

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

## Der Quartett-Zustand des *R*-Zentrums in Kaliumchlorid-Kristallen

Von

H. SEIDEL, M. SCHWOERER und D. SCHMID

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. September 1964)

Optical absorption and paramagnetic resonance of KCl crystals containing preferentially *R*-centers have been studied during and after excitation with 430 m $\mu$  or 365 m $\mu$  light at 90 °K. A partly metastable, partly stable state has been detected and identified as the quartet state of the *R*-center, which proves to be an association of three *F*-centers forming an equilateral triangle in the (111) plane of the crystal as proposed by VAN DOORN and HAVEN and PICK. — The crystals used were additively colored to  $6.6 \cdot 10^{17}$  *F*-centers/cm<sup>3</sup> and illuminated with *F*-band light at room temperature until the *R*/*M*-ratio reached its maximum value. During light excitation the optical spectrum in the region of the *R*-bands shows characteristic small changes. A part of these changes disappears spontaneously with a time constant  $\tau = 14.5$  sec when the light excitation is removed (“temporary bleaching”). The remaining part has a similar spectral distribution. It is completely stable in the dark, but can be bleached within a few seconds by illumination with 840 m $\mu$  light. — Electron spin resonance of the crystal under light excitation shows in addition to the *F*-center line a seven-line spectrum with strong angular dependence, if the field is rotated in a (110) plane. The maximum splitting is 674 G, the width of the individual lines 35.5 G. The angular dependence of the spectrum can be fitted to a fine-structure spin Hamiltonian

$$H = g \mu_B \vec{H}_0 \vec{S} + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)]$$

with  $g = 1.996$ ,  $\frac{D}{g \mu_B} = +168.5$  G,  $S = \frac{3}{2}$  and the *z*-axis in any of the four  $\langle 111 \rangle$

directions of the crystal. After switching off the excitation light the seven-line spectrum decays with the same time constant as the optical changes to a stable level of approximately 20% which can be destroyed by illumination with 840 m $\mu$  light. ( $\Delta M = 2$ )-transitions are expected on the basis of the above Hamiltonian and have been observed. — In the ENDOR spectrum the lines of the  $K_{I\alpha}$  nuclei which are nearest neighbours to the three *F*-centers of the *R*-center have been analysed. Their hyperfine interaction is purely isotropic with  $a/h = 17.85$  Mc/sec. — General expressions are derived for fine structure and hyperfine structure of the ( $S = N/2$ )-state of an *N*-electron center with negligible spin-orbit coupling. The hyperfine interaction of the nucleus  $K_{I\alpha}$  is very well understood on the basis of an Heitler-London approximation of the *R*-center. For the fine structure the Heitler-London approximation using the known fine structure of the *M*-center triplet state predicts a value of *D* which is roughly a factor of  $\frac{2}{3}$  too small. The mechanisms of excitation and decay between the doublet ground state and the quartet state of the *R*-center are not yet understood.

### §1. Einführung

Beim Einstrahlen in die *F*-Bande eines additiv verfärbten Alkalihalogenid-Kristalls nahe Zimmertemperatur bilden sich die sogenannten *F*-Folgezentren in der Reihenfolge *M*, *R*, *N* und weitere<sup>1-3</sup>. Das *R*-Zentrum wird durch zwei Absorptionsbanden *R*<sub>1</sub> und *R*<sub>2</sub> charakterisiert, die zwischen der *F*-Bande und der langwelligeren *M*-Bande liegen (Fig. 2a). Modelle für die *F*-Folgezentren wurden zuerst von SEITZ<sup>4</sup> vorgeschlagen. In den letzten Jahren haben die neueren Modelle von VAN DOORN und HAVEN<sup>5,6</sup> und PICK<sup>7</sup> mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Danach sind die *F*-Folgezentren *M*, *R* und *N* Assoziate von zwei, drei bzw. vier *F*-Zentren in nächster Nachbarschaft. Vom *M*-Zentrum weiß man, daß es aus zwei in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung nächst benachbarten *F*-Zentren besteht<sup>8</sup>. Das *R*-Zentrum soll nach dem Assoziat-Modell aus drei *F*-Zentren bestehen, die in Form eines gleichseitigen Dreiecks in einer (111)-Ebene angeordnet sind (Fig. 1). Auch für die Richtigkeit dieses Modells gibt es eine Reihe von experimentellen Hinweisen: Den Polarisationsgrad der Fluoreszenz des *R*-Zentrums bei Anregung mit polarisiertem Licht<sup>6,9</sup>, die Reaktionskinetik  $M + F \rightarrow R$  bei der Entstehung von *F*-Folgezentren unter Röntgenbestrahlung<sup>10</sup>, und neuerdings die Beobachtung einer paramagnetischen Resonanz des Dublett-Grundzustands des *R*-Zentrums<sup>11</sup>.

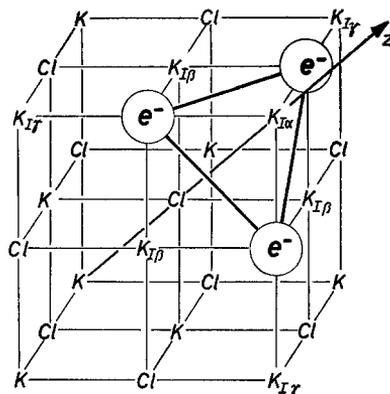


Fig. 1. Modell des *R*-Zentrums nach VAN DOORN u. HAVEN und PICK

Für den Grundzustand von Assoziat-Zentren mit mehreren Elektronen erwartet man eine möglichst vollständige Kompensation der Spinnomente. Das *M*-Zentrum ist dementsprechend diamagnetisch<sup>12</sup>. Beim *R*-Zentrum bleibt ein Gesamtspin  $S = \frac{1}{2}$  übrig, aber eine zweifache Bahnentartung des Grundzustands führt normalerweise zu so kurzen Relaxa-

<sup>1</sup> PETROFF, ST.: Z. Physik **127**, 443 (1950).

<sup>2</sup> MOLNAR, J.P.: Thesis, Mass. Inst. of Technology 1940.

<sup>3</sup> OKAMOTO, F.: Phys. Rev. **124**, 1090 (1961).

<sup>4</sup> SEITZ, F.: Rev. Mod. Phys. **18**, 384 (1946).

<sup>5</sup> DOORN, C.Z. VAN, and Y. HAVEN: Philips Research Repts. **11**, 479 (1956).

<sup>6</sup> DOORN, C.Z. VAN, and Y. HAVEN: Philips Research Repts. **12**, 309 (1957).

<sup>7</sup> PICK, H.: Z. Physik **159**, 69 (1960).

<sup>8</sup> SEIDEL, H.: Phys. Letters **7**, 27 (1963).

<sup>9</sup> COMPTON, W.D., and C.C. KLINK: Phys. Rev. **112**, 1620 (1958).

<sup>10</sup> SCHNATTERLY, S., and W.D. COMPTON: Phys. Rev. **135**, A 227 (1964).

<sup>11</sup> KRUPKA, D.C., and R.H. SILSBEE: Phys. Rev. Letters **12**, 193 (1964).

<sup>12</sup> GROSS, H.: Z. Physik **164**, 341 (1961).

tionszeiten, daß kein Elektronenspinresonanz-Signal beobachtbar ist. Bei Aufhebung dieser Entartung durch einachsige mechanische Verspannung gelingt unterhalb 4 °K der Nachweis eines Spinresonanz-Signals des Grundzustands des *R*-Zentrums<sup>11</sup>. Neue Möglichkeiten zur Untersuchung der *F*-Folgezentren mit den Methoden der Elektronenspinresonanz (ESR) und Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR) eröffneten sich, als es gelang, das *M*-Zentrum in den metastabilen Triplett-Zustand anzuregen. Eine solche Anregung geschieht durch kräftiges Einstrahlen im Spektralbereich der *F*-Bande bei tiefen Temperaturen. Die entsprechenden Änderungen in den optischen Absorptionsbanden („temporary bleaching“) wurden von IKEZAWA und UETA<sup>13,14</sup> und von SCHNEIDER und CASPARI<sup>15,16</sup> beschrieben. Die Identifizierung als Triplett-Zustand des *M*-Zentrums folgte aus den ESR und ENDOR-Messungen von SEIDEL<sup>8</sup>. Es war damit zu rechnen, daß die Anregung in einen metastabilen Zustand mit parallelen Spins auch bei höheren Assoziatzentren möglich ist. Schon bei der Analyse der ESR-Spektren des Triplett-Zustands des *M*-Zentrums wurden weitere schwache ESR-Linien beobachtet, die sich versuchsweise dem Quartett-Zustand des *R*-Zentrums zuschreiben ließen. Die Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird, haben diese Vermutung bestätigt: Das *R*-Zentrum kann durch Lichteinstrahlung in einen metastabilen, teilweise auch stabilen Zustand angeregt werden, der optisch und mit paramagnetischer Resonanz beobachtbar ist. Aus den ESR- und ENDOR-Messungen folgt eindeutig, daß es sich um den Quartett-Zustand (Gesamtspin  $S = \frac{3}{2}$ ) eines *R*-Zentrums nach dem Assoziatmodell von VAN DOORN u. HAVEN und PICK handelt.

## §2. Experimentelles

Wir haben unsere Messungen an additiv verfärbten KCl-Kristallen durchgeführt, die alle vom gleichen Einkristall und der gleichen Verfärbung stammten. Der Kristall wurde aus hochreinem KCl (Merck ELH) aus der Schmelze an Luft gezogen. Er wurde in Blöcken von etwa  $12 \times 12 \times 60 \text{ mm}^3$  mit dreifach destilliertem Kalium in einem evakuierten Supremaxrohr additiv verfärbt. Die Konzentration der *F*-Zentren betrug  $6,6 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ . Von den verfärbten Kristallblöcken wurden einzelne Plättchen der Größe  $1 \times 6 \times 9 \text{ mm}^3$  abgespalten. Sie wurden im Dunkeln von 600 °C auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die Bildung der *R*-Zentren erfolgte durch Bestrahlung der Kristallplättchen bei Zimmertemperatur mit dem fokussierten Licht einer 100 W-Wolframdrahtlampe unter Zwischenschaltung eines 630 m $\mu$ -Interferenzfilters. Es wurden ab-

<sup>13</sup> IKEZAWA, M., and M. UETA: J. Phys. Soc. Japan **18**, 145 (1963).

<sup>14</sup> IKEZAWA, M.: J. Phys. Soc. Japan **19**, 529 (1964).

<sup>15</sup> SCHNEIDER, J., and M. E. CASPARI: Solid State Comm. **1**, 9 (1963).

<sup>16</sup> SCHNEIDER, J., and M. E. CASPARI: Phys. Rev. **133**, A 1193 (1964).

wechselnd beide Seiten der Plättchen belichtet. Die Belichtungszeit wurde so gewählt, daß die Kristalle nach der Belichtung ein maximales *R/M*-Verhältnis aufwiesen. Sie betrug insgesamt etwa 60 min.

Die Einstrahlung in die äußerste langwellige Flanke der *F*-Bande hat sich bewährt, um auch bei relativ dicken und stark verfärbten Kristallen einen einigermaßen homogenen Aufbau der *F*-Folgezentren im Innern der Kristalle zu erreichen. Die optische Dichte der abgeschreckten Plättchen betrug bei Zimmertemperatur im Maximum der *F*-Bande etwa 6 bis 7, bei 630 m $\mu$  etwa 1,1. Für die optischen Messungen wurden die Plättchen nach der Belichtung bei schwachem Rotlicht noch einmal in der Mitte auf 0,5 mm Dicke gespalten. Um sicherzustellen, daß im ganzen 1 mm dicken Plättchen ein einheitlicher Bleichzustand vorlag, haben wir eine der beiden Kristallhälften noch einmal auf 0,25 mm Dicke halbiert und die Absorptionsspektren des inneren und des äußeren Viertels verglichen. Sie zeigten keine nennenswerten Unterschiede.

Wir haben weder durch Wärmebehandlung noch durch Röntgenbestrahlung der belichteten Plättchen ein höheres *R/M*-Verhältnis erzielen können. In beiden Fällen werden zuerst die *R*-Zentren zerstört. Auch durch optisches Einstrahlen in die *M*-Bande bei verschiedenen Temperaturen konnten wir das *R/M*-Verhältnis nicht wesentlich vergrößern.

Das Absorptionsspektrum der Kristalle im oben beschriebenen Belichtungszustand zeigt Fig. 2a. Eine überschlägige Abschätzung an Hand der optischen Banden ergibt etwa folgendes Bild: Die Kristalle enthalten etwa  $1,5 \cdot 10^{17}$  *F*-Zentren/cm<sup>3</sup>,  $0,5 \cdot 10^{17}$  *M*-Zentren/cm<sup>3</sup>,  $0,5 \cdot 10^{17}$  *R*-Zentren/cm<sup>3</sup>, und weitere Folgezentren. Es handelt sich noch nicht um den sogenannten „Endzustand“ nach sehr langer Belichtung<sup>17</sup>. Einzelne Messungen wurden auch an schwächer belichteten Kristallen mit kleinerem *R/M*-Verhältnis durchgeführt.

In Anlehnung an die Erfahrungen bei der Anregung des Triplett-Zustands des *M*-Zentrums<sup>8</sup> benutzten wir zur Anregung des *R*-Zentrums wahlweise die Linien 430 m $\mu$  oder 365 m $\mu$  einer Quecksilber-Höchstdrucklampe-HBO 200. Die 430 m $\mu$ -Linie wurde mit einem Interferenzfilter, die 365 m $\mu$ -Linie mit der Schott-Filterkombination 2 mm UG 11 + 3 mm BG 38 ausgefiltert. Eine Anregung im Maximum der *F*-Bande wurde ebenfalls untersucht, ist aber wenig sinnvoll, da das Anregungslicht nur die alleroberste Kristallschicht durchdringt. Zum Zerstören eventuell gebildeter *F'*-Zentren und — wie sich im Verlauf der Messungen herausstellte — eines thermisch stabilen Anteils an angeregten *R*-Zentren benutzten wir ultrarotes Licht der Wellenlänge 840 m $\mu$ , das wir mit einem Interferenzfilter aus dem Licht einer Xenon-Höchstdrucklampe XBO 162 ausfilterten.

Die optischen Messungen erfolgten mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II S. Das Anregungslicht wurde über einen Drehspiegel (25 U/sec) in die optische Achse des Meßstrahls eingeblendet<sup>18</sup>. Diese Methode erlaubt Absorptionsmessungen während der Anregung.

<sup>17</sup> SCHWOERER, M., u. H. C. WOLF: Z. Physik **175**, 457 (1963).

<sup>18</sup> SCHMID, D., u. H. C. WOLF: Z. Physik **170**, 455 (1962).

Für die ESR-Messungen wurden je fünf der 1 mm dicken Plättchen zu einem Paket übereinandergeschichtet. Ein Teil der ESR-Messungen erfolgte mit einem X-Band-Spektrometer der Firma Varian mit 100 kHz-Modulation. Weitere ESR-Messungen sowie die ENDOR-Untersuchungen wurden mit einem X-Band-Spektrometer mit Überlagerungsempfang<sup>19,20</sup> durchgeführt. In beiden Fällen wurde das Anregungslicht durch ein Loch im Boden des zylindrischen  $H_{011}$ -Resonators eingespiegelt.

Alle Messungen wurden bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs durchgeführt.

### §3. Optische Messungen

#### a) Das Differenzspektrum bei Lichtenregung

Bei Bestrahlung des Kristalls mit Licht der Wellenlänge 430 m $\mu$  oder 365 m $\mu$  ändert sich sein Absorptionsspektrum. Die Differenz zwischen den

Spektren während und vor der Lichteinstrahlung zeigt Fig. 2b. Ein Teil dieses Differenzspektrums baut sich nach Abschalten des Anregungs-

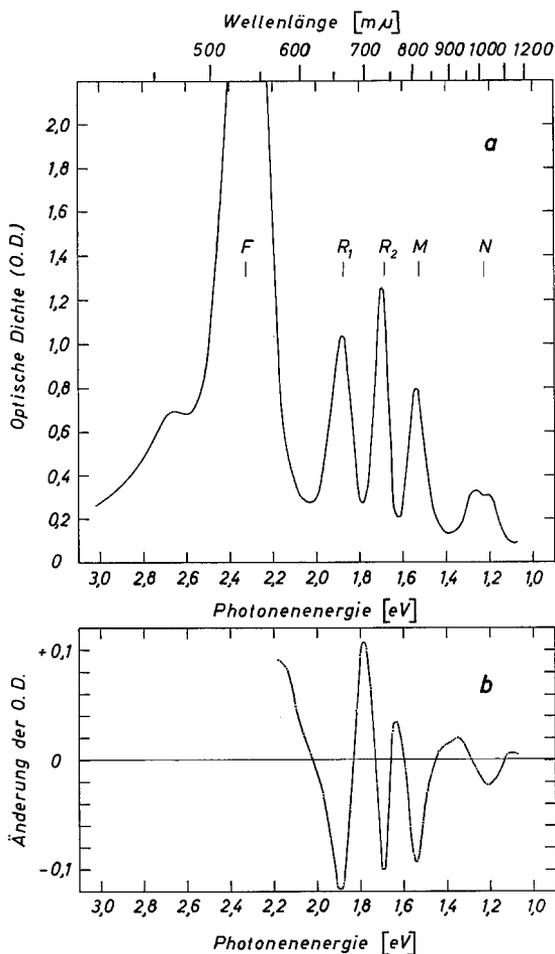


Fig. 2. Optische Spektren der Meßprobe mit optimalem  $R/M$ -Verhältnis bei 90°K (KCl, additiv verfarbt auf  $6,6 \cdot 10^{17}$   $F$ -Zentren/cm<sup>3</sup>, von 600°K abgeschreckt, 60 min mit 600 m $\mu$ -Licht bei Zimmertemperatur bestrahlt, Kristalldicke 0,51 mm). *a* Absorptionsspektrum vor der Lichtenregung. *b* Differenzspektrum bei Anregung mit 430 m $\mu$ -Licht (Änderung der optischen Dichte gegenüber 2*a*). *c* Metastabiler Anteil des Differenzspektrums. *d* Stabiler Anteil des Differenzspektrums (kann durch Einstrahlen von 840 m $\mu$ -Licht zerstört werden). *e* Metastabiles Differenzspektrum 2*c* nach Abzug des Anteils, den wir auf die Anregung von  $M$ -Zentren in den Triplett-Zustand zurückführen. *f* und *g* Versuchsweise Zerlegung von 2*e* in eine Abnahme der  $R$ -Banden (*f*) und einen positiven Rest (*g*), den wir einer Absorption  $R^*$  der angeregten  $R$ -Zentren zuordnen

<sup>19</sup> SEIDEL, H.: Z. Physik **165**, 218 (1961).

<sup>20</sup> SEIDEL, H.: Z. angew. Phys. **14**, 21 (1962).

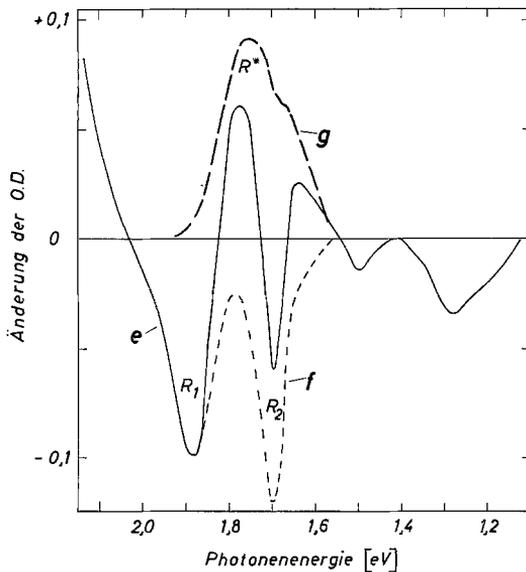
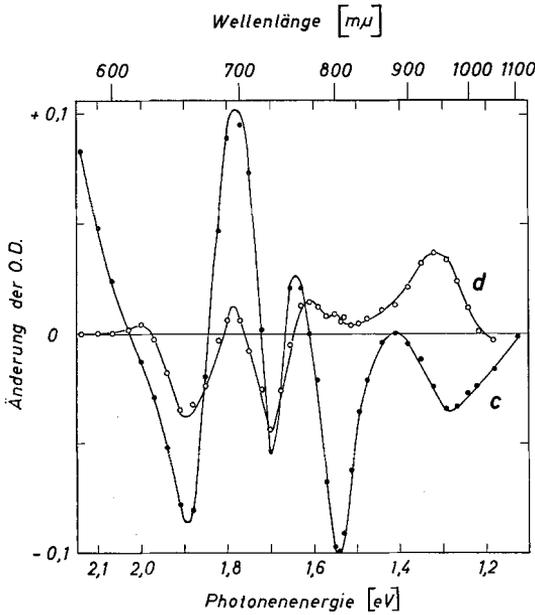


Fig. 2c-g

lichts spontan wieder ab („temporary bleaching“). Die spektrale Verteilung dieses Anteils zeigt Fig. 2c. Der restliche Anteil, den Fig. 2d zeigt, ist im Dunkeln bei 90 °K völlig stabil. Er kann aber durch Einstrahlen mit ultrarotem Licht der Wellenlänge 840 mμ in wenigen Sekunden abgebaut werden. Etwa 1 min nach Abschalten des Ultrarotlichts zeigt der Kristall wieder annähernd das Ausgangsspektrum (Fig. 2a).

Kleine völlig irreversible Änderungen im Absorptionsspektrum nach längerer Einwirkung des Anregungslichts ließen sich nicht vermeiden. Wir haben sie nicht weiter beachtet. Aus diesem Grund waren die Ergebnisse jedoch schlecht, wenn wir zunächst das gesamte Spektrum ohne Anregungslicht und anschließend mit Anregungslicht aufnahmen und die Differenz der beiden Spektren bildeten. Statt dessen haben wir das Differenzspektrum und seinen Zerfall punktweise gemessen, und zwar nach folgendem Schema:

1. Messung der Absorption im Ausgangszustand bei abgeschaltetem Anregungslicht.
2. Anregungslicht eingeschaltet und so lange gewartet (ca. 0,5 min), bis die Absorption sich wieder auf einen stationären Wert eingestellt hat. Messung der Differenzabsorption.
3. Anregungslicht abgeschaltet und Messung des Zerfalls der Differenzabsorption in Zeitabständen von anfangs 5 sec, später 10 sec und mehr. Um den stabilen Anteil

nicht durch das Meßlicht zu zerstören, wurde zwischen diesen Messungen das Meßlicht abgeschaltet (jede Messung dauerte etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 sec).

4. Abwarten bis der spontane Zerfall völlig beendet war und Messung der verbleibenden stabilen Anteils.

5 Einstrahlen von 840 m $\mu$ -Licht während 30 sec, Beobachtung des Zerfalls des stabilen Anteils.

6. Nach Abschalten des 840 m $\mu$ -Lichts noch einmal Abwarten bis restliche schwache Änderungen abgeklungen sind, und Messung der Absorption.

Das gesamte Programm (1 bis 6) wurde für jede gemessene Wellenlänge des Spektrums durchgeführt. Punkt 1 ergab Fig. 2a, Punkt 2 Fig. 2b, Punkt 4 Fig. 2c und 2d und Punkt 6 diente der Kontrolle, daß der Ausgangszustand wieder annähernd erreicht war.

Unsere Messungen des Differenzspektrums beschränkten sich auf den langwelligen Teil jenseits der *F*-Bande. Im Zentrum der *F*-Bande waren die optischen Dichten zu groß, um eine kleine Änderung messen zu können.

#### *b) Analyse des Differenzspektrums*

Von dem metastabilen Anteil des Differenzspektrums nach Fig. 2c haben wir zunächst einen Teil subtrahiert, den wir auf eine Anregung von *M*-Zentren in den Triplett-Zustand<sup>8</sup> zurückführen. Wir nahmen dabei an, daß die Gestalt des Differenzspektrums bei der Anregung von *M*-Zentren<sup>14, 16</sup> nicht von der An- oder Abwesenheit von *R*-Zentren oder weiteren Folgezentren abhängt. Als Maß für die Höhe des *M*-Anteils wählten wir die Differenzabsorption im Maximum der *M*-Bande. Das erscheint uns gerechtfertigt, da die *M*-Bande im Differenzspektrum Fig. 2c recht gut reproduziert ist, während sie im Spektrum des stabilen Anteils (Fig. 2d) völlig fehlt. Weitere Hinweise für die Richtigkeit dieser Aufteilung ergaben sich bei der Analyse der Zerfallszeiten, die für die angeregten *M*- und *R*-Zentren verschieden sind. Das Ergebnis der Subtraktion des *M*-Anteils zeigt Fig. 2e. Wir diskutieren im folgenden nur den Wellenlängenbereich zwischen 600 m $\mu$  und 850 m $\mu$ . Die Banden oberhalb 850 m $\mu$  haben wir nicht näher analysiert. Sie gehören wahrscheinlich zu den *N*-Zentren.

Eine sorgfältige Analyse der Zerfallszeiten ebenfalls unter Subtraktion des *M*-Anteils ergab, daß das Spektrum nach Fig. 2e im betrachteten Bereich einheitlich zerfällt. Die Zeitfunktion des Zerfalls ist innerhalb der Meßgenauigkeit exponentiell, mit einer Zeitkonstante  $\tau = (14,5 \pm 1)$  sec. Meßpunkte des Zerfalls der optischen Banden sind in Fig. 5 eingetragen, wo sie mit dem Zerfall des ESR-Signals verglichen werden.

Der Zerfall der angeregten *M*-Zentren in unserer Probe war weniger gut exponentiell, mit einer mittleren Zeitkonstante  $\tau_M \approx 20$  sec. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von demjenigen bei einem Kristall, der hauptsächlich *M*-Zentren und nur sehr wenig *R*-Zentren enthält<sup>14, 16</sup>. Durch

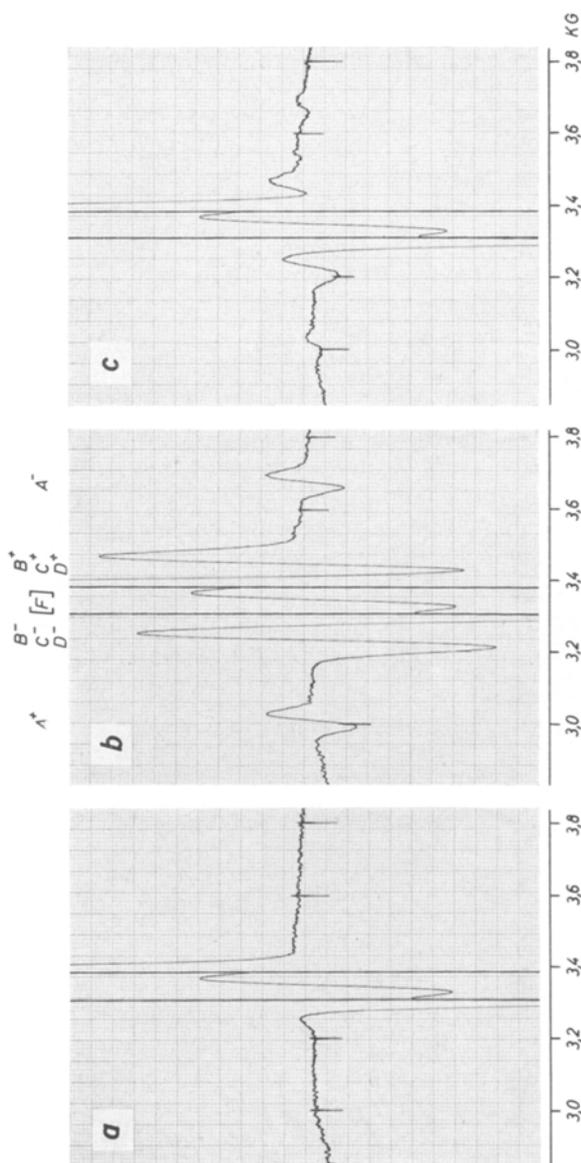


Fig. 3 a – c. ESR-Spektren eines KCl-Kristalls mit den optischen Spektren nach Fig. 2.  $H_0$  in  $[111]$ -Richtung ( $\alpha = 35,2^\circ$ );  $T = 90^\circ \text{K}$ ;  $\nu = 9380 \text{ MHz}$ .  
 a Ohne Anregungslicht, nach vorheriger Einstrahlung von  $840 \text{ m}\mu$ -Licht; Spektrum der  $[F]$ -Zentren. b Während der Anregung mit  $365 \text{ m}\mu$ -Licht:  
 Spektrum der *R*-Zentren im Quartett-Zustand. Zur Bezeichnung der Linien s. Fig. 4. c 3 min nach Abschalten des Anregungslichts: Stabiler Rest  
 von Quartett-Zuständen. In dem durch die beiden senkrechten Linien begrenzten mittleren Bereich ist die Verstärkung auf  $1/20$  reduziert

einige Messungen an schwächer belichteten Kristallen mit kleinerem *R/M*-Verhältnis haben wir nachgeprüft, daß die Zeitkonstante des Zerfalls des *M*-Triplet-Zustands mit zunehmender Konzentration von *F*-Folgezentren kontinuierlich kleiner wird. Nach thermischer Zerstörung

der  $R$ -Zentren durch Erwärmung auf  $100^\circ\text{C}$  ergibt sich wieder die für einen Kristall mit „reinen“  $M$ -Zentren charakteristische Zeitkonstante  $\tau_M = 55$  sec. Für die Zerfallszeit des Spektrums nach Fig. 2e fanden wir dagegen keine Abhängigkeit vom  $R/M$ -Verhältnis der Kristalle.

Das Differenzspektrum Fig. 2e haben wir im Bereich 600 bis 800  $\text{m}\mu$  versuchsweise in Fig. 2f und Fig. 2g zerlegt: In ein negatives Abbild der  $R$ -Banden (Fig. 2f) und einen Rest (Fig. 2g), der sich als breite positive Bande (evtl. Doppelbande) mit einem Maximum bei etwa 710  $\text{m}\mu$  ergibt. Diese Zerlegung geschah auf Grund der Vermutung, daß bei der Lichtanregung ein Teil der  $R$ -Zentren in einen metastabilen angeregten Zustand überführt wird. Ihm wäre dann die Absorption in Fig. 2g zuzuordnen.

Das Spektrum des stabilen Anteils (Fig. 2d) ähnelt im Bereich der  $R$ -Banden stark dem Differenzspektrum Fig. 2c. Eine gewisse Unsicherheit vor allem in der Nulllinie verbleibt schon durch die Möglichkeit, daß das Spektrum Fig. 2d auch  $F'$ -Zentren enthält, die bei der Lichtanregung gebildet wurden und durch Ultrarotlicht wieder ausgebleicht werden<sup>16</sup>. Jedoch erschien uns die Vermutung berechtigt, daß der stabile Anteil des Differenzspektrums vorwiegend auf den gleichen angeregten Zustand des  $R$ -Zentrums zurückgeht.

Beide oben geäußerten Vermutungen sind durch die anschließend beschriebenen Messungen der paramagnetischen Resonanz bestätigt worden.

#### §4. Elektronenspinresonanz-Messungen

##### a) Orientierung des Kristalls

Der Kristall konnte im Resonator um seine  $[1\bar{1}0]$ -Achse gedreht werden (Fig. 4). Das zur Drehachse senkrechte Feld  $H_0$  überstrich also bei der Drehung die  $(1\bar{1}0)$ -Ebene, welche die ausgezeichneten Richtungen  $[110]$  (Drehwinkel  $\alpha = 0^\circ$ ),  $[111]$  ( $\alpha = 35,2^\circ$ ) und  $[001]$  ( $\alpha = 90^\circ$ ) enthält.

##### b) Meßergebnisse

Das ESR-Spektrum des Kristalls vor der Lichtanregung zeigt Fig. 3a. Es ist die bekannte ESR-Linie der  $F$ -Zentren in einem belichteten Kristall („ $[F]$ -Zentren“). Ihre Breite beträgt  $(38 \pm 1)$  G (Abstand der Wendepunkte), was zu vergleichen ist mit 46 G für  $F$ -Zentren im abgeschreckten Kristall und 35 G für  $[F]$ -Zentren im „Endzustand“ nach sehr langer Belichtung des Kristalls<sup>17</sup>. Die Linie ist unabhängig von der Orientierung des Kristalls.

Während der Anregung mit Licht der Wellenlänge 430  $\text{m}\mu$  oder 365  $\text{m}\mu$  zeigt der Kristall zusätzlich zur Resonanz der  $[F]$ -Zentren ein neues ESR-Spektrum, das aus maximal sieben Linien besteht. Ihre Intensität ist um über eine Größenordnung kleiner als die der ESR-Linie



die Linien  $B^+$  und  $C^+D^+$  bzw.  $B^-$  und  $C^-D^-$ . Das ESR-Spektrum bei dieser Orientierung unter Lichtanregung zeigt Fig. 3b. Wie aus Fig. 4 weiter ersichtlich ist, durchläuft die Aufspaltung der Linien  $B$  und  $CD$  bei  $\alpha=54,8^\circ$  bzw.  $\alpha=0^\circ$  Extremwerte, die halb so groß sind wie die der maximalen Aufspaltung. Diese Drehwinkel entsprechen den Fällen, daß das Feld  $H_0$  senkrecht auf der  $[11\bar{1}]$ -Richtung bzw. der  $[\bar{1}11]$ - und der  $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung steht. Die beobachteten Spektren sind im allgemeinen nicht ganz symmetrisch. Die Unsymmetrien in bezug auf das Zentrum des Spektrums liegen in der Größenordnung von 10 G.

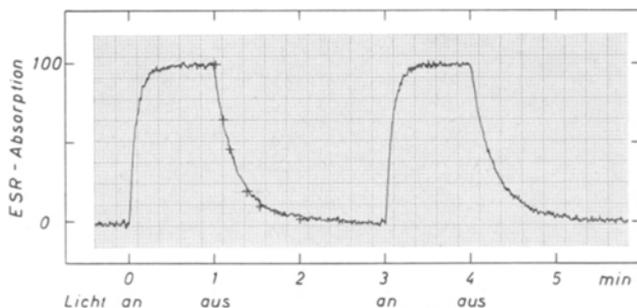


Fig. 5. Aufbau und Zerfall des metastabilen Anteils der ESR-Absorption, gemessen an der Linie  $B^+C^+D^+$  (s. Fig. 3 und 4) bei  $H_0$  in  $[111]$ -Richtung ( $\alpha=35,2^\circ$ ). +++ Meßpunkte des Zerfalls des optischen Differenzspektrums Fig. 2e, auf gleiche Anfangshöhe normiert

Die neuen ESR-Linien sind in Breite und Linienform der ESR-Linie der  $[F]$ -Zentren sehr ähnlich. Für die Linien  $A$  haben wir eine Breite von  $(35,5 \pm 2)$  G und ein zweites Moment von  $(17,5 \pm 1)$  G gemessen. Die Linienform weicht demnach nur wenig von der Gauß-Kurve ab.

Das Sättigungsverhalten ist von dem der  $[F]$ -Zentren deutlich, jedoch nicht stark verschieden: Das 7-Linien-Spektrum sättigt etwas stärker. Außerdem haben wir eine schwache Abhängigkeit der Sättigung von der Orientierung des Kristalls festgestellt.

Nach Abschalten des Anregungslichts zerfallen alle sieben Linien gleichmäßig bis auf einen stabilen Rest. Der Zerfall erfolgt exponentiell mit einer Zeitkonstanten  $\tau = (14,5 \pm 0,5)$  sec. Fig. 5 zeigt eine gemessene ESR-Zerfallskurve, in die zugleich Punkte einer optischen Zerfallsmessung (§ 3) eingetragen sind.

Den stabilen Rest des Spektrums bei der Orientierung  $\alpha = 35,2^\circ$  zeigt Fig. 3c. Seine Intensität beträgt etwa 20% des metastabilen Anteils. Abgesehen von dem Intensitätsunterschied und einer etwas schwächeren Sättigung ist das stabile Spektrum mit dem metastabilen völlig identisch. Bei Einstrahlung von ultrarotem Licht der Wellenlänge 840  $\mu$  wird der stabile Rest in wenigen Sekunden abgebaut.

Bei einigen Orientierungen beobachtet man zusätzlich zu dem 7-Linien-Spektrum noch weitere schwache ESR-Linien mit anderer Win-

kelabhängigkeit. Sie lassen sich dem ebenfalls optisch angeregten Triplett-Zustand des *M*-Zentrums<sup>8</sup> zuordnen. In den meisten Fällen werden sie von dem stärkeren 7-Linien-Spektrum überdeckt. Die Zerfallszeit dieser Linien konnte nur ganz grob zu etwa  $(15 \pm 5)$  sec bestimmt werden.

### c) Interpretation der ESR-Messungen

Das beschriebene 7-Linien-Spektrum tritt nur bei Anwesenheit der *R*-Banden im optischen Spektrum auf. Kristalle mit vorwiegend *M*-Zentren zeigen unter den gleichen Bedingungen das aus vier Linien bestehende Spektrum des Triplett-Zustands des *M*-Zentrums mit einer Zerfallszeit  $\tau_M \approx 50$  sec<sup>8</sup>. Das optische Differenzspektrum im Bereich der *R*-Banden und das ESR-Spektrum zeigen gleichermaßen einen stabilen und einen metastabilen Anteil mit der gleichen Lebensdauer. *Daraus schließen wir, daß das 7-Linien-Spektrum zu einem Anregungszustand der R-Zentren gehört.*

Die Winkelabhängigkeit der sieben ESR-Linien (Fig. 4) läßt sich vollständig durch einen Spin-Hamilton-Operator mit axialsymmetrischer Feinstruktur-Wechselwirkung

$$H = \mu_B \vec{H}_0 \tilde{g} \vec{S} + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] \quad (1)$$

mit  $S = \frac{3}{2}$  und der Hauptachse *z* in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung beschreiben\*. (Zur Ableitung des Hamilton-Operators und zur physikalischen Natur der Feinstruktur s. §6.) Die Richtigkeit dieser Interpretation wird durch die anschließend noch besprochenen Messungen der Übergänge  $\Delta M_s > 1$  unterstrichen. Das *R*-Zentrum ist somit ein axialsymmetrisches Zentrum mit der Hauptachse  $\langle 111 \rangle$  und mindestens drei Elektronen, die durch optische Anregung in einen metastabilen Quartett-Zustand überführt werden. *Daraus, sowie aus den ENDOR-Messungen (§5), schließen wir, daß es sich um den Quartett-Zustand eines R-Zentrums nach dem F<sub>3</sub>-Assoziat-Modell von van Doorn u. Haven und Pick handelt.*

Für die Parameter des Spin-Hamilton-Operators (1) finden wir  $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1,9963 \pm 0,001$  und  $\frac{D}{g \mu_B} = +168,5 \pm 1$  G (das Vorzeichen von *D* geht aus den ENDOR-Messungen hervor; s. §5).

Das mit dem Hamilton-Operator (1) abgeleitete Termschema des Quartett-Zustands eines *R*-Zentrums im starken Magnetfeld zeigt Fig. 6. Ohne Feinstruktur-Wechselwirkung würde sich eine dem Feld  $H_0$  proportionale Aufspaltung in vier äquidistante Energieniveaus ergeben, entsprechend den Werten  $M_s = +\frac{3}{2}$  bis  $-\frac{3}{2}$  der Orientierungsquantenzahl

\* Alle Gleichungen in konventioneller cgs-Schreibweise. Drehimpulsgrößen in Einheiten von  $\hbar$ .

des Gesamt-Elektronenspins. Der Feinstruktur-Term des Hamilton-Operators führt in Störungsrechnung 1. Ordnung zu einer Verschiebung dieser Niveaus, die nur vom Betrag und nicht vom Vorzeichen von  $M_s$  abhängt. Das ESR-Spektrum (Auswahlregel  $\Delta M_s = \pm 1$ ) würde dann aus drei äquidistanten Linien mit dem Intensitätsverhältnis 3:4:3 bestehen. Die mit Störungsrechnung 2. Ordnung berechneten weiteren Verschiebungen fallen für  $\frac{D}{g\mu_B H_0} \approx \frac{1}{20}$  in die Größenordnung 10 G und sind damit noch gut meßbar. Sie führen zu den beobachteten Unsymmetrien im Spektrum.

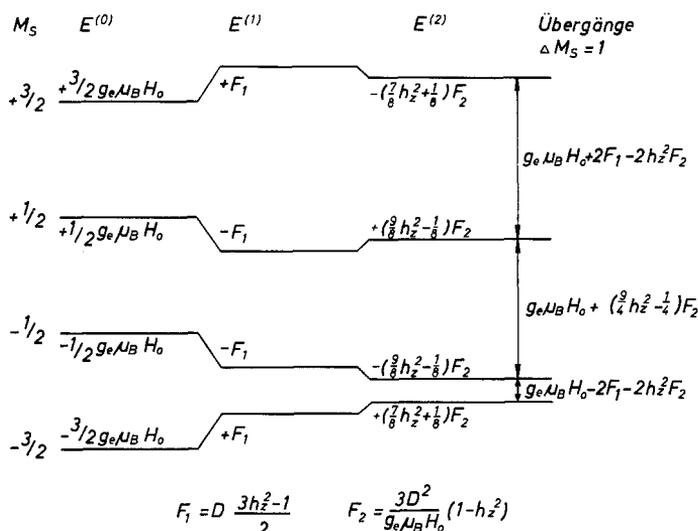


Fig. 6. Termschema des Quartett-Zustands des  $R$ -Zentrums im starken Magnetfeld  $H_0$ : Nullte Näherung ohne Feinstruktur-Wechselwirkung ( $E^{(0)}$ ), Feinstruktur in Störungsrechnung erster ( $E^{(1)}$ ) und zweiter ( $E^{(2)}$ ) Ordnung

Termschema und ESR-Spektrum nach Fig. 6 gelten für ein  $R$ -Zentrum mit einer bestimmten Orientierung, die wegen der axialen Symmetrie allein durch den Richtungskosinus  $h_z$  zwischen Magnetfeld  $H_0$  und Zentrenachse  $z$  festgelegt ist. Für die Zentrenachse stehen die vier  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen des Kristalls zur Verfügung. Normalerweise sind die  $R$ -Zentren gleichmäßig auf diese vier Richtungen verteilt. Die Richtungskosinus  $h_z$  der Zentren  $A$  bis  $D$  (Fig. 4) betragen in unserem Fall [ $H_0$  in  $(1\bar{1}0)$ -Ebene gedreht, Winkel  $\alpha$  gegen die  $[110]$ -Richtung gemessen]

$$h_z = \left\{ \begin{array}{ll} \cos(\alpha - 35,2^\circ) & \text{Zentrum } A, \quad [111]\text{-Richtung} \\ \cos(\alpha + 35,2^\circ) & \text{Zentrum } B, \quad [1\bar{1}\bar{1}]\text{-Richtung} \\ 1/\sqrt{3} \sin \alpha & \text{Zentren } C, D, \quad [\bar{1}11] \text{ und } [1\bar{1}\bar{1}]\text{-Richtung.} \end{array} \right\} \quad (2)$$

Die Linien der Zentren *C* und *D* fallen zusammen. Wir erwarten also statt vier nur drei 3-Linien-Spektren. Die Übergänge  $M_s = \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  fallen wegen der Kleinheit der Verschiebungen zweiter Ordnung für alle Zentren zusammen und überlappen mit der Linie der [*F*]-Zentren. Somit ergibt sich ein Spektrum von sieben Linien, dessen äußere Komponenten im Intensitätsverhältnis 1:2:1 stehen. Fig. 4 zeigt, daß das theoretische Spektrum gut mit den Meßwerten übereinstimmt. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen unserer Messungen.

Die Breite der sieben ESR-Linien geht ebenso wie beim *F*-Zentrum auf eine unaufgelöste Hyperfeinstruktur auf Grund der Wechselwirkung mit den Nachbarkernen des Gitters zurück. Das geht aus dem Sättigungsverhalten und den ENDOR-Messungen hervor. Wir kommen darauf in §5 zurück.

Bei Drehung von  $H_0$  in einer (100)-Ebene findet man ein 3-Linien-Spektrum, da die Spektren aller Zentren *A*, *B*, *C* und *D* zusammenfallen. Wegen der fast gleichen Aufspaltung und einer identischen Winkelabhängigkeit überdeckt sich dieses Spektrum vollständig mit dem des Triplett-Zustands des *M*-Zentrums.

#### d) Übergänge $\Delta M_s > 1$

Der Feinstruktur-Term des Hamilton-Operators (1) ergibt in Störungstheorie 1. Ordnung Beimischungen fremder  $M_s$ -Zustände zu den ungestörten Spineigenfunktionen, mit Beimischungskoeffizienten der Größenordnung  $\frac{D}{g\mu_B H_0} \approx \frac{1}{20}$ . Damit besteht die Möglichkeit, daß ein auf dem statischen Feld  $H_0$  senkrecht stehendes Mikrowellenfeld  $H_1$  auch Übergänge  $\Delta M_s > 1$  induziert, da nicht verschwindende Matrixelemente  $\langle \Sigma_{M_s} | \mathbf{S}_x | \Sigma_{M_s'} \rangle$  mit  $|M_s - M_s'| > 1$  auftreten<sup>21</sup> ( $\Sigma_{M_s}$  ist die Spineigenfunktion zur Quantenzahl  $M_s$ ; der Störoperator  $\mathbf{S}_x$  repräsentiert zusammen mit dem Faktor  $H_1$  und einem Zeitfaktor das Mikrowellenfeld). In unserem Fall ergibt sich für die Übergänge  $\Delta M_s = 2$  eine Übergangswahrscheinlichkeit, die proportional zu

$$|\langle \Sigma_{\frac{3}{2}} | \mathbf{S}_x | \Sigma_{-\frac{1}{2}} \rangle|^2 = |\langle \Sigma_{\frac{1}{2}} | \mathbf{S}_x | \Sigma_{-\frac{3}{2}} \rangle|^2 = \frac{12D^2}{g^2 \mu_B^2 H_0^2} h_z^2 (1 - h_z^2) \quad (3)$$

ist. Bei  $\alpha = 90^\circ$  erwartet man z. B. eine ( $\Delta M_s = 2$ )-Linie, deren Intensität  $1/187$  der ungesättigten ( $\Delta M_s = 1$ )-Linie betragen sollte. Wir haben diese Linie bei  $H_0 \approx 1680$  G mit einer Intensität von  $1/215 \pm 20\%$  der ungesättigten ( $\Delta M_s = 1$ )-Linie beobachtet, und zwar sowohl für den metastabilen als auch für den stabilen Anteil der angeregten *R*-Zentren. Die Breite der ( $\Delta M_s = 2$ )-Linie im Feldmaßstab ist in Übereinstimmung mit

<sup>21</sup> Zum Beispiel PAKE, G. E.: Paramagnetic Resonance, p. 82. New York: 1962.

der Theorie ebenso groß wie die der ( $\Delta M_s=1$ )-Linien. Wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses haben wir die Winkelabhängigkeit des ( $\Delta M_s=2$ )-Spektrums nicht im einzelnen verfolgt.

Wir haben auch nach einem Übergang  $\Delta M_s=3$  gesucht und keine Anzeichen dafür gefunden. Das entspricht den theoretischen Erwartungen, da das entsprechende Matrixelement des Störoperators  $S_x$  sich zu Null ergibt. Übergänge mit einem zum statischen Feld  $H_0$  parallelen Mikrowellenfeld  $H_1$  konnten in unserer Anordnung nicht untersucht werden.

### §5. ENDOR-Messungen

In Fällen, wo das ESR-Spektrum noch eine unaufgelöste Hyperfeinstruktur enthält, gestattet die Methode der Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR) häufig eine weitgehende Auflösung dieser Hyperfeinstruktur und damit eine unter Umständen sehr detaillierte Analyse der Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons in der Gitterumgebung des Zentrums<sup>19</sup>. Voraussetzung dafür ist, daß die ESR-Linien in dem in Frage kommenden Temperaturbereich gesättigt werden können. Zur ENDOR-Messung wird dann eine ESR-Linie durch ein starkes Mikrowellenfeld gesättigt und gleichzeitig ein weiteres hochfrequentes magnetisches Wechselfeld angelegt, welches bei bestimmten Frequenzen  $\nu_d$  Übergänge der mit dem Elektronenspin gekoppelten Kernspins induziert. Das Auftreten dieser Übergänge wird über die Entsättigung des ESR-Signals nachgewiesen. Die Frequenzen  $\nu_d$  der ENDOR-Linien sind im einfachsten Fall, nämlich bei axialer Symmetrie des Hyperfeinstruktur-Tensors, beim Fehlen einer Quadrupol-Aufspaltung und bei Vernachlässigung von Effekten 2. Ordnung, durch

$$\nu_d = \left| M_s \frac{a + b(3 \cos^2 \varphi - 1)}{h} - \nu_K \right| \quad (4)$$

gegeben. Dabei ist  $\varphi$  der Winkel zwischen  $H_0$ -Feld und Hyperfeinstruktur-Achse und  $\nu_K$  die Lamorfrequenz des freien Kernspins.  $a$  und  $b$  sind die Konstanten der isotropen und anisotropen Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung, von denen insbesondere  $a$  die unmittelbar anschauliche Bedeutung der Dichte des ungepaarten Elektrons am Kernort hat. Gl. (4) wurde in Ref.<sup>19</sup> für ein einzelnes Elektron mit  $S=\frac{1}{2}$  abgeleitet. Ihre Verallgemeinerung für  $S > \frac{1}{2}$  ist, solange Korrekturen 2. Ordnung durch die Feinstruktur vernachlässigt werden, einfach und wird in §6 behandelt.

Die ENDOR-Messungen an unserer Probe haben wir bei 90 °K ohne und mit Anregungslicht durchgeführt. Ohne Anregungslicht beobachtet man das ENDOR-Spektrum der  $[F]$ -Zentren, das sich nicht von dem der  $F$ -Zentren im abgeschreckten Kristall unterscheidet<sup>17</sup>. Die bei Licht-

anregung neu erscheinenden ENDOR-Linien sind vergleichsweise sehr schwach, sie liegen zum Teil nur knapp über der Nachweisbarkeitsgrenze.

Unser besonderes Interesse bei den ENDOR-Untersuchungen galt dem Kern  $K_{Iz}$  auf der Symmetrieachse des Zentrums, der nächster Nachbar zu allen drei das  $R$ -Zentrum aufbauenden  $F$ -Zentren ist (Fig. 1). Ausgehend von der Heitler-London-Darstellung der Assoziat-Zentren, die sich bei der Interpretation der ENDOR-Ergebnisse am Triplett-Zustand des  $M$ -Zentrums<sup>8</sup> gut bewährt hat, erwarteten wir die ENDOR-Linien dieses Kerns bei etwas weniger als der dreifachen Frequenz der  $K_I$ -ENDOR-Linien des  $F$ -Zentrums. Tatsächlich zeigt das ENDOR-

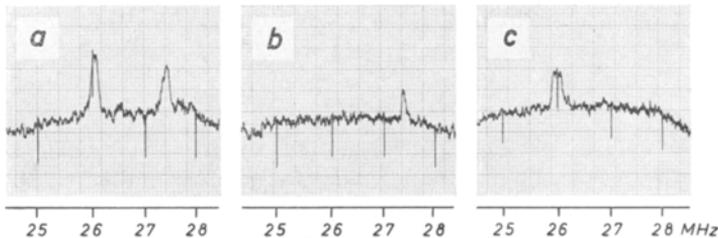


Fig. 7a–c. ENDOR-Linien des Kerns  $K_{Iz}$  (s. Fig. 1) bei Anregung der  $R$ -Zentren mit  $365 \mu\mu$ -Licht.  $T=90^\circ\text{K}$ ;  $\nu_1=9380 \text{ MHz}$ . a  $H_0$  in  $[100]$ -Richtung ( $\alpha=90^\circ$ ). b  $H_0$  in  $[111]$ -Richtung ( $\alpha=35,2^\circ$ ). Sättigung der ESR-Linie  $B^-C^-D^-$  (s. Fig. 3 und 4) bei  $H_0=3,24 \text{ KG}$ . c  $H_0$  in  $[111]$ -Richtung. Sättigung der ESR-Linie  $B^+C^+D^+$  bei  $H_0=3,45 \text{ KG}$

Spektrum während der Lichtanregung in dem erwarteten Frequenzbereich ein charakteristisches Dublett bei  $26,0/27,3 \text{ MHz}$ . Die weiteren, bei der Lichtanregung neu hinzukommenden ENDOR-Linien liegen zwischen  $18$  und  $22 \text{ MHz}$  und im Bereich der  $K_I$ -ENDOR-Linien des  $F$ -Zentrums ( $9$  bis  $12 \text{ MHz}$ ).

Fig. 7 zeigt einige ENDOR-Spektren im Frequenzbereich des Dubletts  $26,0/27,3 \text{ MHz}$  bei verschiedenen Orientierungen des Kristalls und bei Sättigung in verschiedenen Feinstruktur-Komponenten des ESR-Spektrums. Das vollständige Dublett (Fig. 7a) beobachten wir nur, wenn  $H_0$  in  $[100]$ -Richtung liegt, so daß das ESR-Spektrum aus einer unaufgespalteten Linie besteht. Bei allen anderen Orientierungen ist das ESR-Spektrum aufgespalten; dann finden wir bei Sättigung der mittleren ESR-Linie kein ENDOR-Signal im Bereich  $20$  bis  $30 \text{ MHz}$ , während bei Sättigung einer der äußeren ESR-Linien jeweils nur eine ENDOR-Linie des Dubletts erscheint. Dies zeigen Fig. 7b und c für die Linien  $BCD$  bei Orientierung in  $[111]$ -Richtung (zum ESR-Spektrum s. Fig. 3b und Fig. 4): Bei Sättigung der ESR-Linie  $B^-C^-D^-$  erscheint nur die obere, bei Sättigung der ESR-Linie  $B^+C^+D^+$  nur die untere ENDOR-Linie des Dubletts. An Hand der Gl.(4) ist dieses Verhalten unmittelbar verständlich: Die beiden ENDOR-Linien gehören zu verschiedenen Vorzeichen von  $M_s$ , und zwar zu den Zuständen  $M_s = +\frac{3}{2}$  und  $M_s = -\frac{3}{2}$ , die

sich durch Sättigung einer der äußeren Komponenten des ESR-Spektrums ( $M_s = +\frac{3}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$  und  $M_s = -\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ) getrennt für ENDOR „aktivieren“ lassen, während sie bei Sättigung der mittleren ESR-Linie ( $M_s = +\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ) nicht beeinflusst werden. Ihr Abstand beträgt das Doppelte der Lamorfrequenz  $\nu_k$  eines  $K^{39}$ -Kerns.

Abgesehen von kleinen Verschiebungen infolge der Variation von  $\nu_k$  mit der Feldstärke  $H_0$  und durch Korrekturen 2. Ordnung in  $D$  sind die Frequenzen der beiden ENDOR-Linien des Dubletts unabhängig von der Orientierung. Das Dublett wird somit durch

$$M_s = \pm \frac{3}{2}; \quad a/h = (17,85 \pm 0,05) \text{ MHz}; \quad b/h < 0,02 \text{ MHz}$$

beschrieben. Die Größe der isotropen Wechselwirkung und das Fehlen eines anisotropen Anteils identifizieren den Kern mit Sicherheit als  $K_{I\alpha}^{39}$  (s. dazu §6b).

Die Zuordnung der einzelnen ESR-Linien zu positiven bzw. negativen  $M_s$ -Werten hängt von dem Vorzeichen des Feinstruktur-Parameters  $D$  ab. Die Hyperfeinstruktur-Konstanten  $a$  des  $F$ -Zentrums und damit auch die des  $R$ -Zentrums sind als positiv bekannt<sup>22</sup>. Die ENDOR-Messungen am Kern  $K_{I\alpha}$  legen somit das Vorzeichen von  $D$  eindeutig fest:  $D$  ergibt sich als positiv. Dieses Ergebnis haben wir in §4 bereits vorweggenommen.

Die ENDOR-Linien im Frequenzbereich zwischen 18 und 22 MHz möchten wir ohne nähere Analyse den Kernen  $K_{I\beta}$  (Fig. 1) zuordnen, die nächste Nachbarn zu zwei  $F$ -Zentren des  $R$ -Zentrums und damit in der Heitler-London-Näherung den Kernen  $K_{I\alpha}$  des  $M$ -Zentrums<sup>8</sup> eng verwandt sind. Im Bereich 9 bis 12 MHz finden wir schließlich die ENDOR-Linien für  $M_s = \pm \frac{3}{2}$  der Kerne  $K_{I\gamma}$  mit nur einem  $F$ -Zentrum in nächster Nachbarschaft, sowie die Linien zu  $M_s = \pm \frac{1}{2}$  des Kerns  $K_{I\alpha}$ . Die geringe Zahl der gleichzeitig in den Triplett-Zustand angeregten  $M$ -Zentren führt nicht zu merklichen ENDOR-Signalen.

Aus den mit ENDOR gemessenen bzw. abgeschätzten Hyperfeinstruktur-Konstanten der ersten und zweiten Schale läßt sich das zweite Moment der ESR-Linien berechnen. Es ergibt sich zu  $\sqrt{A H^2} = 15,3 \text{ G}$ . Der experimentelle Wert liegt mit  $(17,5 \pm 1) \text{ G}$  für die Linien  $A$  deutlich höher. Die Ursache für diese Abweichung kennen wir nicht.

## §6. Diskussion der Meßergebnisse der paramagnetischen Resonanz

### a) Feinstruktur und Hyperfeinstruktur des ( $S = N/2$ )-Zustands eines $N$ -Elektronen-Zentrums

Im folgenden Abschnitt sollen der zur Interpretation der ESR-Spektren des  $R$ -Zentrums benutzte Spin-Hamilton-Operator (1) und die Beziehungen für Feinstruktur und Hyperfeinstruktur des Mehrelektronen-Zentrums abgeleitet werden. Wir führen die Rechnung allgemein für ein

<sup>22</sup> BLUMBERG, W.E.: Bull. Am. Phys. Soc. 6, 512 (1961).



In einer eventuellen geringen Abweichung der Elemente des  $g$ -Tensors vom Wert  $g_e$  des freien Elektrons können Reste einer Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden. Die Summation der Kern-Zeeman-Energien über den Index  $l$  soll andeuten, daß wir alle Kerne in unser Mehrzentren-System einbeziehen, die eine merkliche Hyperfein-Wechselwirkung aufweisen.

Bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung ist für die *Feinstruktur* lediglich die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Elektronenspins verantwortlich. Der die Feinstruktur beschreibende Term  $H_{\text{FS}}$  des Hamilton-Operators lautet also

$$\mathbf{H}_{\text{FS}} = g_e^2 \mu_B^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \left[ \frac{\vec{\mathbf{S}}_i \vec{\mathbf{S}}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mathbf{S}}_i \vec{r}_{ij})(\vec{\mathbf{S}}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right]. \quad (8)$$

Der *Hyperfeinstruktur*-Term  $H_{\text{HFS}}$  enthält die Wechselwirkung der Kerne mit den Elektronen 1 bis  $N$ :

$$\mathbf{H}_{\text{HFS}} = \sum_l g_e \mu_B g_{Il} \mu_K \sum_{i=1}^N \left( \left[ \frac{3(\vec{\mathbf{I}}_l \vec{r}_{il})(\vec{\mathbf{S}}_i \vec{r}_{il})}{r_{il}^5} - \frac{\vec{\mathbf{I}}_l \vec{\mathbf{S}}_i}{r_{il}^3} \right] + \frac{8\pi}{3} \vec{\mathbf{I}}_l \vec{\mathbf{S}}_i \delta(r_{il}) \right). \quad (9)$$

Die Trennung von Orts- und Spinanteil der Gesamtwellenfunktion gestattet es, die Bildung der Erwartungswerte bezüglich der Ortsvariablen vorwegzunehmen und damit einen Hamilton-Operator zu bilden, der nur noch die Spinvariablen enthält [dabei wird vorausgesetzt, daß die Terme (8) und (9), die ja die Ortsvariablen explizit enthalten, wegen ihrer Kleinheit die Ortseigenfunktion nicht merklich verändern]. In dem so definierten Spin-Hamilton-Operator lauten die Terme der Feinstruktur

$$\mathbf{H}_{\text{FS}}^S = g_e^2 \mu_B^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \int \left[ \frac{\vec{\mathbf{S}}_i \vec{\mathbf{S}}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mathbf{S}}_i \vec{r}_{ij})(\vec{\mathbf{S}}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \times \left. \begin{array}{l} \\ \times |\hat{\Psi}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N)|^2 d\tau \end{array} \right\} \quad (10)$$

und der Hyperfeinstruktur

$$\mathbf{H}_{\text{HFS}}^S = \sum_l g_e \mu_B g_{Il} \mu_K \sum_{i=1}^N \int \left\{ \left[ \frac{3(\vec{\mathbf{I}}_l \vec{r}_{il})(\vec{\mathbf{S}}_i \vec{r}_{il})}{r_{il}^5} - \frac{\vec{\mathbf{I}}_l \vec{\mathbf{S}}_i}{r_{il}^3} \right]_{r_{il} \neq 0} + \frac{8\pi}{3} \vec{\mathbf{I}}_l \vec{\mathbf{S}}_i \delta(r_{il}) \right\} |\hat{\Psi}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N)|^2 d\tau. \quad (11)$$

$d\tau$  steht für die Integration über die  $3N$ -Koordinaten des Konfigurationsraumes.

Die Integrale (10) und (11) lassen sich in Tensorform schreiben

$$\mathbf{H}_{\text{FS}}^S = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \vec{\mathbf{S}}_i \tilde{\mathbf{F}}_{ij} \vec{\mathbf{S}}_j \quad (12a)$$

mit den Tensorelementen

$$F_{mn,ij} = g_e^2 \mu_B^2 \int \left( \frac{\delta_{mn}}{r_{ij}^3} - \frac{3x_{m,ij}x_{n,ij}}{r_{ij}^5} \right) |\hat{\Psi}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N)|^2 d\tau \quad \left. \begin{array}{l} m, n = 1, 2, 3 \text{ (Koordinaten des normalen} \\ \text{dreidimensionalen Ortsraumes)} \end{array} \right\} \quad (12b)$$

und

$$\mathbf{H}_{\text{HFS}}^S = \sum_l \sum_{i=1}^N \vec{l}_i (\tilde{B}_{il} + a_{il}) \vec{S}_i \quad (13a)$$

mit

$$B_{mn,il} = g_e \mu_B g_{Il} \mu_K \int \left( \frac{3x_{m,il}x_{n,il}}{r_{il}^5} - \frac{\delta_{mn}}{r_{il}^3} \right) |\hat{\Psi}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N)|^2 d\tau \quad (13b)$$

und

$$a_{il} = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_B g_{Il} \mu_K \int \delta(r_{il}) |\hat{\Psi}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N)|^2 d\tau. \quad (13c)$$

$\tilde{F}_{ij}$  und  $\tilde{B}_{il}$  sind symmetrische Tensoren mit der Spur Null. Wegen der Invarianz von  $|\hat{\Psi}|^2$  gegenüber Teilchenvertauschung sind sie ebenso wie die Fermi-Kontaktwechselwirkung  $a_{il}$  unabhängig von der Wahl der Elektronen  $i$  und  $j$ . Wir lassen deshalb die Elektronen-Indizes weg und behalten im Auge, daß die Werte von  $\tilde{F}$ ,  $\tilde{B}$  und  $a$  durch (12b), (13b) und (13c) für *ein* beliebig herausgegriffenes Elektron bzw. Elektronenpaar gegeben sind.

Der *Feinstruktur*-Term (12a) schreibt sich im Hauptachsensystem  $x, y, z$  des Tensors  $\tilde{F}$

$$\mathbf{H}_{\text{FS}}^S = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} (F_{xx} \mathbf{S}_{x,i} \mathbf{S}_{x,j} + F_{yy} \mathbf{S}_{y,i} \mathbf{S}_{y,j} + F_{zz} \mathbf{S}_{z,i} \mathbf{S}_{z,j}). \quad (14)$$

Ergänzen wir dazu

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (F_{xx} \mathbf{S}_{x,i}^2 + F_{yy} \mathbf{S}_{y,i}^2 + F_{zz} \mathbf{S}_{z,i}^2) = 0 \quad \text{wegen} \quad \begin{cases} \mathbf{S}_{x,i}^2 = \mathbf{S}_{y,i}^2 = \mathbf{S}_{z,i}^2 = \frac{1}{4} \\ F_{xx} + F_{yy} + F_{zz} = 0 \end{cases}$$

und führen den Operator des Gesamtspins

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \quad (15)$$

ein, so erhalten wir

$$\mathbf{H}_{\text{FS}}^S = \frac{1}{2} (F_{xx} \mathbf{S}_x^2 + F_{yy} \mathbf{S}_y^2 + F_{zz} \mathbf{S}_z^2) = \frac{1}{2} \vec{S} \vec{F} \vec{S}. \quad (16)$$

(16) wird häufig mit

$$D = \frac{1}{2} F_{zz} - \frac{1}{4} (F_{xx} + F_{yy}) = \frac{3}{4} F_{zz}, \quad (17a)$$

$$E = \frac{1}{4} (F_{xx} - F_{yy}) \quad (17b)$$

sowie

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S(S+1)$$

umgeschrieben in

$$H_{\text{FS}}^S = D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (18)$$

[Der Term  $\frac{1}{3}S(S+1)$  kann bei Betrachtung der Spinresonanz weggelassen werden, da er nur eine konstante Verschiebung der Energieniveaus ergibt]. In der Form (18) ist  $E$  ein Maß für die Abweichung des Feinstruktur-Tensors von der axialen Symmetrie bezüglich der  $z$ -Achse. Für das  $R$ -Zentrum ist  $E=0$ , da die Hauptachse  $z$  in der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung mit dreizähliger Symmetrie liegt, und eine drei- oder mehrzählige Symmetrieachse einen axialsymmetrischen Tensor zur Folge hat. Damit erhalten wir für das  $R$ -Zentrum den Spin-Hamilton-Operator (1).

Solange der Feinstruktur-Term des Hamilton-Operators (7) klein gegenüber dem Elektronen-Zeeman-Term ist, können wir das Problem störungstheoretisch mit letzterem als ungestörtem Operator behandeln. Eigenfunktionen nullter Ordnung sind also die Spinfunktionen (6) in einem Koordinatensystem, dessen  $z'$ -Achse parallel zu  $\vec{H}_0$  ist. Der Feinstruktur-Term (16) bzw. (18) ergibt nach Transformation auf dieses Koordinatensystem in Störungsrechnung erster Ordnung eine Verschiebung der ursprünglich äquidistanten  $M_s$ -Niveaus um

$$\Delta E_{\text{FS}} = M_s^2 \left( \frac{3h_x^2 - 1}{4} F_{xx} + \frac{3h_y^2 - 1}{4} F_{yy} + \frac{3h_z^2 - 1}{4} F_{zz} \right) - \left. \begin{array}{l} \\ - \frac{S(S+1)}{4} (h_x^2 F_{xx} + h_y^2 F_{yy} + h_z^2 F_{zz}). \end{array} \right\} \quad (19)$$

Dabei sind  $h_x, h_y$  und  $h_z$  die Richtungskosinus von  $H_0$  im  $(x, y, z)$ -Hauptachsensystem. Als Feinstruktur des ESR-Spektrums erhalten wir damit eine Aufspaltung in  $2S$ -Linien. Die zu dem Übergang  $M_s \leftrightarrow M_s - 1$  gehörende Linie ist im Feldmaßstab um

$$(\Delta H_0)_{\text{FS}} = \frac{2M_s - 1}{g_e \mu_B} \left( \frac{3h_x^2 - 1}{4} F_{xx} + \frac{3h_y^2 - 1}{4} F_{yy} + \frac{3h_z^2 - 1}{4} F_{zz} \right) \quad (20a)$$

$$= \frac{2M_s - 1}{g_e \mu_B} \left[ \frac{3h_z^2 - 1}{2} D + \frac{3(h_x^2 - h_y^2)}{2} E \right] \quad (20b)$$

gegen das Zentrum der Resonanz verschoben. Fig. 6 zeigt Termschema und Übergänge  $\Delta M_s = 1$  für den Fall  $E=0$  ( $R$ -Zentrum) in Störungsrechnung erster und zweiter Ordnung.

Der *Hyperfeinstruktur*-Term (13a) enthält unmittelbar den Gesamtspin:

$$H_{\text{HFS}}^S = \sum_l \vec{I}_l (\vec{B}_l + a_l) \vec{S}. \quad (21)$$

Die weitere Diskussion der Hyperfeinstruktur ist identisch mit der des Einelektronen-Zentrums<sup>19</sup>, wenn man  $m_s$  durch  $M_s$  ersetzt und berücksichtigt, daß dieses die Werte  $+S$  bis  $-S$  annehmen kann. Bezüglich

der Interpretation der Hyperfeinstruktur-Konstanten ist darauf zu achten, daß die Konstante  $a_l$  der isotropen Wechselwirkung nicht wie beim Eielektronen-Zentrum die Gesamtelektronendichte am Kernort  $l$  angibt, sondern gemäß (13c) die Aufenthaltswahrscheinlichkeit *jedes einzelnen* Elektrons, bzw. im Sinne von (15) und (21) eines fiktiven Teilchens mit dem Spin  $S$ . Um die Gesamtelektronendichte  $\rho$  am Kernort zu erhalten, muß  $a$  noch mit der Zahl der Elektronen multipliziert werden:

$$\rho(\vec{r}_l) \sim N a_l. \quad (22)$$

Zusammenfassend können wir den *vollständigen Spin-Hamilton-Operator* unseres Mehrelektronen-Systems unter Einschluß der Nachbarkerne schreiben:

$$H^S = \mu_B \vec{H}_0 \tilde{g} \vec{S} + \frac{1}{2} \vec{S} \tilde{F} \vec{S} + \sum_l [g_{Il} \mu_K \vec{H}_0 \vec{I}_l + \vec{I}_l (a_l + \tilde{B}_l) \vec{S} + \vec{I}_l \tilde{Q}_l \vec{I}_l]. \quad (23)$$

Elektronen-Zeeman-, Feinstruktur-, Kern-Zeeman-, Hyperfeinstruktur-, Quadrupol-Term

Dabei sind  $\tilde{F}$ ,  $\tilde{B}_l$  und  $a_l$  durch die Gln. (12b), (13b) und (13c) gegeben. Der Vollständigkeit halber wurde der sonst nicht weiter diskutierte Quadrupol-Term hinzugefügt. Er unterscheidet sich nicht von dem eines Eielektronen-Zentrums<sup>25a</sup>. Die Tensoren  $\tilde{g}$  und  $\tilde{F}$  spiegeln die Symmetrie der Elektronenverteilung wider. Ihre Hauptachsen fallen gewöhnlich zusammen. Die Tensoren  $\tilde{B}_l$  und  $\tilde{Q}_l$  sind dagegen durch die Lage der Nachbarkerne in bezug auf den Schwerpunkt des Elektronensystems bestimmt, so daß sie nur in Ausnahmefällen (z. B. beim Kern  $K_{I\alpha}$  des R-Zentrums) die gleichen Hauptachsen wie  $\tilde{g}$  und  $\tilde{F}$  haben.

#### b) Die Heitler-London-Darstellung der Assoziat-Zentren. Hyperfeinstruktur und Feinstruktur des R-Zentrums

Nach dem Assoziatmodell bestehen die  $F$ -Folgezentren aus zwei oder mehr  $F$ -Zentren in nächster  $\langle 110 \rangle$ -Nachbarschaft. An Hand der durch ENDOR-Messungen gut bekannten Wellenfunktion des  $F$ -Zentrums<sup>19</sup> läßt sich abschätzen, daß die Überlappung der Wellenfunktionen nächstbenachbarter  $F$ -Zentren bedeutend geringer ist, als beispielsweise die Überlappung der beiden atomaren Wellenfunktionen im Wasserstoffmolekül. Es handelt sich also bei den Assoziat-Zentren vermutlich um  $F_N$ -Moleküle ( $N$ =Zahl der beteiligten  $F$ -Zentren), deren homöopolare elektronische Bindung sehr schwach ist. Zur quantenmechanischen Behandlung eines solchen Systems ist die Heitler-London-Näherung besonders geeignet. Die Ergebnisse am Triplett-Zustand des  $M$ -Zentrums haben das bestätigt<sup>8, 26</sup>.

<sup>25a</sup> Zum Beispiel SLICHTER, C.P.: Principles of Magnetic Resonance, Kap. 6.4, New York 1963.

<sup>26</sup> SEIDEL, H.: Erscheint demnächst in Z. Physik.

Wir benutzen deshalb zur Beschreibung des  $R$ -Zentrums ( $F_3$ ) die Heitler-London-Methode. Die Ortsfunktion des Grundzustandes im Quartett-System hat dann die der Gl.(5) entsprechende Form

$$\hat{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_{a1} & \psi_{a2} & \psi_{a3} \\ \psi_{b1} & \psi_{b2} & \psi_{b3} \\ \psi_{c1} & \psi_{c2} & \psi_{c3} \end{vmatrix}, \quad (24)$$

wobei  $\psi_a$ ,  $\psi_b$  und  $\psi_c$  die an den drei  $F$ -Zentren  $a$ ,  $b$  und  $c$  (Fig.8) zentrierten Wellenfunktionen des  $F$ -Grundzustandes sind. Diese Einelektronen-Wellenfunktionen sind allerdings nicht exakt orthogonal zueinander. Ihre Überlappungen müssen gegebenenfalls in höherer Ordnung berücksichtigt werden.

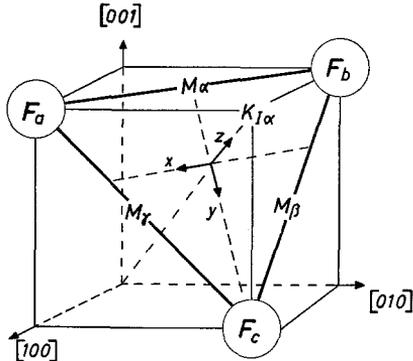


Fig. 8. Zur Heitler-London-Darstellung der Wellenfunktion des  $R$ -Zentrums: Das  $R$ -Zentrum als Komplex aus drei  $F$ -Zentren oder drei (halben)  $M$ -Zentren

Zur Diskussion der *Hyperfeinstruktur* greifen wir auf (13b) und (13c) zurück. Es handelt sich um Integrale der Form

$$\int f(\vec{r}_i) |\hat{\Psi}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N)|^2 d\tau,$$

die wir für ein beliebiges Teilchen  $i$  auszuwerten haben. Wählen wir  $i=1$  und benutzen die Wellenfunktion (24), so können wir die

Integration über die Koordinaten der Elektronen 2 und 3 ausführen und erhalten

$$\left. \begin{aligned} & \int f(\vec{r}_i) |\hat{\Psi}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N)|^2 d\tau \\ & = \int f(\vec{r}_1) \frac{1}{6} \left( \psi_{a1} \begin{vmatrix} \psi_{b2} & \psi_{b3} \\ \psi_{c2} & \psi_{c3} \end{vmatrix} - \psi_{b1} \begin{vmatrix} \psi_{a2} & \psi_{a3} \\ \psi_{c2} & \psi_{c3} \end{vmatrix} + \right. \\ & \quad \left. + \psi_{c1} \begin{vmatrix} \psi_{a2} & \psi_{a3} \\ \psi_{b2} & \psi_{b3} \end{vmatrix} \right) (\text{konj. komplex}) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \\ & = \int f(\vec{r}_1) \frac{1}{3} [|\psi_{a1}|^2 + |\psi_{b1}|^2 + |\psi_{c1}|^2 + \\ & \quad + \{(S^2 - S)(\psi_{a1}\psi_{b1}^* + \psi_{b1}\psi_{c1}^* + \psi_{c1}\psi_{a1}^*)\} + \\ & \quad + (\text{konj. komplex})] d\tau_1. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

$S$  steht für die Überlappungsintegrale

$$S = \int \psi_a^* \psi_b d\tau = \int \psi_b^* \psi_c d\tau = \int \psi_c^* \psi_a d\tau. \quad (26)$$

Bei Vernachlässigung der Überlappungsintegrale bleiben nur die Absolutquadrate der Einelektronen-Wellenfunktionen übrig, und wir er-

halten ein einfaches Ergebnis: Der Tensor der anisotropen Hyperfeinstruktur und die isotrope Hyperfeinstruktur-Konstante eines bestimmten Kerns sind gleich dem arithmetischen Mittel der entsprechenden Größen der drei beteiligten  $F$ -Zentren. Unter Berücksichtigung von Gl. (22) bedeutet das, daß sich in dieser Näherung die Einzel-Elektronendichten einfach addieren.

Der Kern  $K_{I\alpha}$  des  $R$ -Zentrums ist nächster Nachbar zu allen drei  $F$ -Zentren. Seine Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung mit jedem  $F$ -Zentren-Elektron ist im entsprechenden  $F$ -Zentren-Hauptachsensystem  $x' y' z'$  durch den axialsymmetrischen Tensor

$$\tilde{B}' = b_I^{(F)} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (27)$$

und die Konstante  $a_I^{(F)}$  gegeben. Den anisotropen Anteil der Hyperfeinstruktur des Kerns  $K_{I\alpha}$  erhalten wir somit, indem wir zunächst die Tensoren  $\tilde{B}'$  der drei  $F$ -Zentren  $a$ ,  $b$  und  $c$  auf das Hauptachsensystem  $z \equiv [111]$ ,  $x \equiv [1\bar{1}0]$ ,  $y \equiv [11\bar{2}]$  des  $R$ -Zentrums (Fig. 8) transformieren\* und dann das arithmetische Mittel der drei Tensoren bilden. Die Transformation geschieht nach den Gleichungen

$$B = \tilde{T}^+ \tilde{B}' \tilde{T}, \quad (28)$$

wobei  $T$  die Matrizen der Richtungskosinus zwischen gestrichenem und ungestrichenem Achsensystem sind. Wir erhalten

$$\left. \begin{aligned} \tilde{B}_a = b_I^{(F)} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}; & \quad \tilde{B}_b = b_I^{(F)} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}; \\ & \quad \tilde{B}_c = b_I^{(F)} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{2}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

\* *Anmerkung.* Wegen der augenscheinlichen axialen Symmetrie des  $R$ -Zentrums ist eine Festlegung der Achsen  $x$  und  $y$  überflüssig. Es genügt die Berechnung des  $zz$ -Tensorelements. Um die elementare Natur der Rechnung ohne Benutzung von Symmetrie-Argumenten zu zeigen, geben wir hier und im Anhang die vollständige Transformation mit definierten Achsen an.

und damit

$$\tilde{B}_I^{(R)} = \frac{1}{3}(\tilde{B}_a + \tilde{B}_b + \tilde{B}_c) = 0. \quad (30)$$

Unsere ENDOR-Messungen (§ 5) ergaben  $\frac{1}{h} \cdot b_I^{(R)} < 0,02$  MHz, was zu vergleichen ist mit  $\frac{1}{h} \cdot b_I^{(F)} = 0,94$  MHz<sup>19</sup>. Das Ergebnis (30) wird somit durch die ENDOR-Messungen mit höherer Genauigkeit bestätigt, als es auf Grund der verwendeten Näherungen (Vernachlässigung der Überlappungsintegrale, Annahme eines unverzerrten Gitters) zu erwarten wäre.

Die isotrope Hyperfeinstruktur-Konstante  $a_{I\alpha}^{(R)}$  des Kerns  $K_{I\alpha}$  des  $R$ -Zentrums ist in der gleichen Näherung gleich der des nächsten Nachbarkerns des  $F$ -Zentrums. Der experimentelle Wert  $\frac{1}{h} a_{I\alpha}^{(R)}$  liegt mit 17,85 MHz deutlich niedriger als der des  $F$ -Zentrums  $\frac{1}{h} a_I^{(F)} = 20,77$  MHz. Wir können diese Abweichung versuchsweise auf die zunächst vernachlässigten Überlappungsintegrale zurückführen. Nach (25) ist die isotrope Wechselwirkung eines Kerns des  $R$ -Zentrums unter Berücksichtigung der Glieder mit  $S$ , aber unter Vernachlässigung von  $S^2$

$$a^{(R)} = \frac{1}{3} [a_a + a_b + a_c - 2S(\sqrt{a_a a_b} + \sqrt{a_a a_c} + \sqrt{a_b a_c})]. \quad (31)$$

Für den Kern  $K_{I\alpha}$  ist  $a_a = a_b = a_c = a_I^{(F)}$  und damit

$$a_{I\alpha}^{(R)} = a_I^{(F)}(1 - 2S). \quad (32)$$

Auf diese Weise wäre mit einem Überlappungsintegral  $S = 0,07$  das experimentelle Ergebnis gut erklärt. Beim  $M$ -Zentrum tritt das gleiche Überlappungsintegral auf. Will man jedoch die Meßergebnisse am Triplett-Zustand des  $M$ -Zentrums auf die gleiche Weise erklären, so wäre  $S = 0,11$  zu fordern<sup>26</sup>. Wir schließen daraus, daß durch die Berücksichtigung eines Überlappungsintegrals von der Größenordnung 0,1 die experimentellen Ergebnisse zwar genauer interpretiert werden können, daß aber kleine Abweichungen verbleiben, die von unserer Näherung nicht erfaßt werden.

Die *Feinstruktur* beruht auf der Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronenpaare. In der Heitler-London-Darstellung kann das  $R$ -Zentrum nicht nur als  $F_3$ -Molekül, sondern ebenso gut als Verbindung von drei (halben)  $M$ -Zentren aufgefaßt werden (Fig. 8). Da also die Elektronenpaare des  $R$ -Zentrums äquivalent denen dreier verschiedener  $M$ -Zentren sind, liefert uns die Heitler-London-Methode eine Verknüpfung der Feinstrukturparameter des  $R$ -Zentrums mit denen des  $M$ -Zentrums.

Die Rechnung führt in analoger Weise wie bei der Hyperfeinstruktur zu einem entsprechenden Ergebnis: Bei Vernachlässigung der Überlappungsintegrale ist der Feinstruktur-Tensor des  $R$ -Zentrums gleich dem Mittelwert der (auf die gleichen Achsen bezogenen) Feinstruktur-Tensoren der drei  $M$ -Zentren. Wir führen diese Rechnung im Anhang durch. Die Überlagerung der drei  $M$ -Zentren-Tensoren ergibt erwartungsgemäß einen axialsymmetrischen Feinstruktur-Tensor für das  $R$ -Zentrum, der durch den einzigen Parameter  $D^{(R)}$  charakterisiert ist. Man findet (A 6)

$$D^{(R)} = \frac{-D^{(M)} + E^{(M)}}{2}. \quad (33)$$

Mit den bekannten Werten  $D^{(M)} = (\mp) 161 \text{ G}$  und  $E^{(M)} = (\pm) 54 \text{ G}^8$  ergibt sich  $D^{(R)} = (\pm) 107 \text{ G}$ . Der experimentelle Wert  $D_{\text{exp}}^{(R)} = +168,5 \text{ G}$  ist ungefähr 1,5mal so groß.

Bei der Angabe von  $D^{(M)}$  und  $E^{(M)}$  haben wir oben je ein Vorzeichen eingeklammert. Damit soll angedeutet werden, daß wir diese Vorzeichen zwar noch nicht experimentell bestimmt haben, aber aus einer einfachen Modellbetrachtung (Hantel-Modell des  $M$ -Zentrums) auf ein negatives Vorzeichen von  $D^{(M)}$  schließen. Das experimentell bestimmte Vorzeichen von  $D^{(R)}$  stimmt somit mit der Theorie überein.

Für die beträchtliche Abweichung der gemessenen Feinstruktur-Konstanten von  $M$ - und  $R$ -Zentrum von der Beziehung (33) haben wir noch keine befriedigende Erklärung. Wir können höchstens vermuten, daß die Vernachlässigung der Überlappungsintegrale bei der Berechnung der Feinstruktur zu größeren Fehlern führt. Fassen wir unsere Kenntnisse über die Feinstruktur des Triplet-Zustands des  $M$ -Zentrums und des Quartett-Zustands des  $R$ -Zentrums zusammen, so finden wir zwei sonderbare Gegebenheiten, die im Rahmen unserer bisherigen Interpretation nur als reine Zufälle gedeutet werden können: Beim Triplet-Zustand des  $M$ -Zentrums wird das Feinstrukturspektrum besonders einfach, weil die Parameter  $D^{(M)}$  und  $E^{(M)}$  ziemlich genau im Verhältnis  $3:(-1)$  stehen. Das Spektrum des Quartett-Zustands des  $R$ -Zentrums fällt in der (100)-Ebene völlig mit dem Spektrum des Triplet-Zustands des  $M$ -Zentrums zusammen, weil  $D^{(R)}$  ungefähr 1,5mal so groß wie sein auf Grund von Gl.(33) zu erwartender Wert und damit gleich  $D^{(M)}$  ist. Es ist uns auch mit dem Gedanken an völlig andere Zentren-Modelle nicht gelungen, eine zwanglose Erklärung für diese „Zufälle“ zu finden. Abgesehen davon erscheint uns eine Abänderung des  $F_2$ -Modells des  $M$ -Zentrums oder des  $F_3$ -Modells des  $R$ -Zentrums fast unmöglich angesichts der im übrigen sehr reichlichen Evidenz, die sich aus den ESR- und ENDOR-Messungen für diese Modelle ergibt.

### §7. Bemerkungen zur Anregung und Zerfall des Quartett-Zustands des $R$ -Zentrums

Ebenso wie beim  $M$ -Zentrum haben wir auch beim  $R$ -Zentrum noch keine genauere Vorstellung von den Mechanismen der Anregung und des Zerfalls seines Quartett-Zustands. Erste Voraussetzung hierfür ist eine bessere Kenntnis des optischen Termschemas des  $R$ -Zentrums mit Dublett- und Quartett-System. Die relative Lage der Dublett- und Quartett-Terme wird durch die Austauschenergie bestimmt, die sich im Heitler-London-Modell mit der bekannten Wellenfunktion des  $F$ -Zentrums wenigstens für den Grundzustand gut berechnen lassen sollte.

SCHNEIDER und CASPARI<sup>16</sup> nehmen an, daß die Anregung des  $M$ -Zentrums in seinen metastabilen (Triplett-)Zustand durch Energieübertragung von einem angeregten  $F$ -Zentrum erfolgt. Wir möchten uns für das  $R$ -Zentrum nicht in der gleichen Weise festlegen, obgleich die Anregung ähnlich wie beim  $M$ -Zentrum durch Einstrahlung in die  $F$ -Bande oder ihren kurzwelligen Ausläufer erfolgt. Wahrscheinlich haben alle  $F$ -Folgezentren eine Absorptionsbande, die mit der  $F$ -Bande nahezu zusammenfällt.

Bezüglich des Zerfalls des Multiplett-Zustands wird die Situation beim  $R$ -Zentrum noch verwickelter, weil es einen metastabilen und einen stabilen Anteil an angeregten  $R$ -Zentren gibt, die sich in ihren sonstigen Eigenschaften kaum unterscheiden. Einen neuen Gesichtspunkt ergibt die Beobachtung, daß der Zerfall des Triplett-Zustands des  $M$ -Zentrums bei Anwesenheit weiterer  $F$ -Folgezentren wesentlich schneller und nicht mehr exponentiell erfolgt (§ 3).

Auf jeden Fall rechnen wir mit der Möglichkeit, aus einem genaueren Studium des Anregungs- und Zerfallsprozesses wichtige Informationen über eine Wechselwirkung der Zentren untereinander zu erhalten.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt. Wir danken Herrn Prof. H. PICK und Herrn Prof. H. C. WOLF für ihr Interesse und ihre Unterstützung und Herrn Prof. H. HAKEN für die kritische Durchsicht des theoretischen Abschnitts.

#### Anhang

#### Zusammenhang zwischen Feinstruktur des Quartett-Zustands des $R$ -Zentrums und des Triplett-Zustands des $M$ -Zentrums in Heitler-London-Darstellung

Nach (12b) mit der Wellenfunktion (24) (§ 6) lautet das Element des Feinstruktur-Tensors  $F$  für das  $R$ -Zentrum

$$F_{mn}^{(R)} = g_e^2 \mu_B^2 \frac{1}{6} \int \left( \frac{\delta_{mn}}{r_{12}^3} - \frac{3x_{m,12}x_{n,12}}{r_{12}^5} \right) \times \left. \begin{array}{l} \\ \times \begin{vmatrix} \psi_{a1} & \psi_{a2} & \psi_{a3} \\ \psi_{b1} & \psi_{b2} & \psi_{b3} \\ \psi_{c1} & \psi_{c2} & \psi_{c3} \end{vmatrix} | \text{konj. komplex} | d\tau. \end{array} \right\} \quad (\text{A.1})$$

Dabei haben wir als das zu betrachtende einzelne Elektronenpaar die Elektronen 1 und 2 gewählt. Die Integration über die Ortskoordinaten des Elektrons 3 kann also weggelassen werden:

$$\begin{aligned}
 F_{mn}^{(R)} &= g_e^2 \mu_B^2 \frac{1}{6} \int (\dots) \left\{ \psi_{a3} \begin{vmatrix} \psi_{b1} & \psi_{b2} \\ \psi_{c1} & \psi_{c2} \end{vmatrix} - \psi_{b3} \begin{vmatrix} \psi_{a1} & \psi_{a2} \\ \psi_{c1} & \psi_{c2} \end{vmatrix} + \right. \\
 &\quad \left. + \psi_{c3} \begin{vmatrix} \psi_{a1} & \psi_{a2} \\ \psi_{b1} & \psi_{b2} \end{vmatrix} \right\} \{ \text{konj. komplex} \} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \\
 &= g_e^2 \mu_B^2 \frac{1}{6} \int (\dots) \left[ \left( \begin{vmatrix} \psi_{b1} & \psi_{b2} \\ \psi_{c1} & \psi_{c2} \end{vmatrix}^2 + \begin{vmatrix} \psi_{a1} & \psi_{a2} \\ \psi_{c1} & \psi_{c2} \end{vmatrix}^2 + \begin{vmatrix} \psi_{a1} & \psi_{a2} \\ \psi_{b1} & \psi_{b2} \end{vmatrix}^2 \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \left\{ S \left( - \begin{vmatrix} \psi_{b1} & \psi_{b2} \\ \psi_{c1} & \psi_{c2} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_{a1}^* & \psi_{a2}^* \\ \psi_{c1}^* & \psi_{c2}^* \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \psi_{b1} & \psi_{b2} \\ \psi_{c1} & \psi_{c2} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_{a1}^* & \psi_{a2}^* \\ \psi_{b1}^* & \psi_{b2}^* \end{vmatrix} - \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \begin{vmatrix} \psi_{a1} & \psi_{a2} \\ \psi_{c1} & \psi_{c2} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_{a1}^* & \psi_{a2}^* \\ \psi_{b1}^* & \psi_{b2}^* \end{vmatrix} \right) + \text{konj. komplex} \right\} \left. \right] d\tau_1 d\tau_2,
 \end{aligned}$$

wobei *S* wieder für die Überlappungsintegrale (26) (§ 6) steht. Vernachlässigen wir die Terme mit Überlappungsintegralen, so bleiben nur die Absolutquadrate der Unterdeterminanten-Wellenfunktionen der Elektronen 1 und 2. Sie treten in gleicher Weise bei der Berechnung des Triplett-Zustands des *M*-Zentrums auf:

$$F_{mn}^{(M_\alpha)} = \frac{1}{2} \int (\dots) \begin{vmatrix} \psi_{a1} & \psi_{a2} \\ \psi_{b1} & \psi_{b2} \end{vmatrix}^2 d\tau_1 d\tau_2.$$

Damit ergibt sich der Feinstruktur-Tensor des *R*-Zentrums als Mittelwert der Feinstruktur-Tensoren der *M*-Zentren *M*<sub>α</sub>, *M*<sub>β</sub> und *M*<sub>γ</sub> (Fig.8):

$$F_{mn}^{(R)} = \frac{1}{3} (F_{mn}^{(M_\alpha)} + F_{mn}^{(M_\beta)} + F_{mn}^{(M_\gamma)}). \tag{A.2}$$

Der Feinstruktur-Tensor eines *M*-Zentrums lautet in seinem Hauptachsensystem *x'*, *y'*, *z'*

$$\tilde{F}^{(M)'} = \begin{pmatrix} F_{x'x'}^{(M)} & 0 & 0 \\ 0 & F_{y'y'}^{(M)} & 0 \\ 0 & 0 & F_{z'z'}^{(M)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2E^{(M)} - \frac{2}{3}D^{(M)} & 0 & 0 \\ 0 & -2E^{(M)} - \frac{2}{3}D^{(M)} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{3}D^{(M)} \end{pmatrix}. \tag{A.3}$$

[Zur Umrechnung von *F*<sub>xx</sub>, *F*<sub>yy</sub>, *F*<sub>zz</sub> in *D* und *E* siehe (17a) und (17b).]

Die Transformation der drei *M*-Zentren-Tensoren von ihrem Hauptachsensystem auf das Hauptachsensystem *x*, *y*, *z* des *R*-Zentrums (Fig.8) erfolgt über die (28) entsprechenden Gleichungen

$$\tilde{F}^{(M_i)} = \tilde{T}_i^+ \tilde{F}^{(M)'} \tilde{T}_i, \quad i = \alpha, \beta, \gamma, \tag{A.4}$$

wobei  $T_i$  die Matrix der Richtungskosinus der Hauptachsen des  $M$ -Zentrums  $i$  im  $(x, y, z)$ -System ist. Auf diese Weise erhalten wir aus (A 2), (A 3) und (A 4)

$$\tilde{F}^{(R)} = \left. \begin{aligned} & \begin{pmatrix} \frac{1}{6}F_{x'x'}^{(M)} + \frac{1}{3}F_{y'y'}^{(M)} + \frac{1}{2}F_{z'z'}^{(M)} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{6}F_{x'x'}^{(M)} + \frac{1}{3}F_{y'y'}^{(M)} + \frac{1}{2}F_{z'z'}^{(M)} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}F_{x'x'}^{(M)} + \frac{1}{3}F_{y'y'}^{(M)} \end{pmatrix} \\ & = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}D^{(M)} - \frac{1}{3}E^{(M)} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}D^{(M)} - \frac{1}{3}E^{(M)} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}D^{(M)} + \frac{2}{3}E^{(M)} \end{pmatrix} \\ & = \begin{pmatrix} -\frac{2}{3}D^{(R)} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2}{3}D^{(R)} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{3}D^{(R)} \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.5})$$

und somit die Beziehung

$$D^{(R)} = \frac{-D^{(M)} + E^{(M)}}{2}. \quad (\text{A.6})$$