

Die erlaubten und verbotenen Resonanzübergänge der Mn²⁺-Ionen in CeO₂

K. Dräger und U. Wolfmeier

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 31a, 1057–1061 [1976]; eingegangen am 24. Juli 1976)

The Allowed and Forbidden Resonance Transitions of Mn²⁺-Ions in CeO₂

The absorption behaviour of Mn²⁺-ions in CeO₂ has been investigated and interpreted for the first time. Beside the hyperfine-multiplett with selection rules $\Delta M=1$ and $\Delta m=0$ we observed forbidden transitions with $\Delta M=1$ and $\Delta m=\pm 1$. At $T=290$ K the line width is rather small and amounts to 2.5 G. The entire spectrum can be described by an isotropic spin-Hamilton operator with $g=1.9989$ and $A=86.36 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹. It is shown for Mn²⁺ in the crystal-field of oxygen-ions that there is a linear relationship between the hyperfine coupling constant A and the coordination number.

Einleitung

Das magnetische Verhalten der Mn²⁺-Ionen ist schon in zahlreichen Strukturen untersucht worden. Als experimentelles Verfahren eignet sich dabei vorzüglich die Elektronenspinresonanz, da das 6-Linienpektrum im ganzen Temperaturbereich gut zu beobachten und hinsichtlich seines Ursprungs sicher zu identifizieren ist. Die Aufspaltung bei einem einzelnen Elektronenspinübergang in sechs nahezu gleichartige Linien röhrt von der beträchtlichen Hyperfein-Wechselwirkung her, durch die der Kernspin von $I=5/2$ an den Elektronenspin mit $S=5/2$ gekoppelt wird.

Über die lokalen Verhältnisse, die das in einem Gitter eingebaute Mn²⁺-Ion dabei vorfindet bzw. die es auch um sich erzeugt, liegen umfangreiche und gesicherte Informationen vor¹. Es zeigt sich, daß vor allem bei übereinstimmender Struktur aufschlußreiche Vergleiche zwischen den Kenngrößen anzustellen sind.

So findet man für das Mn²⁺-Ion in den kubischen Erdalkalifluoriden – unabhängig vom Kation – nicht nur eine weitgehende Übereinstimmung der Kristallfeldparameter, sondern darüberhinaus vom Betrag her auch relativ große Werte für die Konstante A der Hyperfein-Wechselwirkung. Das scheint charakteristisch zu sein. Richardson et al.² geben für CaF₂ $A=94,2 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹ an, Matumura³ gibt für SrF₂ $A=93,0 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹, für BaF₂ $A=91,0 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹ und für CdF₂ $A=90,6 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹ an.

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Dräger, Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie, Laufgraben 24, D-2000 Hamburg 13.

Bei den genannten Beispielen befindet sich das Metall-Ion im Zentrum eines Würfels, dessen Ecken von den Fluor-Ionen besetzt sind. Ein in dieses Gitter eingebautes Mn²⁺-Ion nimmt den regulären Kationenplatz ein und ist daher einem kubischen Kristallfeld mit der Koordinationszahl $z=8$ unterworfen. Die Theorie des Ligandenfeldes⁴ unterstellt, daß der größte Einfluß von den nächstbenachbarten F⁻-Ionen ausgeht.

Problemstellung

In diesem Zusammenhang stellte sich uns die Frage nach dem Einfluß, den die Elektronenaffinität der Liganden auf die Stärke der Hyperfein-Wechselwirkung nimmt. Das Fluor-Atom ist das Element mit dem stärksten elektronegativen Charakter und damit gegenüber anderen ausgezeichnet. Beim Übergang vom Fluor zum Sauerstoff, als dem nächstfolgenden Element der Reihe, sollte die Hyperfein-Wechselwirkung nach Bleaney et al.⁵ abnehmen, da sich die Tendenz zur kovalenten Bindung verstärkt.

Diese Fragestellung führte auf das nachfolgend beschriebene Experiment, denn in der Literatur ist das Mn²⁺-Ion in der kubischen Umgebung von Sauerstoff-Ionen mit $z=8$ bislang noch nicht beschrieben worden. Von der Struktur her bieten sich für eine solche Untersuchung die Verbindungen HfO₂, CeO₂ und ThO₂ an, die im Calciumfluorid-Gitter auskristallisieren.

Wir haben das Cerdioxid ausgewählt, da es für das Mn²⁺-Ion im Vergleich zum CaF₂ die größte Gemeinsamkeit aufweist: Der Gitterabstand des CeO₂ beträgt $a_0=5,44$ Å, jener des CaF₂ $a_0=5,46$ Å⁶. Für die Koordinationszahl $z=8$ beträgt



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.

der Ionenradius des Ce⁴⁺-Ions $r = 1,11 \text{ \AA}$, jener des Ca²⁺-Ions $r = 1,26 \text{ \AA}$. Der entscheidende Kation-Anion-Abstand beträgt nach Shannon und Prewitt⁷ für CeO₂ $R = 2,34 \text{ \AA}$ und für CaF₂ $R = 2,37 \text{ \AA}$. Die geometrischen Verhältnisse um das Mn²⁺-Ion mit einem Radius von $r = 1,13 \text{ \AA}$ bleiben bei einem Wechsel der Liganden daher nahezu unverändert, so daß die spätere Diskussion ganz auf den Zustand der Ladungsverteilung beschränkt werden kann.

Experimentelles

Bei der Vielzahl der zum Teil komplexen Verbindungen, in denen Mn²⁺-Ionen ESR-spektroskopisch untersucht worden sind, ist es schon erstaunlich, daß das strukturell einfach gebaute CeO₂ als Wirtsgitter für das Mangan bislang nicht berücksichtigt worden ist. Denn es ist auch eine thermisch sehr stabile Verbindung, die an Luft erst bei 2600 °C schmilzt⁸ und bis 1900 °C als keramisches Material Verwendung findet⁹. Auch die präparative Seite bei der Herstellung mangandotierter Proben bereitet keineswegs die erwarteten Probleme. Wendlandt¹⁰ beschreibt die Darstellung aus dem wasserhaltigen Ce^{III}-Nitrat und gibt dazu eine minimale Bildungstemperatur für CeO₂ von 450 °C an. Wir haben die vorgereinigten Nitrate gemeinsam in Lösung gebracht und dabei eine Mn-Dotierung von 0,02 at% eingestellt. Nach dem Eintrocknen wurde die Substanz bei 1000 °C für 1 Stunde getempert. Das so erhaltene CeO₂ war schwach gelblich und gut kristallin.

Die ESR-Messungen an den polykristallinen Proben wurden bei Zimmertemperatur an einem Bruker-Spektrometer durchgeführt, das im X-Band bei 9.5 GHz arbeitet. Die Feldlage der Resonanzlinien wurde mit einem Kernresonanz-Feldmesser von AEG auf 10 mG genau bestimmt. Zur Messung der Mikrowellenfrequenz stand uns ein Frequenzzähler des Typs 5240A von Hewlett Packard zur Verfügung mit einer Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-6}$. Neben den sechs Linien des regulären Hyperfeinmultipletts beobachteten wir bei Zimmertemperatur insgesamt zehn weitere Signale schwacher Intensität, die wir ebenfalls auf das Mn²⁺-Ion und dort auf verbotene Übergänge zurückführen.

Beschreibung der Spektren

Ausgehend von den Strukturmerkmalen des CeO₂ haben wir den Spin-Hamilton-Operator des Mn²⁺-Ions auf die Form

$$H = g \mu_B \cdot B S_z + A \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (1)$$

beschränkt. Dabei beschreibt $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ den elektronischen Spin- und $\mathbf{I} = (I_x, I_y, I_z)$ den Kernspin-Operator. Wir führen somit die Untersuchung unter der Annahme eines isotropen g -Faktors und einer isotropen Hyperfeinwechselwirkung durch.

Über die Berechtigung entscheidet dabei hinterher das Experiment. Der Einfluß des kubischen Kristallfeldes gemäß

$$\frac{1}{6} a (S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) \quad (2)$$

kan bei Pulverspektren nicht explizit berücksichtigt werden. Allerdings deuten die in CeO₂ gemessenen geringen Linienbreiten von nur 2,5 G darauf hin, daß der Term (2) keine ausgeprägte Anisotropie erzeugen kann.

Für die quantitative Auswertung werden die Energie-Eigenwerte des Operators (1) benötigt. Bleaney¹¹, Lacroix¹² sowie Rensen und Wieringen¹³ haben sie bis zur Störungsrechnung in 3. Ordnung ermittelt; für $-S \leq M \leq S$ und $-I \leq m \leq I$ erhält man danach

$$\begin{aligned} E_{M,m}(B) = & g \mu_B B \cdot M + A' M m \\ & + \frac{A'^2}{2 g \mu_B B} [I(I+1) - S(S+1)m \\ & \quad + M m(M-m)] \\ & + \frac{A'^3}{2 g^2 \mu_B^2 B^2} [S(S+1)m(2m-M) \\ & \quad + I(I+1)M(2M-m) \\ & \quad + M m(M^2+m^2-3Mm+1) \\ & \quad - S(S+1)I(I+1)]. \end{aligned} \quad (3)$$

Für die genaue Lage der erlaubten Resonanzlinien mit $\Delta M = 1$ und $\Delta m = 0$ erstellten daraus Schneider und Sirkar¹⁴ explizite Formeln, die wir auf den interessierenden Fall des elektronischen $| -1/2 \rangle \rightarrow | +1/2 \rangle$ -Überganges spezialisiert haben. Zu vorgegebener Mikrowellenfrequenz ν findet man danach mit

$$B_0 = h \nu / g \mu_B \quad \text{und} \quad A'[G] = \frac{h c}{g \mu_B} A [\text{cm}^{-1}] . \quad (4)$$

für das Spinnmultiplett mit $-5/2 \leq m \leq 5/2$

$$\begin{aligned} B(m) = B_0 - A' \left[1 - \frac{15}{4} \left(\frac{A'}{B_0} \right)^2 \right] \cdot m \\ + \frac{1}{2} A' \left(\frac{A'}{B_0} \right) \cdot \left[m^2 - \frac{35}{4} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Andere elektronische Spinnübergänge $| M-1 \rangle \rightarrow | M \rangle$ mit $M \neq 1/2$ entfallen, da sie auch in kubischen Kristallen noch immer stark anisotrop sind¹⁵.

und daher für Pulverproben im Untergrund verschwinden.

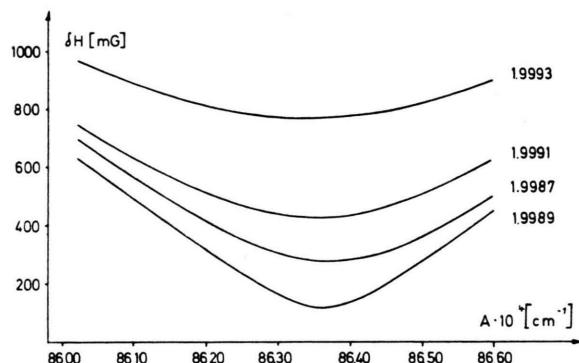


Abb. 1. Die mittlere Feldabweichung δB für Mn²⁺ in CeO₂ als Funktion der Konstanten A der Hyperfein-Wechselwirkung; der g -Faktor erscheint als fester Parameter der Darstellung.

Die optimalen Werte für g und A sind nach dem Verfahren der minimalen mittleren Feldabweichung¹⁶ ermittelt worden. Bezeichnet man mit $B_{\text{ex}}(m)$ die experimentelle und mit $B_{\text{th}}(m)$ die theoretische Resonanzfeldstärke gemäß (5), dann ist die mittlere Feldabweichung definiert als

$$\delta B = \sqrt{\frac{1}{2I+1} \sum_{m=-I}^{m=+I} [B_{\text{th}}(m) - B_{\text{ex}}(m)]^2}. \quad (6)$$

Abbildung 1 zeigt den Verlauf von δB im Bereich des optimalen Wertepaares. Der beste Wert für A erweist sich als relativ stabil gegenüber Variationen von g . Da andererseits schon geringe Änderungen von $\Delta g \approx 1 \cdot 10^{-4}$ die mittlere Feldabweichung deutlich beeinflussen, so liefert das Verfahren zumindest numerisch gut definierte Parameter für den Spin-Hamilton-Operator (1). Für das Minimum ermittelten wir im einzelnen

$$\begin{aligned} g &= 1,99886 \pm 0,00007, \\ A &= (86,36 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \triangleq 92,54 \text{ G}, \\ \delta B_{\min} &= 85 \text{ mG}. \end{aligned} \quad (7)$$

Das physikalische Gewicht dieser Rechnung zeigt die in Tab. 1 gegebene Gegenüberstellung der gemessenen und theoretischen Feldwerte $B(m)$. Jede der Einzelabweichungen liegt in der Größenordnung von δB_{\min} ; der relative Fehler für die Resonanzlinien bleibt stets unter 0,003%. Damit ist gezeigt, daß die erlaubten Übergänge durch den Ansatz (1) und das obige Parameterpaar sehr gut beschrieben werden.

Tab. 1. Experimentelle und theoretische Resonanzfelder mit $\Delta m=0$ von Mn²⁺-Ionen in polykristallinem CeO₂. Mikrowellenfrequenz $\nu=9,597399$ GHz.

m	$B_{\text{ex}}(\text{G})$	$B_{\text{th}}(\text{G})$	$\Delta(\text{G})$
-5/2	3196,68	3196,73	+0,05
-3/2	3284,14	3284,03	-0,11
-1/2	3373,71	3373,82	+0,11
+1/2	3466,23	3466,12	-0,11
+3/2	3560,98	3560,91	-0,07
+5/2	3658,14	3658,19	+0,05

Ein weiterer Test auf die gewählte Form (1) des Spin-Hamilton-Operators, in der das Kristallfeld (2) unberücksichtigt bleibt, kann über die verbotenen Übergänge des Mn²⁺-Ions angestellt werden. Im Experiment haben wir für das CeO₂ solche Linien mit einer relativen Intensität von 1,2% – bezogen auf die erlaubten Übergänge – gemessen. Sie treten jeweils in Paaren zu zweit zwischen den erlaubten Resonanzen auf und genügen anderen Auswahlregeln.

Nach Drumheller und Rubins¹⁷ werden sie weit aus stärker als die erlaubten Linien vom wirksamen Kristallfeld beeinflußt. Aus diesem Grund ist auch zu erwarten, daß wir aus den theoretischen Feldlagen der verbotenen Übergänge, die mit dem Parametersatz (7) ermittelt werden, sowie ihren Abweichungen von den gemessenen Feldwerten einen ersten Hinweis auf die Größenordnung von a in (2) erhalten.

Die notwendigen Rechnungen wurden mit den Energie-Eigenwerten (3) durchgeführt. Tabelle 2 liefert einen Überblick der Ergebnisse. Danach sind alle Übergänge durch die Auswahlregeln $\Delta M=1$ und $\Delta m=\pm 1$ zu beschreiben. Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Feldwerte ist bemerkenswert gut, denn der relative Fehler liegt in jedem Fall unter 0,05%. Allerdings ist die Streung nicht statistisch. Aus den Abweichungen Δ ist daher für das Kristallfeld (2) ein Wert $|a| \leq 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ abzuleiten, der in der Größenordnung demjenigen von Mn²⁺ in CaF₂ (siehe²) vergleichbar und insgesamt als sehr klein einzuschätzen ist.

Einzig auf diesen Umstand ist es zurückzuführen, daß die verbotenen Übergänge der Tab. 2 mit $\Delta m=\pm 1$ durch (3) so sicher beschrieben werden. Berücksichtigen wir jetzt noch die Isotropie von g und A in (1), die auf eine hohe Symmetrie des vom Mn²⁺-Ion besetzten Gitterplatzes hindeutet, dann kann an einer exakten Kationlage des Mangans kein

Auswahlregel		Resonanzfeld [G]		Abweichg.
S-Spin	I-Spin	H _{ex}	H _{th}	Δ
-1/2 → +1/2	+5/2 → +3/2	3230.3	3231.6	+ 1.3
-1/2 → +1/2	+3/2 → +5/2	3250.5	3249.1	- 1.4
-1/2 → +1/2	+3/2 → +1/2	3318.3	3319.1	+ 0.8
-1/2 → +1/2	+1/2 → -3/2	3340.1	3338.6	- 1.5
-1/2 → +1/2	+1/2 → -1/2	3408.5	3409.2	+ 0.7
-1/2 → +1/2	-V2 → +V2	3432.1	3430.6	- 1.5
-1/2 → +1/2	-V2 → -3/2	3501.2	3502.0	+ 0.8
-1/2 → +1/2	-3/2 → -1/2	3526.5	3524.9	- 1.6
-1/2 → +1/2	-3/2 → -5/2	3596.3	3597.4	+ 1.1
-1/2 → +1/2	-5/2 → -3/2	3623.3	3621.7	- 1.6

Tab. 2. Die verbotenen Übergänge des Mn²⁺-Ions in CeO₂ nach Experiment und Theorie; es wird die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ befolgt.

Zweifel mehr bestehen. Damit ist — ungeachtet der in CeO₂ erforderlichen lokalen Ladungskompensation — die Parallele zu den Verhältnissen in den kubischen Erdalkalifluoriden aufgezeigt.

Diskussion

Die Untersuchung zielte ab auf einen Vergleich der Hyperfein-Konstanten A von Mn²⁺-Ionen in kubischen Kristallfeldern ($z=8$), die durch Liganden mit unterschiedlicher Elektronegativität erzeugt werden. Hierfür war es wichtig, von Verbindungen mit nahezu gleichen geometrischen Abstandsverhältnissen auszugehen. CaF₂ und CeO₂ bieten diese Voraussetzungen. Die Gegenüberstellung der A -Werte

$$A(\text{CaF}_2) = 94,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A(\text{CeO}_2) = 86,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

zeigt, daß zum Liganden mit der geringeren Elektronegativität, dem O²⁻-Ion, auch die kleinere Hyperfein-Wechselwirkung gehört. Dabei führt hier die größere Tendenz des Sauerstoffs, kovalente Bindungen einzugehen, zu einer teilweisen Besetzung der höheren Zustände des Mn²⁺-Ions. Solche nicht-reinen Orbitale, wenn sie vor allem den 4s-Zustand enthalten, verändern dabei direkt die elektronische Ladungsdichte $|\psi(r)|^2$ am Kernort und beeinflussen nach Freeman und Watson¹⁸ wegen

$$A = \frac{8\pi}{3} g_e g_N \mu_e \mu_N |\psi(0)|^2 \quad (8)$$

auch die Konstante der Hyperfein-Wechselwirkung. Allerdings sind als Ursache auch p- und d-Zustände nicht auszuschließen, weil sie ihrerseits die darunter-

liegenden s-Bahnen polarisieren und so ebenfalls zu einer Verringerung von $|\psi(r)|^2$ am Kernort führen können.

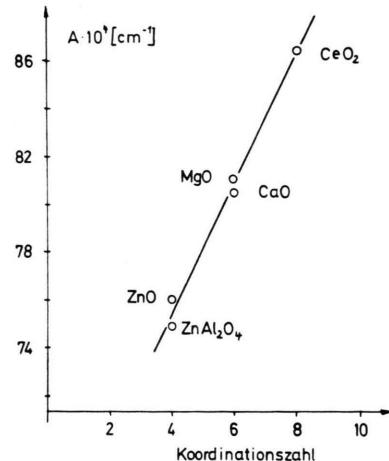


Abb. 2. Die Konstante A der Hyperfein-Wechselwirkung für Mn²⁺-Ionen im Kristallfeld von O²⁻-Ionen bei unterschiedlicher Koordination.

Ein weiterer Aspekt soll erörtert werden. Bislang wurde der Vergleich bei übereinstimmender Geometrie und wechselnden Liganden durchgeführt. Nunmehr betrachten wir Situationen, wo zwar der Typ des Liganden erhalten bleibt, dafür aber die Anzahl und die Symmetrie der Anordnung geändert sind. Wir stellen also die Frage nach dem Einfluß, den die Koordination eines magnetischen Ions im Gitter auf die Größe seiner Hyperfein-Wechselwirkung hat. Die A -Werte für das Mn²⁺-Ion im Kristallfeld von Sauerstoff-Ionen können dabei sowohl für den Tetraeder- wie für den Oktaederplatz der Literatur entnommen werden¹⁹⁻²⁴. Für den kubischen Gitterplatz stellt unsere Arbeit über CeO₂ eine interessante Fortsetzung dieser Reihe dar.

Abbildung 2 zeigt nämlich die Hyperfeinkopplungskonstante A des Mn²⁺-Ions in Abhängigkeit von der Koordinationszahl z . Ihr ist zu entnehmen, daß mit wachsender Zahl der Liganden die Konstante A zunimmt. Die angegebenen Beispiele legen darüberhinaus sogar einen linearen Zusammenhang nahe. Der Versuch, dieses Ergebnis auch auf andere Ligandsysteme zu übertragen, ist nahe liegend; in der Regel fehlen aber ausreichende Angaben. Für das Ligandsystem aus F⁻-Ionen wird jedoch der Übergang von $z=6$ bei NaF²⁵ nach $z=8$ für CaF₂ in der Tendenz bereits richtig wiedergegeben.

- ¹ K. Heuer, Phys. Stat. Sol. **4**, 461 [1964].
² R. J. Richardson, S. Lee u. T. J. Menne, Phys. Rev. **B 4**, 3837 [1971].
³ O. Matumura, J. Phys. Soc. Japan **14**, 108 [1959].
⁴ C. J. Ballhausen, Ligand Field Theory, McGraw-Hill, London 1962.
⁵ B. Bleaney, K. D. Bowers u. M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **228**, 166 [1955].
⁶ R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, John Wiley & Sons, Vol. 1, S. 241.
⁷ R. D. Shannon u. C. T. Prewitt, Acta Cryst. **B 25**, 925 [1969].
⁸ H. v. Wartenberg u. W. Curr, Z. Anorg. Allgem. Chem. **196**, 374 [1931].
⁹ C. S. Morgan u. C. S. Yust, J. Nucl. Mater. **10**, 182 [1963].
¹⁰ W. W. Wendlandt, Anal. Chim. Acta **15**, 435 [1956].
¹¹ B. Bleaney, Philos. Mag. **42**, 441 [1951].
¹² R. Lacroix, Helv. Phys. Acta **30**, 374 [1957].
¹³ J. S. van Wieringen u. J. G. Rensen, in: Paramagnetic Resonance, Vol. 1, S. 105.
¹⁴ J. Schneider u. S. R. Sircar, Z. Naturforsch. **17a**, 570 [1962].
¹⁵ P. Auzins, J. W. Orton u. J. E. Wertz, in: Paramagnetic Resonance, Vol. 1, S. 90, Academic Press 1963.
¹⁶ K. Dräger u. W. Hamann, Z. Physikal. Chemie NF **95**, 33 [1975].
¹⁷ J. F. Drumheller u. R. S. Rubins, Phys. Rev. **A 133**, 1099 [1964].
¹⁸ A. J. Freeman u. R. E. Watson, in: Magnetism, Vol. II A, S. 167, Academic Press 1965.
¹⁹ P. Dorain, Phys. Rev. **112**, 1058 [1958].
²⁰ R. Stahl-Brada u. W. Low, Phys. Rev. **116**, 561 [1959].
²¹ W. Low, Phys. Rev. **105**, 793 [1957].
²² J. E. Wertz, J. W. Orton u. P. Auzins, J. Appl. Phys. **S 33**, 322 [1962].
²³ W. Low u. R. S. Rubins, in: Paramagnetic Resonance, Vol. 1, S. 79, Academic Press 1963.
²⁴ K. Dräger, Z. Naturforsch. **31a**, 123 [1976].
²⁵ W. Hayes u. D. A. Jones, Proc. Phys. Soc. **71**, 459 [1958].