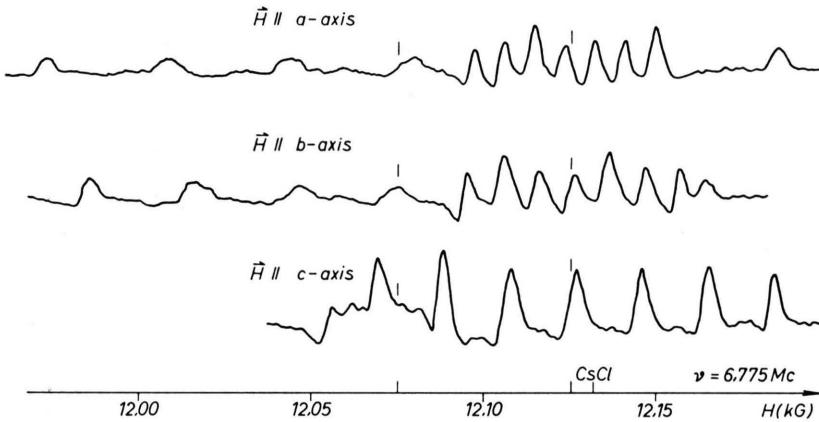


Abb. 4. Kernresonanzspektrum von Cs_2CoCl_4 entlang den Kristallachsen ($\nu = 6,775$ MHz).

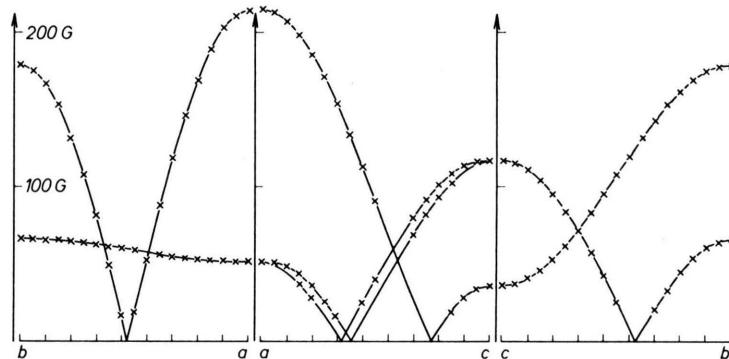


Abb. 5. Quadrupolaufspaltung ($|\nu_{\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}} - \nu_{\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}}|$) des Spektrums von Cs_2ZnCl_4 bei Drehung um die Kristallachsen.

	Cs I Isotrop + Anisotrop \pm Fehler	Cs II Isotrop + Anisotrop \pm Fehler	Gemessen	Berechnet
Cs_2CuCl_4	$[+ 24 + 7]$ $[+ 7 - 17]$ ± 5	$[+ 10 + 43]$ $[+ 29 + 39]$ ± 8	$0,50$ $+ 7,03$ $+ 4,92$	$+ 2,34$ $+ 1,40$ $+ 2,14$
Cs_2CuBr_4	$[+ 27 + 2]$ $[+ 5 - 22]$ ± 5	$[+ 9 + 39]$ $[+ 34 + 43]$ ± 8	$0,50$ $- 23,45$ $+ 11,28$	$+ 2,14$ $- 19,19$ $+ 15,79$
Cs_2CoCl_4	$[+ 12 + 2]$ $[+ 7 - 5]$ ± 5	$[+ 34 + 2]$ $[+ 7 + 32]$ ± 8	$0,50$ $- 4,97$ $- 5,88$	$+ 12,17$ $0,21$ $+ 10,85$
Cs_2ZnCl_4	$[+ 1 + 4]$ $[+ 4 + 9]$ ± 2	$[+ 6 + 0]$ $[+ 2 + 4]$ ± 2	$0,10$ $+ 16,38$ $+ 3,27$	$- 22,29$ $0,10$ $+ 19,80$

Tab. 4. ^{133}Cs -Quadrupolkopplung (kHz) $\hat{\nu}_q = \frac{e^2 Q}{28 h} q$.Tab. 3. ^{133}Cs -Verschiebungstensoren gegen CsCl (10^{-5}).

polmoments und des FGT nötig. Wegen der großen Fehlerbreite des gemessenen Quadrupolmoments⁶ von ^{133}Cs [$Q = -(0,003 \pm 0,002) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$] wird dieses vernünftigerweise aus den Kernresonanzdaten bestimmt. Nach dem Ionenmodell berechnet man den FGT aus dem Potential

$$V(\mathbf{r}_0) = \sum_j e(j) \sum_i \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{ij}|} \quad (4)$$

als Summe über alle Ionen der Elementarzelle mit Ladung $e(j)$ zu

$$q_{st} = \sum_j e(j) \sum_i \frac{3 r_s r_t - \delta_{st} r^2}{r^5} \quad (5)$$

mit $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{ij}$. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen⁷, daß der effektive Feldgradient am Kernort um den „antishielding factor“ $(1 - \gamma_\infty)$, der von der Polarisierung der Elektronenwolke herrührt, vergrößert ist. Da die theoretischen $(1 - \gamma_\infty)$ -Werte für Cs^+ stark schwanken, wird $(1 - \gamma_\infty)$ am besten als multiplikativer Parameter zum Q behandelt. Setzt man die Werte der Ionenladung als:

$$Z_{\text{Cs}} = +1, \quad Z_{\text{Cl}} = -1, \quad Z_{\text{M}} = +2$$

und sucht das optimale $(1 - \gamma_\infty) \times Q$, so zeigen die errechneten FGT praktisch keine Korrelation zu den experimentellen Werten. Die berechneten Größen hängen aber empfindlich von den Ladungen ab. Wählt man diese daher vernünftiger nach:

$$Z_{\text{Cs}} = +1, \quad Z_{\text{Cl}} = -1 + a, \quad Z_{\text{M}} = +2 - 4a,$$

so ist eine qualitative Übereinstimmung zu erzielen, wenn man $a = 0,22$ setzt. Dieser Wert wurde an die 12 Diagonalelemente bei Cs_2CuCl_4 und Cs_2CoCl_4 angepaßt. Tab. 4 zeigt so berechnete und gemessene Quadrupolkopplungstensoren. Der Optimalwert von $(1 - \gamma_\infty) \times Q$ beträgt $0,42 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. Wählt man als wahrscheinlichsten⁸ Wert $(1 - \gamma_\infty) = 120 \pm 30$, so erhält man das Quadrupolmoment von ^{133}Cs zu

$$|Q| = (0,0035 \pm 0,0010) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

mit größerer Genauigkeit als bisher.

Daß das Punktladungsmodell die beobachtete Kernquadrupolkopplung nicht exakt beschreibt, ist zu erwarten, da Cs^+ sehr stark polarisierbar ist und sicherlich spezifische Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn existieren. Es wurde unter anderem versucht, das Modell durch Einschluß von induzier-

⁶ K. ALTHOFF, Z. Physik **141**, 33 [1955].

⁷ R. M. STERNHEIMER u. H. M. FOLEY, Phys. Rev. **102**, 731 [1956].

⁸ E. G. WIKNER u. T. P. DAS, Phys. Rev. **109**, 360 [1958].

ten Dipolen⁹ zu verbessern. Unter Verwendung von

$$q_{st} = \sum_{i,j} \frac{3}{r^5} [u_s(j) r_t + u_t(j) r_s + \left(\delta_{st} - \frac{5 r_s r_t}{r^2} \right) \mathbf{u}(j) \cdot \mathbf{r}] \quad (6)$$

läßt sich dieser Beitrag berechnen. Da die Dipol-Polarisierbarkeit der betrachteten Cl-Ionen allerdings in sehr weiten Grenzen wählbar ist, ziehen wir vor, das induzierte Dipolmoment (entlang M – Cl) direkt als Parameter zu behandeln. Optimiert man diesen wiederum (mit Z_M = +2), so berechnet man ähnliche Werte wie in Tab. 4, allerdings mit noch schlechterer Übereinstimmung. Dies ist zu erwarten, da auch die effektive Ladung ja praktisch ein verändertes M – Cl-Dipolmoment hervorruft.

Rechnungen unter Einschluß von Einflüssen der nächsten Nachbarn, die nach

$$q_{st} = \sum_j e(j) \sum_i \frac{3 r_s r_t - \delta_{st} r^2}{r^5} e^{-r/r_0} \quad (7)$$

gewichtet wurden, brachten zwar eine Verbesserung, aber keine quantitative Übereinstimmung. Leider ist dabei ein wesentlicher Faktor, daß die Kristallstrukturen nur mit begrenzter Präzision bekannt sind. Die aus diesem Grunde zu erwartenden Fehler in der Quadrupolkopplung betragen etwa 2 kHz, besonders wegen der Ungenauigkeit der Cl-Lagen.

Verschiebungstensoren

In Tab. 3 sieht man an den Größen der isotropen Verschiebung, daß in allen Verbindungen Cs I relativ kleine und Cs II große Wechselwirkungen mit den MX₄-Tetraedern hat. Auffallend ist die Ähnlichkeit der Ergebnisse für Cs₂CuCl₄ und Cs₂CuBr₄. Daß die Verschiebungen in Cs₂CoCl₄ am größten sind, steht im Einklang mit der großen Suszeptibilität dieses Komplexes. Eine Umrechnung des Verschiebungstensors in den Hyperfeinstrukturtensor \hat{A} , der in direktem Zusammenhang mit der Elektronendichte steht, läßt sich mit

$$\hat{a} = \frac{2 \pi c}{N_L \beta \gamma} (\hat{\chi}_s \hat{g}^{-1}) \hat{A} \quad (8)$$

durchführen¹⁰. Da die Anisotropien allerdings sehr klein sind, erscheint nur eine Umrechnung der isotropen Größen sinnvoll. Dies führt in Cs₂CuCl₄ zu:

$$A_I = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad A_{II} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

⁹ L. D. V. RAO u. D. V. G. RAO, Phys. Rev. **160**, 274 [1967].

¹⁰ R. G. SHULMAN u. V. JACCARINO, Phys. Rev. **108**, 1219 [1957].

¹¹ N. P. HEYDENBURG, Phys. Rev. **46**, 802 [1934].

Der Wert für A_{II} entspricht¹¹, da $A_{6s} = 0,075 \text{ cm}^{-1}$, einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von fast 1% der ungepaarten Elektronen im 6s-Orbital von Cs.

Die Anisotropien sind nicht nach einem magnetischen Dipolmodell der Form

$$\hat{\sigma} - \sigma_{iso} = \frac{1}{N_L} \sum_j \hat{\chi}(j) \hat{D}(j) \quad (9)$$

zu verstehen. Die Elemente des Dipolsummentors sind dabei wie im elektrischen Fall

$$D_{st}(j) = \sum_i \frac{3 r_s r_t - \delta_{st} r^2}{r^5} \quad (10)$$

als Summe über gleichartige, physikalisch äquivalente Ionen. Ebenso läßt sich die Anisotropie nicht nur durch die von $\hat{\chi}_s$ und \hat{g} erklären, da in diesem Fall die Anisotropie proportional zum isotropen Teil von $\hat{\sigma}$ sein sollte. Demagnetisierungseffekte wurden für die untersuchten Kristallformen (Abb. 1) berechnet¹² und als vernachlässigbar klein gefunden. Da die gemessenen Verschiebungen im Cs₂CuBr₄ trotz des größeren Cu – Cs-Abstands größer als im Cs₂CuCl₄ sind, kann man auf 3d_{Cu} – 3p_{Cl} – 6s_{Cs} als Übertragungsmechanismus der Spindichte schließen.

Zusammenfassung

Die Untersuchung der ¹³³Cs-kernmagnetischen Resonanz an Einkristallen erlaubt die getrennte Bestimmung von Kernquadrupolkopplungstensor und Verschiebungstensor. Der wesentliche Beitrag zum ersten röhrt von Effekten der Punktladungen her. Er ermöglicht die Messung der Ladung des Zentralions in CuCl₄²⁻ und CoCl₄²⁻ zu

$$Z_M = +1,1 \pm 0,2$$

und des Kernquadrupolmoments von ¹³³Cs zu

$$|Q| = (0,0035 \pm 0,0010) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Aus den starken Verschiebungen in den paramagnetischen Komplexen und den meßbaren in Cs₂ZnCl₄ kann der Schluß gezogen werden, daß in einer genaueren Behandlung die spezifische Wechselwirkung der Cs⁺-Ionen mit nächsten Nachbarn nicht zu vernachlässigen ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln für unsere Untersuchungen.

¹² A. WÜRSCHMIDT, Theorie des Entmagnetisierungsfaktors, Vieweg, Braunschweig 1925.