Zeitschrift für Physik 192, 107—141 (1966)

Elektronen-Kern-Doppelresonanz-Untersuchung von U_2-Zentren in Kaliumchlorid*

JOHANN-MARTIN SPAETH

II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

Eingegangen am 8. Dezember 1965

U_2-centers in alkali halides are neutral hydrogen atoms in interstitial lattice sites, as has been shown by EPR measurements. The hyperfine interactions with the proton and with the four nearest halogen nuclei are resolved in the EPR spectrum. In order to resolve hyperfine interactions with further nuclei of the surrounding lattice ENDOR measurements have been performed on U_2-centers in KCl at 77 °K. The analysis of the ENDOR spectra gave precise values for the hyperfine and quadrupole interaction constants of the nearest neighbour chlorine and potassium nuclei. The isotropic hyperfine constant of the chlorine neighbours is 24 times larger than that of the potassium neighbours although both nuclei are on equivalent first shell lattice positions. The hyperfine interactions of second shell potassium nuclei [$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$-position] show an unexpectedly large isotropic hyperfine constant. One expects a pure magnetic dipole-dipole interaction for the outer shell nuclei because of the concentrated hydrogen wave function. Two further chlorine shells could be approximately analysed.

A theoretical estimate of the hyperfine and quadrupole interaction constants was made by orthogonalizing the $1s$ hydrogen wave function to the cores of the surrounding ions. If one takes into account the mutual overlap of neighbouring potassium and chlorine ions, one gets the right order of magnitude of the measured constants and a value of 10.4:1 for the ratio of the isotropic hyperfine constants of the first shell chlorine and potassium nuclei. The relatively large isotropic constant of the second shell potassium nuclei can also be explained on this basis.

I. Einleitung

In Alkalihalogeniden kennt man schon seit längerem chemische Störstellen, die durch Einlagerung von atomarem Wasserstoff gebildet werden. Die Wasserstoffzentren besitzen im Ultraviolett liegende Absorptionsbanden und werden daher „U-Zentren" genannt, z.B. U-, U_1-, U_2-Zentren[1,2]. Das U_2-Zentrum ist paramagnetisch, so daß bei ihm neben optischen Untersuchungen[3–9] die Methode der Elektronenspin-

* Nach einer Dissertation TH Stuttgart 1965.

[1] PICK, H.: Ergeb. exakt. Naturw. **38**, 1—82 (1965).

[2] SCHULMANN, H., and W.D. COMPTON: Color centers in solids. Oxford: Pergamon Press 1963.

[3] THOMAS, H.: Ann. Physik **38**, 601 (1940).

[4] DELBECQ, C.J., B. SMALLER, and P.H. YUSTER: Phys. Rev. **104**, 599 (1956).

[5] ROLFE, J.: Phys. Rev. Letters **1**, 56 (1958).

[6] KERKHOFF, F.: Z. Physik **158**, 595 (1960).

[7] CAPE, J.A.: Phys. Rev. **122**, 18 (1961).

[8] JACOBS, P.W.M., and H.A. PAPAZIAN: Phys. Rev. **127**, 1567 (1962).

[9] FISCHER, F., u. H. GRÜNDIG: Phys. Letters **13**, 2 (1965); — Z. Physik **184**, 299 (1965).

resonanz angewandt werden kann. ESR-Messungen von DELBECQ, SMALLER und YUSTER[4] und KERKHOFF, MARTIENSSEN und SANDER[10] führten zu einem eindeutigen Ergebnis: das U_2-Zentrum besteht (vgl. Fig. 1) aus einem neutralen Wasserstoffatom auf Zwischengitterplatz. Das Wasserstoffatom ist tetraedrisch von vier Cl^-- und vier K^+-Ionen in gleichen Abständen umgeben.

Das ESR-Spektrum zeigt Fig. 2. Das ungepaarte Elektron steht zunächst in magnetischer Wechselwirkung mit dem Proton; man erhält

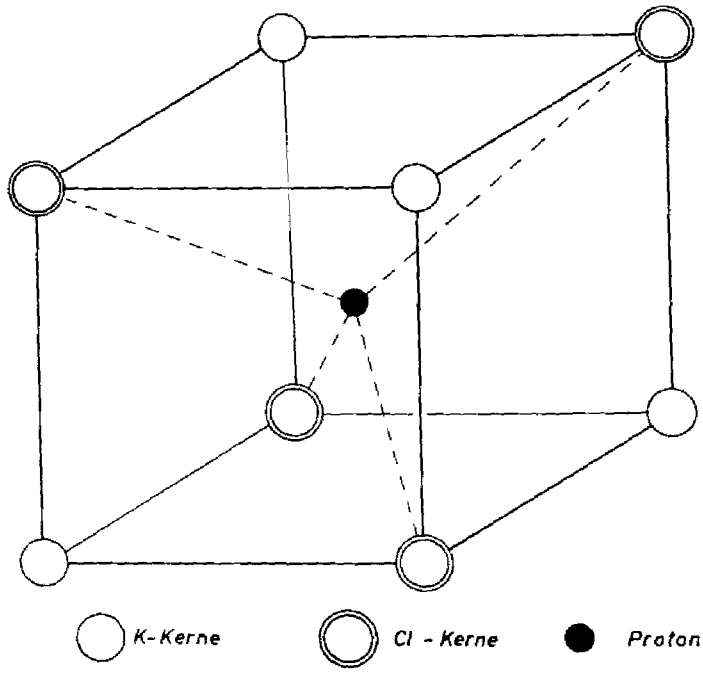

Fig. 1. Modell des U_2-Zentrums in KCl

zwei Resonanzlinien ($I_{prot} = \frac{1}{2}\hbar$), deren Abstand durch die Hyperfeinstruktur (HFS)-Konstante des Wasserstoffs gegeben ist.

Der Linienabstand beträgt 494,3 G und ist nur wenig geringer als beim freien Wasserstoffatom (506 G). Beide Linien zeigen eine gut aufgelöste Struktur, die von der HFS-Wechselwirkung des Elektrons mit Kernen der Gitterumgebung herrührt[10]. Jede Gruppe besteht aus 13 äquidistanten Linien. Das deutet darauf hin, daß das Elektron vorwiegend mit 4 Kernen mit Kernspin $I = \frac{3}{2}\hbar$ in Wechselwirkung steht. Aus dem Gesamtspin $I_g = 4 \cdot \frac{3}{2}\hbar = 6\hbar$ folgen die magnetischen Quantenzahlen $M_i = \pm 6, \pm 5, \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, \pm 0$, mit den statistischen Häufigkeiten 1:4:10:20:31:40:44. Das ergibt die 13 beobachteten Linien mit ihrer relativen Intensitätsverteilung. K- und Cl-Kerne besitzen beide den Kernspin $\frac{3}{2}\hbar$. Der Vergleich der Aufspaltungen in KCl, KBr und NaCl[10] ergab, daß es sich um die vorwiegende Wechselwirkung mit den 4 benach-

[10] KERKHOFF, F., W. MARTIENSSEN u. W. SANDER: Z. Physik **173**, 184 (1963).

barten Cl-Kernen handelt. Die Zahl der Linien und ihre Auflösung sind winkelabhängig. Aus der Größe und der Winkelabhängigkeit der Aufspaltung konnten KERKHOFF, MARTIENSSEN und SANDER[10] die isotrope

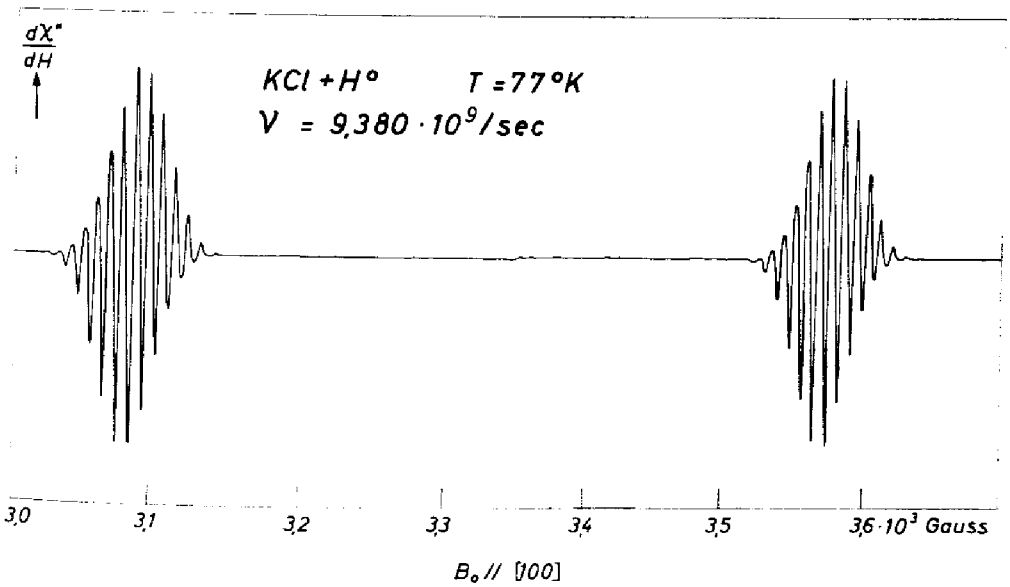

Fig. 2. ESR-Spektrum des U_2-Zentrums in KCl bei 77° K; $B_0 \| [100]$. $\nu = 9380$ MHz

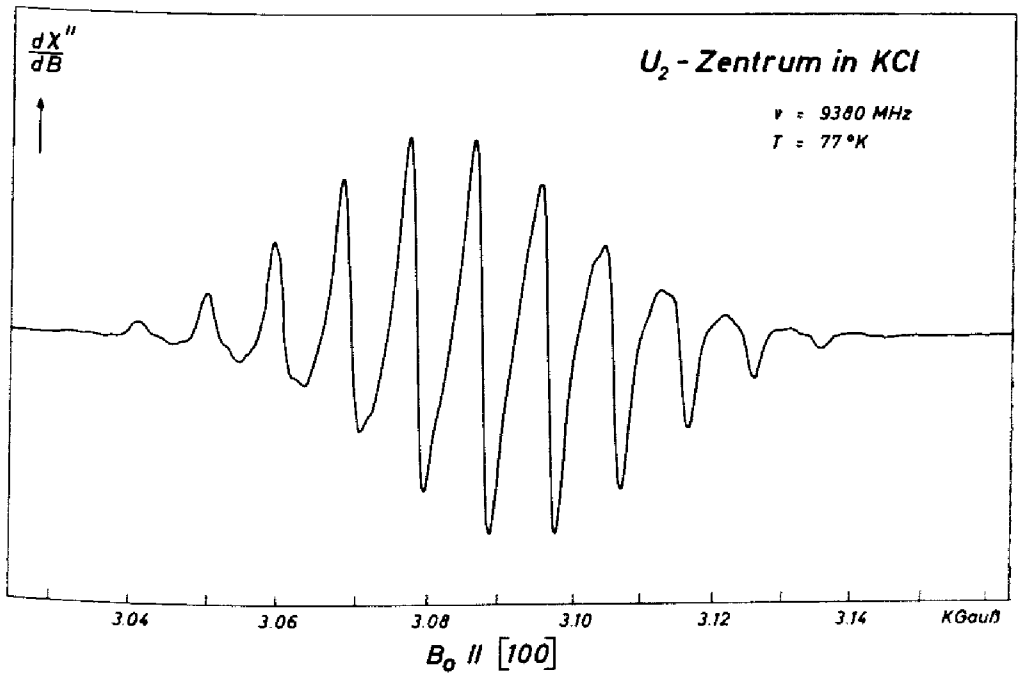

Fig. 3. Untere Liniengruppe des ESR-Spektrums mit höherer Auflösung gemessen. $T = 77$ °K, $B_0 \| [100]$

HFS-Wechselwirkungskonstante mit den Cl-Nachbarn zu 25 MHz bestimmen und über die anisotrope HFS-Konstante aussagen, daß sie ungefähr $\frac{1}{3}$ der isotropen beträgt.

Diese Ergebnisse bildeten den Ausgangspunkt für die eigenen Untersuchungen. Man hat nämlich bald erkannt, daß die Linien jeder Gruppe „inhomogen"[11] verbreitert sind. Bei größtmöglicher Auflösung des ESR-Spektrums sind darüber hinaus Andeutungen einer weiteren Struktur zu erkennen (Fig. 3).

Diese geht auf das Vorhandensein zweier Cl-Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl mit etwas verschiedenen Kernmomenten zurück. Man wird annehmen dürfen, daß weitere Wechselwirkungen eine vollständige Auflösung verhindern. Vor allem wird man eine Wechselwirkung mit den vier nächstbenachbarten K-Kernen zu erwarten haben, die von besonderem physikalischen Interesse ist, weil die nächsten Cl- und K-Kerne äquivalente Positionen in bezug auf das Wasserstoffatom einnehmen. Aus den ESR-Spektren kann man abschätzen, daß ihre Wechselwirkung mit dem Elektron höchstens $^1/_{10}$ derjenigen der Cl-Nachbarn sein kann, ein nach theoretischen Abschätzungen[12] überraschend kleiner Wert. Für weiter außen liegende Kerne – auch da befinden sich K- und Cl-Kerne in jeweils äquivalenten Positionen – erwartet man wegen der stark lokalisierten Elektronen-Wellenfunktion des atomaren Wasserstoffs nur schwache Wechselwirkungen.

Zur Ermittlung dieser verschiedenen schwächeren HFS-Wechselwirkungen eignet sich die auf FEHER[13–15] zurückgehende Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR)-Methode, um deren Anwendung es im folgenden geht. Bei der ENDOR-Methode werden direkte Übergänge zwischen den Kern-Niveaus benachbarter Kerne über die Entsättigung des diese Niveaus berührenden ESR-Hyperfeinstrukturübergangs gemessen. Über diese Doppelresonanz werden demnach Kernresonanzübergänge von solchen Kernen beobachtet, die eine HFS-Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron besitzen und damit zur Elektronenresonanz beitragen. Auf diesem Wege läßt sich eine Hyperfeinstruktur noch auflösen, die unmittelbar mit der Elektronenresonanz nicht mehr aufzulösen ist. Besonders beim *F*-Zentrum (Anionlücke mit gebundenem Elektron) in Alkalihalogeniden[1,2], dessen ESR-Spektrum gewöhnlich aus einer extrem inhomogen verbreiterten Linie besteht[16], ist diese Methode mit großem Erfolg zur Messung der HFS-Konstanten einer großen Zahl der das ungepaarte Elektron umgebende Gitterkerne angewandt worden[17].

[11] PORTIS, A.M.: Phys. Rev. **91**, 1071 (1953).
[12] MIMURA, H., and Y. UEMURA: J. Phys. Soc. Japan **14**, 1011 (1959).
[13] FEHER, G.: Phys. Rev. **103**, 834 (1956).
[14] FEHER, G.: Physica, Suppl. **24**, 80 (1958).
[15] FEHER, G.: Phys. Rev. **114**, 1219 (1959).
[16] KIP, A.F., C. KITTEL, R.A. LEVY, and A.M. PORTIS: Phys. Rev. **91**, 1066 (1953).
[17] Zusammenfassende Darstellung von SEIDEL, H., u. H.C. WOLF: phys. stat. sol. **11**, 3 (1965).

Die isotropen HFS-Konstanten der einzelnen Kerne sind proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den verschiedenen Kernorten. Sie liefern somit Informationen über die Wellenfunktion des Grundzustandes des Zentrums und können zur Prüfung theoretischer Wellenfunktionsberechnungen herangezogen werden.

Der Fall des U_2-Zentrums scheint uns ein besonderer Modellfall für die Berechnung der Wellenfunktion einer Punktfehlstelle in Festkörpern zu sein, weil man dabei zunächst einmal von der besonders einfachen Wellenfunktion des freien Wasserstoffatoms ausgehen kann. Aus den Ergebnissen ihrer ESR-Messungen schlossen KERKHOFF, MARTIENSSEN und SANDER auf einen tetraedrischen Charakter der Wellenfunktion in Richtung auf die Cl^--Nachbarn hin. Um näheren Aufschluß zu dieser Frage zu erhalten ist die genaue Untersuchung aller vorhandenen HFS-Wechselwirkungen notwendig.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist:

1. Die genauere Bestimmung der teilweise aus der ESR bekannten HFS-Konstanten der nächsten Nachbarkerne.
2. Die Bestimmung der Hyperfeinstruktur von weiter außen liegenden Kernen.
3. Eine versuchsweise theoretische Berechnung der gemessenen Konstanten bzw. der Wellenfunktion des U_2-Zentren-Elektrons mit Hilfe der Wasserstoffgrundfunktion.

Eine ähnliche Untersuchung von neutralen Wasserstoffatomen auf Zwischengitterplätzen in CaF_2 liegt von HALL und SCHUMACHER[18] vor.

II. Theorie der Hyperfeinstruktur des U_2-Zentrums

§ 1. Hamiltonoperator

Die vollständige Hyperfeinstruktur des U_2-Zentrums wird durch den folgenden Spin-Hamilton-Operator[17, 19]* beschrieben:

$$\boldsymbol{H} = \underbrace{g_e \mu_B \vec{B}_0 \vec{S}}_{\text{Elektronen-Zeeman-}} + \sum_l \Big(\underbrace{\vec{I}_l (a_l + \tilde{B}_l) \vec{S}}_{\text{HFS-}} + \underbrace{\vec{I}_l \tilde{Q}_l \vec{I}_l}_{\text{Quadrupol-}} - \underbrace{g_{I,l} \mu_K \vec{B}_0 \vec{I}_l}_{\text{Kern-Zeeman-Term}} \Big) . \tag{1}$$

Die Summe läuft über sämtliche Kerne, die mit dem Elektron in Wechselwirkung stehen, also über das Proton und alle zur Wechselwirkung beitragenden Kerne der Gitterumgebung des Wasserstoffatoms. Es bedeu-

* Alle Gleichungen sind im praktischen Maß-System geschrieben. Drehimpulsgrößen in Einheiten von $\hbar$; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-9}$ Vs/A cm.

[18] HALL, J.L., and R.T. SCHUMACHER: Phys. Rev. **127**, 1892 (1962).

[19] SLICHTER, C.P.: Principles of magnetic resonance, chap. 6a, 7. New York: Harper & Row 1963.

ten: g_e = g-Faktor des Elektrons, μ_B = Bohrsches Magneton, $g_{I,l}$ = Kern-g-Faktor von Kern l, μ_K = Kernmagneton, $\vec{S}$, $\vec{I}$ Elektronen- bzw. Kernspinoperatoren in Einheiten von $\hbar$. Die isotrope HFS-Konstante a_l des Kernes l ist der Elektronendichte am Kernort proportional:

$$a_l = \tfrac{2}{3}\mu_0\, g_I\, \mu_K\, g_e \mu_B\, |\psi(l)|^2. \tag{2}$$

$\tilde{B}$ ist der die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern darstellende anisotrope Anteil des HFS-Tensors mit der Spur 0 und den Elementen:

$$B_{ik} = \frac{\mu_0}{4\pi}\, g_I\, \mu_K\, g_e \mu_B \int \left(\frac{3}{r^5}\, x_i x_k - \frac{1}{r^3}\, \delta_{ik}\right) |\psi(r)|^2\, dV \qquad i = 1, 2, 3\,. \tag{3}$$

Der Quadrupol-Tensor $\tilde{Q}$ beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Kern-Quadrupolmoment und einem elektrischen Feldgradienten. Er hat ebenfalls die Spur 0 und die Elemente

$$Q_{ik} = \frac{2eQ}{4I(2I-1)}\, \frac{\partial^2 V}{\partial x_i\, \partial x_k}\,. \tag{4}$$

Dabei sind Q das elektrische Kern-Quadrupolmoment und $V(x_i)$ das elektrische Potential.

Mit der ENDOR-Methode ist es möglich die HFS-Wechselwirkung mit jedem Kern einzeln zu messen. Für die folgende Diskussion wollen wir in Gl. (1) nur zwei Kerne unter dem Summenzeichen berücksichtigen, nämlich das Proton (Index p) und einen weiteren Kern der Gitterumgebung stellvertretend für alle anderen (ohne Index). Mit dem Proton besitzt das Elektron nur eine isotrope Wechselwirkung (s-Grundzustand des Wasserstoffelektrons). Wir erhalten damit als Spin-Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{H} = {} & g_e \mu_B \vec{B}_0 \vec{S} - g_{I,p} \mu_K \vec{B}_0 \vec{I}_p + a_p \vec{I}_p \vec{S} - g_I \mu_K \vec{B}_0 \vec{I} + a \vec{I} \vec{S} + \\ & + B_{xx} I_x S_x + B_{yy} I_y S_y + B_{zz} I_z S_z + Q_{x'x'} I_{x'}^2 + Q_{y'y'} I_{y'}^2 + Q_{z'z'} I_{z'}^2\,. \end{aligned} \tag{5}$$

$x\,y\,z$ ist das Hauptachsensystem des HFS-, $x'\,y'\,z'$ das des Quadrupol-Tensors des Nachbarkerns.

Für die Analyse der ENDOR-Spektren hat es sich als zweckmäßig erwiesen, Gl. (5) noch etwas umzuschreiben. $\tilde{B}$ und $\tilde{Q}$ sind oft axialsymmetrisch, z. B. für die Nachbarkerne, da die Verbindungslinie Proton-Nachbarkern eine dreizählige Symmetrieachse der Elektronenverteilung bildet (vgl. Fig. 1). Auch bei den übernächsten Nachbarn waren die Abweichungen von der Axialsymmetrie nicht sehr groß (vgl. Kap. IV). Das heißt, daß gewöhnlich eine Hauptachse dadurch ausgezeichnet ist, daß zu ihr die größte Wechselwirkung gehört und die beiden übrigen Hauptwerte annähernd gleich sind. Bezeichnen wir diese Hauptachse als z und

setzen

$$b=\tfrac{1}{2}B_{zz}; \qquad b'=\tfrac{1}{2}(B_{xx}-B_{yy}),$$

$$q=\tfrac{1}{2}Q_{z'z'}; \qquad q'=\tfrac{1}{2}(Q_{x'x'}-Q_{y'y'}),$$

so läßt sich Gl. (5) unter Berücksichtigung der Beziehungen $\sum_i B_{ii}=0$ und $\sum_i Q_{ii}=0$ in der Form

$$\begin{aligned} H=\; & g_e\mu_B\vec{B}_0\vec{S}-g_{I,p}\mu_K\vec{B}_0\vec{I}_p+a_p\vec{I}_p\vec{S}-g_I\mu_K\vec{B}_0\vec{I}+a\vec{I}\vec{S}+ \\ & +b(3I_zS_z-\vec{I}\vec{S})+b'(I_xS_x-I_yS_y)+q(3I_{z'}^2-I^2)+q'(I_{x'}^2-I_{y'}^2) \end{aligned} \tag{6}$$

schreiben. b' und q' geben die Abweichungen der Hyperfeinstruktur bzw. des Feldgradienten von der axialen Symmetrie an.

§ 2. *Näherungslösungen*

Um einen ersten Überblick über die Energieterme und Übergänge von Gl. (6) zu erhalten, sei die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Proton und z. B. einem Cl-Nachbarkern betrachtet. Dabei fallen in Gl. (6) wegen der axialen Symmetrie die Terme mit b' und q' weg. Macht man ferner die vereinfachenden Annahmen

$$g_e\mu_B B_0 \gg a_p,\, a\,, \tag{7a}$$

$$|a/2\pm g_I\mu_K B_0| \gg b, q, \tag{7b}$$

welche besagen, daß Elektronenspin, Protonen- und Cl-Kernspin alle in B_0-Richtung quantisiert sind, dann erhält man die Energie-Eigenwerte von Gl. (6) in Störungsrechnung 1. Ordnung zu

$$\begin{aligned} E=\; & g_e\mu_B B_0 m_s-g_{I,p}\mu_K B_0 m_p+a_p m_s m_p-g_I\mu_K B_0 m_I+ \\ & +m_s m_I[a+b(3\cos^2\alpha-1)]+\tfrac{1}{2}q(3\cos^2\beta-1)\,[3m_I^2-I(I+1)]\,. \end{aligned} \tag{8}$$

Hierbei sind α bzw. β die Winkel zwischen der Hauptachse des HFS- bzw. Quadrupol-Tensors und der Feldrichtung B_0.

In Fig. 4 ist das Energieniveauschema nach Gl. (8) dargestellt. Es sind nacheinander die Elektronen-Zeeman-Energie-, die Proton-HFS-Wechselwirkung und die HFS- und Quadrupolenergie des Cl-Kernes eingeführt. Das Niveauschema ist nicht maßstäblich gezeichnet, die Wechselwirkung mit dem Proton überwiegt bei weitem die mit dem Cl-Kern.

Anhand der Fig. 4 kann das ESR-Spektrum der Fig. 2 qualitativ erläutert werden. Die Elektronenresonanzübergänge gehorchen den Auswahlregeln $\Delta m_s=\pm 1$, $\Delta m_p=0$, $\Delta m_I=0$. Die eingezeichneten Übergänge $h\nu_u$ bzw. $h\nu_o$ entsprechen den Schwerpunkten der unteren (niedriges Feld) bzw. oberen Liniengruppe in Fig. 2, deren Abstand durch die

Wechselwirkung mit dem Proton gegeben ist. Der Übergang $h\nu_u'$ würde einer der aufgelösten Linien der unteren Gruppe entsprechen, wenn man vernachlässigt, daß anstatt eines einzigen in Wirklichkeit vier äquivalente Cl-Nachbarn vorhanden sind. Die Quadrupol-Wechselwirkung beeinflußt die ESR-Übergänge in 1. Ordnung nicht.

Bei ENDOR werden Kernresonanzübergänge zwischen den HFS-Kern-Niveaus induziert und über die Entsättigung des das gleiche Niveau

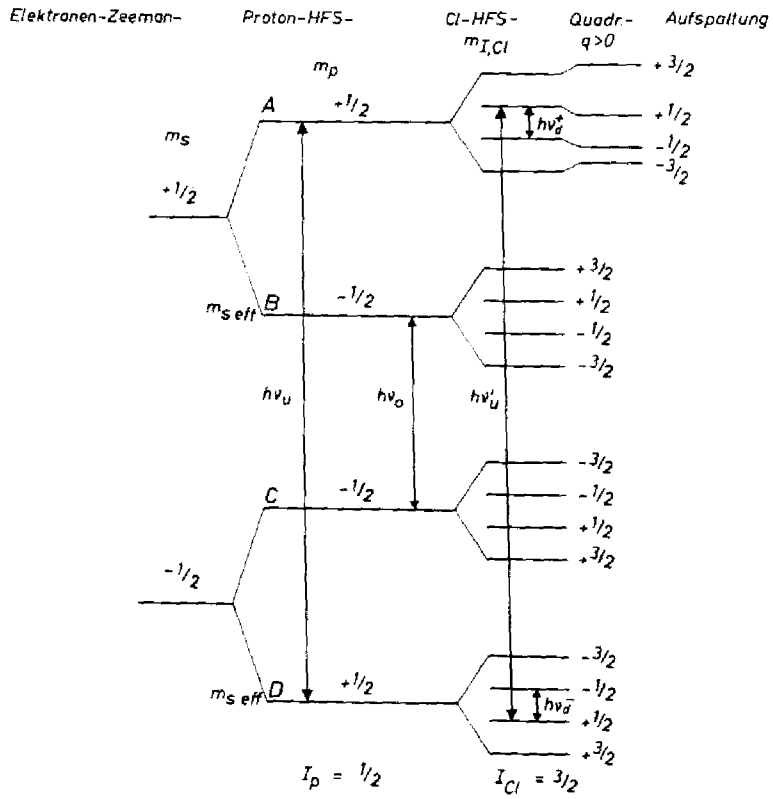

Fig. 4. Termschema des Systems Elektron + Proton + Cl-Nachbar in 1. Ordnung

berührenden ESR-Übergangs nachgewiesen. Die Auswahlregeln für die Kernresonanzübergänge (es interessieren hier nur diejenigen der Nachbarkerne) lauten: $\Delta m_I = \pm 1$, $\Delta m_p = 0$, $\Delta m_s = 0$.

In Fig. 4 sind zwei solche Übergänge $h\nu_d^+$ und $h\nu_d^-$ eingezeichnet. Nach Gl. (8) liegen die ENDOR-Frequenzen, wenn man die Quadrupolterme zunächst wegläßt, bei

$$\nu_d^{\pm} = \left| \frac{1}{2h} \left[a + b(3\cos^2\alpha - 1)\right] \mp \nu_k \right|. \tag{9}$$

Hierbei ist $\nu_k = \frac{1}{h} g_I \mu_K B_0$ die Larmorfrequenz des freien Kernspins. ν_d^+ bezieht sich auf die Einstellung des Elektronenspins $m_s = +\frac{1}{2}$, ν_d^- entsprechend auf $m_s = -\frac{1}{2}$. ν_d^+ wird auch als Differenz-, ν_d^- als Summen-

frequenz bezeichnet. Berücksichtigt man in Gl. (8) auch die Quadrupol-Wechselwirkung, so gilt Gl. (9) nur für die „reinen HFS-Linien" $m_I = +\frac{1}{2} \to m_I = -\frac{1}{2}$. Die Übergänge $\frac{3}{2} \to \frac{1}{2}$ bzw. $-\frac{1}{2} \to -\frac{3}{2}$ sind gegenüber Gl. (9) um

$$\Delta \nu_Q = \pm 3\, q/h\, (3\cos^2\beta - 1) \tag{10}$$

symmetrisch nach oben bzw. unten verschoben. Infolge der Quadrupol-Wechselwirkung spaltet also jede HFS-ENDOR-Linie in ein Triplett ($I = \frac{3}{2}$ für K und Cl) auf.

§ 3. Höhere Näherungen

Die in den Gln. (7a, b) gemachten vereinfachenden Annahmen sind für das U_2-Zentrum größtenteils nicht genügend erfüllt. Zur genauen Analyse der mit großer Präzision erhaltenen Meßergebnisse müssen die Energie-Eigenwerte von Gl. (6) bis zu höheren Näherungen berechnet werden. Aus der großen Dublett-Aufspaltung der Elektronenresonanz folgt bereits, daß $g_e\, \mu_B \cdot B_0 \gg a_p$ nicht gut erfüllt ist. Die exakte Lösung des Spin-Hamilton-Operators für ein Elektron mit $S = \frac{1}{2}$, das mit einem beliebigen Kernspin eine isotrope HFS-Wechselwirkung besitzt, ist als Breit-Rabi-Formel[20] bekannt. Man erhält mit ihrer Hilfe für die beiden ESR-Übergänge

$$\begin{aligned} h\nu = -g_{I,p}\,\mu_K B_R + \frac{1}{2} a_p \Bigg[1 \pm \frac{2}{a_p} \mu_B B_R (g_e + g_{I,p}) + \\ + \left(\frac{1}{a_p} \mu_B B_R (g_e + g_{I,p}) \right)^2 \Bigg]^{\frac{1}{2}} + \\ + \frac{1}{2} a_p \left[1 + \left(\frac{1}{a_p} \mu_B B_R (g_e + g_{I,p}) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \tag{11a, b}$$

Wegen des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen ν und B muß hier von vorneherein berücksichtigt werden, daß beim Experiment die Mikrowellenfrequenz ν konstant gehalten und das Magnetfeld variiert wird. B_R steht für die beiden Resonanzfeldstärken. Das obere Vorzeichen gilt für die Niederfeldlinie mit $m_p = +\frac{1}{2}$ ($h\nu_u$ in Fig. 4), das untere Vorzeichen für die Hochfeldlinie $m_p = -\frac{1}{2}$ ($h\nu_0$ in Fig. 4). Bei nicht zu großen weiteren Wechselwirkungen sind diese Resonanzfeldstärken identisch mit den Schwerpunkten der unteren und oberen Liniengruppe des U_2-Zentrums. Für diese Stellen verschwindet die HFS-Energie der Nachbarkerne in 1. Ordnung ($\sum_l m_l = 0$) (s. dazu Kap. IVd).

Die starke Kopplung des Elektrons an das Proton hat weiterhin zur Folge, daß die den 4 Niveaus $A-D$ entsprechenden Spineigenzustände

[20] Breit, G., and I. Rabi: Phys. Rev. **38**, 2002 (1931).

des Elektrons (vgl. Fig. 4) keine reinen Zustände mehr sind. Berechnet man die Wellenfunktion des Systems Elektron und Proton mit der isotropen Wechselwirkung als Störung in 1. Ordnung, so erhält man die folgenden vier Spineigenzustände:

$$\begin{aligned}
\psi_A^{(1)} &= |m_s m_p\rangle = |\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle \\
\psi_B^{(1)} &= |\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle + \frac{1}{2}\frac{a_p}{g_e \mu_B B_0}|-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle \\
\psi_C^{(1)} &= |-\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle \\
\psi_D^{(1)} &= |-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle - \frac{1}{2}\frac{a_p}{g_e \mu_B B_0}|\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle .
\end{aligned} \tag{12}$$

Da die HFS-Wechselwirkung mit den Nachbarkernen sehr viel kleiner als mit dem Proton ist, können wir für die Berechnung ihrer HFS-Energie bzw. ENDOR-Frequenzen die starke Kopplung mit dem Proton mit ausreichender Näherung so berücksichtigen, daß wir die Erwartungswerte von S_z mit den Eigenfunktionen (12) bilden und die Niveaus $A-D$ jeweils durch eine „effektive Elektronenspinquantenzahl" $m_{s\,\mathrm{eff}}$ charakterisieren[21,22]. Die Berechnung der HFS-Energie der Gitterkerne kann bei Berücksichtigung von $m_{s\,\mathrm{eff}}$ mit „reinen" Elektronenspinzuständen vorgenommen werden. Nach Gl. (12) ist mit $m_{s\,\mathrm{eff}} \neq m_s$ nur für die Niveaus B und D. Man erhält

$$m_{s\,\mathrm{eff}}^B = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{a_p^2}{g_e^2 \mu_B^2 B_0^2}\right) \quad \text{und} \quad m_{s\,\mathrm{eff}}^D = -\frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{a_p^2}{g_e^2 \mu_B^2 B_0^2}\right). \tag{13}$$

Man muß $m_{s\,\mathrm{eff}}$ also einsetzen (z. B. in Gl. (9)) bei den Differenzfrequenzen, wenn man für ENDOR eine Linie der oberen ESR-Liniengruppe sättigt, und bei den Summenfrequenzen, wenn man die untere Linien-Gruppe sättigt. Quantitativ erhält man im ersteren Fall $m_{s\,\mathrm{eff}} = +0{,}4952$, im letzteren $m_{s\,\mathrm{eff}} = +0{,}4936$ (Mikrowellenfrequenz 9380 MHz). Die effektive Quantenzahl ist ein Ausdruck dafür, daß man sich bei den im X-Band nötigen Feldern von ca. 3,5 kG zwischen den Grenzfällen vollständiger IS-Kopplung („schwaches Feld") und völliger Entkopplung von I und S („starkes Feld", Back-Goudsmit-Effekt) befindet.

Die Ergebnisse der Elektronenresonanz (vgl. Einleitung) zeigen ebenfalls, daß die Bedingung Gl. (7b) für die Cl-Nachbarn bezüglich b nicht erfüllt ist. Die anisotrope HFS-Wechselwirkung ist von gleicher Größenordnung wie die isotrope. In diesem Fall ist Gl. (8) bzw. (9) eine unzureichende Näherung. Bei starker anisotroper Wechselwirkung muß berücksichtigt werden, daß die Cl-Kerne nicht mehr in Richtung von $\vec{B}_0$,

[21] SEIDEL, H.: Phys. Letters **6**, 150 (1963).
[22] GAZZINELLI, R.: Thesis Columbia Univ. New York 1964.

sondern in Richtung eines „effektiven Feldes" quantisiert sind. Der Spin-Hamilton-Operator für Elektron und einen Cl-Kern nach Gl. (1) ist

$$H = g_e \mu_B \vec{B}_0 \vec{S} - g_I \mu_K \vec{B}_0 \vec{I} + \vec{I}(a + \tilde{B})\vec{S}. \tag{14}$$

Da die Elektronen-Zeeman-Energie die HFS- und Kern-Zeeman-Energie stark überwiegt, ist das Elektron in $\vec{B}_0$-Richtung quantisiert ($\vec{B}_0$ liege in z-Richtung, e_z sei Einheitsvektor in z-Richtung), und es brauchen in Gl. (14) nur Terme mit $S_z \cdot \mathrm{e}_z$ berücksichtigt zu werden. Man kann dann die beiden Terme mit I in Gl. (14) als Wechselwirkung des Kerns mit einem „effektiven Feld" beschreiben, das sich vektoriell aus $\vec{B}_0$ und einem fiktiven Anteil zusammensetzt, der für die Kern-Elektron-Wechselwirkung steht:

$$\vec{B}_{\mathrm{eff}} = \left(B_0 \mathrm{e}_z - \frac{(a + \tilde{B})}{g_I \mu_K} S_z \mathrm{e}_z \right). \tag{15}$$

Wenn $(a + \tilde{B})$ nur Diagonalelemente enthält, dann hat $\vec{B}_{\mathrm{eff}}$ dieselbe Richtung wie $\vec{B}_0$. Nichtdiagonalelemente in $(a + \tilde{B})$ verursachen Feldbeiträge senkrecht zu $\vec{B}_0$. Bei den Cl-Nachbarkernen verursacht die anisotrope HFS-Wechselwirkung einen ziemlich großen Feldbeitrag senkrecht zu $\vec{B}_0$. Richtung und Betrag von $\vec{B}_{\mathrm{eff}}$ hängen von der Stellung des Elektronenspins ab[19]. Man erhält somit für die ENDOR-Übergänge:

$$\nu_d = \frac{1}{h} g_I \mu_K |\vec{B}_{\mathrm{eff}}|. \tag{16}$$

Für die genaue Berechnung des effektiven Feldes sei auf Ref. 19, Kap.7 verwiesen, sie ist dort ausführlich dargestellt. Für den Fall axialer Symmetrie (wir können uns darauf beschränken, weil (7b) nur für die Nachbarkerne verletzt ist) ergibt sich

$$\vec{B}_{\mathrm{eff}} = (3 m_{s\,\mathrm{eff}} b \sin\alpha \cos\alpha; \quad 0; \quad m_{s\,\mathrm{eff}}(a + b(3\cos^2\alpha - 1) + g_I \mu_K B_0). \tag{17}$$

Dabei sind die Feldkomponenten auf das Koordinatensystem von $\vec{B}_0$ bezogen ($\vec{B}_0$ in z-Richtung). Das HFS-Hauptachsensystem ist außerdem so gelegt, daß seine y-Achse mit der des B_0-Systems übereinstimmt, was wegen der Axialsymmetrie keine Einschränkung bedeutet.

Aus Gl. (16) und (17) folgt unmittelbar für die ENDOR-Frequenzen

$$\nu_d^{\mp} = \frac{1}{h} \{[|m_{s\,\mathrm{eff}}|(a + b(3\cos^2\alpha - 1)) \pm g_I \mu_K B_0]^2 + \\ + 9 m_{s\,\mathrm{eff}}^2 b^2 \sin^2\alpha \cos^2\alpha\}^{\frac{1}{2}}. \tag{18}$$

Für nicht zu großes b kann man die Wurzel in Gl. (18) entwickeln. Als erstes Glied (gleichbedeutend mit einer Vernachlässigung von B_x in Gl. (17)) ergibt sich die Gl. (9), als nächstes die vielfach ausreichende sog. Feher-Korrektur[15].

Ist die Bedingung (7b) sowohl für die Hyperfein- als auch für die Quadrupol-Wechselwirkung schlecht erfüllt, so muß der Hamilton-Operator Gl. (5) oder (6) mit Hyperfein- und Quadrupoltermen in Störungstheorie höherer Ordnung behandelt werden. Dies trifft in unserem Fall für die übernächsten K-Nachbarn zu. Wir können die für allgemeine Lagen des HFS- und Quadrupoltensors (auch die Axialsymmetrie der beiden Tensoren ist für die übernächsten Nachbarn nicht mehr gegeben) ziemlich umfangreiche Rechnung hier nicht im Detail wiedergeben, sondern nur kurz ihren Gang skizzieren. Man kann vom Hamilton-Operator in der Form der Gl. (5) ausgehen (ohne die Proton-Terme, ihr Einfluß wird nach Gl. (13) berücksichtigt):

$$\begin{aligned} \boldsymbol{H} = & \underbrace{g_e \mu_B B_0 \boldsymbol{S}_z - g_I \mu_K B_0 \boldsymbol{I}_z + a\, \boldsymbol{I}_z \boldsymbol{S}_z}_{\boldsymbol{H}_0} + \\ & + B_{x'x'} \boldsymbol{I}_{x'} \boldsymbol{S}_{x'} + B_{y'y'} \boldsymbol{I}_{y'} \boldsymbol{S}_{y'} + B_{z'z'} \boldsymbol{I}_{z'} \boldsymbol{S}_{z'} + \\ & + \underbrace{Q_{x''x''} \boldsymbol{I}^2_{x''} + Q_{y''y''} \boldsymbol{I}^2_{y''} + Q_{z''z''} \boldsymbol{I}^2_{z''}}_{\boldsymbol{H}_s} . \end{aligned} \tag{19}$$

$x\,y\,z$ ist das Quantisierungssystem (B_0 in z-Richtung), $x'\,y'\,z'$ das HFS-, $x''\,y''\,z''$ das Quadrupol-Hauptachsensystem. Die Operatoren im Störoperator $\boldsymbol{H}_s$ stehen in dem HFS- bzw. Quadrupol-Hauptachsensystem und müssen auf das $x\,y\,z$ System des ungestörten Operators $\boldsymbol{H}_0$ transformiert werden. (Statt der Operatoren könnten auch die Tensoren $\tilde{B}$ und $\tilde{Q}$ transformiert werden.) Für die Vektoroperatoren $\vec{\boldsymbol{I}}$ bzw. $\vec{\boldsymbol{S}}$ hat die Transformation die folgende Gestalt:

$$\vec{\boldsymbol{I}}(\mathrm{r}) = R(\cos(\mathrm{r}, \mathrm{r}')\ \vec{\boldsymbol{I}}(\mathrm{r}') . \tag{20}$$

Für $\boldsymbol{S}$ gilt ein entsprechender Ausdruck. Dabei ist R die Drehmatrix, deren Elemente die Richtungskosinus zwischen dem gestrichenen und ungestrichenen System sind. (r steht für das System $x\,y\,z$ usw.) Nach Ausführung aller Transformationen wie in Gl. (20) kann mit dem nun im $\boldsymbol{H}_0$-System stehenden Störoperator $\boldsymbol{H}_s$ die Störungsrechnung durchgeführt werden. Dabei ist das Elektron wegen des starken Überwiegens der Elektronen-Zeeman-Energie in z-Richtung quantisiert, man muß nur Terme mit $\boldsymbol{S}_z$ berücksichtigen. Die Störungsrechnung erfolgt nur mit den Kernspinoperatoren. Die Rechnung, die für die übernächsten Kerne bis zur 2. Ordnung ausgeführt wurde, ergibt für die ENDOR-Übergänge, daß die beiden Quadrupol-Linien (m_I: $\frac{3}{2} \to \frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2} \to -\frac{3}{2}$) nicht mehr wie in

1. Ordnung symmetrisch zur „HFS-Linie" (vgl. Gl. (10)) sind, und daß auch die „HFS-Linie" (m_I: $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$) durch die Quadrupol-Wechselwirkung verschoben wird. Die vollständigen Ausdrücke für Energieniveaus und Übergänge sind sehr umfangreich und können hier nicht wiedergegeben werden.

Eigentlich steht das Elektron mit mehreren Gitterkernen gleichzeitig in HFS-Wechselwirkung und nicht nur mit jeweils einem, wie wir bisher angenommen haben. Das hat zur Folge, daß die Kerne über das Elektron miteinander gekoppelt werden, was zu einer „Hyperfeinstruktur zweiter Ordnung" führt[23, 24]. In unserem Fall sind jedoch die Wechselwirkungen mit den Gitterkernen noch so klein, daß wir bei der Analyse der ENDOR-Spektren diese Effekte vernachlässigen und die HFS-Energie für jeden Kern getrennt berechnen können.

III. Experimentelles

§ 1. Zentrenherstellung

Eine wichtige Voraussetzung für erfolgreiche ENDOR-Messungen ist eine genügend hohe Zentrenzahl[25]. Sie muß um zwei bis drei Größenordnungen höher sein als für Elektronenspinresonanz-Messungen: die ENDOR-Entsättigung des ESR-Signals betrug für die stärksten Wechselwirkungen mit den Cl^--Nachbarn ca. 10^{-2}, für die Wechselwirkungen mit den übernächsten Nachbarn maximal 10^{-3}.

Zur Zentrenherstellung haben wir zunächst mit KOH dotierte KCl-Kristalle (nach KYROPOULOS aus analysenreinem Material gezogen) bei 77 °K in der OH^--Absorptionsbande (Bandenmaximum bei 204 mμ) bestrahlt, wobei eine photochemische Dissoziation der OH^--Zentren nach der Gleichung

$$[OH^-] \xrightarrow{h\nu(OH^-)} [O^-] + H_i^0$$

erfolgt[6]*. (Eckige Klammer bedeutet auf Aniongitterplatz, i = interstitial, $H_i^0 = U_2$.) Schwierigkeiten bei der Erzielung hoher Zentrenzahlen ergeben sich dadurch, daß die Probengröße durch den Resonator begrenzt ist (größtmögliche Abmessungen $6 \times 8 \times 10$ mm) und die photochemische Umwandlung nur so lange fortschreitet, als man mit dem Bestrahlungslicht in den Kristall eindringen kann. Bei der Bestrahlung mit dem ungefilterten Licht einer Wasserstofflampe (eine monochromatische Bestrahlung kam aus Intensitätsgründen wegen der kleinen Quantenausbeute des Prozesses nicht in Betracht) entstehen aus U_2-Zentren als Folgeprodukte

* Ob nach der Photodissoziation der restliche Sauerstoff tatsächlich als $[O^-]$ vorliegt, ist noch nicht gesichert.

[23] BLUMBERG, G. E., and W. FEHER: Bull. Am. Phys. Soc. **5**, 183 (1960).

[24] FEUCHTWANG, T. E.: Phys. Rev. **126**, 1628 (1962).

[25] SEIDEL, H.: Z. Physik **165**, 239 (1961).

u.a. auch U-Zentren, deren Bande (Maximum bei 212 mμ) die OH^--Bande allmählich immer mehr überdeckt und ihren Abbau verhindert.

Im Verlaufe der Untersuchung erfuhren wir von der Möglichkeit, hohe U_2-Konzentrationen durch Photodissoziation von SH^--Zentren zu erzeugen[9]. Der Einbau von SH^--Ionen erfolgt durch Ziehen der Kristalle in einer H_2S-Atmosphäre. (Maximum der SH^--Bande bei 186 mμ, Bestrahlung mit Aluminiumfunken bei 77 °K.) Mit SH^--Kristallen konnten wesentlich höhere U_2-Konzentrationen erzielt werden als aus OH^--Kristallen, weil die SH^--Bande durch Banden von Folgeprodukten viel weniger überlagert wird und deshalb nahezu ganz abgebaut werden kann. Ein Vorteil war auch die sehr viel rascher erfolgende Photodissoziation. Ein unter 3 Torr H_2S-Atmosphäre gezogener 3 mm dicker Kristall war nach 40 min Bestrahlung völlig umgewandelt. (Konzentration $4 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}.) Die höchste im Resonator erreichte Zentrenzahl betrug $5{,}3 \cdot 10^{17}$.

Die U_2-Zentren sind bei 77 °K nicht völlig stabil, sie zerfallen mit einer mittleren Zerfallzeit von ca. 70 h. Bei 90 °K erfolgt der Zerfall wesentlich rascher, so daß die Zentrenherstellung und die meisten Messungen bei 77 °K durchgeführt wurden. Tiefere Temperaturen (20 °K) brachten weder für die Auflösung im ESR-Spektrum noch bezüglich Intensität und Auflösung im ENDOR-Spektrum Fortschritte.

§ 2. *Meßverfahren*

Optische Absorptionsmessungen wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II und einem Vakuum-Gitterspektrographen (Jarrel-Ash) durchgeführt. Als UV-Strahlungsquellen dienten eine wassergekühlte Wasserstofflampe (Firma Kern und Sprenger, Type WHS 200) oder ein Aluminiumfunke.

Die ENDOR-Messungen wurden nach dem von SEIDEL[25,26] entwickelten Verfahren der stationären Elektronen-Kern-Doppelresonanz an dem von ihm gebauten Spektrometer durchgeführt. Den Grundbaustein des Spektrometers bildet ein X-Bandspektrometer der Firma Varian (Type 4500) mit 6″-Magnet. Eine Mikrowellenbrücke mit Überlagerungsempfang ermöglicht die für ENDOR nötige hohe Empfindlichkeit[27]. Es wurde ein zylindrischer Hohlraumresonator der Schwingungsform H_{011} verwendet, der im Innern zwei Leiterschleifen in Helmholtz-Anordnung für das für ENDOR erforderliche zusätzliche magnetische Wechselfeld B_2 (senkrecht auf B_0) enthält[26]. Dieses wird über eine Koppelwindung eingespeist (vgl. Fig. 5). Die Frequenz des B_2-Feldes konnte zwischen 0,5 und 100 MHz variiert werden. Die ENDOR-Frequenzen wurden durch

[26] SEIDEL, H.: Z. Physik **165**, 218 (1961).
[27] SEIDEL, H.: Z. angew. Phys. **14**, 21 (1962).

Vergleich mit Normalfrequenzen (Normalfrequenzgenerator Rohde und Schwarz, Type XUA) gemessen. Die Magnetfeldmessung erfolgte mit einer geeichten Hall-Sonde oder einem Protonenresonanz-Meßgerät.

Sämtliche Messungen und die Zentrenherstellung mußten in einem Kryostaten ausgeführt werden. Es wurde ein doppelter Metall-Kryostat verwendet, dessen unteres Ende als Quarzfinger (Qualität Suprasil) aus-

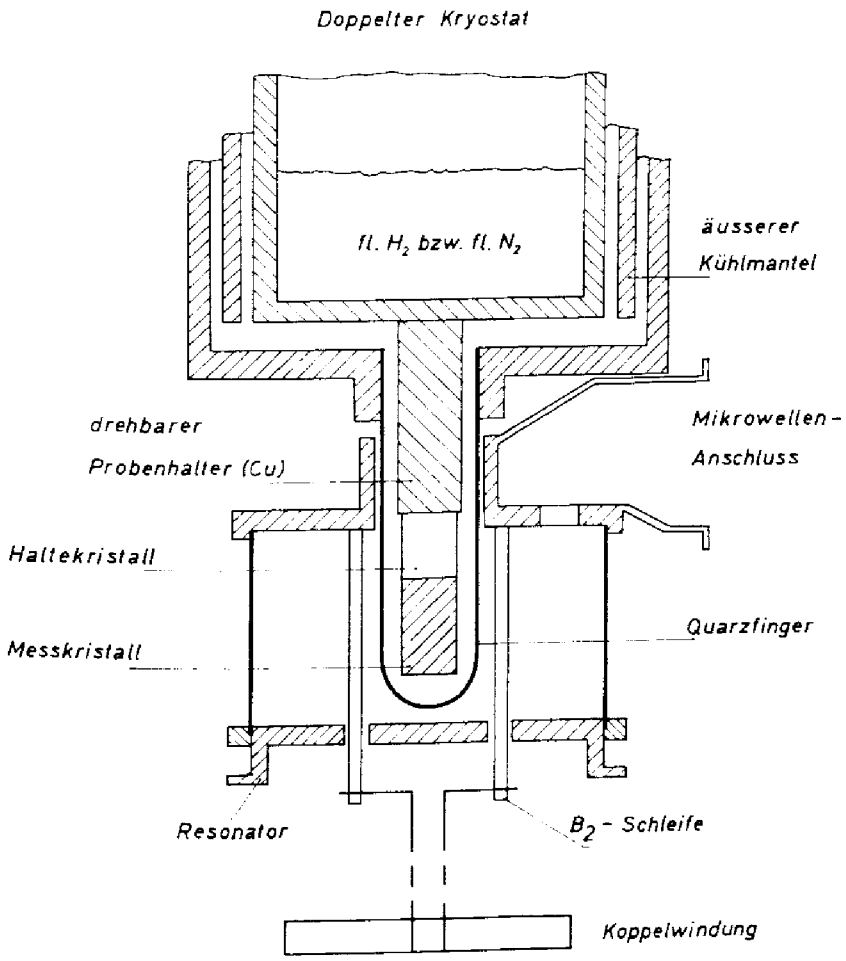

Fig. 5. Kryostat und Resonator. (Die B_2-Schleife ist eigentlich um 90° versetzt und als Helmholtz-Anordnung ausgebildet.) Nach SEIDEL [26]

geführt ist, der axial in den Resonator eingeführt wird. Auf diese Weise bleibt der Resonator auf Zimmertemperatur, nur der Kristall wird gekühlt. Die Proben werden mit einer Spaltfläche (z. B. (100)) auf einen drehbaren Probenhalter aus reinem Kupfer aufgekittet, der mit dem Kühlbad in Wärmekontakt steht und dessen Drehachse die Verlängerung der Resonatorachse bildet. Zur Zentrenherstellung konnte der Resonator abgenommen und der Kristall durch den Quarzfinger bestrahlt werden (vgl. Fig. 5).

Um die gemessenen ENDOR-Übergänge eindeutig den verschiedenen Kernen zuordnen und aus ihnen die Lage der Hauptachsen und die

Wechselwirkungskonstanten für jeden Kern bestimmen zu können, muß die Winkelabhängigkeit des ENDOR-Spektrums vollständig aufgenommen werden (vgl. die in Kap. II angeführten Gl. (10), (11) und (18)). Zu diesem Zweck wird der Kristallhalter um die zum Magnetfeld B_0 senkrecht stehende Achse gedreht, was je nach Aufkittfläche des Kristalls einer Drehung von B_0 z.B. in einer (100)- oder (110)-Ebene entspricht. Bei komplizierten Spektren, wenn sehr viele Kerne in einem kleinen Frequenzbereich beteiligt sind, ist es unter Umständen nötig, die Winkelvariationen in kleinen Schritten, etwa von 2° zu 2° zu messen.

IV. Meßergebnisse

§1. Elektronen-Kern-Doppelresonanz

a) Die nächsten Nachbarn. Aus der Fülle der aufgenommenen ENDOR-Spektren und experimentellen Daten werden einige herausgegriffen, um die Aufmerksamkeit auf wesentliche Ergebnisse zu lenken.

1. Fig. 6 stellt ein ENDOR-Spektrum nächstbenachbarter Cl-Kerne dar für B_0 parallel zur [110]-Richtung und Sättigung der mittleren Linie der oberen ESR-Liniengruppe (vgl. Fig. 2). Legt man das U_2-Modell zugrunde, kann die Zuordnung für die einzelnen beobachteten Linientripletts zu den Nachbarkernen leicht ermittelt werden. Für B_0 parallel zur [110]-Richtung gibt es zwei Paare A und B von äquivalenten Kernen, deren Hauptachsen (⟨111⟩-Richtungen mit axialer Symmetrie) Winkel von 35,3 und 90° mit der Feldrichtung bilden. Für jedes dieser Kernpaare erscheint eine Summen- und eine Differenzfrequenz. Die bei der Bezeichnung der einzelnen Linien in Fig. 6 angeführten Vorzeichen beziehen sich auf die Stellung des Elektronenspins, also Cl^+ bedeutet $m_s = +\frac{1}{2}$ (Spin parallel zum Feld, vgl. Gl. (9) und Fig. 4). Charakteristisch für die Cl-Kerne ist das doppelte Auftreten jeder Linie infolge des Vorhandenseins zweier Cl-Isotope, ^{35}Cl mit 75% und ^{37}Cl mit 25% Häufigkeit. Das Verhältnis der ENDOR-Frequenzen entsprechender Linien ist gleich dem der Kernmomente der beiden Isotope, $\mu_{Cl^{37}}/\mu_{Cl^{35}} = 0{,}832$. Alle Linien sind in symmetrische Quadrupol-Tripletts aufgespalten. Bei der Linie $^{35}Cl_B^-$ ist deutlich eine „Stufenstruktur" und bei $^{35}Cl_A^-$ eine Aufspaltung der Mittellinie zu erkennen. Das deutet auf den Einfluß einer „Hyperfeinstruktur zweiter Ordnung" hin (vgl. Kap. II). Die Aufspaltung liegt in der dafür erwarteten Größenordnung von $a^2/h^2\ \nu_e$.

2. Das entsprechende ENDOR-Spektrum der K-Kerne nächster Nachbarschaft ist in Fig. 7 wiedergegeben. Das Magnetfeld ist hier um $\Theta = 8°$ gegen die [100]-Richtung in der (001)-Ebene verdreht, um Überlappungen der Linien zu vermeiden. Gemessen sind die Summenfrequenzen der beiden Kernpaare $^{39}K_C$ und $^{39}K_D$ (für die Bezeichnungen vgl. Fig. 6),

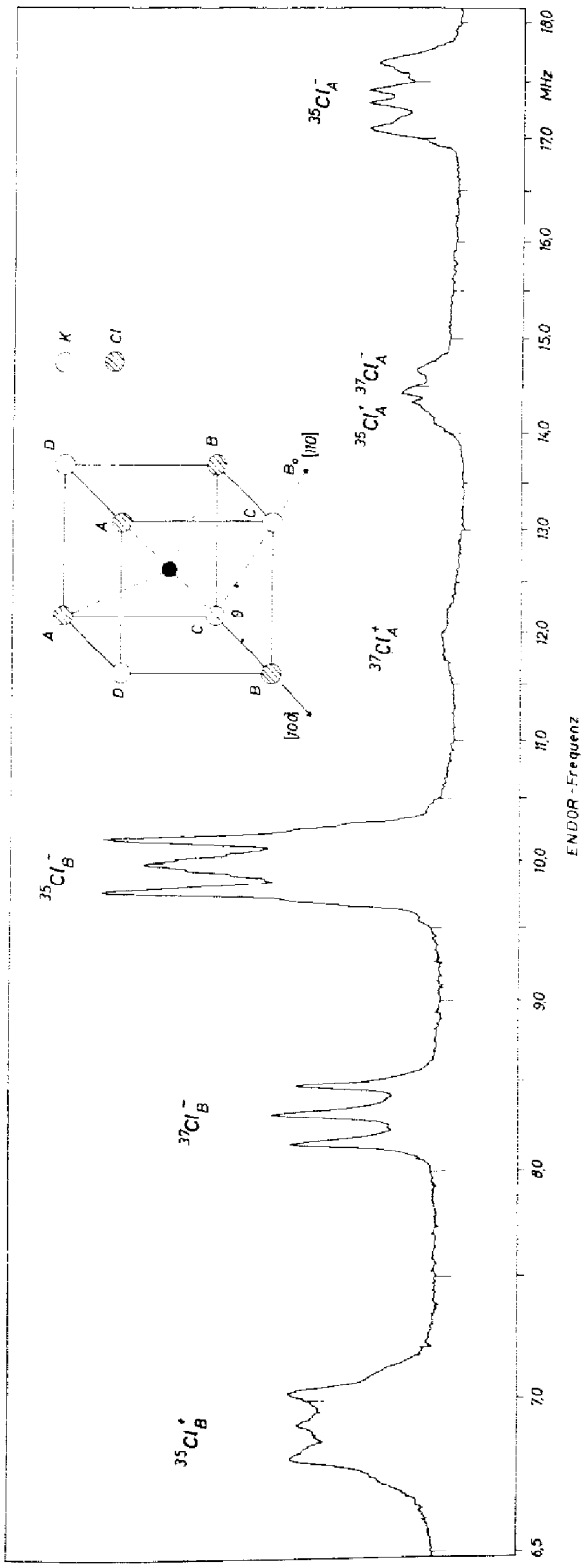

Fig. 6. ENDOR-Spektrum der ^{35}Cl- und ^{37}Cl-Nachbarkerne. $B_0 \parallel [110]$. Mittel-Linie der oberen ESR-Liniengruppe gesättigt. $T = 77\,^{\circ}$K, $\nu = 9320$ MHz

welche beide eine ziemlich große Quadrupol-Aufspaltung zeigen. Entsprechend der viel kleineren Wechselwirkung mit den K-Nachbarn liegen die ENDOR-Frequenzen bei niedrigeren Werten als bei den Cl-Nachbarn. Die rechts noch in Fig. 7 sichtbare Gruppe gehört zu übernächsten ^{35}Cl-Kernen, die entsprechende ^{37}Cl-Gruppe liegt unter den beiden K-Tripletts (vgl. Abschnitt b).

3. Für eine eindeutige Analyse ist die Aufnahme der vollständigen Winkelabhängigkeit notwendig. Wenn man sich von vorneherein auf das

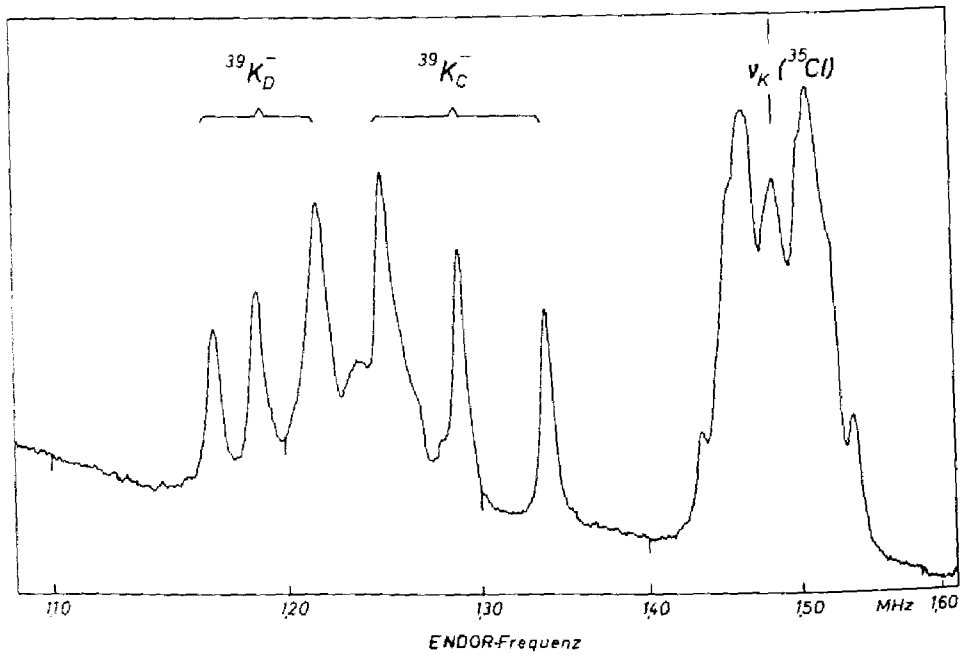

Fig. 7. ENDOR-Spektrum der ^{39}K-Nachbarkerne und übernächsten Cl-Kerne. B_0 ist um $\Theta = 8°$ gegen [100] verdreht. Mitte der oberen ESR-Liniengruppe gesättigt. $T = 77$ °K, $\nu = 9320$ MHz

angegebene Modell des U_2-Zentrums verläßt, so sind die gezeigten Spektren ausreichend zur Bestimmung aller HFS- und Quadrupol-Konstanten der Nachbarkerne. Wir haben jedoch auch die Winkelabhängigkeit der Spektren in allen Einzelheiten verfogt und damit die Richtigkeit des angegebenen Modells mit großer Präzision sichergestellt. Wegen der gleichen Symmetrie in bezug auf das Zentrum sind die charakteristischen Merkmale der Winkelabhängigkeit der K- und Cl-Kerne gleich. Wir gehen deshalb nur auf die Winkelabhängigkeit der K-Nachbarn näher ein.

Die Fig. 8 zeigt die Winkelabhängigkeit der Summenfrequenzen der ^{39}K-Kerne für Drehung des Magnetfeldes in der (001)-Ebene. Aus Symmetriegründen genügt für die vollständige Winkelabhängigkeit eine Drehung des Feldes um 45°. Die mittleren ausgezogenen Linien sind die „HFS-Linien", deren Verlauf durch Gl. (18) mit genügender Genauigkeit beschrieben wird. Der Winkel α zwischen Hauptachse und Feldrichtung in Gl. (18) hängt dabei mit dem Winkel Θ zwischen Feldrichtung

und der [100]-Richtung über

$$\cos\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}(\cos\Theta \pm \sin\Theta) \tag{21}$$

zusammen. Das obere Vorzeichen gilt für das Kernpaar C, das untere für D (vgl. Fig. 6).

4. Bemerkenswert ist die Quadrupol-Wechselwirkung, die in den Linientripletts offenbar wird. Die Quadrupol-Linien liegen symmetrisch

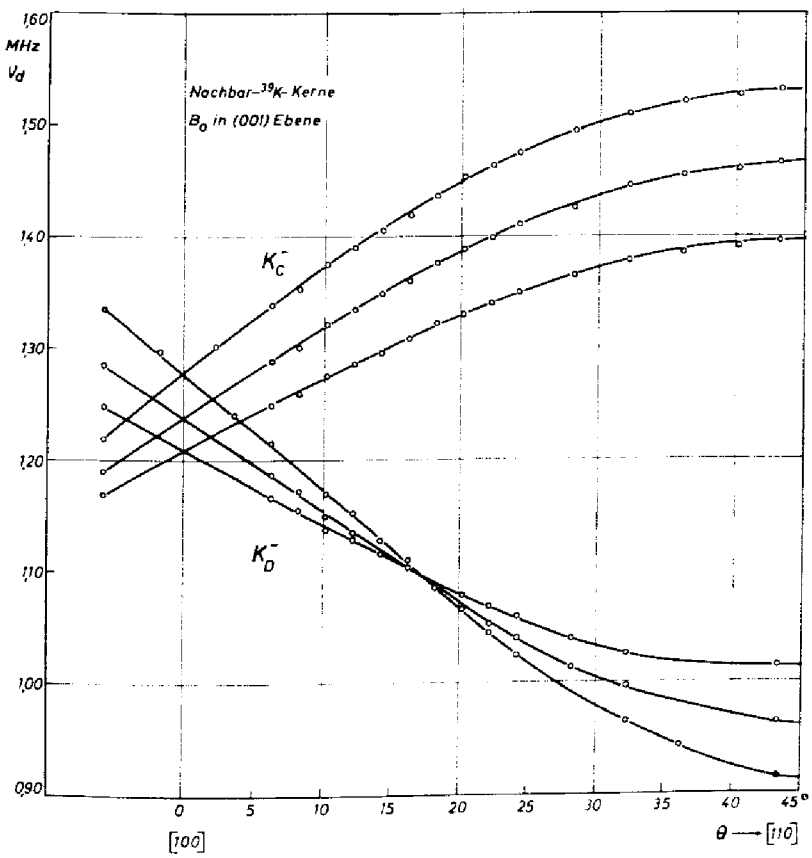

Fig. 8. Winkelabhängigkeit der Summenfrequenzen der ^{39}K-Nachbarkerne. Das Magentfeld wurde in der (001)-Ebene gedreht. Die ausgezogenen Linien sind nach Anpassung an 3 Meßpunkte theoretisch berechnet

zur HFS-Linie, da die Quadrupol-Wechselwirkung klein – verglichen mit den anderen Wechselwirkungen – ist. Jedoch ist zunächst überraschend, daß der Kreuzungspunkt der Quadrupol-Linien nicht bei $\Theta = 0$, sondern bei $\Theta \approx 17°$ liegt. Nach Gl. (10) sollte die Quadrupol-Aufspaltung für $\cos\beta = \sqrt{\frac{1}{3}}$, d.h. für einen Winkel zwischen Hauptachse und Feldrichtung von $\beta = 54{,}7°$ verschwinden. (Der Winkel zwischen der [100]- und [111]-Richtung beträgt gerade 54,7°.) Hier zeigt sich die Auswirkung des effektiven Feldes (vgl. Kap. II, Abschn. c), dessen Richtung infolge der großen anisotropen HFS-Wechselwirkung beträchtlich von der Richtung des äußeren Feldes B_0 abweichen kann. Da das effektive

Feld die Kernspin-Quantisierungsrichtung festlegt, muß im Quadrupol-Term der Gl. (10) für β nicht der Winkel zwischen B_0 und der Hauptachse, sondern der zwischen B_{eff} und der Hauptachse eingesetzt werden. Letzterer kann leicht mit Hilfe von Gl. (8) und den aus den HFS-Linien bestimmten HFS-Konstanten berechnet werden. Man findet dann genau die experimentell bestimmte Kreuzungsstelle.

Die gemessenen Quadrupol-Linien können zunächst nicht eindeutig den Übergängen $\frac{3}{2} \to \frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2} \to -\frac{3}{2}$ zugeordnet werden, so daß q nur dem Betrage nach bestimmt ist. Man hat jedoch die Möglichkeit, aus der relativen Höhe der ENDOR-Quadrupol-Linien bei Sättigung der Elektronenresonanz in der „Flanke der Hyperfeinstruktur" eine Aussage über das Vorzeichen von q zu machen. Sättigt man z. B in der oberen ESR-Liniengruppe nicht die mittlere Linie, sondern eine Linie bei höherem Feld (vgl. Fig. 2), so sättigt man mehr negative als positive Kernspinzustände (vgl. Fig. 4). Die dem Übergang $-\frac{1}{2} \to -\frac{3}{2}$ zuzuordnende Cl-Quadrupol-Linie wird dann höher als die zum Übergang $\frac{3}{2} \to \frac{1}{2}$ gehörende. Mit der so möglichen Zuordnung der Linien zu den Übergängen und Gl. (10) ergab sich für q (Cl) ein negatives Vorzeichen. Die Linienbreite der aufgelösten ESR-Linien wird hauptsächlich durch die Wechselwirkung mit den K-Nachbarn verursacht. Durch Sättigung der ESR in der Flanke einer solchen Linie kann ganz analog das Vorzeichen von q(K) bestimmt werden. Es ist positiv.

Die aus der Analyse der Messungen gewonnenen Konstanten für die Cl- und K-Nachbarkerne sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Hyperfeinstrukturkonstanten des U_2-Zentrums in KCl (in MHz)**
$T = 77\ ^\circ K$

Kern	R_{H^0}	a/h	b/h	b'/h	$3q/h$	$3q'/h$	z_{HFS}	z_Q
^1H		1378,4						
$^{35}Cl^I$	$\frac{1}{2} \cdot \lvert\overline{3}$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	23,74	6,71	0	−0,174	0	⟨111⟩	⟨111⟩
$^{39}K^I$	$\frac{1}{2} \cdot \lvert\overline{3}$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	0,983	0,457	0	+0,045	0	⟨111⟩	⟨111⟩
$^{35}Cl^{II}$	$\frac{1}{2} \lvert\overline{11}$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	~0,01	~0,05					
$^{39}K^{II}$	$\frac{1}{2} \lvert\overline{11}$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	0,123 $\pm 2 \cdot 10^{-3}$	0,032 $\pm 2 \cdot 10^{-3}$	0,010 $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	0,040 $\pm 2 \cdot 10^{-3}$	~0	⟨100⟩ -2° ** $(\mp 1^\circ)$	⟨100⟩ $+15^\circ$ ** $(\pm 2^\circ)$
$^{35}Cl^{III}$	$\frac{1}{2} \lvert\overline{19}$ $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$0 \pm 0{,}010$	$0{,}06 \pm 0{,}01$		0,025 $\pm 0{,}01$		~⟨110⟩	~⟨110⟩

* Die letzte angegebene Ziffer ist unsicher um 1 bis 2 Einheiten. R_{H^0} bezeichnet den Abstand von H^0 in $d = 3{,}14$ Å. z_{HFS}, z_Q bezeichnet die Lage der HFS- bzw. der Quadrupol-Hauptachse (z).

** Die Hauptachse (z) liegt in einer (110)-Ebene. Das absolute Vorzeichen des Winkels, der die Abweichung von der [100]-Richtung angibt, ist willkürlich, jedoch ist es gegensinnig für HFS- und Quadrupol-Hauptachse.

b) Die übernächsten Nachbarn. Bei ENDOR-Spektren der übernächsten Nachbarn können sehr viele Kerne beteiligt sein, so daß die Zuordnung der gemessenen ENDOR-Linien zu einzelnen Kernen schwierig wird. Es soll daher zunächst ein Überblick über die Symmetrieverhältnisse der übernächsten Nachbarn in bezug auf das Proton und ihre Auswirkung auf die ENDOR-Spektren gegeben werden. Anschließend werden die wichtigsten Meßergebnisse dargestellt und ihre Analyse erläutert.

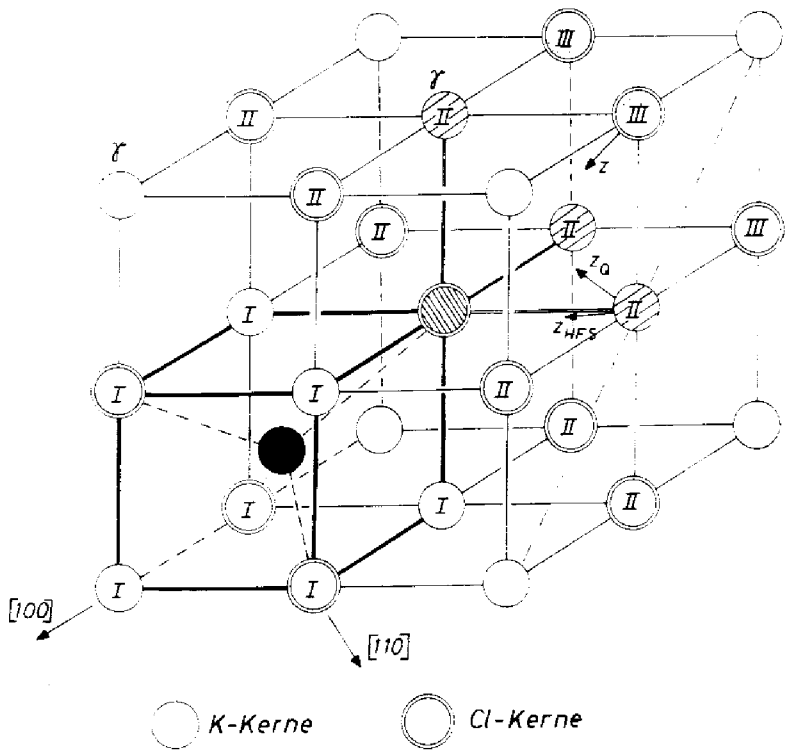

Fig. 9. Erweiterte Gitterumgebung des U_2-Zentrums

1. Ein Oktant der weiteren Gitterumgebung des U_2-Zentrums ist in Fig. 9 dargestellt. Die römischen Zahlen an den Kernorten bezeichnen die verschiedenen Schalen, die durch den Abstand der Kerne einer Schale zum Wasserstoffatom charakterisiert sind. Diese Abstände sind in Einheiten der Gitterkonstanten (Abstand nächster Nachbarn) für die 1. Schale $\frac{1}{2}\sqrt{3}$, für die 2. Schale $\frac{1}{2}\sqrt{11}$ und die 3. Schale $\frac{1}{2}\sqrt{19}$. Es gibt jeweils 12 K- und 12 Cl-Kerne in der 2. und 3. Schale. Dabei sind hinsichtlich ihrer Lage zum Wasserstoffatom die Cl- und K-Kerne in jeder Schale äquivalent.

Alle Kerne der 2. und 3. Schale liegen auf (110)-Ebenen, welche das Wasserstoffatom enthalten. Diese Symmetrieverhältnisse haben zur Folge, daß zwei Hauptachsen der HFS- und Quadrupoltensoren der Kerne in diesen Ebenen liegen müssen. Zur Bestimmung der Lage des Hauptachsensystems ist dann nur noch die Kenntnis eines Winkels, etwa zwischen einer Hauptachse und einer Kristallachse, nötig. Dieser Winkel kann für HFS-

und Quadrupol-Tensor verschieden ausfallen. Grundsätzlich lassen sich die ENDOR-Spektren von Kernen der 2. und 3. Schale nicht auf Grund ihrer Winkelabhängigkeit unterscheiden, wenn man im Rahmen der gegebenen Symmetrie beliebige Lagen der Tensoren zuläßt. Bei der Zuordnung gemessener Linien zu den Schalen müssen noch andere als reine Symmetrieargumente herangezogen werden.

2. Wird zur Aufnahme der Winkelabhängigkeit der ENDOR-Linien das Magnetfeld in einer (100)-Ebene gedreht, dann sind von den zwölf Kernen einer Schale immer je zwei äquivalent, so daß man im allgemeinen

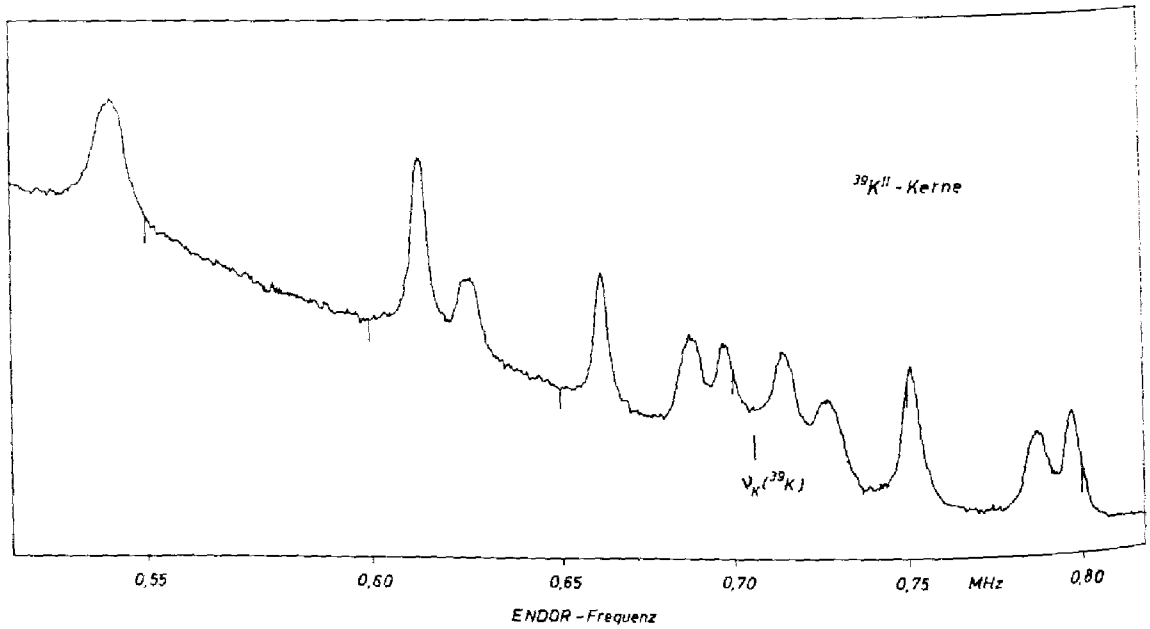

Fig. 10. ENDOR-Spektrum der K^{II}-Schale. $B_0 \| [100]$. Obere ESR-Liniengruppe gesättigt. $T = 77$ °K $\nu = 9320$ MHz

sechs Linien erhält, sofern keine Quadrupol-Wechselwirkung vorhanden ist. Für die K-Kerne der 2. Schale ist in Fig. 9 ein Paar äquivalenter Kerne mit γ bezeichnet (Felddrehung in (001)-Ebene). Die HFS-Wechselwirkungsenergie ist bei den übernächsten Nachbarn kleiner als die Kern-Zeeman-Energie, so daß der Schwerpunkt zwischen Summen- und Differenzfrequenz bei der Larmorfrequenz des Kerns (vgl. Gl. (9) liegt. Die Spektren der K-Kerne erscheinen deshalb in der Umgebung von 0,7 MHz, die der ^{35}Cl-Kerne bei 1,5 MHz.

3. Das „einfachste" Spektrum der übernächsten K-Kerne für B_0 in [100]-Richtung zeigt die Fig. 10. In diesem Fall sind in der 2. und 3. Schale jeweils acht und vier Kerne äquivalent, so daß man zwei HFS-Linien pro Schale erwartet. Das Spektrum zeigt symmetrisch zu $\nu_k(^{39}K)$ 6 Differenz- und 5 Summenfrequenzen. Aus technischen Gründen konnte zwischen 0,83 und ca. 1 MHz nicht gemessen werden, so daß die 6. Summenfrequenz fehlt. Die Messung oberhalb 1 MHz ergab keine weiteren den übernächsten K-Kernen zuzuordnenden Linien.

Mit 6 Linien bei $\Theta = 0°$ ist nur die Zuordnung möglich, daß es sich um Linien nur einer Schale mit Quadrupol-Aufspaltung handelt. Wir haben sie den Kernen der 2. Schale zugeordnet, weil diese näher am H^0-Atom und unmittelbare Nachbarn zu den Cl-Kernen der 1. Schale sind, deren isotrope Wechselwirkung so besonders groß ist. K^{III}-Kerne sind nur über eine Flächendiagonale zu den K^I-Kernen mit schwacher Wechselwirkung benachbart. Auch die theoretische Berechnung der mit

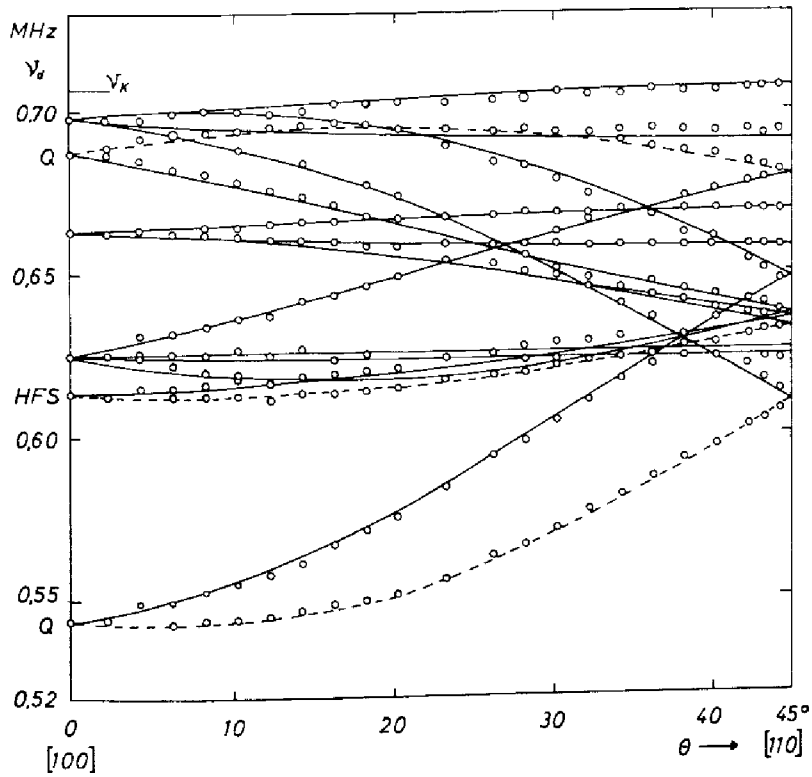

Fig. 11. Winkelabhängigkeit der Differenzfrequenzen der $^{39}K^{II}$-Kerne. Magnetfeld in der (001)-Ebene gedreht. Ausgezogene Kurven nach Anpassung theoretisch berechnet

dieser Zuordnung ermittelten Konstanten bestätigt die Zuordnung sehr gut (vgl. Kap. V). Jeder Cl^I-Kern hat 3 K^{II}-Kerne als unmittelbare Nachbarn. In Fig. 9 ist eine solche Konfiguration durch Schraffierung hervorgehoben.

4. Die Winkelabhängigkeit der Differenzfrequenzen für Drehung des Magnetfeldes in der (001)-Ebene ist in Fig. 11 dargestellt. An einigen Stellen ist es schwierig, die Winkelabhängigkeit einer Vielzahl eng benachbarter Linien nur aus den Meßpunkten zu entnehmen. Auch ist zunächst keine unmittelbar sichtbare Aufteilung in Quadrupol-Tripletts und HFS-Linien möglich. Die genaue Analyse erfolgte mit Gl. (19) unter gleichwertiger Berücksichtigung aller Terme in Störungstheorie 2. Ordnung. Dabei wurde von vermuteten Näherungslösungen in 1. Ordnung ausgegangen und die Parameter dann iterativ so lange variiert, bis das Ergebnis der Störungsrechnung 2. Ordnung befriedigende Übereinstim-

mung mit den vorhandenen Meßpunkten ergab. Es zeigte sich, daß die angegebene Zuordnung richtig ist. Die Unübersichtlichkeit geht hauptsächlich darauf zurück, daß Quadrupol-Wechselwirkung und HFS-Wechselwirkung von gleicher Größenordnung sind und für beide Gl. (7b) nicht ausreichend erfüllt ist, so daß in Störungsrechnung 2. Ordnung beträchtliche quadratische Glieder und Mischglieder auftreten.

Die ausgezogenen Linien in Fig. 11 stellen das Ergebnis dieser Rechnung dar. Die mit „HFS" bezeichneten Linien entsprechen dem Übergang $\frac{1}{2} \to -\frac{1}{2}$, die mit „$Q$" bezeichneten Linien sind die Quadrupol-Linien. Für ein Kernpaar sind in Fig. 11 die 3 zu einem „Quadrupolsystem" gehörenden Linien gestrichelt gezeichnet. Es fällt vor allem auf, daß die Quadrupol-Linien nicht mehr wie in 1. Ordnung symmetrisch zur HFS-Linie liegen.

5. Die Analyse ergibt, daß die Hauptachse z des HFS-Tensors nur um 2° von einer ⟨100⟩-Richtung abweicht. Die Quadrupol-Hauptachse ist um 15° gegen dieselbe ⟨100⟩-Richtung gekippt, und zwar gegensinnig zur Kippung der HFS-Hauptachse. In Fig. 9 haben wir für einen K^{II}-Kern die vermutliche Lage der Hauptachsen z_{HFS} und z_Q eingezeichnet. Sie liegen beide in der durch die gestrichelte Flächendiagonale angedeuteten (101)-Ebene. Der HFS-Tensor ist nicht mehr axialsymmetrisch, der Quadrupol-Tensor hat, wenn überhaupt, nur eine sehr kleine Abweichung von der Axialsymmetrie. Das Vorzeichen von q konnte nicht bestimmt werden. Die numerischen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die in Fig. 11 noch sichtbaren kleinen Abweichungen der theoretisch berechneten Kurven von den Meßpunkten könnten durch eine weitere Iteration bei der Anpassung der 6 Parameter weggebracht werden. Weil der rechnerische Aufwand infolge der 2. Ordnung groß ist und die bereits erzielte Genauigkeit ausreichend schien, haben wir darauf verzichtet. Zur Prüfung unserer Analyse des Spektrums haben wir auch noch die vollständige Winkelabhängigkeit bei einer Drehung des Magnetfeldes in einer (110)-Ebene gemessen und die Ergebnisse bestätigt.

Eine Wechselwirkung mit K^{III}-Kernen konnte nicht aufgelöst werden.

6. Ein ENDOR-Spektrum der übernächsten Cl-Kerne ist in Fig. 7 enthalten. Die Gruppe um 1,5 MHz gehört zu den ^{35}Cl-Kernen, die entsprechenden ^{37}Cl-Linien sind unter den K-Linien verborgen. Die Wechselwirkung ist schon so klein, daß die ENDOR-Linien sich eng um die Larmorfrequenz gruppieren und stark überlappen. Mit Sicherheit konnten wir nur die Winkelabhängigkeit der in Fig. 7 sichtbaren äußersten Linien der Gruppe verfolgen. Aus der Analyse ihrer Winkelabhängigkeit bei Drehung des Feldes in einer (100)- und einer (110)-Ebene und aus dem Verhältnis der ENDOR-Frequenzen sich entsprechender ^{35}Cl- und ^{37}Cl-Linien können wir sicher aussagen, daß es sich bei den erwähnten äußeren Linien um Quadrupol-Linien der Cl^{III}-Kerne handelt. Die Winkel-

abhängigkeit der dazugehörigen HFS-Linien konnten wir nicht ganz vollständig verfolgen, so daß wir die Konstanten nur mit ziemlich großen Fehlergrenzen angeben können (vgl. Tabelle 1). Die Hauptachsen (z) von HFS- und Quadrupol-Tensor liegen in einer (100)-Ebene näherungsweise in [110]-Richtung.

Weitere beobachtete ENDOR-Linien der Gruppe um 1,5 MHz gehören wahrscheinlich zu Cl^{11}-Kernen. Ihre Winkelabhängigkeit konnte nicht verfolgt werden, so daß wir die Konstanten nur der Größenordnung nach angeben können.

§ 2. *Intensität der ENDOR-Linien*

Bei den ENDOR-Linien der übernächsten Nachbarn haben wir die interessante Beobachtung gemacht, daß die Intensität der Linien sehr stark von der U_2-Zentren-Konzentration abhängt. Ab einer Konzentration von ca. $4 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} fällt die Signalhöhe mit zunehmender Konzentration stark ab, sie beträgt bei einer Konzentrationserhöhung um den Faktor 8 nur noch 5% des Wertes bei $4 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}. Die Linienhöhe der Nachbarkerne steigt dagegen linear mit der Konzentration an. Bei den übernächsten Nachbarn wurde die Höhe der ENDOR-Linien bezüglich der experimentellen Bedingungen somit hauptsächlich durch das Probenvolumen und diesen Konzentrationseffekt begrenzt. Näheres zu diesem Effekt ist in einem Anhang zur Dissertation beschrieben.

§ 3. *Elektronenspinresonanz*

Aus den Schwerpunkten der beiden Liniengruppen in Spektren hoher Auflösung wie in Fig. 3 haben wir mit Hilfe der Gl. (11a) und (11b) die isotrope HFS-Konstante des Protons und den g-Faktor des Elektrons mit größerer Genauigkeit als bisher[10] bestimmt zu:

$$a_p/h = 1378{,}4 \pm 0{,}2\ MHz \quad (77\,^\circ K),$$

$$g_e = 2{,}0033 \pm 1 \cdot 10^{-4}.$$

Zu einer genauen Bestimmung des g-Faktors muß man außer der Breitrabi-Formel auch noch den Einfluß der HFS-Wechselwirkung mit nächstbenachbarten Gitterkernen in einer Korrektur 2. Ordnung berücksichtigen[28]. Im Falle des KCl kommt dafür die Wechselwirkung mit den 4 Cl-Nachbarn in Frage, doch bleibt die Korrektur 2. Ordnung mit $|\Delta g^{(2)}| = 6{,}2 \cdot 10^{-5}$ im Rahmen der Meßgenauigkeit. Bei KBr ist sie rund 30mal so groß und hat einen erheblichen Einfluß auf den g-Faktor.

[28] SCHMID, D.: Diss. TH Stuttgart 1966.

Die Messungen ergaben, daß der g-Faktor des U_2-Zentrums in KCl außerhalb der Fehlergrenzen eine deutlich positive Verschiebung gegenüber dem des freien Elektrons aufweist. Die isotrope HFS-Konstante ist um 3% kleiner als beim freien Wasserstoffatom.

V. Diskussion der Meßergebnisse

Die ENDOR-Messungen bestätigen nochmals überzeugend das zuerst von DELBECQ, SMALLER und YUSTER[4] vorgeschlagene Modell des U_2-Zentrums als neutrales Wasserstoffatom auf Zwischengitterplatz. Die HFS-Konstanten der Cl-Nachbarkerne konnten wesentlich genauer bestimmt werden als mit der Elektronenspinresonanz. Die Ergebnisse bestätigen die Analyse der ESR-Messungen von KERKHOFF, MARTIENSSEN und SANDER[10]. Zusätzlich wurden auch die Wechselwirkungen mit den nächstbenachbarten K-Kernen und mit K- und Cl-Kernen der 2. und 3. Schale aufgelöst, so daß nunmehr die HFS-Wechselwirkung des U_2-Elektrons in KCl mit seiner Gitterumgebung weitgehend bekannt ist.

Die Experimente haben zu einigen überraschenden Ergebnissen geführt:

1. Das Verhältnis der isotropen HFS-Konstanten der Cl^I- und K^I-Kerne, die sich beide in äquivalenten Positionen zum Proton befinden, ist mit 24:1 außerordentlich groß. Selbst wenn man nach Gl. (2) das Verhältnis der Kernmomente von ^{35}Cl und ^{39}K berücksichtigt, so bedeutet es immer noch, daß die Elektronendichte am Ort der Cl^I-Kerne rund 12mal so groß ist wie an dem der K^I-Kerne.

2. Die isotrope HFS-Wechselwirkung der K-Kerne der 2. Schale ist unerwartet groß. Für die Kerne der 2. und 3. Schale erwartet man eine fast reine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron, weil die Wellenfunktion vornehmlich in der unmittelbaren Umgebung des Protons lokalisiert ist.

3. Bei allen Kernen wird eine Quadrupol-Wechselwirkung gemessen. Es deutet auf eine Gitterverzerrung in der Umgebung des H_i^0 hin.

Diese Beobachtungen verschärfen die Frage nach der Struktur der Wellenfunktion des U_2-Grundzustandes. Nach den Gl. (2) und (3) ist ihre Kenntnis für eine quantitative Diskussion der HFS-Konstanten notwendig. Rechnungen zur Wellenfunktion bzw. Hyperfeinstruktur des U_2-Zentrums liegen von MIMURA und UEMURA[12] und SAMMEL[29] vor. Ihre Ergebnisse sind hier jedoch nur bedingt brauchbar. Es soll deshalb im folgenden versucht werden, die Meßergebnisse mit einer näherungsweisen eigenen Rechnung zu diskutieren. Sie basiert auf der Orthogo-

[29] SAMMEL, B.: Diplomarbeit Univ. Frankfurt/Main 1964.

nalisierung der $1s$-Wasserstoff-Wellenfunktion zu den Ionenhüllen der umgebenden Ionen (Abschnitt 1) und berücksichtigt die gegenseitige Überlappung der Gitterionen-Eigenfunktionen (Abschnitt 2). Die Quadrupol-Wechselwirkungen werden mit der so gewonnenen Wellenfunktion des Zentren-Elektrons und infolge einer Gitterverzerrung diskutiert (Abschnitt 3).

§ 1. Orthogonalisierte Wasserstoff-Wellenfunktionen

Die entscheidende Rolle für die HFS-Konstanten der Nachbarkerne spielen die Beimischungen von Bahnfunktionen der Nachbarionen zur Wellenfunktion des ungepaarten Zentrenelektrons. Ebenso wie beim F-Zentrum[26, 27] würde man aus der Elektronenverteilung des vom Gitter unbeeinflußt gedachten Zentrenelektrons, also ohne Berücksichtigung dieser Beimischungen, HFS-Konstanten berechnen, die um 2 bis 3 Größenordnungen kleiner als die tatsächlich beobachteten sind. Die genaue Bestimmung der Gesamtwellenfunktion des Zentrums einschließlich der Beteiligung der Nachbarionen stellt ein äußerst kompliziertes Vielelektronenproblem dar. Man behilft sich gewöhnlich mit einer groben Näherung, indem man zunächst von einer Wellenfunktion des Zentrenelektrons ausgeht, die die Struktur der Nachbarionen unberücksichtigt läßt (beim F-Zentrum „Hüllfunktion" genannt[30]). In einem zweiten Schritt wird diese Wellenfunktion zu den Eigenfunktionen der Ionen orthogonalisiert. Durch die Orthogonalisierung wird die Verletzung des Pauli-Prinzips durch die Überlappung der Wellenfunktion des Zentrenelektrons mit den Ionenhüllen beseitigt. Sie trägt damit den wichtigsten Kräften innerhalb des Vielelektronenproblems Rechnung. Es zeigt sich, daß die durch Orthogonalisierung beigemischten Ionenfunktionen den Hauptbeitrag zu den HFS-Konstanten liefern, da sie in der Nähe des Kerns weit höhere Werte erreichen als die ursprüngliche Wellenfunktion des Zentrenelektrons.

Wir wenden diese Näherung auf das U_2-Zentrum an. Als Wellenfunktion des Zentrenelektrons übernehmen wir die unveränderte $1s$-Funktion des freien Wasserstoffatoms. Der Einfluß des elektrostatischen Gitterpotentials wird damit gegenüber dem Zentralpotential des Protons vernachlässigt. Auch eine mögliche Verzerrung des Gitters bleibt unberücksichtigt. In Anbetracht all dieser Näherungen kann unsere Rechnung nur als Abschätzung gelten.

Die Orthogonalisierung der Wasserstoff-Wellenfunktion

$$\Phi_H = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\, e^{-r/a_0} \qquad (a_0 = 0{,}529\,\text{Å}) \tag{22}$$

[30] Gourary, B.S., u. F.J. Adrian: Solid State Phys. **10**, 127 (1960).

nach dem Schmidt-Verfahren ergibt als Wellenfunktion des U_2-Zentrums:

$$\psi_{U_2} = N\left(\Phi_H - \sum_{i,\alpha} \langle \Phi_H | \psi_i^\alpha \rangle \psi_i^\alpha\right), \tag{23}$$

$$N = \left(1 - \sum_{i,\alpha} \langle \Phi_H | \psi_i^\alpha \rangle^2\right)^{-\frac{1}{2}}. \tag{24}$$

ψ_i^α sind die Bahnfunktionen der Rumpfelektronen des Ions α. Die Ionen K^+ und Cl^- haben beide die Edelgaskonfiguration des Ar. Als Bahnfunktionen wurden die Hartree-Fock-Funktionen der freien Ionen verwendet, die tabelliert vorliegen[31, 32].

Bei den Überlappungsintegralen in Gl. (23) handelt es sich um Zwei-Zentren-Integrale, die nicht geschlossen ausgeführt werden können. Solange sich die „Hüllfunktion" nur wenig über den Bereich des Ionenrumpfes bzw. der betreffenden Bahnfunktion ändert, kann sie in eine Taylor-Reihe um das Ionenzentrum entwickelt und das Integral auf diese Weise in ein Ein-Zentren-Integral transformiert werden, welches sich numerisch berechnen läßt[30, 33]. Das Verfahren führt jedoch bei der Berechnung der Überlappungsintegrale der stark lokalisierten Wasserstoff-Funktion Φ_H mit den ausgedehnten $3s$- und $3p$-Funktionen von K^+ und Cl^- zu großen Fehlern. Die Überlappungsintegrale wurden deswegen elementar nach einem graphisch-numerischen Verfahren ausgewertet. Ausdehnung und Unterteilung des Überlappungsraumes wurden so gewählt, daß die Integrale auf 3 bis 5% genau sind. In Tabelle 2 sind die numerischen Werte zusammengestellt.

Man erhält damit bei Berücksichtigung der wichtigsten Beimischungen für die Wellenfunktion des U_2-Zentrums in KCl:

$$\psi_{U_2} = 1{,}09\left[\Phi_H - \sum_{\alpha=1}^{4}(0{,}07\,\psi_{3s}^{Cl^\alpha} - 0{,}17\,\psi_{3p_z}^{Cl^\alpha}) - \sum_{\beta=1}^{4}(0{,}04\,\psi_{3s}^{K^\beta} - 0{,}06\,\psi_{3p_z}^{K^\beta})\right]. \tag{25}$$

In Gl. (25) (und im folgenden) sind Polarkoordinaten verwendet mit dem Ursprung im Nachbarkern und der z-Achse in der Verbindungslinie Nachbarkern-Proton (vgl. Fig. 12, die Überlappung ist dort schematisch dargestellt). Die Überlappungsintegrale der p_x- und p_y-Bahnfunktion des Cl^I- und K^I-Ions mit der Wasserstoff-Wellenfunktion sind dann gleich Null.

Die größten Beimischungen stellen erwartungsgemäß die $3s$- und $3p$-Bahnfunktionen der Cl^I-Nachbarn, in denen anschaulich gesprochen je $(0{,}07)^2 \cdot 100 = 0{,}49\%$ ($3s$) bzw. $(0{,}17)^2 \cdot 100 = 2{,}89\%$ ($3p$) des ungepaarten Elektrons untergebracht sind.

---

[31] HARTREE, D.R., and W. HARTREE: Proc. Roy. Soc. (London) A **156**, 45 (1936).
[32] HARTREE, D.R., and W. HARTREE: Proc. Roy. Soc. (London) A **166**, 450 (1938).
[33] BLUMBERG, W.E., and T.P. DAS: Phys. Rev. **110**, 647 (1958).

Tabelle 2. *Überlappungsintegrale* ($\times 10^2$)*

	$\lvert\Phi_H\rangle$	$\mathrm{Cl}^I{}_{3s}\rangle$	$\mathrm{Cl}^I{}_{3pz}\rangle$
$\langle \mathrm{Cl}^I{}_{3s}\rvert$	7,25		
$\langle \mathrm{Cl}^I{}_{3pz}\rvert$	17,0		
$\langle \mathrm{K}^I{}_{3s}\rvert$	4,0	1,23	6,11
$\langle \mathrm{K}^I{}_{3pz}\rvert$	6,3	2,57	7,14
$\langle \mathrm{Cl}^I{}_{2s}\rvert$	0,6		
$\langle \mathrm{Cl}^I{}_{1s}\rvert$	0,07		
$\langle \mathrm{K}^I{}_{2s}\rvert$	0,47	$9{,}9\cdot 10^{-2}$	0,84
$\langle \mathrm{K}^I{}_{1s}\rvert$	0,06	$1{,}3\cdot 10^{-2}$	0,11
$\langle \mathrm{Cl}^I{}_{2pz}\rvert$	0,24		
$\langle \mathrm{K}^I{}_{2pz}\rvert$	0,16		

* Die Vorzeichen der Integrale sind unberücksichtigt. Bei den Überlappungen mit p-Funktionen ist die z-Richtung immer in der Verbindungslinie der Ionen bzw. zum Proton.

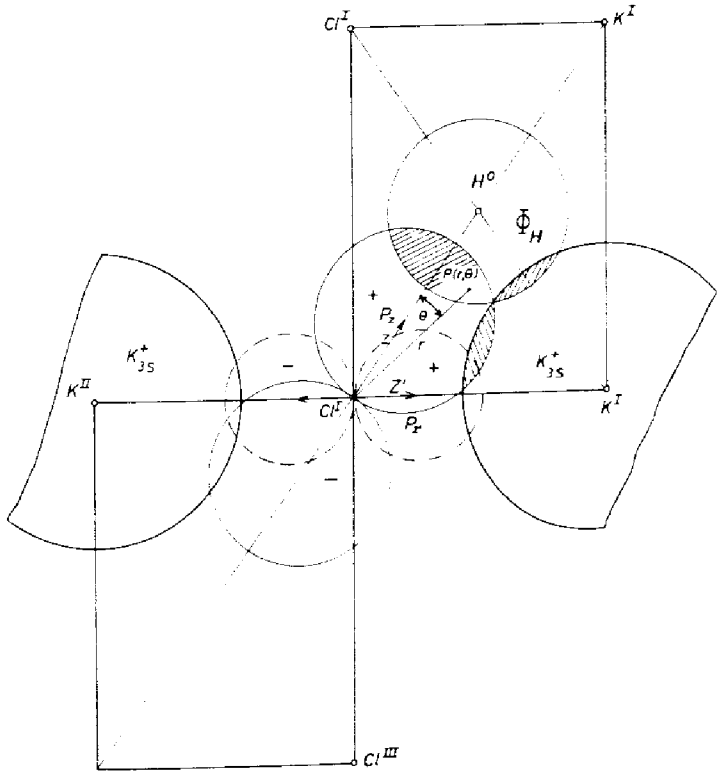

Fig. 12. Schematische Darstellung der Überlappung von Φ_H mit $\psi_{3p}^{\mathrm{Cl}^I}$ und der Überlappung benachbarter Ionen. Schnitt in einer (110)-Ebene

Zur Berechnung der isotropen Wechselwirkung eines bestimmten Kerns muß nur über die s-Funktionen seiner Hülle in Gl. (23) summiert werden, da nur diese eine nichtverschwindende Elektronendichte am Kernort haben. Bei der anisotropen HFS-Wechselwirkung tragen nur die

p-Funktionen bei. In Gl. (24) muß dagegen über sämtliche s- und p-Funktionen aller Nachbarionen summiert werden. Als Beispiel seien a und b für einen Cl^I-Kern nach den Gln. (2), (3), (6) und (23) explizit angegeben:

$$a^{Cl^I} = \frac{2}{3} g_I \mu_0 \mu_K g_e \mu_B N^2 \left| \left(\Phi_H (Cl^I) - \sum_{j=1}^{3} \langle \Phi_H | \psi_{js}^{Cl^I} \rangle \psi_{js}^{Cl^I}(0) \right) \right|^2, \tag{26}$$

$$b^{Cl^I} = \frac{1}{8\pi} g_I \mu_0 \mu_K g_e \mu_B N^2 \times \\ \times \int \frac{3\cos^2\Theta - 1}{r^3} \left(\Phi_H - \sum_{j=2}^{3} \langle \Phi_H | \psi_{jp_z}^{Cl^I} \rangle \psi_{jp_z}^{Cl^I} \right)^2 dV. \tag{27}$$

Die in Gl. (26) vorkommenden Funktionswerte $\psi_{js}(0)$ sind in den Hartree-Fock-Tabellen[31, 32] enthalten. Die Integrale der Zumischungen in Gl. (27) können als Produkte von Winkel- und Radialintegralen ausgedrückt werden. Nach der Winkelintegration läuft die Radialintegration auf eine Mittelung von $1/r^3$ über die p-Funktionen (bzw. der Produkte $2p \cdot 3p$) hinaus[19]. Letzteres kann mit Hilfe der Hartree-Fock-Tabellen numerisch ausgeführt werden. Die gemischten Terme mit $\Phi_H \cdot \psi_{jp_z}$ liefern nur verschwindend kleine Beiträge.

Tabelle 3. *Vergleich der experimentellen und theoretischen HFS-Konstanten (in MHz)*

Kern	Konstante	Experimentell	Theoretisch, mit Ionenüberlappungen	Theoretisch, ohne Ionenüberlappungen
$^{35}Cl^I$	a/h	23,74	17,2	18,9
	b/h	6,71	3,5	3,9
	$3q/h$	−0,174	−0,12	
$^{39}K^I$	a/h	0,983	1,65	4,55
	b/h	0,457	0,46	0,69
	$3q/h$	+0,045	+0,10	
$^{39}K^{II}$	a/h	0,123	0,080	$8 \cdot 10^{-4}$
	b/h	0,032	0,030	0,026
	$3q/h$	0,040	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	
$^{35}Cl^{III}$	a/h	0 ± 10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	~ 0
	b/h	$0{,}06 \pm 0{,}01$	0,030	0,024

In der rechten Spalte von Tabelle 3 sind die nach Gleichungen wie Gl. (26) und (27) berechneten HFS-Konstanten aufgeführt. Man muß feststellen, daß sich ein viel zu großer Wert der isotropen HFS-Konstanten der K^I-Kerne ergibt. Das Verhältnis $a(Cl^I)/a(K^I)$ ist 4 und nicht wie gemessen 24. Ferner ergibt sich eine Diskrepanz von 2 Größenordnungen

für $a(K^{II})$. Der experimentelle Wert von b (K^{II}) ist im wesentlichen der, den man erhält, wenn man die Dipol-Dipol-Wechselwirkung als Wechselwirkung mit dem am Ort des Protons lokalisiert gedachten Elektron abschätzt. Dem entspricht in Gl. (27) der Integralanteil

$$b^* = \int \Phi_H^2 \frac{3\cos^2\Theta - 1}{r^3}\, dV. \tag{28}$$

Der Anteil der Zumischungsterme in Gl. (27) ist bei den übernächsten Kernen sehr klein, während er bei den Nachbarkernen den Hauptteil ausmacht. Zu ähnlichen Ergebnissen – was die nächsten Nachbarkerne anbetrifft – kommen die Rechnungen von MIMURA und UEMURA[12] und SAMMEL[34]. Bei ihnen wurde zusätzlich versucht, den Einfluß des Potentials der Gitterumgebung durch Beimischung von Funktionen mit $4f$- und $5g$-Charakter zur $1s$-Wasserstoff-Funktion zu berücksichtigen. Die dabei sich ergebende tetraedrische Struktur der Wellenfunktion des Zentrenelektrons führt jedoch zu einer Erhöhung der Elektronendichte an den K-Nachbarn gegenüber der an den Cl-Nachbarn und somit nicht zu einer besseren Erklärung der Meßresultate. Wir glauben, daß der im folgenden besprochene, bisher nicht berücksichtigte Effekt der Überlappung der Gitterionen-Eigenfunktionen eine wesentlich wichtigere Rolle spielt.

§ 2. Berücksichtigung der gegenseitigen Überlappung der Gitterionen-Eigenfunktionen

Bei der Ableitung der Gl. (23) geht als wichtige Voraussetzung ein, daß die Bahnfunktionen benachbarter Gitterionen orthogonal zueinander sind. Die Hartree-Fock-Funktionen der freien Ionen überlappen sich jedoch im KCl-Gitter beträchtlich[35]. Die nach dem graphisch-numerischen Integrationsverfahren berechneten Überlappungsintegrale von $3s$- und $3p$-Funktionen benachbarter K^+- und Cl^--Ionen sind in Tabelle 2 angegeben*. Die Berücksichtigung ihrer Nichtorthogonalität hat zur Folge, daß sich die Zumischungskoeffizienten der Ionenfunktionen zu Φ_H ändern. Man kann den Sachverhalt so ausdrücken, daß z. B. eine Bahnfunktion des K^I-Nachbarn nicht nur über die direkte Überlappung $\langle \Phi_H | \psi_{3s}^{K^I} \rangle$ beigemischt wird, sondern auch auf dem Umweg über die 3 ihm benachbarten Cl^I-Nachbarn (vgl. Fig. 9) vermöge der kombinierten

* Nach Fertigstellung des Manuskripts wurde eine Berechnung der Überlappungsintegrale der äußeren Schalen benachbarter Ionen in Alkalihalogeniden von D. W. HAFEMEISTER und W. H. FLYGARE (J. Chem. Phys. **43**, 795 (1965)) veröffentlicht. Die Werte für KCl stimmen mit den unseren innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen überein.

[34] SAMMEL, B.: phys. stat. sol. **12**, 1, short note.

[35] LÖWDIN, P. O.: Advances in Phys. **17**, (1956).

Überlappungen $\langle \Phi_H | \psi^{Cl^I} \rangle$ und $\langle \psi^{Cl^I} | \psi^{K^I} \rangle$. Der Effekt wirkt sich tatsächlich am stärksten auf a (K^I) aus, da dort der relativ kleinen Überlappung $\langle \Phi_H | \psi^{K^I}_{3s} \rangle$ die wesentlich größeren Überlappungen von Φ_H mit den Cl^I-Funktionen gegenüberstehen. Auch hat die Beimischung auf dem Umweg über die Cl^I-Ionen das umgekehrte Vorzeichen wie die direkte Beimischung, so daß sich insgesamt die Zumischung von K^I-Bahnfunktionen verkleinert. Das einfache Überlappungsintegral in Gl. (23) ist also nach dieser Überlegung zu ersetzen durch

$$\langle \Phi_H | \psi^{K^I}_{3s} \rangle \to \Big\{ \langle \Phi_H | \psi^{K^I}_{3s} \rangle - 3 \langle \Phi_H | \psi^{Cl^I}_{3s} \rangle \langle \psi^{Cl^I}_{3s} | \psi^{K^I}_{3s} \rangle - \\ - 3 \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \Phi_H | \psi^{Cl^I}_{3p_z} \rangle \langle \psi^{Cl^I}_{3p_z} | \psi^{K^I}_{3s} \rangle \Big\}. \tag{29}$$

Der Faktor $1/\sqrt{3}$ im letzten Term kommt daher, daß die z-Achse der Überlappung $\langle \psi^{Cl^I}_{3pz} | \psi^{K^I}_{3s} \rangle$ die Verbindungsachse $Cl^I - K^I$ ist und nicht die [111]-Richtung (vgl. Fig. 12). Für die Überlappungen von Φ_H mit $\psi^{K^+}_{3p}$, $\psi^{Cl^-}_{3s}$ und $\psi^{Cl^-}_{3p}$ ergeben sich ganz entsprechende Ausdrücke. Gl. (29) stellt eine Näherung dar, die solange ausreicht, als sich durch die Berücksichtigung der Ionenüberlappung die endgültigen Beimischungen nicht sehr stark ändern. In unserem Fall wird bei den Nachbarionen nur der Beimischungskoeffizient für $\psi^{K^+}_{3s}$ erheblich durch die Ionenüberlappung geändert. Die Rechnung wurde deshalb an dieser Stelle einmal iterativ verbessert.

In Tabelle 3 sind die mit Ionenüberlappung berechneten HFS-Konstanten angegeben. Der Wert für $a(K^I)$ ist wesentlich kleiner geworden, das Verhältnis $a(Cl^I)/a(K^I)$ ist jetzt 10,4. Die Berücksichtigung der Überlappung von K^I und Cl^I bringt also eine entscheidende Verbesserung. Sie macht das große Verhältnis der isotropen HFS-Konstanten von Cl^I- und K^I-Kernen besser verständlich.

Weiterhin bietet die Ionenüberlappung eine ausgezeichnete Erklärung der verhältnismäßig großen isotropen Wechselwirkung $a(K^{II})$, die praktisch nur durch kombinierte Überlappung über das dem Zentrum benachbarte Cl^I-Ion zustande kommt (vgl. Fig. 12).

Ungeklärt bleibt die Lage der Hauptachsen der anisotropen Wechselwirkungen für die K^{II}- und Cl^{III}-Kerne. Der Anteil der Überlappung $Cl^I - K^{II}$ bzw. $Cl^I - Cl^{III}$ an der Wechselwirkungskonstanten b dieser Kerne ist nach unserer Rechnung klein gegenüber dem Beitrag der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung, d.h. dem Term b^* (Gl. (28)). Demnach sollten die Hauptachsen nahezu in Richtung der Verbindungslinie Kern-Proton liegen. Auch ist $b(Cl^{III})$ beträchtlich größer als mit Gl. (27) berechnet.

§ 3. *Quadrupol-Wechselwirkung*

Die Quadrupol-Wechselwirkung ist nach Gl. (4) an das Vorhandensein eines elektrischen Feldgradienten am Kernort geknüpft. Die abgeschlossenen Elektronenschalen von K^+ und Cl^- erzeugen keinen Feldgradienten an den Kernorten. Setzt man zunächst ein unverzerrtes Gitter voraus, so kann die beobachtete Quadrupol-Wechselwirkung der Nachbarkerne nur von einem Feldgradienten herrühren, der auf die positive Punktladung des Protons und die Ladungsverteilung des U_2-Elektrons zurückgeht. Das Proton erzeugt am Ort des Nachbarkerns α den Feldgradienten $V_{zz}=2e/R_\alpha^3$ (R_α=Abstand Proton-Nachbarkern). Nach STERNHEIMER und FOLEY[36,37] ist jedoch noch ein Korrekturfaktor $(1-\gamma_{\infty,\alpha})$ anzubringen, weil das Kernquadrupolmoment mit einem „effektiven" Feldgradienten in Wechselwirkung steht, der durch die Polarisation der Ionenhülle zustande kommt. Bei einer Ladungsverteilung $\rho(r)$, die sich nicht vollständig außerhalb des Ionenradius befindet, muß dem Effekt durch $\rho(r)\,(1-\gamma_\alpha(r))$ Rechnung getragen werden. Die Berechnungen von STERNHEIMER et al.[36] zeigen, daß $(1-\gamma(r))\approx 1$ für $r<R_i$ (R_i=Ionenradius) und daß $\gamma(r)$ seinen asymptotischen Wert γ_∞ schnell erreicht. Für unsere Abschätzung kann $\gamma(r)$ daher durch eine Stufenfunktion angenähert werden, derart daß

$$1-\gamma(r)=1 \qquad r\leqq R_i$$

$$\gamma(r)=\gamma_\infty \qquad r\geqq R_i\,.$$

Nach Gl. (4) mit der Elektronenverteilung nach Gl. (23) erhält man somit für die Quadrupol-Konstanten der Nachbarkerne:

$$q^\alpha=\frac{e^2 Q^\alpha}{4I(2I-1)}\left\{\frac{2}{R_\alpha^3}(1-\gamma_{\infty,\alpha})-\right.$$
$$\left.-(1-\gamma_{\infty,\alpha})\int\limits_{r\geqq R_i}\Phi_H^2\frac{3\cos^2\Theta-1}{r^3}\,dV-\int\limits_{r\leqq R_i}\psi_{U_2}^2\frac{3\cos^2\Theta-1}{r^3}\,dV\right\} \tag{30}$$

r, Θ wie in Fig. 12. Das Ergebnis der Rechnung ergibt für die K^I- und Cl^I-Kerne eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den Meßwerten einschließlich des richtigen Vorzeichens (vgl. Tabelle 3). Mehr kann von der Abschätzung angesichts der Unsicherheiten in ψ_{U_2} und der groben Berücksichtigung der Sternheimer-Korrektur nicht erwartet werden. Die Abschätzung zeigt jedoch, daß die beobachteten Quadrupol-Konstanten der Nachbarkerne ohne die Annahme einer großen Gitterver-

[36] STERNHEIMER, R.M., and D. TYCKO: Phys. Rev. **93**, 734 (1954).
[37] STERNHEIMER, R.M., and H.M. FOLEY: Phys. Rev. **102**, 731 (1956).

zerrung auf Grund der unvollkommenen Abschirmung des Protons und der Überlappung von Φ_H mit den Ionenhüllen verstanden werden können.

Für die K^{II}-Kerne ist die Protonenladung vollständig durch das Wasserstoffelektron abgeschirmt. Der in Tabelle 3 angegebene Wert kommt durch die Überlappung der Cl^I -und K^{II}-Ionen (dritter Term in Gl. (30)) zustande. Um das Meßergebnis zu verstehen, muß man annehmen, daß der Feldgradient am Ort der K^{II}-Kerne durch eine Gitterverzerrung hervorgerufen wird. Man kann abschätzen, welche Verzerrung der Nachbarkerne den beobachteten Wert $q(K^{II})$ erklären würde, wenn man das aus Symmetriegründen in [111]-Richtung verschoben gedachte Cl^I-Ion durch ein elektrisches Dipol-Moment $M = e\zeta d$ (d = Gitterkonstante, ζ = Verzerrungsparameter) ersetzt und dessen Feldgradienten am Ort des K^{II}-Kernes berechnet: eine Verzerrung von $0.025d$ würde genügen, um das Meßergebnis zu erklären.

Eine Abschätzung des Madelung-Feldgradienten am Ort eines um $0{,}025d$ in [111]-Richtung verschobenen Nachbarkerns ergibt ca. 5% (K^I) bzw. 10% (Cl^I) Änderung seiner Quadrupol-Konstante.

Die Quadrupol-Wechselwirkung der K^{II}-Kerne zeigt somit, daß durch den Einbau des Wasserstoffatoms auf Zwischengitterplatz das umgebende Gitter etwas, aber wenig, verzerrt wird.

§ 4. *Proton-Wechselwirkung und g-Faktor*

Die nach Gl. (23) berechnete isotrope HFS-Konstante des Protons wird infolge des Normierungsfaktors N um 18% größer als beim freien Wasserstoff ($N^2 = 1{,}18$) wohingegen der Meßwert knapp 3% kleiner ist. Weiterhin erwartet man mit ψ_{U_2} nach Gl. (23) eine negative g-Verschiebung[38] im Gegensatz zum Meßergebnis, das eine deutlich positive g-Verschiebung ergibt. Diese Diskrepanzen müssen zunächst unerklärt bleiben. Sie finden sich auch bei anderen Systemen[18,39].

§ 5. *Schlußbemerkung*

Die theoretische Abschätzung der HFS-Konstanten hat gezeigt, daß man bei Berücksichtigung der Überlappung benachbarter Ionen sowohl die Größenordnung der gemessenen Konstanten als auch ein großes Verhältnis der isotropen HFS-Konstanten der Cl^I und K^I-Kerne erklären kann ohne eine auf die Cl^I-Ionen hin orientierte tetraedrische Verzerrung der Wellenfunktion annehmen zu müssen. Die verbleibenden quantitativen Unstimmigkeiten sind durch die verwendeten Näherungen mehr als

[38] ADRIAN, F.J.: Phys. Rev. **107**, 488 (1957).
[39] WELBER, B.: Phys. Rev. **136**A, 1408 (1964).

begründet. Das gilt nicht für die Lage der Hauptachsen der Kerne K^{II} und Cl^{III} und für die unter 4. besprochenen Tatsachen. Zu ihrer Erklärung sind offensichtlich zusätzliche Konzepte nötig.

Einzelheiten zur Zentrenherstellung und Detail-Rechnungen zur Analyse der ENDOR-Spektren und zur theoretischen Interpretation der HFS-Konstanten sind in einem Anhang zur Dissertation niedergelegt.

Herrn Professor Dr. H. Pick gilt mein herzlicher Dank für die Aufnahme in sein Institut sowie für wohlwollende Förderung und sein ständiges Interesse am Fortgang der Arbeit.

Besonders danken möchte ich auch Herrn Dr. H. Seidel für die Anregung zu dieser Arbeit und zahlreiche wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Dankend erwähnen möchte ich die gute Zusammenarbeit mit Herrn Professor Dr. H.C. Wolf und der Resonanzgruppe seines Instituts.