

**Elektronenspinresonanz- und
ENDOR-Untersuchung
von atomarem Wasserstoff in
Alkalihalogeniden**

H a b i l i t a t i o n s s c h r i f t
zur Erlangung der Lehrberechtigung (*venia legendi*)
für das Fach
Physik
an der Universität Stuttgart

vorgelegt von
Johann-Martin Spaeth

Juni 1969

4

Arbeit
aus dem 2. Physikalischen Institut der
Universität Stuttgart

90
22110
TA

~~172/300/177~~

Univ.
Bibliothek
Bielefeld

BI 998/376001+01



Inhalt:

I.	Einleitung	3
II.	Experimentelles	
	1. Herstellung von H_1^O -Zentren	6
	2. ESR- und ENDOR-Messungen	8
	3. Messungen des Magnetfeldes	9
III.	Analyse der ESR- und ENDOR-Spektren	
	1. Der Spin-Hamiltonoperator	9
	2. Übersicht über die Analyse der ESR- und ENDOR-Spektren	10
	2.1. ESR-Übergänge	12
	2.2. ENDOR-Übergänge	15
	3. ESR-Spektren	17
	4. ENDOR-Spektren	21
	4.1. Die nächsten Nachbarn	21
	4.2. Kerne höherer Schalen	24
	5. Intensität der ENDOR-Linien	30
	6. Korrekturen bei der Analyse der ENDOR-Spektren	
	6.1. Quantisierung des Elektrons	30
	6.2. Quantisierung des Kernspins bei Kernen der 1. Schale	32
	6.3. Kerne höherer Schalen	33
	7. Korrekturen bei der Analyse der ESR-Spektren	
	7.1. SHF-Wechselwirkung der nächsten Nachbarn	35
	7.2. Bestimmung des g-Faktors	35
	7.3. Bestimmung der Proton-HF-Konstanten	41
IV.	Experimentelle Ergebnisse	
	1. Proton-HF-Konstanten	41
	2. g-Faktor	42
	3. SHF- und Quadrupol-Konstanten der Kerne der 1. Schale	42
	4. SHF- und Quadrupol-Konstanten der Kerne der 2. und 3. Schale	44
	5. Isotopeneffekt	47
V.	Zur theoretischen Interpretation der Messergebnisse	
	1. Einleitung	49
	2. Orthogonalisierte Wasserstoff-Wellenfunktion (Schmidt-Orthogonalisierung)	51

V.	3. Berücksichtigung der Ionenüberlappung (Löwdin-Orthogonalisierung)	60
	4. Kovalenz	67
	5. Konfigurationsmischung	70
	6. Variationsrechnung	72
	7. Quadrupol-Wechselwirkung	73
	8. Isotopeneffekt	74
	9. g-Faktor	79
	10. Schlussbemerkung	80
	Zusammenfassung	81
	Literaturverzeichnis	83
	Anhänge:	
	A. Überlappungsintegrale in KF, NaCl, KCl, RbCl, KBr	86
	B. Abstandsabhängigkeit der Überlappungsintegrale $\langle \phi_n \psi_i \rangle$	91
	C. $\langle 1/r^3 \rangle$ und $\psi_i(0)$ für Na^+ , K^+ , Rb^+ , F^- , Cl^- , Br^-	92
	D. Analytische Ausdrücke zur Berechnung von Überlappungsintegralen	93

I. Einleitung

Die Analyse von Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektren von paramagnetischen Störstellen in diamagnetischen Festkörpern gibt in vielen Fällen Auskunft über die atomistische Struktur der Störstellen und über die magnetischen Wechselwirkungen ihrer ungepaarten Elektronen. Die magnetischen Wechselwirkungen bestehen zwischen den magnetischen Momenten der ungepaarten Elektronen und denen der Atomkerne. Man beobachtet Wechselwirkungen mit den Kernen des paramagnetischen Atoms, Ions oder Moleküls selbst (Hyperfein(HF)-Wechselwirkung) und in manchen Fällen auch mit Kernen der nächsten Gitterumgebung (Superhyperfein (SHF)-Wechselwirkung). Mit der Methode der Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR) können die SHF-Wechselwirkungen wesentlich genauer als mit der ESR und mit einer viel grösseren Zahl von umgebenden Gitterkernen bestimmt werden. Man gewinnt so ein sehr detailliertes und präzises Bild von der Störstelle hinsichtlich seiner Spin-Wechselwirkungen mit den Zentralkernen und denen der Gitterumgebung.

Die HF- und SHF-Wechselwirkungen sind ein direktes Mass für die Verteilung der ungepaarten Spindichte auf das Zentrum (d.h. paramagnetisches Atom, Ion u.s.w.) und die Gitterumgebung.

Nehmen wir als Beispiel ein paramagnetisches Atom mit einem Kern und einem ungepaarten Elektron. Durch den Einbau in den Kristall wird das Elektron Wechselwirkungen mit den Bausteinen der Gitterumgebung erfahren, wodurch seine Wellenfunktion gegenüber der im freien Atom verändert werden wird. Durch die Messung der HF- und SHF-Wechselwirkungen gewinnt man eine genaue Kenntnis des Verlaufs der Wellenfunktion des Zentrenelektrons am Zentralatom und in der Gitterumgebung.

Eine theoretische Berechnung der elektronischen Wellenfunktion zur Deutung der HF- und SHF-Daten einer solchen paramagnetischen Störstelle stellt ein sehr schwieriges Vielteilchenproblem dar, da die Elektronenhüllen der umgebenden Gitterbausteine mitberücksichtigt werden müssen. Das Problem konnte auch bei Anwendung grob vereinfachender Näherungen noch nicht befriedigend gelöst werden.

Als sehr einfache paramagnetische Störstelle wurde das F-Zentrum

(= Elektron auf Anion-Leerstelle) in Alkalihalogeniden ausführlich untersucht [1]. Die Schwierigkeit bei der theoretischen Interpretation der Messergebnisse besteht bei F-Zentren hauptsächlich darin, dass es sich um eine gittereigene Fehlstelle handelt und man keine sichere Ausgangsfunktion für die Berechnung der Zentrenwellenfunktion besitzt. Das Problem wird einfacher, wenn die Störstelle aus einem paramagnetischen Atom in einem einfachen Kristall besteht, da man dann in 1. Näherung von der Wellenfunktion des Atomelektrons bei der Berechnung der Wechselwirkungen mit der Gitterumgebung ausgehen kann.

Eine solche einfache Störstelle ist seit langem in der Physik der Farbzentren in Alkalihalogeniden als U_2 -Zentrum bekannt [2]. Es handelt sich dabei um ein neutrales Wasserstoffatom auf Zwischengitterplatz (Fig. 1). (Das Zentrum sei im folgenden als

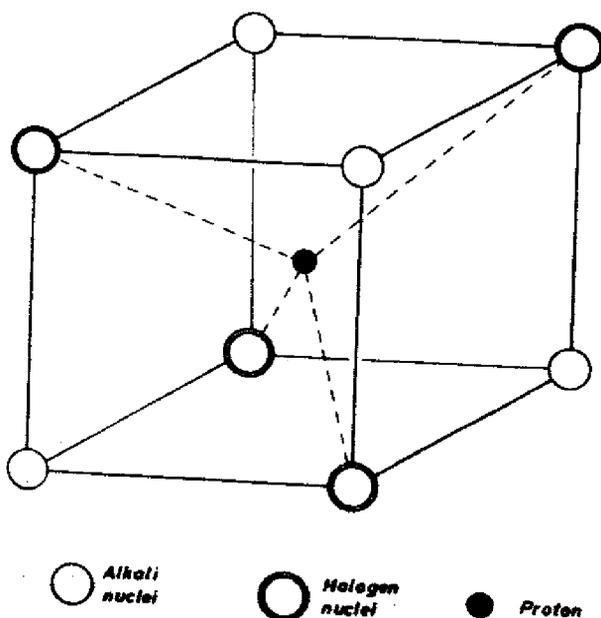


Fig. 1 Modell des H_1^0 -Zentrums

H_1^0 -Zentrum bezeichnet [2], i = interstitial). H_1^0 -Zentren wurden in einigen Alkalihalogeniden ausführlich mit ESR und ENDOR [3, 4, 5, 6] untersucht und ihre atomistische Struktur ist völlig sichergestellt. Für die Problemstellung der Bestimmung der Struktur des elektronischen Grundzustands einer paramagnetischen Störstelle im Festkörper ist das H_1^0 -Zentrum ein ausgesprochenes Modell-Zentrum.

Der elektronische Zustand des Zentrenelektrons ist der einfachstmögliche ($1s$), das H^O -Atom ist ungeladen und wird in erster Näherung nicht von elektrischen Kristallfeldern beeinflusst und das kubische Ionengitter der Alkalihalogenide stellt ein verhältnismässig einfaches System dar. Bei diesem einfachen Modell-Zentrum kann man hoffen einmal zu einer quantitativen Deutung der Messergebnisse vorzustossen.

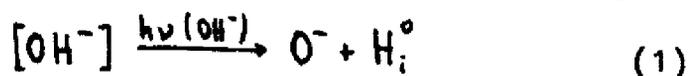
In der vorliegenden Arbeit werden über die schon seit einiger Zeit bekannten ESR- [5,6] und ENDOR-Ergebnisse [3,4] und über neuere, zum Teil noch unveröffentlichte Ergebnisse berichtet. Die Herstellung der H_1^O -Zentren und die Analyse der ESR- und ENDOR- Spektren, soweit sie anderweitig ausführlich dargestellt sind [3,27] , werden nur skizzenhaft beschrieben.

Eine theoretische Berechnung der experimentellen Daten wird zunächst nach dem schon früher angewandten Verfahren der orthogonalisierten Hüllfunktion [42,3,4] durchgeführt. Anschliessend wird der Einfluss einer kovalenten Bindung des Wasserstoffatoms an die vier nächstbenachbarten Halogenionen diskutiert. Die theoretischen Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren verglichen.

II. Experimentelles

1. Herstellung von H_1° -Zentren

Wasserstoffatome auf Zwischengitterplatz kann man in Alkali-halogeniden durch eine photochemische Zerlegung von OH^- -Zentren bei tiefen Temperaturen nach der Gleichung



erzeugen [2,7-12] (die eckige Klammer in (1) bedeutet Gitterplatz, i = interstitial bzw. Zwischengitterplatz). In welcher Form der verbleibende Sauerstoff nach der Reaktion vorliegt ist noch ungeklärt.

Zur Zentrenherstellung wurden mit Alkalihydroxid dotierte Alkalihalogenid-Einkristalle, welche nach Kyropoulos aus analysenreinem Material gezogen wurden, je nach Alkalihalogenid bei 77 °K oder tieferen Temperaturen im Bereich der OH^- -Absorptionsbanden bestrahlt. Die OH^- -Zentren absorbieren im fernen Ultraviolett [13]. Die langwelligste OH^- -Bande der untersuchten Kristalle hat RbBr mit dem Maximum bei ca. 230 nm. Aus apparativen Gründen war unvermeidlich, dass sich zwischen Bestrahlungsquelle und Kristall eine kurze Luftstrecke befand, sodass wegen der starken Luftabsorption im fernen UV nur bis etwa 186 nm herab in die Kristalle eingestrahlt werden konnte.

Ein Beispiel für die photochemische Erzeugung von H_1° -Zentren aus OH^- -Zentren ist anhand optischer Absorptionsmessungen in RbCl in Fig. 2 dargestellt. Eine wichtige Voraussetzung für erfolgreiche ENDOR-Messungen ist eine genügend hohe Zentrenzahl. Sie muss um 2 - 3 Größenordnungen höher sein als für ESR-Messungen [14,3]. Schwierigkeiten bei der Erzielung hoher Zentrenzahlen ergeben sich dadurch, dass die Probengrösse durch den Resonator begrenzt ist (grösstmögliche Abmessungen im X-Band 6 x 8 x 10 mm) und die photochemische Umwandlung nur solange fortschreitet, als man mit dem Bestrahlungslicht in den Kristall eindringen kann. Letzteres kann dadurch beeinträchtigt werden, dass bei Einstrahlung in die OH^- -Bande z.B. mit dem ungefilterten Licht einer Deuteriumlampe auch in die entstehende H_1° -Bande mit eingestrahlt wird, wobei aus H_1° -Zentren als Folgeprodukt unter anderem U-Zentren entstehen, deren Absorption im Falle des KCl z.B. die

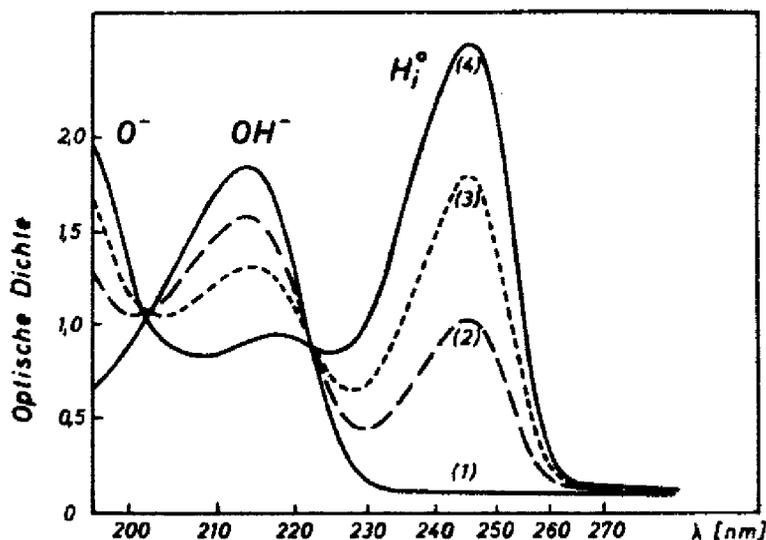


Fig. 2 Photochemische Erzeugung und optische Absorption von H_1^0 -Zentren in RbCl. Die Bestrahlung erfolgte mit einer UV-Lampe ohne Filter. (1) unbestrahlter Kristall, (2) nach 5 Min. Bestrahlung, (3) nach 10 Min. Bestrahlung, (4) nach 30 Min. Bestrahlung. Kristalldicke 0,75 mm, Dotierung $1 \cdot 10^{-4}$ RbOH in der Schmelze, Messtemperatur 77°K .

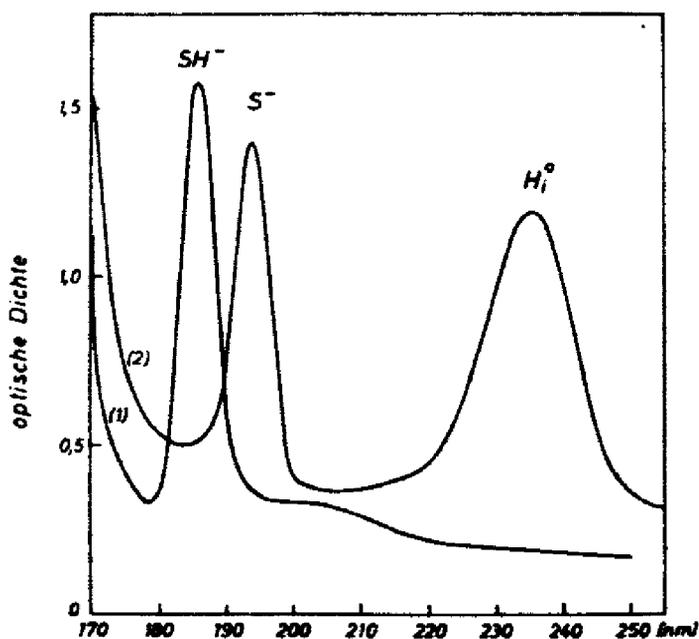


Fig. 3 Photochemische Erzeugung und optische Absorption von H_1^0 -Zentren in KCl. Die Bestrahlung erfolgte mit einem Aluminium-Funken. (1) unbestrahlter Kristall, (2) nach ca. 80 Min. Bestrahlung. Kristalldicke 0,45 mm, Messtemperatur 77°K . Der Kristall wurde in einer Atmosphäre von 3 Torr H_2S und 20 Torr Ar nach Kyropoulos gezogen.

OH^- -Bande immer mehr überdeckt und ihren Abbau verhindert. Die Schwierigkeit kann in wenigen Fällen wie im KCl dadurch umgangen werden, dass man bei der photochemischen Reaktion von SH^- -Zentren anstelle von OH^- -Zentren ausgeht und mit einem Aluminium-Funken in die SH^- -Bande einstrahlt. [22]. Die SH^- -Bande wird durch Banden von Folgeprodukten viel weniger überlagert, vgl. Fig. 3. Auf diese Weise konnten im Resonator maximal $1,6 \cdot 10^{18}$ H_1^{O} -Zentren erhalten werden.

In anderen Fällen musste nach einer geeigneten Bestrahlungsquelle gesucht werden, deren Intensität hauptsächlich im Bereich der OH^- -Bande beschränkt bleibt. Wegen der kleinen Quantenausbeute des photochemischen Prozesses ist man auf intensive Strahlungsquellen angewiesen.

Eine ausführliche Darstellung der Erzeugung möglichst hoher Konzentrationen von H_1^{O} -Zentren in Alkalihalogeniden findet sich bei Sturm [15].

II. 2. ESR- und ENDOR-Messungen

Die ESR-Messungen erfolgten an einem X-Band Spektrometer mit Überlagerungsempfang [16]. Die ENDOR-Messungen wurden nach dem von Seidel [14, 17] entwickelten Verfahren der stationären Elektronen-Kern-Doppelresonanz an dem von ihm gebauten Spektrometer [16] durchgeführt. Für die vorliegende Arbeit wichtige Details der Messanordnung sind in [3] beschrieben.

Einige Messungen wurden an einem K-Band ENDOR-Spektrometer durchgeführt [18, 19]. Die Messung im K-Band bringt gegenüber dem X-Band dann Vorteile, wenn es aus photochemischen Gründen nicht gelingt in einer mehrere mm dicken Probe eine homogene hohe Konzentration an H_1^{O} -Zentren zu erzeugen. Bei gleicher Spektrometerempfindlichkeit und gleicher Zentrenkonzentration genügt im K-Band eine Probe von ca. 2 mm Dicke (X-Band: 6 mm), sodass das Einstrahllicht nur ca. 1/3 so tief wie im X-Band eindringen muss. In NaCl und KBr konnten ENDOR-Messungen nur im K-Band durchgeführt werden, während im KCl und RbCl die Messungen im X-Band erfolgreich waren.

II. 3. Messung des Magnetfeldes

Das Magnetfeld wurde im allgemeinen mit einem Hallgenerator mit einer relativen Genauigkeit von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ im Bereich von 3000 bis 4000 G gemessen [20].

Für eine genaue g-Faktor-Bestimmung muss jedoch neben einer genauen Messung der Mikrowellenfrequenz (Messung mit Schomandl-Dekade auf 10^{-6}) eine genauere Feldmessung durchgeführt werden. Mit Hilfe eines stabilisierten Protonenresonanzmessgerätes der Firma AEG konnte das Magnetfeld im Bereich zwischen 3000 und 4000 G auf ± 50 mG gemessen werden. Die Protonenresonanzsonde konnte leider während der ESR-Messung nicht in den Hohlraumresonator eingebracht werden, sodass während der Messung das Feld nur ausserhalb des Resonators bestimmt werden konnte. Eine Prüfung der Felddifferenz zwischen dem Feld am Probenort und einer definierten Stelle ausserhalb des Resonators auf einem Polschuh mit Hilfe von 2 Protonenresonanzsonden ergab eine Felddifferenz von 600 mG bei einer Feldstärke von 3000 bis 3600 G derart, dass das höhere Feld am Probenort herrschte. Diese Felddifferenz war jedoch nur bei einem bestimmten Ein- und Ausschaltprogramm des Magneten reproduzierbar, welches für die g-Faktor-Messung streng eingehalten wurde. Dadurch wurde sichergestellt, dass man sich immer auf derselben Hystereseurve des Magneten bewegte. Die Felddifferenz konnte auf höchstens ± 40 mG reproduziert werden [15].

III. Analyse der ESR- und ENDOR-Spektren

1. Der Spin-Hamiltonoperator

Die HF-Struktur des H_1^0 -Zentrums wird durch folgenden Spin-Hamiltonoperator vollständig beschrieben:

$$H_A = g_e \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{S}_A + \sum_l (\vec{I}_{Al} (\alpha_{Al} + \tilde{B}_{Al}) \vec{S}_A - g_{N,l} \mu_N \vec{B}_0 \cdot \vec{I}_{Al} + I_{Al} \tilde{Q}_{Al} I_{Al}) \quad (2)$$

Elektronen- Zeeman-	HF- und SHF-	Kern- Zeeman-	Quadrupol- Term.
------------------------	-----------------	------------------	---------------------

Der erste Term beschreibt die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektrons mit dem äusseren Magnetfeld, der zweite die Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment des zentralen Proton (HF-Wechselwirkung) und den Kernmomenten der das H_1^O -Atom umgebenden Gitterkerne (SHF-Wechselwirkung). Der dritte Term berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen den Kernmomenten und dem äusseren Magnetfeld und der vierte Term beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Kern-Quadrupolmomenten und einem elektrischen Feldgradienten. Die Summe läuft über alle Kerne, die mit dem Zentrenelektron in Wechselwirkung stehen.

Es bedeuten: g_e = g-Faktor des Elektrons, μ_B = Bohrsches Magneteton, $g_{I,1}$ = Kern-g-Faktor von Kern 1, μ_K = Kernmagneteton, \vec{S}_A , \vec{I}_A Elektronen- bzw. Kernspinoperatoren in Einheiten von \hbar . Die isotrope HF-Konstante a_1 des Kernes 1 ist der Dichte des Zentrenelektrons am Kernort r_1 proportional [21]

$$a_1 = \frac{2}{3} \mu_0 g_I \mu_K g_e \mu_B |\Psi(r_1)|^2 \quad (3)$$

Der anisotrope Anteil des HF-Tensors \tilde{B} stellt die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern dar. \tilde{B} hat die Spur 0 und die Elemente

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

Der Quadrupol-Tensor \tilde{Q} hat ebenfalls die Spur 0 und die Elemente

$$Q_{ik} = \frac{2eQ}{4\pi(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_k} \quad (5)$$

Dabei sind Q das elektrische Kern-Quadrupolmoment und $V(x_1)$ das elektrische Potential.

III. 2. Übersicht über die Analyse der ESR- und ENDOR-Spektren

Für eine erste qualitative Übersicht sei zunächst ein einfacheres System bestehend aus Elektron, Proton und nur einem Kern der Gitterumgebung mit Kernspin $3/2$ (z.B. Cl) betrachtet. Da das Elektron eine wesentlich grössere HF-Wechselwirkung mit dem Proton als mit den Nachbarkernen hat, teilen wir den 2. Term in Gl.(2)

in einen HF-(Proton, Index p) - und einen SHF (Nachbarkern)-
Anteil auf (ohne Index) und erhalten als Spin-Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & g_e \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{S} - g_{I,p} \mu_N \vec{B}_0 \cdot \vec{I}_p + a_p \vec{I}_p \cdot \vec{S} - g_I \mu_N \vec{B}_0 \cdot \vec{I} + a \vec{I} \cdot \vec{S} \\
 & + b (3 I_z S_z - \vec{I} \cdot \vec{S}) + b' (I_x S_x - I_y S_y) + q (3 I_z^2 - \vec{I}^2) + q' (I_x^2 - I_y^2)
 \end{aligned} \quad (6)$$

x,y,z ist das Hauptachsensystem des SHF-, x',y',z' das des Quadrupoltensors des Nachbarkerns. Ausserdem sind folgende Wechselwirkungskonstanten eingeführt:

$$b = \frac{1}{2} B_{zz} \quad ; \quad b' = \frac{1}{2} (B_{xx} - B_{yy}) \quad (7)$$

$$q = \frac{1}{2} Q_{z'z'} \quad ; \quad q' = \frac{1}{2} (Q_{x'x'} - Q_{y'y'}) \quad (8)$$

b und q stellen den axialsymmetrischen Anteil des SHF-bzw. Quadrupoltensors dar, wobei z bzw. z' als Hauptachse mit der größten Wechselwirkung angenommen wurde, während b' und q' die Abweichungen von der axialen Symmetrie angeben.

Nehmen wir speziell als Nachbarkern einen nächsten Nachbarn an, dann ist die Verbindungslinie Proton-Nachbarkern eine dreizählige Symmetrieachse der Elektronenverteilung (vgl. Fig. 1) und somit sind \vec{B} und \vec{Q} axialsymmetrisch. Für die nächsten Nachbarn sind $b' = q' = 0$ und die [111]-Richtungen Hauptachsen der Wechselwirkungstensoren (z, z').

Berechnet man die Energieniveaus von (6) in Störungsrechnung 1. Ordnung, so erhält man

$$\begin{aligned}
 E = & g_e \mu_B B_0 m_s - g_{I,p} \mu_N B_0 m_p + a_p m_s m_p - g_I \mu_N B_0 m_I \\
 & + m_s m_I (a + b (3 \cos^2 \gamma - 1)) + \frac{1}{2} q (3 \cos^2 \gamma' - 1) [3 m_I^2 - I(I+1)]
 \end{aligned} \quad (9)$$

Hierbei sind γ bzw. γ' die Winkel zwischen den Hauptachsen (z, z') des SHF-bzw. Quadrupoltensors und der Feldrichtung B_0 .

Eine Abschätzung der Grösse der einzelnen Glieder liefert:

$$\begin{array}{ccccccc}
 B_0 & \gg & a_p / g_e \mu_B & \gg & a / g_e \mu_B & \gg & \text{Kern-Zeeman u. Quadrupol-Terme} \\
 3300 \text{ G} & & 500 \text{ G} & & 50 \text{ G} & & 2,5 \text{ G}
 \end{array}$$

In Fig. 4 ist das Termschema nach Gl. (9) dargestellt. Es sind nacheinander die Elektronen-Zeeman-Energie, die Proton-HF-Wechselwirkung und die SHF- und Quadrupolenergie des Cl-Kerns eingeführt. Die Proton-Wechselwirkung spaltet die Elektronen-Zeeman-Niveaus in je zwei Unterniveaus auf ($I_p = 1/2$), von welchen jedes durch die SHF-Wechselwirkung mit dem Cl-Kern ($I = 3/2$) in je vier äquidistante Unterniveaus aufgespalten wird. Jedes dieser Niveaus wird durch die Quadrupol-Wechselwirkung verschoben.

Das Niveauschema ist nicht maßstäblich gezeichnet, die Wechselwirkung mit dem Proton ist sehr viel größer als die mit dem Cl-Kern.

III.2.1. ESR-Übergänge

In Fig. 5 ist das ESR-Spektrum von H_1^O -Zentren in KCl für eine Orientierung des Magnetfelds in $[100]$ gezeigt. Man beobachtet 2 Liniengruppen im Abstand von etwa 500 G, von denen jede aus 13 äquidistanten Einzellinien besteht. Das Zustandekommen des Spektrums kann qualitativ nach Gl. (9) erläutert werden: für den ESR-Übergang gilt die Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_p = \Delta m_I = 0$. Für das Magnetfeld in $[100]$ wird $\cos \gamma = 1/\sqrt{3}$ (γ ist der Winkel zwischen der $[111]$ -Richtung und $[100]$), sodass man für die Übergangsenergie des Systems Elektron + Proton + 1 Nachbarkern aus Gl. (9) erhält:

$$\text{und } h\nu = g_e \mu_B B_0 + \frac{1}{2} a_p + m_I a \quad (10)$$

$$h\nu = g_e \mu_B B_0 - \frac{1}{2} a_p + m_I a \quad (11)$$

wobei m_I die Werte $3/2$, $1/2$, $-1/2$ und $-3/2$ annehmen kann. Da $a_p \gg a$ ist, erhält man zwei getrennte Liniengruppen von je 4 äquidistanten Linien.

Der Schwerpunkt der ersten Liniengruppe liegt bei $B_u = \frac{1}{g_e \mu_B} (h\nu - a_p/2)$ und der der zweiten Gruppe bei $B_o = \frac{1}{g_e \mu_B} (h\nu + a_p/2)$. Die Schwerpunkte sind also um die Proton-HF-Konstante $a_p/2g_e \mu_B$ voneinander getrennt. Der Abstand zwischen zwei Einzellinien innerhalb einer Gruppe beträgt gerade $a/g_e \mu_B$. Die Lage der Schwerpunkte fällt mit der Lage der beiden Übergänge zusammen, die man bei fehlender SHF-

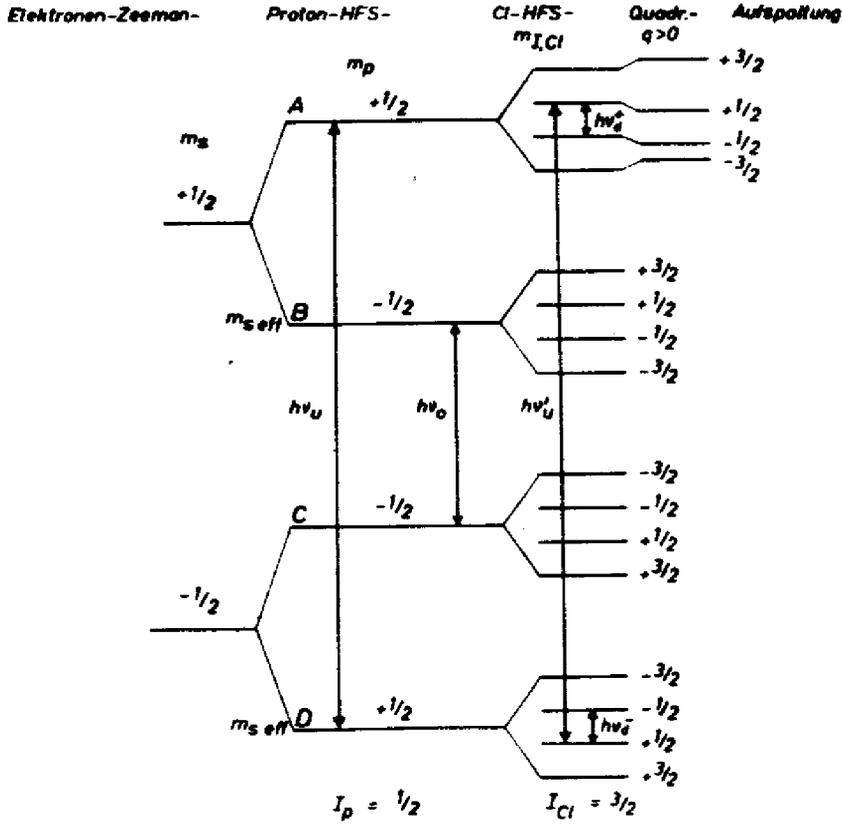


Fig. 4 Termschema des Systems Elektron + Proton + Cl-Nachbar in 1. Ordnung

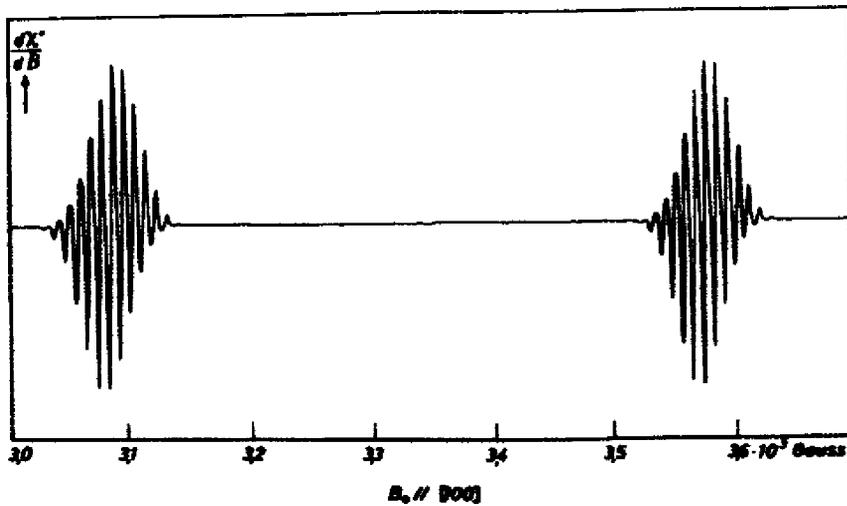


Fig. 5 ESR-Spektrum des H_1^O -Zentrums in KCl.
 $B_0 \parallel [100]$, $T = 77^\circ K$, $\nu_{ESR} = 9380$ MHz.

Wechselwirkung erhalten würde. Sie sind als $h\nu_a$ und $h\nu_o$ in Fig. 4 eingetragen, wo zusätzlich einer der Einzelübergänge $h\nu_a'$ der Gruppe bei niedrigem Feld angedeutet ist.

Zur Erklärung des beobachteten Spektrums der Fig. 5 muss nun die vereinfachende Annahme aufgegeben werden, dass das Wasserstoffatom nur von einem Cl-Nachbarn umgeben ist. Im Spin-Hamiltonoperator muss über alle 4 Cl-Nachbarkerne summiert werden. Für den Spezialfall der Orientierung des Magnetfeldes in $[100]$ sind für alle vier Cl-Kerne die Winkel γ gleich, d.h. alle vier Kerne besitzen die gleiche Wechselwirkung, sie sind äquivalent (vgl. Gl. (9)). Die 4 Proton-HF-Niveaus spalten jetzt in je $(2I_g + 1) = 13$ SHF-Niveaus mit dem Abstand $a/2$ auf (Gesamtspin $I_g = 4 \times 3/2 = 6$) und die beiden Liniengruppen bestehen dementsprechend aus je 13 äquidistanten Einzellinien im Abstand $a/g_p \mu_B$. Die SHF-Energie-niveaus sind für die $[100]$ -Orientierung energie-entartet. Die relativen Intensitätsverhältnisse der 13 Linien lassen sich aus der Entartung statistisch berechnen zu 1:4:10:31:40:44:40:31:10:4:1. Die beobachteten Linienintensitäten stimmen damit gut überein [6]. Man kann also die isotrope SHF-Konstante aus dem Abstand der Einzellinien bei $B_0 \parallel [100]$ bestimmen. Die Lage des Schwerpunkts der Liniengruppen fällt wieder mit der Lage der beiden "reinen Proton-Übergänge" $h\nu_a$ und $h\nu_o$ (Fig. 4) zusammen.

Für eine beliebige Orientierung des Magnetfelds fällt der Term mit der anisotropen SHF-Konstanten nicht weg. Im allgemeinen ist der Winkel γ für jeden der 4 Cl-Kerne verschieden, was zu einem komplizierten Spektrum schlechter Auflösung führt. Dreht man das Magnetfeld in einer (100) -Ebene, dann sind jeweils 2 der 4 Kerne äquivalent. Wenn die SHF-Wechselwirkungen der beiden Kernsorten in einem einfachen rationalen Verhältnis stehen, dann kann sich wieder ein gut aufgelöstes Spektrum ergeben. Das ist z.B. für $B_0 \parallel [110]$ in KCl der Fall, wo man 19 äquidistante Einzellinien in jeder Gruppe beobachtet [6]. Die beiden Wechselwirkungen stehen gerade im Verhältnis 2:1. Die anisotrope SHF-Konstante muss aus der Winkelabhängigkeit der ESR-Spektren bestimmt werden. Sind die Spektren schlecht aufgelöst, muss man sie mit b als Parameter etwa mit Hilfe eines Computers simulieren und daraus b bestimmen.

In der bisher behandelten Näherung 1. Ordnung ergibt sich die Proton-HF-Konstante aus dem Abstand der Schwerpunkte der Liniengruppen und der g-Faktor aus $g = \frac{h\nu}{2\mu_B} (B_1 + B_0)$. Es sei an dieser Stelle schon vermerkt, dass die Störungsrechnung 1. Ordnung zur genauen quantitativen Analyse der ESR-Spektren nicht ausreicht. Die anzubringenden Korrekturen werden in Kap. III. 7. behandelt. Man müsste eigentlich ebenfalls die 4 Alkali-Kerne im Hamiltonoperator berücksichtigen. Im Falle des als Beispiel herangezogenen KCl ist ihre SHF-Wechselwirkung jedoch etwa 25 mal kleiner als die der Cl-Kerne [3], sodass sie nur zur Linienbreite der Einzellinien beitragen. Wird die Kation-Wechselwirkung grösser, kann jede Anion-Einzellinie noch eine Struktur tragen, kommt sie in die Grössenordnung der Anion-Wechselwirkung, dann verschwindet die Auflösung überhaupt (vgl. Kap. III. 3).

III. 2.2. ENDOR-Übergänge

Bei ENDOR werden Kernresonanzübergänge zwischen den SHF-Kernniveaus induziert und über die Entsättigung des das gleiche Niveau berührenden ESR-Übergangs nachgewiesen [17]. Da der Hamiltonoperator Gl. (2) keine Kopplung zwischen verschiedenen Kernen I enthält, verhalten sich die Nachbarkerne völlig unabhängig voneinander und man braucht nur das ENDOR-Spektrum jeweils eines einzelnen Kerns zu diskutieren.

Die Auswahlregeln für die Kernresonanzübergänge lauten:

$\Delta m_S = 0$, $\Delta m_P = 0$, $\Delta m_I = \pm 1$. In Fig. 4 sind zwei solcher ENDOR-Übergänge $h\nu_a^+$ und $h\nu_a^-$ eingezeichnet. In 1. Ordnung ergeben sich die ENDOR-Frequenzen aus Gl. (6) mit den Auswahlregeln, wenn man zunächst den Quadrupolterm weglässt, zu:

$$\nu_a^{\pm} = \left| \frac{1}{2h} (a + b(3\cos^2\gamma - 1) + b' \sin^2\gamma \cos 2\varphi) \mp \nu_k \right| \quad (12)$$

γ und φ sind die Polarwinkel der Feldrichtung im SHF-Hauptachsensystem ($\gamma \perp B_0$ und z). ν_k ist die Larmorfrequenz des freien Kernspins beim Feld B_0 . ν_a^+ bezieht sich auf die Einstellung des Elektronenspins $m_S = +1/2$, ν_a^- entsprechend auf $m_S = -1/2$.

Bei Kernen mit $I > 1/2$ muss auch noch die Quadrupol-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Gl. (12) gilt dann nur für die

"HF"-Linien, also im Falle von $I = 3/2$ für die Übergänge $m_I = 1/2 \rightarrow m_I = -1/2$. Die Übergänge $m_I = 3/2 \rightarrow 1/2$ und $m_I = -1/2 \rightarrow -3/2$ sind gegenüber den Frequenzen der Gl. (12) um

$$\Delta \nu_Q = \pm \frac{3}{h} \left(q (3 \cos^2 \gamma' - 1) + q' \sin^2 \gamma' \cos 2\varphi' \right) \quad (13)$$

symmetrisch nach oben bzw. nach unten verschoben. γ' und φ' sind die Polarwinkel der Feldrichtung im Quadrupol-Hauptsystem. Infolge der Quadrupol-Wechselwirkung spaltet bei $I = 3/2$ jede HF-Linie in ein Quadrupol-Triplett auf.

Die ENDOR-Frequenzen hängen von der Orientierung des Magnetfelds zu den Hauptachsen des HF- bzw. Quadrupoltensors ab. Für jede Orientierung gibt es zwei ENDOR-Übergänge, deren Frequenzen sich um $2\nu_h$ unterscheiden, wenn die SHF-Wechselwirkung grösser als ν_h ist. Im umgekehrten Fall liegen die beiden Übergänge symmetrisch zu ν_h . Bei einer bestimmten Orientierung beobachtet man also für jeden Nachbarkern mit $I = 3/2$ 2 Triplets.

Aus der Winkelabhängigkeit der ENDOR-Frequenzen bestimmt man die SHF- und Quadrupol-Konstanten und die Orientierung der Tensoren. Bei den nächsten Nachbarkernen wird aus Symmetriegründen $b' = q' = 0$ und die Hauptachsen (z) beider Tensoren sind die $[111]$ -Richtungen. Dreht man das Feld in einer (100) -Ebene so sind immer 2 von 4 Kernen einer Art (Alkali oder Halogen) äquivalent (vgl. Fig. 1), d.h. man erhält ENDOR-Linien von nur 2 verschiedenen Kernsorten. Bezeichnet θ den Drehwinkel des Magnetfeldes bzgl. der $[100]$ -Richtung, so erhält man

$$\nu_a^{\pm} = \frac{1}{2h} \left(a \pm b \sin 2\theta \right) \mp \nu_h \quad (14)$$

$$\Delta \nu_Q = \pm (3q) \sin 2\theta \quad (15)$$

In KCl z.B. erwartet man ein Spektrum von 4 HF-Linien bzw. 4 Triplets für die Cl-Kerne und ebenso für die K-Kerne. Bei $\theta = 0^\circ$ sollte die Quadrupol-Aufspaltung verschwinden.

III. 3. ESR-Spektren

In allen ESR-Spektren wurde die grosse Aufspaltung infolge der Proton-HF-Wechselwirkung beobachtet. Die Auflösung der SHF-Wechselwirkung war in verschiedenen Alkalihalogeniden unterschiedlich. Wie in KCl (vgl. Fig. 5) waren in NaCl, NaBr, KBr, RbBr und KJ die SHF-Wechselwirkung nur mit den Anionen aufgelöst. Fig. 6 zeigt das Spektrum in KBr. Im Vergleich zu KCl ist die Anion-Wechselwirkung hier vollständig aufgelöst und die beiden Proton-Gruppen wegen der grösseren Anion-Wechselwirkung nicht mehr vollständig getrennt. In den äusseren Linien ist eine weitere Struktur zu erkennen, die davon herrührt, dass ein Br-Isotopengemisch vorliegt. (Br kommt zu je 50 % als ^{79}Br und ^{81}Br vor, deren Kernmomente sich etwas unterscheiden. Beide Isotope haben Kernspin $3/2$). In NaBr (Fig. 7) ist die Anion-Wechselwirkung noch grösser und die beiden Proton-Gruppen überlagern sich sehr stark.

Substituiert man Wasserstoff durch Deuterium, so erhält man statt 2 Liniengruppen deren 3, da D den Kernspin $I = 1$ hat. Fig. 8 zeigt das Spektrum in KCl [23,24]. Wegen des kleineren Kernmoments des D liegen die Liniengruppen enger zusammen. Die beiden aussen im Bild sichtbaren Gruppen rühren von H_1° -Zentren, deren gleichzeitige Produktion nicht ganz vermieden werden konnte.

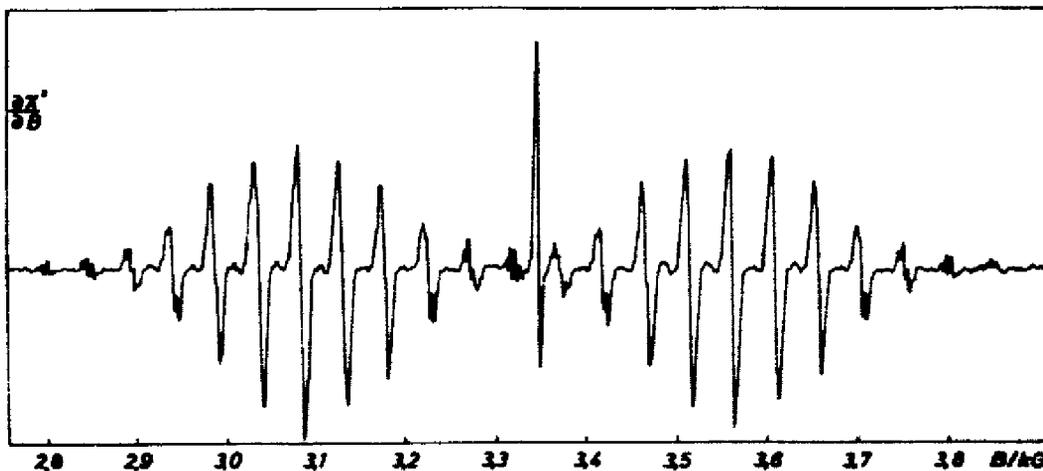


Fig. 6: ESR-Spektrum des H_1° -Zentrums in KBr.
 $B_0 \parallel [100]$, $T = 68^{\circ}\text{K}$, $\nu_{\text{ESR}} = 9380 \text{ MHz}$. Nach [15]
Die starke schmale Linie bei $g=2$ rührt von DPPH als Eichmarke.

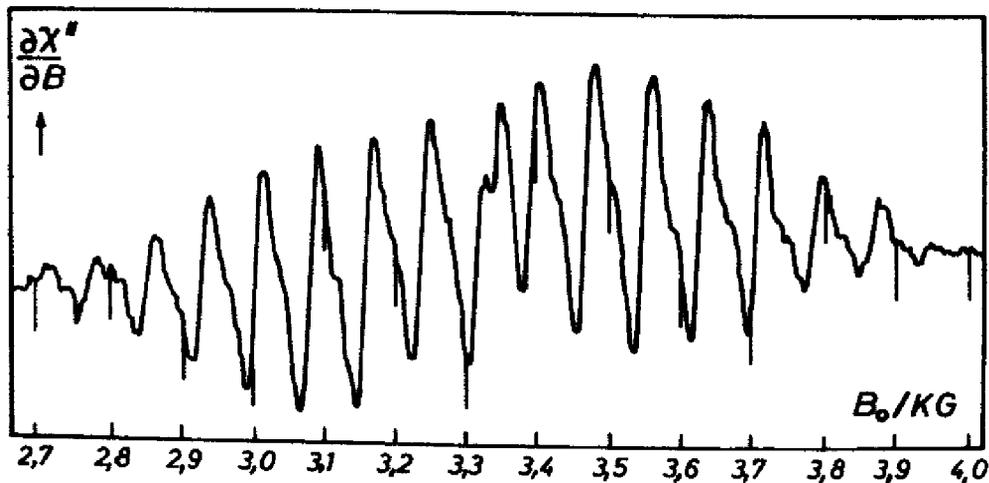


Fig. 7 ESR-Spektrum des H_1^O -Zentrums in NaBr.
 $B_0 \parallel [100]$, $T = 55^\circ K$, $\nu_{ESR} = 9380$ MHz, Nach [15]

In den bisher besprochenen Fällen ist die Kation-Wechselwirkung sehr viel kleiner als die Anion-Wechselwirkung und trägt nur zur Linienbreite der Einzellinien bei. Eine zusätzliche Struktur der Anion-Linien infolge der Kationwechselwirkung beobachtet man jedoch in KF. Fig. 9 zeigt die Liniengruppe bei höherem Feld. F hat den Kernspin $1/2$, sodass man 5 F-SHF-Linien mit dem Intensitätsverhältnis $1:4:6:4:1$ beobachtet. Sie sind gut aufgelöst. Jede F-Linie zeigt deutlich eine zusätzliche Struktur von 13 Linien. In Fig. 10 ist die zweitunterste Linie der Gruppe bei niedrigem Feld gesondert dargestellt. Die 13 Linien rühren von den 4 nächstbenachbarten K-Kernen ($I(^{39}K)=3/2$).

Kommt die Kation-Wechselwirkung in die Größenordnung der Anion-Wechselwirkung, so beobachtet man gar keine aufgelöste SHF-Struktur mehr. Dies ist in RbCl der Fall (Fig. 11). Die drei kleinen Linien in der Mitte des Spektrums rühren von Verunreinigungen. Bei den beiden strukturierten Linien handelt es sich um HCN^- -Zentren [23] .

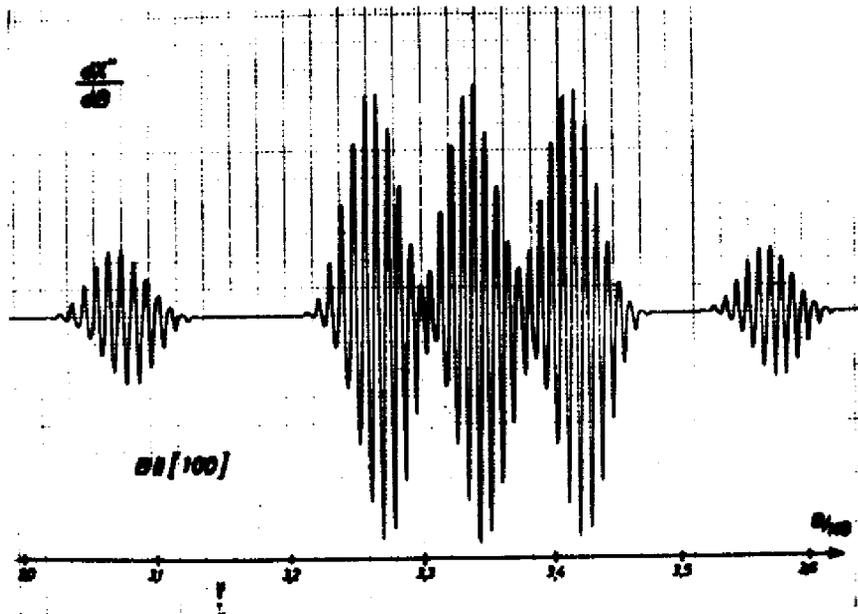


Fig. 8 ESR-Spektrum von H_1° - und D_1° -Zentren in KCl.
 $B_0 \parallel [100]$, $T = 77^{\circ}\text{K}$, $\nu_{\text{ESR}} = 9380 \text{ MHz}$.

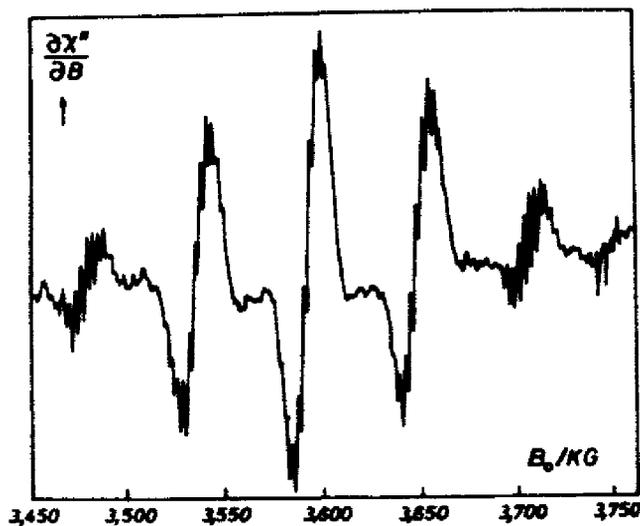


Fig. 9 ESR-Spektrum von H_1° -Zentren in KF, obere Liniengruppe.
 $B_0 \parallel [100]$, $T = 55^{\circ}\text{K}$, $\nu_{\text{ESR}} = 9380 \text{ MHz}$. Nach [15]

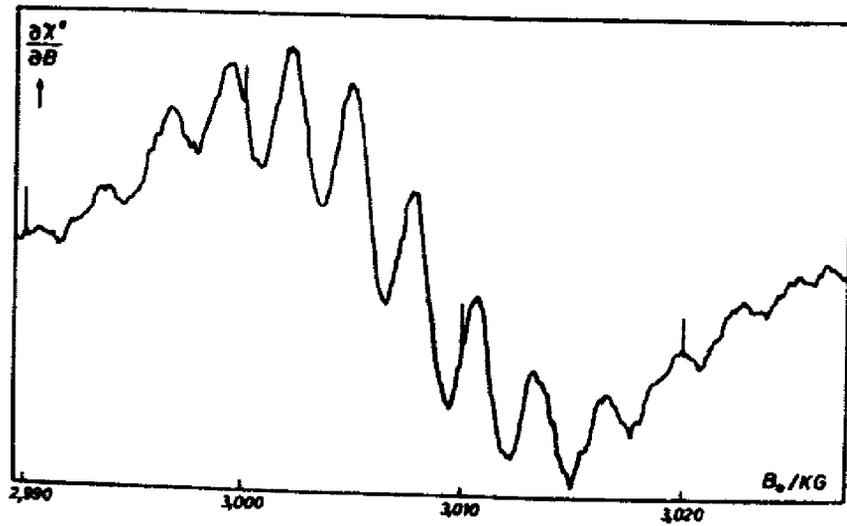


Fig. 10 ESR von H_1^O in KF. Messung mit maximaler Auflösung. Untere Liniengruppe, zweitunterste F-Linie mit nahezu aufgelöster K-SHF-Struktur. $B_0 \parallel [100]$, $T = 55^\circ K$, $\nu_{ESR} = 9380$ MHz. Nach [15]. Man beachte den im Vergleich zur Fig. 9 stark gedehnten Feldmasstab.

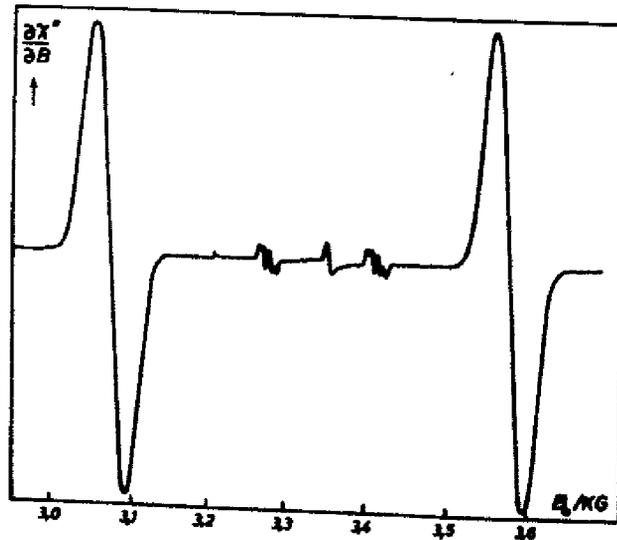


Fig. 11 ESR-Spektrum von H_1^O -Zentren in RbCl. $B_0 \parallel [100]$, $T = 82^\circ K$, $\nu_{ESR} = 9380$ MHz. Nach [15].

III. 4. ENDOR-Spektren

1. Die nächsten Nachbarn

Die nächsten Alkali- und Halogen-Nachbarkerne haben den gleichen Abstand vom Proton und die gleiche Symmetrie in Bezug auf das Zentrum (vgl. Fig. 1). Sie werden als Kerne der 1. Schale bezeichnet (z.B. K^I).

Aus der Fülle der aufgenommenen Spektren seien je eines der Cl^I und der K^I Kerne in KCl herausgegriffen, um die wesentlichen Charakteristika hervorzuheben.

1. Fig. 12 zeigt das ENDOR-Spektrum der Cl^I -Kerne für $B_0 \parallel [110]$ bei Sättigung der mittleren ESR-Linie der Gruppe bei höherem Magnetfeld (X-Band). In dem in Fig. 12 mit eingezeichneten Zentrenmodell ist die Lage der äquivalenten Cl-Kerne A und B angegeben. Die Hauptachsen der Cl_A -Kerne bilden mit der Feldrichtung einen Winkel von $35,3^\circ$, die der Cl_B -Kerne von 90° . Von jedem Kernpaar erscheinen zwei symmetrische Quadrupoltripletts (ν_A^+ und ν_A^-). 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 $\mu(^{35}Cl)/\mu(^{37}Cl) = 0,832$.

Bei der Linie $^{35}Cl_B^-$ ist deutlich eine "Stufenstruktur" und bei $^{35}Cl_A^-$ eine Aufspaltung der Mittellinie zu erkennen. Hier wird der Einfluss einer "Hyperfeinstruktur zweiter Ordnung" [25,26,27] sichtbar, welche durch die Kopplung äquivalenter Kerne über das Elektron zustande kommt. Die beobachtete Aufspaltung liegt in der dafür erwarteten Größenordnung von $a^2/h^2 \nu_{ESR}$.

2. Das entsprechende Spektrum der K^I -Kerne zeigt Fig. 13. Das Magnetfeld ist hier um $\theta = 8^\circ$ gegen die $[100]$ -Richtung in der (001) -Ebene verdreht. Die beiden $^{39}K^I$ -Tripletts (Kerne C und D, vgl. Fig. 12) überlagern eine nicht aufgelöste Gruppe von Linien von ^{37}Cl -Kernen höherer Schalen. Die entsprechenden Linien der ^{35}Cl -Kerne erscheinen um 1,5 MHz in Fig. 13. Entsprechend der viel kleineren Wechselwirkung mit den K-Nachbarn liegen die ENDOR-Frequenzen bei niedrigeren Werten als bei den Cl-Nachbarn.

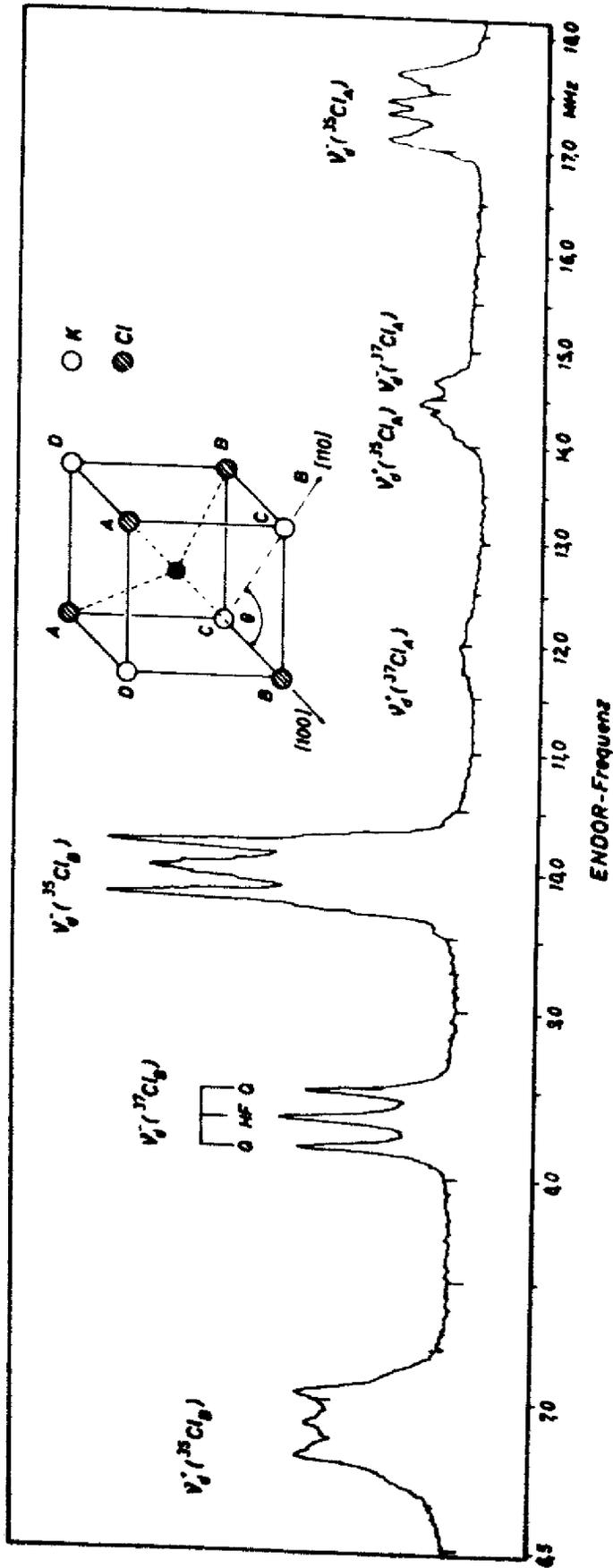


FIG. 12 ENDOR-Spektrum der ^{35}Cl - und ^{37}Cl -Nachbarn in KCl. $B_0 \parallel [110]$. Mittellinie der oberen ESR-Liniengruppe gesättigt. $T = 77^\circ\text{K}$, $\nu_{\text{ESR}} = 9320 \text{ MHz}$

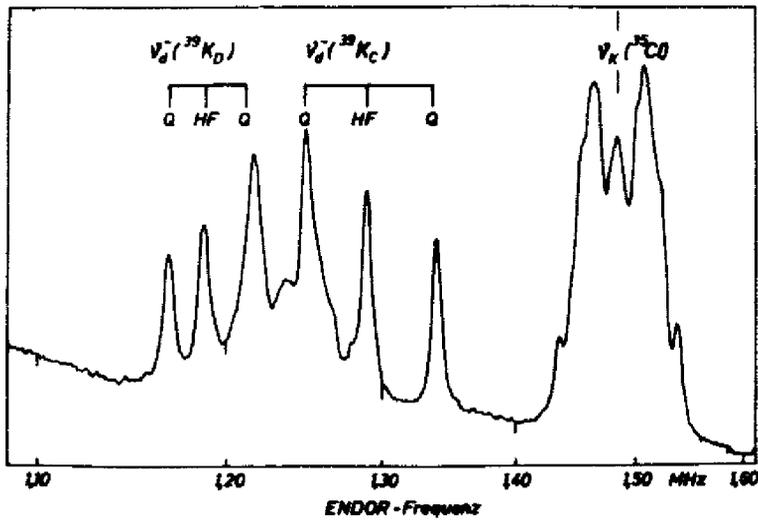


Fig. 13 ENDOR-Spektrum der $^{39}\text{K}^{\text{I}}$ - und $^{35}\text{Cl}^{\text{III}}$ -Kerne in KCl. B_0 ist um 8° gegen $[100]$ in der (001) -Ebene verdreht. Mittellinie der oberen ESR-Liniengruppe gesättigt. $T = 77^\circ\text{K}$, $\nu_{\text{ESR}} = 9320\text{ MHz}$.

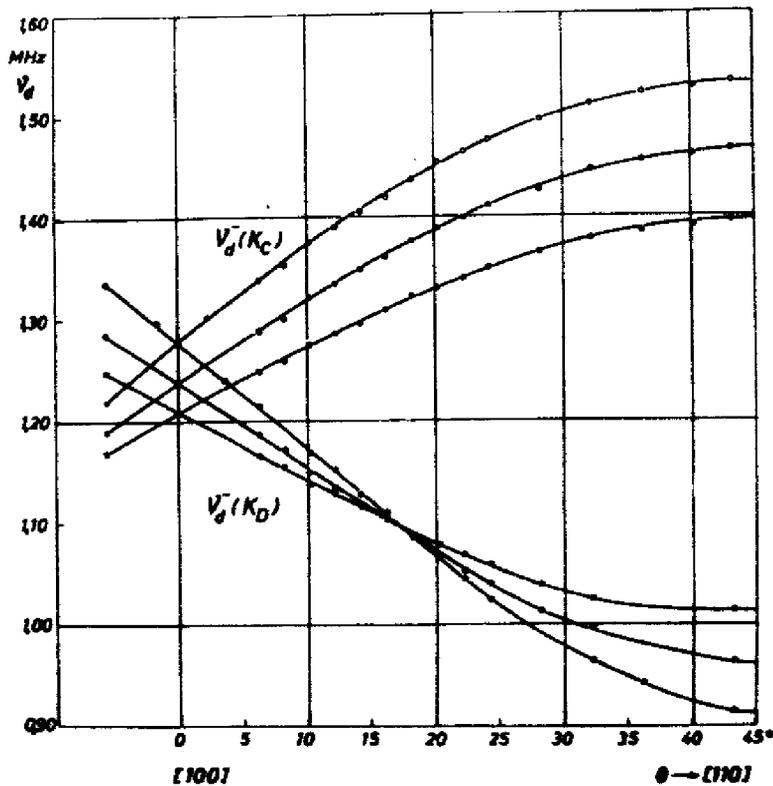


Fig. 14 Winkelabhängigkeit der ν_d^- -ENDOR-Frequenzen der $^{39}\text{K}^{\text{I}}$ -Kerne in KCl. Drehung des Magnetfelds in der (001) -Ebene. Die ausgezogenen Linien sind nach Anpassung an 3 Messpunkte theoretisch berechnet.

Nach Gl. (14) und (15) genügen die gezeigten Spektren zur Bestimmung der beiden SHF-Konstanten a und b und der Quadrupol-Konstanten q .

3. Die Winkelabhängigkeit der Alkali- und Halogen-Kerne der 1. Schale ist wegen der gleichen Symmetrie in Bezug auf das Zentrum gleich. In Fig. 14 ist diejenige der K^I -Linien bei Drehung in der (001)-Ebene gezeigt. Aus Symmetriegründen genügt für die vollständige Winkelabhängigkeit eine Drehung des Feldes um 45° (vgl. Gl. (14) und (15)).

Nach Gl. (15) sollte die Quadrupolaufspaltung für $\theta = 0^\circ$ verschwinden. Ein Vergleich mit Fig. 14 zeigt jedoch, dass die Beobachtung dem widerspricht. Die Aufspaltung verschwindet erst bei $\theta = 17^\circ$. An dieser Stelle zeigt sich deutlich, dass für die quantitative Analyse der ENDOR-Spektren die Störungsrechnung 1. Ordnung, welche zur Ableitung der Gl. (14) und (15) benutzt wurde, nicht ausreicht. Man muss den Hamiltonoperator in höherer Näherung lösen. Wenn man das tut, kann man alle Einzelheiten der beobachteten Spektren quantitativ verstehen (vgl. Kap. III 6.).

Die ausgezogenen Linien in Fig. 14 sind nach Anpassung an 3 Messpunkte (Bestimmung der 3 Wechselwirkungskonstanten a, b, q) theoretisch berechnet. Es sei die Bemerkung angeschlossen, dass man aus der Quadrupolaufspaltung nur den Betrag der Quadrupol-Konstanten, nicht aber deren Vorzeichen bestimmen kann. Ein Verfahren zur Bestimmung auch des Vorzeichens bei den Kernen der 1. Schale ist bei Spaeth [3,28] beschrieben.

III.4.2. Kerne höherer Schalen

Bei ENDOR-Spektren von Kernen höherer Schalen können sehr viele Kerne beteiligt sein, sodass eine Zuordnung der gemessenen ENDOR-Linien zu einzelnen Kernen nicht auf den ersten Blick gelingt. Es sei daher zunächst ein Überblick über die Symmetrieverhältnisse von Kernen höherer Schalen in Bezug auf das Proton und ihre Auswirkung auf die ENDOR-Spektren gegeben.

1. Ein Oktant der erweiterten Gitterumgebung des H_1^O -Zentrums ist in Fig. 15 dargestellt. Die römischen Zahlen an den Kernorten bezeichnen die verschiedenen Schalen. Die Abstände der Kerne

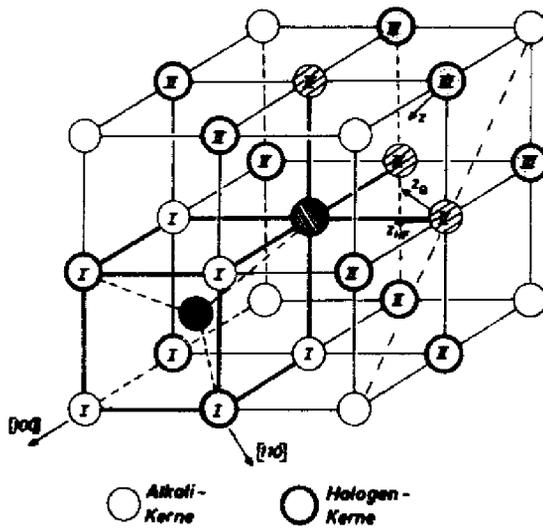


Fig. 15 Erweiterte Gitterumgebung des H_1^O -Zentrums

einer Schale vom Proton in Einheiten der Gitterkonstanten (Abstand nächster Nachbarn) sind für die 1. Schale $1/2 \cdot \sqrt{3}$, für die 2. Schale $1/2 \cdot \sqrt{11}$ und für die 3. Schale $1/2 \cdot \sqrt{19}$. Es gibt jeweils 12 Alkali- und 12 Halogen-Kerne in der 2. und 3. Schale. Dabei sind hinsichtlich ihrer Lage zum Wasserstoffatom die Alkali- und Halogenkerne in jeder Schale äquivalent.

Alle Kerne der 2. und 3. Schale liegen auf (110)-Ebenen, welche das Wasserstoffatom enthalten. Diese Symmetrie hat zur Folge, dass 2 Hauptachsen der SHF- 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 den HF- und Quadrupoltensor eines Kerns verschieden sein. Grundsätzlich lassen sich die ENDOR-Spektren von Kernen der 2. und 3. Schale einer Kernsorte nicht aufgrund 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 [3].

2. In Fig. 16 ist das ENDOR Spektrum der $^{87}\text{Rb}^{\text{II}}$ -Kerne in RbCl für B_0 nahezu in der [100]-Richtung bei Sättigung der oberen ESR-Linie gezeigt. ($I(^{87}\text{Rb}) = 3/2$). Für $B_0 \parallel [100]$ sind von

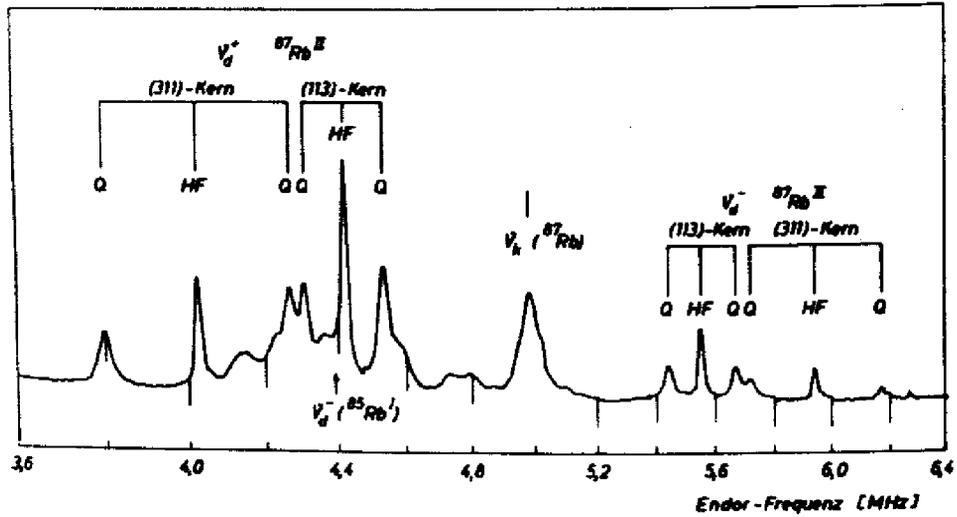


Fig. 16 ENDOR-Spektrum der $^{87}\text{Rb}^{\text{II-}}$ - und $^{85}\text{Rb}^{\text{I-}}$ -Kerne in RbCl . $B_0 \parallel [100]$, $T = 60^\circ\text{K}$, $\nu_{\text{ESR}} = 9380\text{ MHz}$. Sättigung der oberen ESR-Linie.

den 12 Kernen der 2. Schale jeweils 8 (113)-Kerne und 4 (311)-Kerne äquivalent, sodass man für ν_d^- und ν_d^+ jeweils 2 Quadrupoltripletts erhält. Anders als in der 1. Schale ist die Wechselwirkung hier kleiner als ν_k (vgl. Gl. (12)), sodass ν_d^- und ν_d^+ symmetrisch um ν_k herum erscheinen. Die breite Linie bei ν_k enthält die unaufgelösten Linien mit ^{87}Rb -Kernen höherer Schalen. Die unterhalb von ν_k zusätzlich sichtbaren breiten Linien sind ν_d^- -Linien von $^{85}\text{Rb}^{\text{I-}}$ -Kernen ($I(^{85}\text{Rb}) = 5/2$). Das Kernmoment von ^{85}Rb ist kleiner als das des ^{87}Rb , die Larmorfrequenzen verhalten sich wie $\nu_k(^{85}\text{Rb})/\nu_k(^{87}\text{Rb}) = 0,295$. Das entsprechende Spektrum der $^{85}\text{Rb}^{\text{II-}}$ -Kerne wurde um $\nu_k(^{85}\text{Rb})$ ebenfalls beobachtet. Die $\text{Rb}^{\text{II-}}$ -Kerne sind den $\text{Cl}^{\text{I-}}$ -Kernen unmittelbar benachbart. In Fig. 15 ist eine solche Konfiguration durch Schraffierung hervorgehoben.

3. Die Winkelabhängigkeit der ENDOR-Linien der Kerne der 2. Schale ist wesentlich komplizierter als die der 1. Schale. Sie ist für die ν_d^+ -Linien der $\text{K}^{\text{II-}}$ -Kerne in KCl für die Drehung des Magnetfeldes in der (001)-Ebene in Fig. 17 dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind theoretisch nach Anpassung an 6 Messpunkte berechnet. Auch hier muss der Hamiltonoperator in

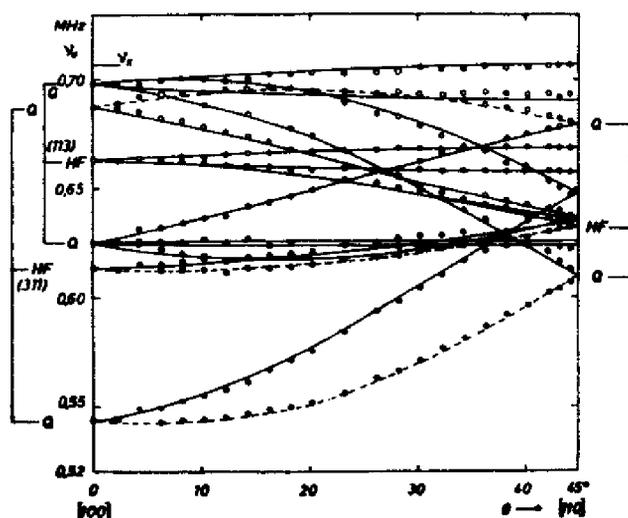


Fig. 17 Winkelabhängigkeit der ν_d^+ -ENDOR-Frequenzen der $^{39}\text{K}^{\text{II}}$ -Kerne in KCl. Drehung des Magnetfelds in der (001)-Ebene. Ausgezogene Kurve nach Anpassung theoretisch berechnet.

Störungstheorie höherer Ordnung berechnet werden. Den Einfluss höherer Ordnung sieht man in Fig. 17 z.B. daran, dass die Quadrupolaufspaltung bei $\theta = 45^\circ$ nicht mehr symmetrisch ist. Die 3 gestrichelten Linien gehören zu einem Triplett-System, bei dem die mit θ steigende Quadrupol-Asymmetrie verfolgt werden kann. Die Winkelabhängigkeit für Rb^{II} in RbCl , K^{II} in KBr und Na^{II} in NaCl sieht ganz ähnlich aus.

4. Die Analyse ergibt, dass in allen beobachteten Fällen die Hauptachse des SHF-Tensors der Alkali-Kerne der 2. Schale nahezu in einer [100] -Richtung liegt, während die Quadrupol-Hauptachse $15 - 20^\circ$ gegen dieselbe [100] -Richtung gekippt ist, und zwar gegensinnig zur kleinen Kippung der SHF-Hauptachse. In Fig. 15 ist die vermutliche Lage der Hauptachsen eingezeichnet. Die SHF-Tensoren sind nicht mehr axialsymmetrisch, während die Quadrupol-Tensoren, wenn überhaupt, nur eine sehr kleine Abweichung von der axialen Symmetrie zeigen.

5. Die Wechselwirkung der Halogen-Kerne der 2. Schale sind sehr klein und nicht mehr aufgelöst. Sie sind größer mit den Halogenkernen der 3. Schale, wofür Fig. 18 ein Beispiel zeigt. Es handelt

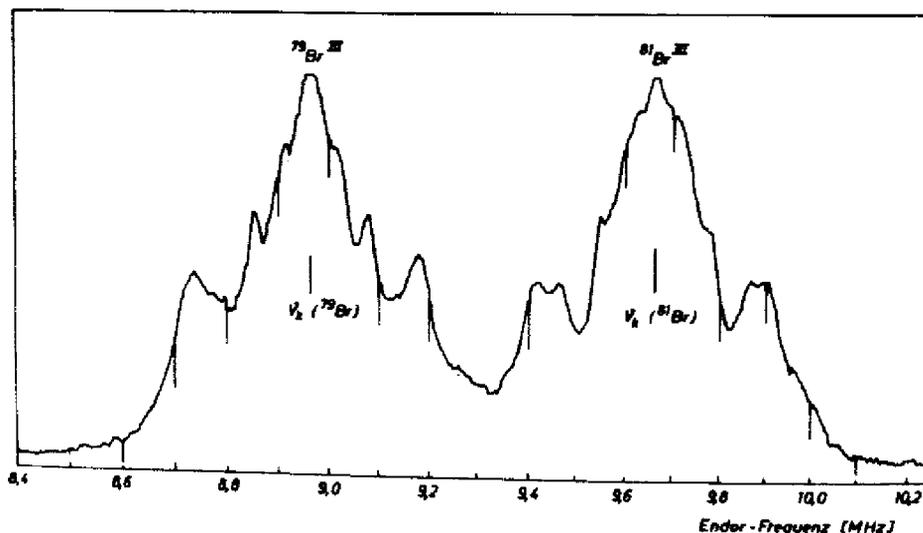


Fig. 18 ENDOR-Spektrum der $^{79}\text{Br}^{\text{III}}$ und $^{81}\text{Br}^{\text{III}}$ -Kerne in KBr. $B_0 \parallel [100]$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{K}$, $\nu_{\text{ESR}} = 24,27 \text{ GHz}$. Sättigung der Mittellinie der oberen ESR-Liniengruppe.

sich um die Br^{III} -Kerne in KBr für B_0 ungefähr in $[100]$ -Richtung. Die Messung erfolgte im Gegensatz zu den bisher gezeigten Spektren im K-Band. Die beiden Isotope ^{79}Br und ^{81}Br erscheinen deutlich getrennt. Die Auflösung ist nicht sehr gut, doch können die Wechselwirkungstensoren aus der Winkelabhängigkeit und dem Vergleich der beiden Isotope ganz gut bestimmt werden [3]. Das entsprechende Spektrum der Cl^{III} -Kerne in KCl ist in Fig. 13 enthalten.

Wechselwirkung mit Alkali-Kernen der 3. Schale konnten nicht mehr aufgelöst werden.

6. In Fig. 19 a und b ist schematisch die Lage aller ENDOR-Linien auf einer Frequenzskala für KCl bei $B_0 \parallel [100]$ und Sättigung der oberen ESR-Liniengruppe im X-Band dargestellt. Die Höhen der einzelnen "Linien" sind willkürlich als proportional zur Zahl der an einer Linie beteiligten äquivalenten Kerne und der relativen Isotopenhäufigkeit gewählt. Sie haben nichts mit den tatsächlich beobachteten Linienintensitäten zu tun (s.u.). Man beachte den unterschiedlichen Frequenzmasstab in den beiden Teilbildern.

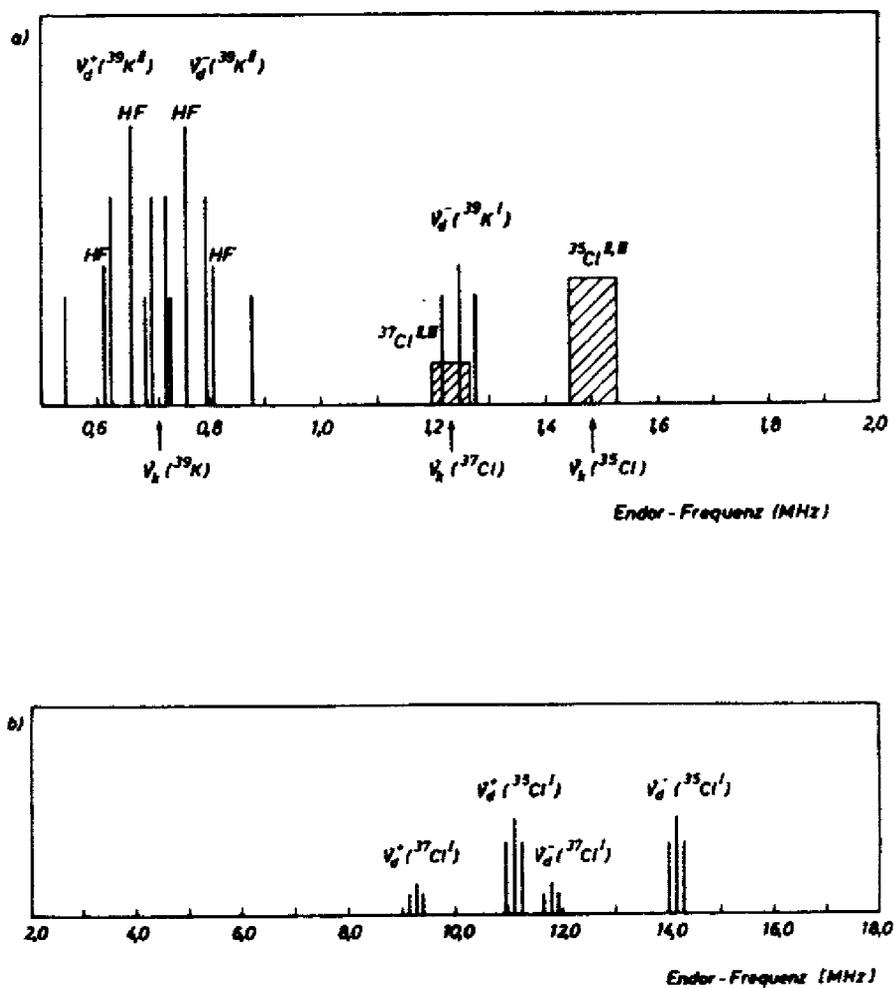


Fig. 19 Schematische Übersicht über die ENDOR-Frequenzen des H_1^O -Zentrums in KCl. $B_0 \parallel [100]$, Sättigung der Mittellinie der oberen ESR-Liniengruppe, $\nu_{ESR} = 9320$ MHz. Der Frequenzmasstab in Teilbild a) ist gegenüber Teilbild b) stark gedehnt.

III. 5. Intensität der ENDOR-Linien

Wie Fig. 12 und Fig. 16 deutlich zeigen, sind die Intensitäten der ENDOR-Linien auch bei gleicher Anzahl mitwirkender Kerne sehr verschieden. In den angeführten Beispielen ist die Linienintensität der ν_a^+ -Linien wesentlich höher als die der entsprechenden ν_a^- -Linien. Die Frage nach der Intensität von ENDOR-Linien und der damit zusammenhängenden ENDOR-Dynamik sind noch völlig offen [14, 17].

In diesem Zusammenhang sei die interessante Beobachtung bei den Kernen der höheren Schalen in KCl erwähnt, dass die Intensität der Linien sehr stark von der Konzentration der H_1^O -Zentren abhängt [3, 28]. Ab einer Konzentration von ca. $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ fällt die Signalhöhe mit zunehmender Konzentration stark ab. Bei einer Konzentrationserhöhung um den Faktor 8 beträgt sie nur noch 5 % des Wertes bei $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die Linienhöhe der Kerne der 1. Schale steigt dagegen linear mit der Konzentration an.

III. 6. Korrekturen bei der Analyse der ENDOR-Spektren

Für eine genaue quantitative Analyse der ENDOR-Spektren genügt es nicht den Spin-Hamilton-Operator nur mit Störungstheorie 1. Ordnung zu behandeln. Dies wurde bereits deutlich bei der Winkelabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen. Die bei der Spektrenanalyse anzubringenden Korrekturen sollen im folgenden kurz dargestellt werden.

1. Quantisierung des Elektrons

Bei der Berechnung der Energie des Spin-Hamilton-Operators in 1. Ordnung (Gl.(9)) muss man folgende Voraussetzungen machen:

$$g_e \mu_B B_0 \gg a_p, a \quad (16)$$

$$\left| \frac{a}{2} \pm g_e \mu_B B_0 \right| \gg b, q \quad (17)$$

Sie bedeuten, dass Elektronenspin, Proton- und Nachbarkernspin alle in Richtung von B_0 quantisiert sind.

Aus der grossen Dublett-Aufspaltung des ESR-Spektrums folgt je-

doch, dass die Bedingung

$$g_e \mu_B B_0 \gg a_p$$

nicht gut erfüllt ist. Das Elektron ist stark an das Proton gebunden. Das hat zur Folge, dass die Quantisierung des Elektrons vom Fall der reinen Zeeman-Wechselwirkung abweicht. Die den 4 Niveaus A - D entsprechenden Spineigenzustände des Elektrons (vgl. Fig. 4) sind also keine reinen Zustände mehr. Berechnet man die Wellenfunktion des Systems Elektron + Proton mit der isotropen Wechselwirkung in 1. Ordnung, so erhält man die folgenden Spineigenzustände:

$$\psi_A^{(1)} = |m_s, m_p\rangle = |+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$$

$$\psi_B^{(1)} = |+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{2} \frac{a_p}{g_e \mu_B B_0} |-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \quad (19)$$

$$\psi_C^{(1)} = |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$$

$$\psi_D^{(1)} = |-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle - \frac{1}{2} \frac{a_p}{g_e \mu_B B_0} |+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$$

Die Erwartungswerte von S_x und S_y zu diesen Funktionen verschwinden, das Elektron bleibt in B_0 (z)-Richtung quantisiert. Der Erwartungswert von S_z hat aber für die Niveaus B und D einen etwas verringerten Betrag. Das kann durch eine "effektive" Elektronenspinquantenzahl m_s^{eff} beschrieben werden [3,27,29,30] :

$$\begin{aligned} (m_s^{\text{eff}})_A &= m_s = +\frac{1}{2} & (m_s^{\text{eff}})_B &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{a_p^2}{2g_e^2 \mu_B^2 B_0^2} \right) \\ (m_s^{\text{eff}})_C &= -\frac{1}{2} & (m_s^{\text{eff}})_D &= -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{a_p^2}{2g_e^2 \mu_B^2 B_0^2} \right) \end{aligned} \quad (20)$$

Die HF-Wechselwirkungen mit den Nachbarkernen sind viel kleiner als mit dem Proton, sie beeinflussen die Quantisierung des Elektrons praktisch nicht. Die Berechnung der SHF-Energie bzw. ENDOR-Frequenzen kann dann bei Berücksichtigung von m_s^{eff} mit "reinen Elektronenspinzuständen" vorgenommen werden.

Nach Fig. 4 muss man $m_s \text{ eff}$ berücksichtigen bei ν_A^+ Linien, wenn man die obere ESR-Liniengruppe (hohes Feld) sättigt, und bei ν_A^- , wenn man die untere Liniengruppe sättigt. Im X-Band erhält man für KCl : $(m_s \text{ eff})_B = 0.4952$ und $(m_s \text{ eff})_D = -0.4936$ ($\nu_{\text{ESR}} = 9380$ MHz).

Die Messergebnisse haben eine so hohe Präzision, dass diese relativ kleinen Abweichungen der Elektronenspinquantisierung von m_s merklich eingehen.

2. Quantisierung der Kernspins bei Kernen der 1. Schale

Für die Kerne der 1. Schale ist Bedingung Gl. (17) nur für die Quadrupolkonstante q , nicht aber für die anisotrope HF-Konstante b erfüllt. In allen untersuchten Kristallen ist $b \approx 1/3 a$. Bei so starker anisotroper Wechselwirkung stellt Gl. (9) keine ausreichende Näherung dar. Das Ergebnis der Berücksichtigung höherer Ordnungen in b kann so beschrieben werden, dass die Nachbarkerne nicht mehr in Richtung von B_0 , sondern in Richtung eines "effektiven" Feldes B_{eff} quantisiert sind [3,27,31]. Man erhält dann für die ENDOR-Übergänge:

$$\nu_A = \frac{1}{h} g_I \mu_N | \vec{B}_{\text{eff}} | \quad (21)$$

Für den Fall axialer Symmetrie des SHF-Tensors, wie er für die 1. Schale gegeben ist, erhält man bei gleichzeitiger Berücksichtigung von $m_s \text{ eff}$:

$$\vec{B}_{\text{eff}} = (3 m_{s, \text{eff}} b \sin \gamma \cos \gamma, 0, m_{s, \text{eff}} (a + b (3 \cos^2 \gamma - 1)) + g_I \mu_N B_0) \quad (22)$$

Hierbei sind die Feldkomponenten auf das Koordinatensystem von B_0 bezogen (B_0 in z-Richtung). Das SHF-Achsensystem ist ausserdem so gelegt, dass seine y-Achse mit der des B_0 -Systems übereinstimmt, was wegen der axialen Symmetrie keine Einschränkung bedeutet. Richtung und Betrag von \vec{B}_{eff} hängen von der Richtung des Elektronenspins ab.

Aus Gl. (21) und (22) folgt unmittelbar für die ENDOR-Frequenzen der 1. Schale:

$$\nu_A^{\pm} = \frac{1}{h} \left\{ [|m_{s, \text{eff}}| (a + b (3 \cos^2 \gamma - 1)) \pm g_I \mu_N B_0]^2 + 9 m_{s, \text{eff}}^2 b^2 \sin^2 \gamma \cos^2 \gamma \right\}^{1/2} \quad (23)$$

In Kap. III . 4 wurde darauf hingewiesen, dass die Quadrupol-aufspaltung z.B. der K^I -Kerne mit den Gl. (13) bzw. (15) nicht verstanden werden kann. Das Nichtverschwinden der Aufspaltung für $B_0 \parallel [100]$ ist eine Auswirkung des effektiven Feldes. Zwar ist die Quadrupol-Wechselwirkung klein gegen die SHF-Wechselwirkung, sodass die Berücksichtigung der Verschiebung der SHF-Niveaus durch sie in 1. Ordnung wie in Gl. (13) ausreichend ist, jedoch muss für γ' nicht der Winkel zwischen Feldrichtung B_0 und Quadrupol-Hauptachse eingesetzt werden, sondern der Winkel zwischen Kernquantisierungsrichtung \vec{B}_{eff} und Hauptachse. Die Richtung von \vec{B}_{eff} weicht für eine starke anisotrope Wechselwirkung beträchtlich von \vec{B}_0 ab. Berechnet man aus den SHF-Konstanten \vec{B}_{eff} und damit die Quadrupolaufspaltung, so stimmt der für das Verschwinden der Aufspaltung berechnete Winkel bei Drehung in der (001)-Ebene genau mit dem experimentell beobachteten Winkel überein [3, 28].

3. Kerne höherer Schalen

Bei den Kernen höherer Schalen sind im allgemeinen die Bedingungen der Gl. (17) sowohl für die SHF wie auch die Quadrupol-Wechselwirkung nur schlecht erfüllt. Dies trifft besonders für die Alkalikerne der 2. Schale zu. Die ziemlich umfangreiche Rechnung der Störungstheorie 2. Ordnung in b, b' und q, q' soll hier nicht wiedergegeben werden. Sie ist ausführlich für das H_1^O -Zentrum in [28] und in etwas allgemeinerer Form in [27] dargestellt. Die Korrektur der ENDOR-Frequenzen in 2. Ordnung für $I = 3/2$ ist ebenfalls explizit in [32] gegeben.

Um den Einfluß der 2. Ordnung auf die ENDOR-Frequenzen zu zeigen, soll für die (311)-Kerne der 2. Schale für 2 spezielle Feldorientierungen die Korrektur 2. Ordnung angegeben werden (vgl. dazu Fig. 15 und 17). Der Einfachheit halber sei angenommen, dass $b' = q' = 0$ ist (b' und q' sind im allg. klein) und dass die SHF-Hauptachse in [100] liegt, was bei allen untersuchten Kristallen nahezu der Fall ist. Die Quadrupol-Hauptachse schliesse einen Winkel γ mit der [100]-Richtung in einer (110)-Ebene ein (vgl. Kap. III.4). γ liegt etwa zwischen 15 und 20°.

1.) $B_0 \parallel [100]$. Für die HF-Linie erhält man:

$$V_d^{+(2)}_{1/2 \rightarrow -1/2} = V_d^{+(1)} + \frac{3}{4h(h\nu_k - a/2)} \sin^2 \psi (1 - 9 \cos^2 \psi) (3q)^2$$

$$\approx V_d^{+(1)} + \frac{6}{h(h\nu_k - a/2)} \sin^2 \psi (3q)^2$$

für kleine ψ . Durch die 2. Ordnung wird die Lage der HF-Linie auch durch die Quadrupol-Wechselwirkung beeinflusst. Der Frequenzabstand der beiden Quadrupol-Linien von der HF-Linie $V_d^{(2)}$ ergibt sich für kleine ψ zu:

$$\Delta V_k^{(2)}_{1/2 \rightarrow 1/2} = \left(\frac{3q}{h}\right) (3 \cos^2 \psi - 1) - \frac{12}{h(h\nu_k - a/2)} \sin^2 \psi (3q)^2$$

$$\Delta V_k^{(2)}_{-1/2 \rightarrow -1/2} = \left(\frac{3q}{h}\right) (3 \cos^2 \psi - 1) + \frac{12}{h(h\nu_k - a/2)} \sin^2 \psi (3q)^2$$

Die Quadrupol-Wechselwirkung wird in der 2. Ordnung asymmetrisch. Die Asymmetrie ist für diese Orientierung nur klein und kommt nur durch die Kippung der Quadrupol-Hauptachse zustande. Die kleine Asymmetrie ist aber deutlich messbar.

2.) $B_0 \parallel [110]$. Bei dieser Orientierung spielen die Terme, die ψ enthalten, gegenüber den übrigen Termen nur eine untergeordnete Rolle. Um das wesentliche Ergebnis der Rechnung übersichtlich zu halten, sind diese Terme hier weggelassen, d.h. $\psi = 0$ gesetzt. Quadrupol- und SHF-Hauptachse sind in $[100]$ liegend angenommen.

$$V_d^{+(2)}_{1/2 \rightarrow -1/2} = V_d^{+(1)} + \frac{1}{h(h\nu_k - a/2)} \left(\frac{9}{32} b^2 - \frac{21}{16} (3q)^2 \right)$$

$$\Delta V_k^{(2)}_{1/2 \rightarrow 1/2} = \frac{1}{2h} (3q) - \frac{1}{h(h\nu_k - a/2)} \left(\frac{9}{4} b (3q) + \frac{45}{16} (3q)^2 \right)$$

$$\Delta V_k^{(2)}_{-1/2 \rightarrow -1/2} = \frac{1}{2h} (3q) + \frac{1}{h(h\nu_k - a/2)} \left(\frac{9}{4} b (3q) - \frac{3}{16} (3q)^2 - \frac{9}{16} b^2 \right)$$

Die HF-Linie wird durch b und q in 2. Ordnung verschoben. Die Asymmetrie der Quadrupolaufspaltung ist wesentlich grösser als bei B_0 in $[100]$, was auch deutlich in Fig. 17 zu sehen ist. (Bei K^{II} in KCl sind b und $3q$ etwa gleich gross). Die Quadrupol-Aufspaltung wird ebenfalls von b beeinflusst.

Bei Berücksichtigung der Kippung von SHF- und Quadrupol-Hauptachse und b' und q' werden die entsprechenden Ausdrücke sehr umfangreich, jedoch bleibt das Ergebnis im wesentlichen dasselbe. Die durch die indirekte Kopplung äquivalenter Kerne über das Elektron zustandekommende "Hyperfeinstruktur 2. Ordnung" verschiebt den Schwerpunkt der ENDOR-Linien nicht und beeinflusst somit nicht die Bestimmung der Wechselwirkungskonstanten. Sie wurde daher vernachlässigt, zumal auch keine aufgelöste Hyperfeinstruktur 2. Ordnung beobachtet werden konnte. (vgl. Kap. III.4).

III. 7. Korrekturen bei der Analyse der ESR-Spektren

1. SHF-Wechselwirkung der nächsten Nachbarn

Bei der Bestimmung der SHF-Konstanten aus dem Linienabstand der aufgelösten Einzellinien muss ebenfalls berücksichtigt werden, dass die Kerne infolge der anisotropen Wechselwirkung in Richtung von B_{eff} quantisiert sind. Der Abstand der Linien ist für B_0 in $[100]$ daher nicht mehr alleine durch die isotrope Konstante gegeben, wie das bei Rechnung in 1. Ordnung der Fall ist. Mit Hilfe der Gl. (22) findet man für die SHF-Energie:

$$E_{SHF} = m_S m_I (a^2 + 2b^2)^{1/2} \quad (24)$$

Hierbei ist die Kern-Zeeman-Energie vernachlässigt, da für die nächsten Halogen-Nachbarn immer $a \gg h\nu_n$ ist. Somit erhält man als Linienabstand zweier aufeinanderfolgender Linien bei $B_0 \parallel [100]$

$$\Delta = (a^2 + 2b^2)^{1/2}$$

Bei der Bestimmung von a und b aus der Winkelabhängigkeit der Spektren muss das effektive Feld Gl. (22) berücksichtigt werden.

2. Bestimmung des g-Faktors

In erster Ordnung beeinflussen die SHF-Wechselwirkungen die Be-

stimmung des g-Faktors nicht (vgl. Kap. III. 3). In 2. Ordnung wird jedoch der Schwerpunkt der ESR-Liniengruppen durch die grosse Proton-HF-Wechselwirkung verschoben. Eine geringere, aber deutlich messbare Verschiebung kommt in 2. Ordnung aber auch durch die grossen SHF-Wechselwirkungen mit den nächsten Halogen-Kernen zustande [18,33].

Mit Ausnahme von RbCl sind die Superhyperfeinwechselwirkungen mit den nächsten Halogen-Kernen bei $B_0 \parallel [100]$ aufgelöst, man kann den Schwerpunkt der mittleren Linie direkt bestimmen. Das kann mit grösserer Präzision geschehen als die Bestimmung des Schwerpunkts der ganzen Liniengruppe. Der Einfluss der SHF-Wechselwirkung auf die Lage der Mittellinie ist verschieden von dem auf die Lage des Gruppenschwerpunkts.

Im folgenden sollen die zur genauen g-Faktorbestimmung erforderlichen Korrekturen für die Mittellinie, die zur Komponente des Gesamtspins $M_{I_g} = 0$ gehört, bei $B_0 \parallel [100]$ dargestellt werden.

a) Vereinfachte Betrachtung

Wie sich die Korrektur 2. Ordnung auswirkt, soll zunächst am Beispiel des Systems Elektron, Proton und einem Nachbarkern gezeigt werden. Zunächst soll geprüft werden, ob es in 2. Ordnung eine Kopplung zwischen der Proton-HF- und der SHF-Wechselwirkung gibt. Die Quadrupol-Wechselwirkung kann vernachlässigt werden, da sie für die nächsten Nachbarn um 2 Grössenordnungen kleiner als die SHF-Wechselwirkung ist.

Der vereinfachte Hamiltonoperator für die SHF-Hauptachse (z) in Feldrichtung lautet:

$$H = H_{Ez} + \frac{1}{2} a_p (I_p^+ S^- + S^+ I_p^-) + \frac{1}{2} (a-b) (I_n^+ S^- + S^+ I_n^-) + 3b I_{nz} S_z \quad (25)$$

Zur 2. Ordnung tragen folgenden Matrixelemente bei:

$$\frac{1}{4E} \sum_{m_s, m_p, m_n} | \langle m_s, m_p, m_n | H_{HF} + H_{SHF} | m'_s, m'_p, m'_n \rangle |^2 \quad (26)$$

Es gibt keine Matrixelemente, die einen Kopplungsterm der Form $a \cdot a_p$ oder $a_p \cdot b$ enthalten, sondern nur solche, die entweder die HF- oder die SHF-Konstanten enthalten. Das heisst, man kann die Energieverschiebung in 2. Ordnung für das Proton und den Nachbarkern getrennt berechnen. Für das System Elektron + Proton

kann der Hamiltonoperator exakt diagonalisiert werden, was erstmals von Breit und Rabi [34] durchgeführt wurde. Man erhält die folgenden Energieniveaus (vgl. Fig. 4)

$$\begin{aligned}
 E_A &= \frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 + \frac{1}{4} a_p - \frac{1}{2} g_{r,p} \mu_K B_0 \\
 E_B &= -\frac{1}{4} a_p + \frac{1}{2} (a_p^2 + (g_e \mu_B + g_{r,p} \mu_K)^2 B_0^2)^{1/2} \\
 E_C &= -\frac{1}{2} g_e \mu_B B_0 + \frac{1}{4} a_p - \frac{1}{2} g_{r,p} \mu_K B_0 \\
 E_D &= -\frac{1}{4} a_p - \frac{1}{2} (a_p^2 + (g_e \mu_B + g_{r,p} \mu_K)^2 B_0^2)^{1/2}
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

Für die Superhyperfeinstruktur erhält man bis zur 2. Ordnung [27] für $B_0 \parallel [100]$

$$E_{SHF}^{\pm(2)} = \pm \frac{1}{2} \left\{ m_I (a^2 + 2b^2)^{1/2} + \frac{a^2}{2g_e \mu_B B_0} (I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)) + \frac{b^2}{2g_e \mu_B B_0} (I(I+1) - m_I(m_I \mp 1)) + \frac{b^2}{2g_e \mu_B B_0} m_I^2 \right\} \tag{28}$$

(\pm in Gl. (28) bezieht sich auf $m_S = \pm 1/2$).

Die Gesamtenergie für jedes SHF-Niveau setzt sich aus Gl. (27) und (28) zusammen. Aus Gl. (28) folgt, dass infolge der SHF-Wechselwirkung die Niveaus mit $m_S = 1/2$ energetisch angehoben, die mit $m_S = -1/2$ abgesenkt werden. Die Energiedifferenzen, die zu den ESR-Übergängen mit $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_p = \Delta m_I = 0$ gehören, werden damit grösser: die ESR-Linien werden verschoben, und zwar zu kleineren Magnetfeldstärken (Messung bei fester Mikrowellenfrequenz). Mit Hilfe der Gl. (27) und (28) erhält man für die Übergangsenergie einer Liniengruppe

$$h\nu = (E_A - E_D) + m_I (a^2 + 2b^2)^{1/2} + \frac{a^2 + b^2}{2h\nu_{\text{EPR}}} (I(I+1) - m_I^2) + \frac{b^2}{2h\nu_{\text{EPR}}} m_I^2 \tag{29}$$

Für die andere Liniengruppe gilt ein ganz entsprechender Ausdruck, nur steht im ersten Term ($E_B - E_C$). Die Linien beider Liniengruppen werden gleichsinnig und um gleiche Beträge verschoben. Der Schwerpunkt jeder Liniengruppe wird um

$$\Delta B_f = - \left(\frac{I(I+1) - m_I^2}{2h\nu_{SHF}} (a^2 + b^2) + \frac{m_I^2}{2h\nu_{SHF}} b^2 \right) \quad (30)$$

verschoben. Hierbei ist über alle m_I zu mitteln. Alle m_I -Werte kommen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor. Das Ergebnis bedeutet, dass die in der Messung ermittelten Schwerpunkte durch den Einfluss der SHF-Wechselwirkung bei niedrigeren Feldern liegen als sie das ohne SHF-Wechselwirkung bzw. in 1. Ordnung wären. Korrigiert man diesen Einfluss, so gelangt man zur Bestimmung des g-Faktors zu höheren als den gemessenen Feldwerten und damit zu einem kleineren g-Faktor. Geht man von dem direkt aus der Messung bestimmten g-Faktor aus, so muss dieser näherungsweise um

$$\Delta g = - \frac{\Delta B_f}{B_M} g^{(1)} \quad (31)$$

korrigiert werden (B_M ist die Mitte zwischen den beiden Gruppenschwerpunkten).

b) Verallgemeinerung auf mehrere äquivalente Kerne
Die Korrektur 2. Ordnung ist schwieriger zu berechnen, wenn man berücksichtigt, dass das Proton bei $B_0 \parallel [100]$ nicht nur von einem, sondern von 4 äquivalenten Halogen-Kernen umgeben ist. Für die Berechnung der Energiekorrekturen müssen Gesamtspinfunktionen eingeführt werden. $I_g = \sum I_1$ sei der Gesamtspin, M_I seine Komponente in z-Richtung. Mit dem Gesamtspin kann trotz Energieentartung der Zustände mit gleichem M_I in 1. Ordnung die Berechnung der Energiekorrektur in 2. Ordnung durchgeführt werden [35]. Das Ergebnis ist ganz analog zu Gl. (30), nur ist statt I der Gesamtspin I_g und statt m_I die Komponente des Gesamtspins M_I einzusetzen. Man erhält als Feldverschiebung für jede Einzellinie

$$\Delta B_{I_g, M_I}^{(2)} = - (a^2 + b^2) \frac{I_g(I_g+1) - M_I^2}{2g^2 M_I^2 B_M} - b^2 \frac{M_I^2}{2g^2 M_I^2 B_M} \quad (32)$$

Für eine bestimmte Linie ist M_I fest und es muss über alle möglichen I_g -Werte gemittelt werden. Die Mittelung sei für das

Beispiel I = 3/2 durchgeführt.

Die Häufigkeit der zu einer bestimmten Gesamtspinkomponenten M_I gehörenden Zustände, welche auch die relative Intensität der ESR-Linien angibt, errechnet sich zu

M_I	± 6	± 5	± 4	± 3	± 2	± 1	0	
	1	4	10	20	31	40	44	Entartungsgrad (1. Ordnung)

Der Wert $M_I = \pm 6$ ist einfach entartet, er kann nur durch $I_g = 6$ zustande kommen. $I_g = 6$ ist nur auf eine Weise zu verwirklichen. $M_I = 5$ kann durch $I_g = 5$ und auch durch $I_g = 6$ realisiert werden, da es eine Komponente von $I_g = 6$ darstellt. Da $I_g = 6$ nur einmal vorkommt, $M_I = 5$ die Häufigkeit 4 hat, folgt, dass $I_g = 5$ nur $4-1 = 3$ fach vorkommen kann. Führt man das Abzählverfahren weiter durch, so erhält man für den Entartungsgrad des Gesamtspins:

I_g	6	5	4	3	2	1	0	
$p(I_g)$	1	3	6	10	11	9	4	Entartungsgrad

Daraus lässt sich für ein bestimmtes M_I der Mittelwert $\overline{I_g(I_g+1) - M_I^2}$ berechnen.

Für die Mittellinie ist $M_I = 0$ und man erhält

$$\begin{aligned}
 \overline{I_g(I_g+1)} &= \frac{\sum_{i=0}^6 p(I_{g,i}) (I_{g,i} (I_{g,i} + 1))}{\sum_{i=0}^6 p(I_{g,i})} & (35) \\
 &= 486/44 = 10,36
 \end{aligned}$$

Für $M_I = 0$ verschwindet der 2. Term in Gl. (32) und man erhält als Feldverschiebung der Mittellinie

$$\Delta B_{M_I=0}^{(2)} = - \frac{511 (a^2 + b^2)}{9c^2 \mu_0^2 B_M} & (36)$$

Für den Fall nicht aufgelöster SHF-Struktur müssen die Verschiebungen des Schwerpunkts der Liniengruppe berechnet werden. Das Verfahren läuft im Prinzip genauso, nur muss die Mittelung wie in (35) für $\overline{I_g(I_g+1) - M_I^2}$ für alle M_I durchgeführt werden und dann noch über alle M_I mit den Gewichten (33) gemittelt werden [15,18]. Zusätzlich muss auch der 2. Term in Gl. (32) gemittelt werden.

Der Beitrag des ersten Terms in Gl. (32) zur Verschiebung des Gruppenschwerpunkts beträgt

$$\Delta B_S^{(1)} = - \frac{5(a^2 + b^2)}{g_e^2 \mu_B^2 B_H} \quad (37)$$

Der Unterschied zur Verschiebung der Mittellinie ist nur sehr klein, er beträgt etwa 4 % der Korrektur.

Von Schmid [18] wurde berechnet, dass für alle bei Alkalihalogeniden vorkommenden Kernspins bei N äquivalenten Kernen mit SHF-Struktur gilt:

$$\begin{aligned} \overline{I_g(I_g+1) - M_I^2} &= N \overline{[I_e(I_e+1) - m_{I,e}^2]} \\ &= \frac{2}{3} N I_e(I_e+1) \end{aligned} \quad (38)$$

Man erhält also für N äquivalente Kerne und N verschiedene Kerne dieselbe Korrektur des Schwerpunkts einer Liniengruppe (vgl. Gl. (30)), wenn man nur den Term mit $(I(I+1) - m_I^2)$ berücksichtigt. Das Ergebnis erleichtert sehr die Berücksichtigung der verschiedenen Isotope, welche sonst ausserordentlich kompliziert wäre. Man erhält als Schwerpunktsverschiebung einfach

$$\Delta B_S = - \frac{1}{3 g_e^2 \mu_B^2 B_H} \sum_L N f_L I_L(I_L+1)(a_L^2 + b_L^2) \quad (39)$$

f_L sind die relativen Häufigkeiten der Isotope. Wir können dieses Ergebnis Gl. (39) für die Verschiebung der Mittellinie übernehmen, wenn man den kleinen Unterschied von Gl. (37) und (36) vernachlässigt (der 2. Term in Gl. (32) verschwindet für diese Linie mit $M_I = 0$). Die Korrekturen 2. Ordnung für den g-Faktor sind so klein, dass dieser Unterschied

von 4 % der Korrektur wesentlich kleiner als die Messunsicherheit ist.

3. Bestimmung der Proton-HF-Konstanten

Durch die Energiekorrektur in 2. Ordnung wird auch die Bestimmung von a_p geringfügig beeinflusst. Der Einfluss ist jedoch geringer als beim g-Faktor, da a_p sich im wesentlichen aus der Differenz der Linienschwerpunkte bestimmt und die beiden Mittellinien gleichsinnig verschoben werden. Zur Bestimmung von a_p müssen die Beziehungen (Breit-Rabi)

$$\begin{aligned} h\nu &= \frac{1}{2} \times B_1 - g_{E,p} \mu_N B_1 + \frac{1}{2} a_p + \frac{1}{2} (a_p^2 + x^2 B_1^2)^{1/2} \\ h\nu &= \frac{1}{2} \times B_2 - g_{E,p} \mu_N B_2 - \frac{1}{2} a_p + \frac{1}{2} (a_p^2 + x^2 B_2^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (40)$$

$$x = g_{E,p} \mu_N + g_e \mu_B$$

verwendet werden. B_1 und B_2 sind die korrigierten Schwerpunkte der mittleren SHF-Einzellinien.

Für weitere Details der Auswertung der ESR-Spektren sei auf [15] verwiesen.

IV. Experimentelle Ergebnisse

1. Proton-HF-Konstanten. (Tabelle 1)

Mit Ausnahme von KF sind die a_p -Werte etwas kleiner als beim freien Wasserstoffatom (vgl. 1. Spalte in Tab. 1). Die grösste negative Abweichung wurde für NaBr mit ca.-8 % gefunden. In KF ist a_p etwa 5 % grösser als beim freien Wasserstoff. Bei den Chloriden und Bromiden ist die Abweichung für die Na-Salze jeweils am stärksten, während sich die Abweichungen der K- und Rb-Salze nicht sehr unterscheiden. Vergleicht man die K-Salze untereinander, so wechselt die Abweichung von a_p (H^0) das Vorzeichen beim Übergang von KF zu KCl, während sich die negative Abweichung zum KBr hin verstärkt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich in KF durch den Einbau des Wasserstoffatoms in das Gitter die Elektronendichte am Proton erhöht, während sie in allen anderen Kristallen erniedrigt wird (vgl. Gl. (3)). Bildlich gesprochen wird in ihnen ein wenig Elektronendichte vom Wasserstoffatom in das Gitter hineingezogen,

Tabelle 1

Proton-HF-Konstante von H_1^O -Zentren in MHz (Nach [15]).

	H^O	KF	NaCl	KCl	RbCl	NaBr	KBr	RbBr
$a_{p/h}$	1420,4	1487,9	1352,6	1377,6	1383,8	1302,6	1336,9	1348,9
		$\pm 0,6$	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$	$\pm 2,5$	$\pm 4,0$	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$

während im KF das Gitter das Zentrenelektron etwas zusammendrückt.

IV.2. g-Faktoren (Tabelle 2)

Tabelliert sind die Abweichungen der g-Faktoren vom Wert des freien Elektrons. Die in Klammer gesetzten Werte sind diejenigen, welche man ohne Berücksichtigung der SHF-Korrektur 2. Ordnung erhält [15]. Der Vergleich zeigt, dass die Berücksichtigung der Korrektur vor allem bei den Bromiden das Ergebnis wesentlich beeinflusst. Bei KF ändert sie das Vorzeichen der g-Verschiebung.

Tabelle 2

Abweichung des g-Faktors von H_1^O -Zentren von dem des freien Elektrons (Nach [15]).

KF	NaCl	KCl	RbCl	NaBr	KBr	RbBr	
-2,8	+1,3	+7,0	+14,6	+16,5	+38,9	+52,3	$\times 10^{-4}$
$\pm 1,8$	$\pm 1,2$	$\pm 1,2$	$\pm 2,4$	$\pm 3,6$	$\pm 2,1$	$\pm 1,8$	$\times 10^{-4}$
(+1,9)	(+3,5)	(+7,4)	(+15,0)	(+69,8)	(+57,2)	(+62,6)	$\times 10^{-4}$

Die erhaltenen g-Verschiebungen sind sehr klein. Bemerkenswert ist vor allem, dass sie ausser im Falle des KF alle positiv sind und bei den Bromiden wesentlich grösser als bei den Chloriden. Im Vergleich zu den Ergebnissen für a_p fällt auf, dass auch hier KF ein von den übrigen Substanzen abweichendes Verhalten zeigt.

3. SHF- und Quadrupol-Konstanten der Kerne der 1. Schale (Tabelle 3)

Die isotropen SHF-Konstanten der Halogen-Kerne bei den Chloriden und Bromiden nehmen mit wachsenden Gitterkonstanten ab, wobei sich die relativ starke Gitterkonstantenänderung beim Übergang

Tabelle 3

SHF- und Qudarupolkonstanten von Kernen der 1. Schale [MHz]

Substanz	Halogenkerne			Alkalikerne		
	a/h	b/h	3q/h	a/h	b/h	3q/h
KF	137,1 ±4,0	54,8 ±3,5	0	7,54 ±0,5	1,50 ±0,1	-
NaCl	44,7 ±1,5	9,8 ±1,0	-	1,00	1,73	0
KCl	23,74	6,71	-0,174	0,983	0,457	+0,045
RbCl	17,34	5,47	-0,15	18,25	6,76	-9,27
NaBr	200 ±10	50 ±5	-	<15	-	-
KBr	118,5 ±3,0	37,4 ±2,0	-	0,113	0,21	0,01
RbBr	87,9 ±1,0	30,9 ±0,6	-	<12	-	-

Die mit Fehlerangabe versehenen Werte sind aus dem ESR-Spektrum bestimmt. Die übrigen mit ENDOR bestimmten Werte sind in der letzten Stelle um 1 bis 2 Einheiten unsicher.

Die Konstanten beziehen sich auf die folgenden Isotope: ^{19}F , ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{23}Na , ^{39}K , ^{87}Rb .

ESR-Daten: [15], ENDOR-Daten: [3,4] und neuere Messungen des Autors.

vom Natriumsalz zum Kaliumsalz in Vergleich zu der beim Übergang vom Kaliumsalz zum Rubidiumsals in den SHF-Konstanten widerspiegelt (vgl. dazu Tab. 4).

Tabelle 4

Gitterkonstante (Abstand nächster Nachbarn) bei 18 °C (Nach [36])

$d[\text{Å}]$	KF	NaCl	KCl	RbCl	NaBr	KBr	RbBr
	2,665	2,814	3,14	3,27	2,98	3,295	3,425

Vergleicht man die isotrope SHF-Konstante der K^I -Kerne in den drei Kaliumsalzen, so fällt die ausserordentlich starke Abnahme beim Übergang von KF zu KCl und von KCl zu KBr um jeweils etwa eine Grössenordnung auf. Diese grossen Unterschiede lassen sich sicher nicht nur mit der Veränderung der Gitterkonstanten verstehen. Wie später in Kap. V gezeigt wird, spielt hier das unterschiedliche Verhältnis der Ionenradien von Anion und Kation eine entscheidende Rolle. Mit Ausnahme von K^I in KBr und Na^I in NaCl sind die anisotropen SHF-Konstanten kleiner als die isotropen, wobei b etwa zwischen (0,2 und 0,45) $\cdot a$ liegt. Die Quadrupol-Wechselwirkungen sind bei den Kernen der 1. Schale sehr klein gegen die SHF-Wechselwirkungen.

4. SHF- und Quadrupol-Konstanten der Kerne der 2. und 3. Schale

Die Alkali- und Halogenkerne der 2. Schale sitzen in Bezug auf das H-Atom auf äquivalenten Plätzen. Wie Tabelle 5 zeigt, haben jedoch nur die Alkalikerne eine beträchtliche isotrope SHF-Wechselwirkung, während die Halogen-Kerne praktisch nur eine anisotrope SHF-Wechselwirkung zeigen. Die isotrope Wechselwirkung der Alkalikerne ist in KCl und RbCl um etwa eine Grössenordnung kleiner als die der entsprechenden Alkalikerne der 1. Schale. Aufgrund der grösseren Entfernung vom Proton und der Tatsache, dass das Wasserstoff 1s-Elektron vornehmlich in der unmittelbaren Umgebung des Protons lokalisiert ist, erwartet man eine wesentlich kleinere Dichte des Zentrenelektrons am Ort der Kerne der 2. Schale. In NaCl jedoch ist $a(Na^{II})$ zwar kleiner als $a(Na^I)$, aber von der gleichen Grössenordnung und

Tabelle 5

SHF- und Quadrupolkonstanten von Kernen der 2. Schale [MHz]

Substanz	Kern	a/h	b/h	b'/h	$3q/h$	$3q'/h$	z_{SHF}	z_Q
NaCl	$^{23}\text{Na}^{\text{II}}$	0,62 $\pm 0,03$	0,21 $\pm 0,02$	≈ 0	0,075 $\pm 0,01$	≈ 0	$\approx [100]$ $\pm 3^\circ$	$\approx [100]$ $\pm 3^\circ$
KCl	$^{39}\text{K}^{\text{II}}$	0,123 $\pm 0,002$	0,032 $\pm 0,002$	0,010 $\pm 0,001$	0,040 $\pm 0,002$	≈ 0	$[100] - 2^\circ$ $\pm 1^\circ$	$[100] + 15^\circ$ $\pm 2^\circ$
RbCl	$^{87}\text{Rb}^{\text{II}}$	1,428 $\pm 0,003$	0,271 $\pm 0,006$	0,088 $\pm 0,003$	0,137 $\pm 0,003$	0,045 $\pm 0,007$	$[100] - 6^\circ$ $\pm 2^\circ$	$[100] + 16^\circ$ $\pm 2^\circ$
KBr	$^{39}\text{K}^{\text{II}}$	0,160 $\pm 0,005$	0,033 $\pm 0,002$	≈ 0	0,029 $\pm 0,002$	≈ 0	$\approx [100]$ $\pm 3^\circ$	$[100] + 18^\circ$ $\pm 3^\circ$
KCl	$^{35}\text{Cl}^{\text{II}}$	$\approx 0,01$	$\approx 0,05$					
RbCl	$^{35}\text{Cl}^{\text{II}}$	$< 0,07$	$\approx 0,05$		$< 0,02$			
KBr	$^{79}\text{Br}^{\text{II}}$	$< 0,2$	$< 0,15$					

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 z_{SHF} und z_Q .
Daten nach [3,4] und neueren Messungen des Autors.

in KBr ist $a(\text{K}^{\text{II}})$ sogar grösser als $a(\text{K}^{\text{I}})$ (vgl. Tab. 3). Weiterhin fällt auf, dass $a(\text{K}^{\text{II}})$ in KBr grösser als in KCl ist, obwohl die Entfernung zum Proton in KBr grösser ist. Die Grösse der isotropen Wechselwirkungen der Alkalikerne stellt ein bemerkenswertes Ergebnis dar. Es ist ferner zu beachten, dass die Hauptachsen der SHF-Tensoren alle nahezu in einer [100]-Richtung liegen. Für so weit aussen liegende Kerne würde man zunächst erwarten, dass die

anisotrope Wechselwirkung hauptsächlich durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit dem Zentrenelektron zustandekommt, für welche die Hauptachse die Verbindungslinie zum Proton ist. Die SHF- und Quadrupol-Tensoren sind für die Kerne der 2. Schale im allgemeinen nicht mehr axialsymmetrisch, jedoch sind die Abweichungen von der axialen Symmetrie nur klein. Die Quadrupol-Wechselwirkung ist von der gleichen Grössenordnung wie die anisotrope SHF-Wechselwirkung.

Die Wechselwirkung der Kerne der 3. Schale sind bereits so klein, dass sie nur im Falle von Br^{III} genauer aufgelöst werden konnten (vgl. Tab. 6). In allen Fällen ergab sich jedoch, dass die Hauptachsen der Wechselwirkungs-Tensoren etwa in $[110]$ liegen.

Tabelle 6

SHF- und Quadrupolkonstanten in Kernen der 3. Schale [MHz]

Substanz	Kern	a/h	b/h	b'/h	$3q/h$	$3q'/h$	z_{SHF}	z_Q
KCl	$^{35}\text{Cl}^{\text{III}}$	0,00 $\pm 0,01$	0,06 $\pm 0,01$		0,025 $\pm 0,01$		$\approx [110]$	$\approx [110]$
RbCl	$^{35}\text{Cl}^{\text{III}}$	$< 0,06$	$\approx 0,02$		$< 0,02$		$\approx [110]$	$\approx [110]$
RbCl	$^{87}\text{Rb}^{\text{III}}$	$< 0,17$	$\approx 0,1$		$< 0,05$		$\approx [110]$	$\approx [110]$
KBr	$^{79}\text{Br}^{\text{III}}$	0,38 $\pm 0,02$	0,17 $\pm 0,01$	≈ 0	≈ 0		$\approx [110]$	

Daten nach [3,4] und neueren Messungen des Autors

In Fig. 15 sind die Hauptachsen für die Kerne der 2. und 3. Schale eingezeichnet. Sie zeigen jeweils auf den unmittelbar benachbarten Halogen-Kern der 1. Schale. In Kap. V wird gezeigt, dass die Ergebnisse mit einer Übertragung von Elektronendichte des Zentrenelektrons durch die Anionen der 1. Schale auf die Kerne der höheren Schalen weitgehend erklärt werden können.

5. Isotopeneffekt

Ersetzt man die Wasserstoffatome durch Deuteriumatome, so erhält man paramagnetische D_1^O -Zentren, deren Zentrenelektron den gleichen Grundzustand wie das H_1^O -Zentrum besitzt. Legt man ein statisches Modell zugrunde, d.h. dass das H- und D-Atom bewegungslos auf dem Zwischengitterplatz sitzen, dann sollte man exakt die gleichen HF- und SHF-Wechselwirkungen für die beiden Zentren erhalten. Wegen der kleinen Protonenmasse wird das H-Atom jedoch Nullpunktschwingungen grosser Amplitude ausführen, welche einen beträchtlichen Einfluss auf die SHF-Wechselwirkungen haben können. Die gemessenen SHF-Konstanten enthalten dann einen dynamischen Anteil [37,24]. Der Einfluss der Nullpunktschwingungen auf die SHF-Wechselwirkung kann experimentell durch die Untersuchung von D_1^O bestimmt werden, da die Amplituden ihrer Nullpunktschwingungen bei Annahme desselben Schwingungspotentials geringer sind. D_1^O -Zentren wurden mit ESR und ENDOR in KCl untersucht [24]. Fig. 8 zeigt das ESR-Spektrum (vgl. Kap. III.3). D_1^O -Zentren und H_1^O -Zentren haben innerhalb der Messgenauigkeit den gleichen g-Faktor. Vergleicht man die Proton- und Deuteron-HF-Aufspaltung, indem man nach Gl. (3) aus den HF-Konstanten die Dichte des Zentrenelektrons am Kernort berechnet, so ergibt sich

$$\psi_h^2(0) / \psi_D^2(0) = (0,9974 \pm 0,0015)$$

Die Elektronendichten am Proton und Deuteron sind nahezu gleich. Grössere Unterschiede ergeben sich jedoch für die SHF-Konstanten der Kerne der 1. Schale. In Tabelle 7 werden die SHF-Konstanten der D_1^O -Zentren mit denen der H_1^O -Zentren in KCl verglichen. Die SHF-Konstanten der D_1^O -Zentren sind niedriger als die der H_1^O -Zentren. In den letzten beiden Zeilen der Tabelle 7 sind die Verhältnisse der Wasserstoff- und Deuterium-Konstanten angegeben. Der Isotopeneffekt ist bei den isotropen Konstanten grösser als bei den anisotropen Konstanten. Er ist für die K^I -Kerne wesentlich grösser als für die Cl^I -Kerne. Die relativ grosse Reduktion von $a(K^I)$ bei den D_1^O -Zentren zeigt, dass tatsächlich ein sehr grosser Anteil der gemessenen isotropen SHF-Konstanten von Wasserstoffschwingungen herrührt, d.h. rein dynamischer Natur ist.

Tabelle 7

SHF-und Quadrupolkonstanten von H_i^O und D_i^O -Zentren in KCl (in MHz)

Kern	a/h	b/h	$3q/h$
$^{39}K^I(D)$	0,844	0,443	+0,050
$^{39}K^I(H)$	0,983	0,457	+0,045
$^{35}Cl^I(D)$	23,13	6,64	-0,172
$^{35}Cl^I(H)$	23,74	6,71	-0,174
X(K)	1,165 $\pm 0,005$	1,032 $\pm 0,005$	0,90 $\pm 0,06$
X(Cl)	1,026 $\pm 0,002$	1,010 $\pm 0,002$	1,0

Die letzte angegebene Stelle ist um ein bis zwei Einheiten unsicher. Messtemperatur bei H_i^O , ist $77^{\circ}K$ [3], bei D_i^O $60^{\circ}K$ [24]. X ist das Verhältnis von Wasserstoff- und Deuteriumkonstanten (z.B. $a_H(K)/a_D(K)$).

Die Quadrupol-Konstante zeigt innerhalb der Messunsicherheit keinen Unterschied bei den Cl^I -Kernen, während sie für die K^I -Kerne bei den D_i^O -Zentren im Gegensatz zu den SHF-Konstanten grösser wird.

Die SHF-und Quadrupol-Wechselwirkungen der K-Kerne der 2. Schale sind für H_i^O - und D_i^O -Zentren innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 2\%$ gleich.

V. theoretischen Interpretation der Messergebnisse

1. Einleitung

Die SHF-Konstanten können theoretisch berechnet werden, wenn man die Wellenfunktion des Grundzustands für das Zentrenelektron kennt. Die Gl. (3) und (4) verknüpfen die Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons mit den SHF-Konstanten. Die theoretische Berechnung der Wellenfunktion für eine solche paramagnetische Störstelle ist ein sehr schwieriges Problem, das bis heute noch für keinen Fall umfassend gelöst werden konnte.

Streng genommen gibt es gar keine "Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons", sondern es gibt nur eine Gesamtwellenfunktion, die im Falle des H_1^O -Zentrums das Wasserstoffatom und die gesamte mit ihm in Wechselwirkung tretende Gitterumgebung enthält. Betrachtet man als Gitterumgebung auch nur die acht nächsten Nachbarionen, so hat man es bereits mit einem System von weit über 100 Elektronen zu tun. Dass die Nachbarionen eine grosse Rolle spielen, ist unmittelbar klar, wenn man bedenkt, dass die Wellenfunktion des Zentrenelektrons innerhalb der Nachbarionentrümpfe besonders in der Nähe der Kerne stärker vom Potential der Nachbarkerne und den Wechselwirkungen mit den Rumpfelektronen als vom Potential des Protons beeinflusst wird.

In dieser Situation ist man auf Näherungslösungen angewiesen. Um zu ihnen zu gelangen, werden zum Teil sehr einschneidende Vereinfachungen vorgenommen, die dann nachträglich durch den Erfolg bei der Deutung der experimentellen Ergebnisse gerechtfertigt werden müssen. Die am häufigsten gemachte Vereinfachung besteht darin das Vielelektronenproblem auf ein Einelektronenproblem zurückzuführen.

Keine der bisher für das H_1^O -Zentrum durchgeführten Näherungsrechnungen [3,4,37,38,39,40,41] hat die experimentellen Ergebnisse befriedigend zu erklären vermocht. Die Methode der zu den Nachbarionen orthogonalisierten Hüllfunktionen [42] kann für H_1^O -Zentren in KCl [3] und RbCl [4] die SHF-Konstanten der 1. und 2. Schale annähernd richtig erklären. Es hat sich dabei herausgestellt, dass für die Deutung der Ergebnisse die gegenseitige Überlappung benachbarter Gitterionen eine entscheidende Rolle spielt. Letzteres hat sich auch bei der Deutung des Iso-

topeneffektes gezeigt [24] . Es sind jedoch noch Diskrepanzen der Grössenordnung eines Faktors 2 bis 3 zwischen den theoretischen Werten und den experimentellen Ergebnissen bestehen geblieben.

Von Cho, Kamimura und Uemura [39,40] wurde der Einfluss einer kovalenten Bindung des Wasserstoffatoms an die Halogen-Nachbarionen auf die Wellenfunktion in KCl untersucht. Einen anderen Weg ging Sammel [38,41], der für NaCl und KCl in einer Energievariationsrechnung bei Berücksichtigung der Struktur der Nachbarionenhüllen die Wellenfunktion des Zentrenelektrons zu ermittelte. Die genannten Verfasser konnten die Erklärung einiger Messergebnisse verbessern, doch wurden dabei gegenüber dem einfachen Orthogonalisierungs-Ansatz andere Ergebnisse verschlechtert. Im folgenden soll das bisherige theoretische Bild anhand der vermehrten experimentellen Ergebnisse überprüft werden. Es soll ausserdem der Versuch unternommen werden aufzuzeigen, in welcher Richtung ein weiterer Ausbau der Theorie nötig ist. Die quantitative Diskussion der Messergebnisse soll dabei auf H_1^O -Zentren in KF, KCl, KBr, NaCl und RbCl beschränkt werden.

Eine theoretische Wellenfunktion des H_1^O -Zentrums muss vor allem die folgenden wichtigsten experimentellen Ergebnisse deuten:

- 1) die starke Abnahme der isotropen SHF-Konstanten der Alkalikerne der 1. Schale beim Übergang von KF nach KBr,
- 2) die verhältnismässig grossen isotropen SHF-Konstanten der Alkalikerne der 2. Schale
- 3) die Lage der SHF-Tensoren der Alkalikerne der 2. Schale
- 4) die Proton-HF-Konstanten
- 5) die g-Faktoren, insbesondere die positive Verschiebung
- 6) den unterschiedlichen Isotopeneffekt am K^I und Cl^I in KCl
- 7) das Auftreten von Quadrupol-Wechselwirkungen bei den Kernen der 1. Schale.

Berechnet man die SHF-Konstanten nach Gl. (3) und (4) nur mit der 1s-Funktion des Wasserstoffatoms, so erhält man Werte, die um 2-3 Grössenordnungen unter den experimentellen Ergebnissen liegen. Es ist unbedingt nötig, den Einfluss der Nachbarionen zu berücksichtigen. Näherungslösungen hierzu werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

V. 2. Orthogonalisierte Wasserstoff-Wellenfunktion [42,3,27,39]
(Schmidt-Orthogonalisierung)

Als Ausgangsfunktion für das Zentrenelektron nehmen wir die unveränderte 1s-Funktion des freien Wasserstoffatoms

$$\Phi_H = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (a_0 = 0,529 \text{ \AA}) \quad (41)$$

Angesichts der nur geringen Veränderungen der Proton-HF-Konstanten durch den Einbau in den Kristall scheint dieses Vorgehen in einer 1. Näherung berechtigt. Wir vernachlässigen somit den Einfluss des elektrostatischen Gitterpotentials gegenüber dem Zentralpotential des Protons (vgl. dazu Abschnitt V.6). Auch eine mögliche Gitterverzerrung bleibt unberücksichtigt.

Die Wellenfunktion des H_1^0 -Zentrums muss zunächst allgemein als Vielelektronenwellenfunktion formuliert werden. Dabei ist das Pauli-Prinzip zu berücksichtigen, was am einfachsten durch eine Slater-Determinante geschieht:

$$\Psi_{H_1^0} = \frac{N}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_H^\uparrow(1) & \Phi_H^\uparrow(2) & \dots & \Phi_H^\uparrow(n) \\ \Psi_1^\uparrow(1) & \Psi_1^\uparrow(2) & \dots & \Psi_1^\uparrow(n) \\ \Psi_1^\downarrow(1) & \Psi_1^\downarrow(2) & \dots & \Psi_1^\downarrow(n) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \end{vmatrix} \quad (42)$$

$$= \frac{N}{\sqrt{n!}} \left| \Phi_H^\uparrow, \Psi_1^\uparrow, \Psi_1^\downarrow, \dots, \Psi_n^\uparrow, \Psi_n^\downarrow \right|$$

Ψ_i steht für eine der paarweise besetzten Eigenfunktionen der Rumpfelektronen eines Nachbarions. n ist die Gesamtzahl der Elektronen, N ein Normierungsfaktor. Die in den SHF-Konstanten gemessene Grösse ist die ungepaarte Elektronendichte des Gesamtsystems an den verschiedenen Kernorten [43] :

$$\rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r}) = 2n \int \Psi_{H_1^0}^\downarrow(\vec{r}_i = \vec{r}) \int_{\vec{r}_2} \Psi_{H_1^0}^\uparrow(\vec{r}_i = \vec{r}) d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_n \quad (43)$$

Zur Berechnung von (43) muss die Slater-Determinante (42) entwickelt werden. Es treten dabei neben den Beiträgen von $|\Phi_H^\uparrow|$ auch solche von Überlappungstermen $|\Psi_i \langle \Psi_i | \Phi_H^\uparrow \rangle|$ auf, weil Φ_H^\uparrow nicht

orthogonal zu den Ionenrumpf-Funktionen ist. Dabei ist zunächst angenommen, dass die Ionenrumpf-Funktionen verschiedener Ionen im Gitter orthogonal zueinander sind. Die Berücksichtigung der Überlappungsterme wird einfacher, wenn man Φ_n nach Schmidt zu den Rumpfelektronen orthogonalisiert. Die Erwartungswerte einer Slaterdeterminante, die nur orthogonale Funktionen enthält, ist gleich der Summe der Erwartungswerte der Eielektronen-Wellenfunktionen [43]. Das bedeutet, dass zur ungepaarten Elektronendichte dann nur die orthogonalisierte Wasserstoff-Funktion beiträgt, weil die Summe über alle paarweise besetzten Rumpfelektronen verschwindet. Φ_n nach Schmidt orthogonalisiert ergibt sich zu:

$$\psi_n^s = N^s \left(\Phi_n - \sum_{i,d} \langle \Phi_n | \psi_i^d \rangle \psi_i^d \right) \quad (44)$$

$$N^s = \left(1 - \sum_{i,d} \langle \Phi_n | \psi_i^d \rangle^2 \right)^{-1/2} \quad (45)$$

ψ_i^d steht für ein Orbital des Ions α . N ist ein Normierungsfaktor. Durch die Orthogonalisierung werden zu Φ_n Orbitale der Nachbarionen zugemischt, wobei die Zumischungskoeffizienten die Überlappungsintegrale von Φ_n mit den Orbitalen sind. Die Berechnung der ungepaarten Elektronendichte ist auf diese Weise unter Einschluss des Pauliprinzips auf ein Eielektronenproblem zurückgeführt worden, denn jetzt wird einfach:

$$\rho^s(\vec{r}) = |\psi_n^s(\vec{r})|^2 \quad (46)$$

Die neue Gesamtwellenfunktion wird

$$\psi_n^s = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| \psi_n^{s\uparrow}, \psi_1^{\uparrow}, \psi_1^{\downarrow}, \dots, \psi_n^{\uparrow}, \psi_n^{\downarrow} \right| \quad (47)$$

Da bei Determinanten die Addition eines beliebigen Vielfachen einer Zeile zu einer anderen den Wert der Determinanten nicht ändert, ist Gl. (47) identisch mit Gl. (42) [42]. Das hochgestellte S bei ψ_n^s , N^s und ψ_n^s stehe für "Schmidt-Orthogonalisierung".

Zur Ermittlung von ψ_{μ}^s müssen die Überlappungsintegrale $\langle \phi_{\mu} | \psi_i^s \rangle$ berechnet werden. Als Orbitale für die Rumpfelektronen müssen die Hartree-Fock-Funktionen der freien Ionen verwendet werden. Es existieren keine Eigenfunktionen für die das Alkalihalogenid-Gitter aufbauenden Ionen, also keine "Gitterfunktionen" der Ionen.

Für alle Ionen bis herauf zu Br^- gibt es analytische Hartree-Fock-Funktionen von Clementi [44], bei denen jedes Ionenorbital durch eine Reihe von Slater-Orbitalen dargestellt wird. Für Rb^+ haben wir die Hartree-Fock-Tabellen von Mayers [45] verwendet. Bei den Überlappungsintegralen handelt es sich um Zweizentrenintegrale. Für Zweizentrenintegrale zwischen Slaterorbitalen können geschlossene Ausdrücke angegeben werden, von denen eine Reihe der hier benötigten bei Coulson [46] zusammengestellt sind. Die zusätzlich benötigten Ausdrücke wurden abgeleitet und sind im Anhang D aufgeführt. Die numerische Berechnung der Überlappungsintegrale erfolgte auf der Rechenmaschine TR4 des Stuttgarter Rechenzentrums. Die Überlappungsintegrale sind im Anhang A zusammengestellt. Um die Auswirkung der Schmidt-Orthogonalisierung auf die Wellenfunktion zu zeigen, sei ψ_{μ}^s für KCl mit den Beimischungen der äussersten Orbitale der Nachbarionen angegeben:

$$\psi_{\mu}^s = 1,09 \left\{ \phi_{\mu} - \sum_{\lambda=1}^4 (0,07 \psi_{3s}^{Cl} - 0,17 \psi_{3p\sigma}^{Cl}) - \sum_{\beta=1}^4 (0,04 \psi_{3s}^{K^+} - 0,06 \psi_{3p\sigma}^{K^+}) \right\} \quad (48)$$

Die zugemischten Funktionen $\psi_{3p\sigma}$ haben ihre Achse in der Verbindungslinie zum Proton ([111]), welche eine axiale Symmetrieachse der Elektronenverteilung ist (vgl. dazu Fig. 20). Die Überlappungsintegrale $\langle \phi_{\mu} | \psi_{3p\sigma} \rangle$ verschwinden. Die grössten Beimischungen kommen von den 3s und 3p-Orbitalen der Cl^{I} -Nachbarn. Aus den Quadraten dieser Beimischungskoeffizienten folgt, dass anschaulich gesprochen sich 3,5 % des ungepaarten Elektrons in jedem Cl^{I} -Nachbarn befinden.

Die isotrope SHF-Konstante am Ion μ berechnet sich nach den Gl. (3) und (44-46) zu:

$$a^{\mu} = \frac{2}{3} C N^2 \left| \left\{ \phi_{\mu}(\vec{r}_{\mu}) - \sum_{\lambda=1}^{n_{\lambda}} \langle \phi_{\mu} | \psi_{n_{\lambda}}^{\lambda} \rangle \psi_{n_{\lambda}}^{\lambda}(0) \right\} \right|^2 \quad (49)$$

$$C = g_e^{\mu} \mu_B \mu_0 g_n^{\mu} \mu_n$$

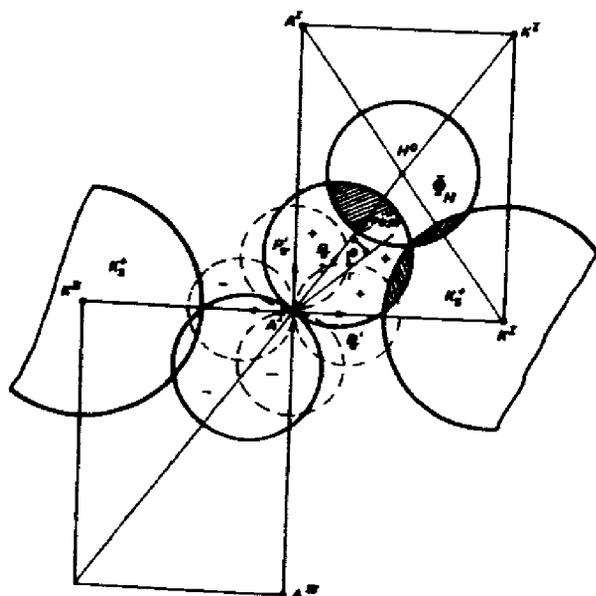


Fig. 20 Schematische Darstellung der Überlappung von Φ_n mit Ψ_{K^I} (Anion^I) und der Überlappung benachbarter Ionen. Schnitt in einer (110)-Ebene. A = Anion, K = Kation.

Da $\Phi_n(\vec{r}_n)$ am Ort der Nachbarionen sehr klein ist, spielen für a^d praktisch nur die Beimischungen eine Rolle. Dies sei für $a(\text{Cl}^{\text{I}})$ in KCl mit einem Zahlenbeispiel gezeigt (atomare Einheiten)

$$a(\text{Cl}^{\text{I}}) = \frac{2}{3} \text{CN}^2 \left\{ \underbrace{\Phi_n(r_{10r})}_{0,0034} - \underbrace{\langle \Phi_n | \Psi_{3s} \rangle | \Psi_{3s}(0) |}_{0,072 \cdot 3,19} + \underbrace{\langle \Phi_n | \Psi_{2s} \rangle | \Psi_{2s}(0) |}_{0,0064 \cdot 10,79} - \underbrace{\langle \Phi_n | \Psi_{4s} \rangle | \Psi_{4s}(0) |}_{0,00074 \cdot 38,51} \right\}^2 \quad (50)$$

0,2297
0,0691
0,0285

An dem Beispiel ist ebenfalls zu sehen, dass es nicht genügt nur die Beimischung des äussersten s-Orbitals zu berücksichtigen. Trotz der kleinen Überlappungsintegrale mit den inneren Orbitalen spielen diese doch wegen der hohen Elektronendichte am Kernort eine nicht zu vernachlässigende Rolle [27,28,47].

Die anisotrope SHF-Konstante b der nächsten Nachbarn wird nach Gl. (4), (7) und Gl. (44-46):

$$b^d = \frac{1}{8\pi} \text{CN}^2 \int \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \left(\Phi_n - \sum_{n=2}^{n_d} \langle \Phi_n | \Psi_{n p \sigma}^d \rangle \Psi_{n p \sigma}^d \right)^2 d\tau \quad (51)$$

vgl. dazu Fig. 20. Es sind nur die p-Zumischungen berücksichtigt. Bei Rb^+ und Br^- müssten eigentlich noch 3d-Funktionen mit einbezogen werden. Da $\langle \Phi_n | \Psi_{3d}^{n p \sigma} \rangle$ jedoch verschwindend klein ist ($\langle \Phi_n | \Psi_{3d}^{n p \sigma} \rangle = 1,7 \cdot 10^{-6}$ [39]), wurden diese Beiträge vernachlässigt.

Die Integrationen in Gl.(51) können in Produkte von Winkel- und Radialintegrationen aufgetrennt werden. Die Radialintegrationen laufen auf eine Mittelung von $1/r^3$ über die Radialanteile der p-Funktionen $P_{np}^2(r)$ oder deren Produkte $P_{np}(r) \cdot P_{mp}(r)$ hinaus, welche mit Hilfe der Hartree-Fock-Tabellen numerisch oder mit Hilfe der Clementi-Funktionen analytisch ausgeführt werden können. Die verwendeten Mittelwerte sind im Anhang C zusammengestellt.

Für die nächsten Nachbarkerne liefern die Terme in Gl.(51), die proportional zu $\langle \Phi_n | \psi_{np}^d \rangle^2$ sind, den weitaus grössten Beitrag. Bei den Kernen höherer Schalen überwiegt wegen der kleinen Zmischungskoeffizienten der direkte Beitrag von Φ_n . Wegen der konzentrierten kugelsymmetrischen Ladungsverteilung von Φ_n kann letzterer in guter Näherung als die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eines am Ort des Proton lokalisiert gedachten Elektronen-Punkt-dipols mit dem Kernmoment dargestellt werden:

$$b_{\Phi_n}^d = \frac{e}{4R} R_d^{-3} \quad (52)$$

R_{α} = Abstand von Kern zum Proton.

Für weitere Einzelheiten bei der Berechnung von b sei auf [3,27, 28,31] verwiesen.

In den Tabellen 8,9,10 und 11 sind die Ergebnisse der Schmidt-Orthogonalisierung mit den experimentellen Werten verglichen. Für die isotropen Konstanten der Halogenkerne der 1. Schale erhält man erstaunlich gute theoretische Werte, während man für die isotropen Konstanten der Alkalikerne der 1. Schale durchweg viel zu hohe Werte erhält. Die Diskrepanz ist besonders gross bei KBr und NaCl, sie ist am kleinsten bei KF (Tab. 8). Bei den isotropen Konstanten der Alkalikerne der 2. Schale (Tab. 9) werden die Diskrepanzen noch grösser: hier sind die theoretischen Werte um 2. Grössenordnungen zu klein.

Die theoretischen Werte der anisotropen Konstanten der Halogenkerne der 1. Schale sind durchweg zu klein, sie erklären nur etwa die Hälfte der gemessenen Werte, wobei das Ergebnis in KBr besonders schlecht ist.

Tabelle 8

Vergleich der experimentellen und theoretischen SHF-Konstanten für Kerne der 1. Schale (in MHz)

		Experiment	Schmidt-0.	Löwdin-0.	Kovalenz	
KF	³⁹ K	a/h	7,54	16,4	10,2	8,07
		b/h	1,50	1,92	1,33	1,11
	¹⁹ F	a/h	137,1	152,8	102,8	94,9
		b/h	54,8	38,0	26,1	(54,8)
KCl	³⁹ K	a/h	0,983	4,26	1,42	0,542
		b/h	0,457	0,648	0,377	0,272
	³⁵ Cl	a/h	23,74	17,96	12,40	10,4
		b/h	6,71	3,82	2,75	(6,71)
KBr	³⁹ K	a/h	0,113	2,72	0,50	0,021
		b/h	0,206	0,468	0,260	0,174
	⁷⁹ Br	a/h	118,5	79,0	53,1	40,6
		b/h	37,4	17,2	12,0	(37,4)
NaCl	²³ Na	a/h	1,00	16,5	2,58	1,02
		b/h	1,73	2,87	1,66	1,53
	³⁵ Cl	a/h	44,7	45,1	27,0	23,25
		b/h	9,8	7,73	5,73	(9,8)
RbCl	⁸⁷ Rb	a/h	18,25	63,3	27,0	13,6
		b/h	6,76	10,52	6,20	5,0
	³⁵ Cl	a/h	17,34	14,5	9,30	7,65
		b/h	5,47	3,43	2,38	(5,47)

Tabelle 9

Vergleich der experimentellen und theoretischen isotropen SHF-Konstanten für Kerne der 2. und 3. Schale (in MHz)

Substanz	Kern	a/h exp.	Schmidt-0.	Löwdin-0.	Kovalenz
NaCl	$^{23}\text{Na}^{\text{II}}$	0,62	0,0014	0,427	0,712
KCl	$^{35}\text{K}^{\text{II}}$	0,123	0,0013	0,0629	0,155
RbCl	$^{87}\text{Rb}^{\text{II}}$	1,428	0,0144	0,56	1,37
KBr	$^{39}\text{K}^{\text{II}}$	0,160	0,0007	0,0445	0,150
KCl	$^{35}\text{Cl}^{\text{III}}$	$0 \pm 0,01$	0,00002	0,0157	0,043
RbCl	$^{35}\text{Cl}^{\text{III}}$	<0,06	0	0,012	0,032
KBr	$^{79}\text{Br}^{\text{III}}$	0,38	0,0006	0,122	0,353

Bei der anisotropen Wechselwirkung der Alkalikerne der 2. Schale kommt der Betrag von b/h ganz gut heraus, jedoch nicht die Richtung der Hauptachse (Tabelle 10). Das liegt daran, dass der theoretische Wert von b/h praktisch nur durch b_{\parallel} der Gl. (52) zustandekommt, für welche die Hauptachse in der Verbindungslinie des Kerns zum Proton liegt. Man muss deshalb trotz der relativ guten Übereinstimmung zwischen den b -Werten die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als schlecht bezeichnen.

Anmerkung für die Tabellen 8 - 11:

Die theoretischen Werte (Spalte Schmidt-0. und Löwdin-0.) für KCl wurden gegenüber [3] durch Berücksichtigung der Ionenüberlappung entlang der [110]-Richtung und genauere Berechnung der Überlappungsintegrale verbessert.

Tabelle 10

Vergleich der experimentellen und theoretischen anisotropen SHF-Tensoren der Kerne der 2. Schale (in MHz)

		Experim.	Schmidt-0.	Löwdin-0.	Kovalenz
NaCl (²³ Na ^{II})	b/h	0,21	0,230	0,22	0,24
	b'/h	≈ 0	0	0,04	0,06
	z_{SHF}	≈ [100]	[100] -25,3°	[100] -18°	[100] -13°
KCl (³⁹ K ^{II})	b/h	0,032	0,025	0,025	0,030
	b'/h	0,010	0	0,004	0,008
	z_{SHF}	[100] -2°	[100] -25,3°	[100] -18°	[100] -10°
RbCl (⁸⁷ Rb ^{II})	b/h	0,271	0,205	0,177	0,270
	b'/h	0,088	0	0,046	0,074
	z_{SHF}	[100] -6°	[100] -25,3°	[100] -9,5°	[100] -3°
KBr (³⁹ K ^{II})	b/h	0,033	0,021	0,022	0,028
	b'/h	≈ 0	0	0,004	0,008
	z_{SHF}	≈ [100]	[100] -25,3°	[100] -18°	[100] -7°

Die theoretischen Werte der Proton-HF-Aufspaltung sind im Gegensatz zur Beobachtung immer grösser als der Wert beim freien Wasserstoff, da N^2 nach Gl. (45) immer grösser als 1 ist. Dieses theoretische Ergebnis bedeutet anschaulich, dass durch die Pauli-Abstossungskräfte das Zentrenelektron durch die Nachbarionen zusammengedrückt wird. Wie Tabelle 11 zeigt, sind die Diskrepanzen zu den experimentellen Werten erheblich.

Tabelle 11

Vergleich der experimentellen und theoretischen Proton-HF-Konstanten (in MHz)

Substanz	Experim.	Schmidt-O.	Löwdin-O.	Kovalenz
KF	1487,9	1736	1628	1601
KCl	1377,6	1686	1596	1552
KBr	1336,9	1689	1597	1527
NaCl	1352,6	1947	1783	1756
RbCl	1383,8	1651	1561	1531
H ⁰	1420,4			

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass beim Übergang von KF nach KBr sich die Überlappungsintegrale von Φ_u mit den äusseren Halogenorbitalen der nächsten Nachbarn nur wenig ändern (vgl. Tab. 12).

Tabelle 12

Überlappungsintegrale Φ_u mit den äusseren Orbitalen der nächsten Nachbarionen ($\cdot 10^{-2}$)

	Halogen		Alkali		d (Å)
	$\langle \Phi_u \psi_s \rangle$	$\langle \Phi_u \psi_{pr} \rangle$	$\langle \Phi_u \psi_s \rangle$	$\langle \Phi_u \psi_{pr} \rangle$	
KF	6,98	14,63	7,94	11,30	2,294
KCl	7,20	16,98	4,01	6,08	2,701
KBr	7,11	17,64	3,18	4,94	2,833

d ist der Abstand Proton-Nachbarkern in Å (90°K)

Die Vergrösserung der Ionenradien wird durch die Vergrösserung der Gitterkonstanten gerade kompensiert. Man könnte deshalb erwarten, dass die relativen Diskrepanzen bei den Halogenkernen gleich sind im Gegensatz zur Beobachtung. Die Überlappungen mit den K-Orbitalen nehmen entsprechend der Gitterkonstantenänderung ab, jedoch kann diese Abnahme bei weitem

nicht die beobachteten Unterschiede der isotropen Konstanten erklären.

V. 3. Berücksichtigung der Ionenüberlappung (Löwdin-Orthogonalisierung).

Es ist an sich nicht verwunderlich, dass der so einfache Ansatz mit der Schmidt-Orthogonalisierung die Beobachtungen nicht befriedigend deuten kann. Beim Versuch der Deutung der Ergebnisse in KCl [3] und RbCl [4] hatte sich gezeigt, dass die Berücksichtigung der Tatsache, dass sich die Ionenhüllen der Nachbarionen im Gitter etwas überlappen, die isotropen Konstanten der Alkalikerne der 1. und 2. Schale besser verstehen liess. Die Funktionen ψ_i^a in Gl. (42) müssen ebenfalls in einen Satz orthogonaler Eigenfunktionen ψ_i^a umgewandelt werden [42]. Von Löwdin [48] wurde dazu die folgende Transformation angegeben:

$$\psi_i = \sum_j A_{ij} \psi_j \quad (53a)$$

$$\tilde{A} = (\tilde{1} + \tilde{S}^{-1})^{-1/2} = \tilde{1} - \frac{1}{2} \tilde{S}^{-1} + \frac{3}{8} \tilde{S}^{-2} - \frac{5}{16} \tilde{S}^{-3} + \dots \quad (53b)$$

$$A_{ij} = \delta_{ij} - \frac{1}{2} S'_{ij} + \frac{3}{8} \sum_p S'_{ip} S'_{pj} - \dots \quad (53c)$$

$$S'_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} \quad (53d)$$

Die Wasserstoff-Funktion Φ_n muss jetzt zu den Funktionen ψ_i^a orthogonalisiert werden. Dann erhält man als vollständig orthogonale Slater-Determinante:

$$\Psi_{H_n}^L = \frac{1}{\sqrt{n!}} | \psi_H^L, \psi_1^a, \psi_2^a, \dots, \psi_n^a, \psi_n^b | \quad (54)$$

Die vollständig orthogonalisierte Wasserstoff-Funktion (durch hochgestelltes L = Löwdin gekennzeichnet) wird dann:

$$\begin{aligned} \Psi_H^L &= N^L \left(\Phi_H - \sum_i \langle \Phi_H | \psi_i \rangle \psi_i \right) \\ &= N^L \left(\Phi_H - \sum_{i,k} \langle \Phi_H | \psi_k \rangle \left(\sum_j A_{kj} A_{ki} \right) \psi_i \right) \\ &= N^L \left(\Phi_H - \underbrace{\sum_i \sum_k \langle \Phi_H | \psi_k \rangle \left(\sum_j A_{kj} A_{ki} \right) \psi_i}_{\langle \Phi_H | \psi_i \rangle^L} \right) \end{aligned} \quad (55)$$

Für die ungepaarte Spindichte ist ähnlich wie in (46) nur ψ_L massgebend, da alle ψ_i wieder eine spinkompensierte Gesamtheit bilden.

a) Nächste Nachbarn

Im Hinblick auf die mit der Löwdin-Orthogonalisierung erhaltenen Ergebnisse ist es nützlich den Einfluss der Ionenüberlappung für ein Beispiel explizit anzugeben. Berücksichtigt man in Gl. (53c) nur lineare Glieder in S'_{ij} und nur die Gitterüberlappung der äussersten Orbitale (die grösstenvorkommenden Werte von S' sind $\approx 0,08$), so erhält man z.B. für den Zumischungskoeffizienten von $\psi_{3s}(K^I)$ in KBr statt $\langle \psi_H | \psi_{3s}^{K^I} \rangle^S$ bei der Schmidt-Orthogonalisierung mit Gl. (55):

$$\langle \psi_H | \psi_{3s}^{K^I} \rangle^L = \left\{ \begin{aligned} &\langle \psi_H | \psi_{3s}^{K^I} \rangle^S \\ [100] \rightarrow & - 3 \langle \psi_H | \psi_{4s}^{Br^I} \rangle \langle \psi_{4s}^{Br^I} | \psi_{3s}^{K^I} \rangle - \frac{3}{\sqrt{3}} \langle \psi_H | \psi_{4p^I}^{Br^I} \rangle \langle \psi_{4p^I}^{Br^I} | \psi_{3s}^{K^I} \rangle \\ [110] \rightarrow & - 3 \langle \psi_H | \psi_{3s}^{K^I} \rangle \langle \psi_{3s}^{K^I} | \psi_{3s}^{K^I} \rangle - \frac{3 \cdot 2}{\sqrt{6}} \langle \psi_H | \psi_{3p^I}^{K^I} \rangle \langle \psi_{3p^I}^{K^I} | \psi_{3s}^{K^I} \rangle \end{aligned} \right\} \quad (56a)$$

Durch die Löwdin-Orthogonalisierung wird der Zumischungskoeffizient reduziert. Die Terme der 2. Zeile in Gl. (56) enthalten die Überlappungen benachbarter Ionen entlang [100], die der 3. Zeile diejenigen entlang [110]. Für die Lage von ψ_{4p^I} vgl. Fig. 20. In Fig. 21 ist veranschaulicht, dass für einen bestimmten K-Nachbarn die Gitterüberlappung entlang [100] von 3 ihm unmittelbar benachbarten Br^I -Ionen zu berücksichtigen sind. Von den 3 Überlappungen über die Flächendiagonale ist nur eine eingezeichnet.

Einen ähnlichen Ausdruck wie in Gl. (56) erhält man auch für die p-Zumischungen, jedoch sind dabei zusätzlich die p_K -Überlappungen zu berücksichtigen, z.B. bei der K_{3p} -Zumischung ein Term mit $\langle \psi_{4p^I}^{Br^I} | \psi_{3p^I}^{K^I} \rangle$ (vgl. Fig. 20).

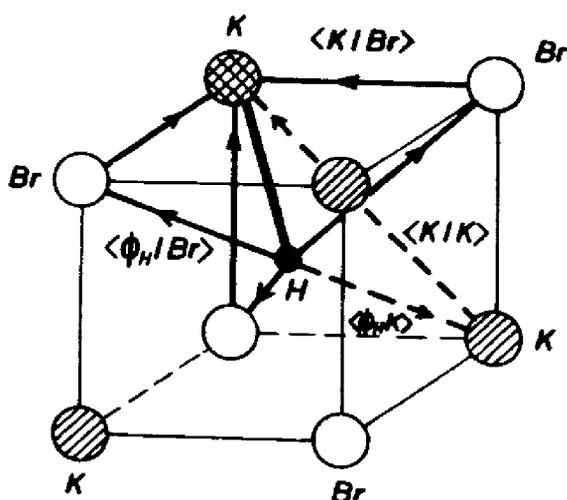


Fig. 21 Schematische Darstellung des Einflusses der Überlappung benachbarter Ionen auf die Zumischung von K^I -Orbitalen in KBr.

Die Grösse der einzelnen Terme sei für Gl. (56) an einem Zahlenbeispiel erläutert (atomare Einheiten)

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_H | \psi_{3s}^{K^I} \rangle^L &= 10^{-4} \left\{ 318,4 \right. \\
 &\quad \underbrace{- 3 \cdot 7,11 \cdot 1,19}_{25,38} - \frac{3}{13} \cdot \underbrace{17,64 \cdot 6,12}_{126,99} \\
 &\quad \left. - \underbrace{3 \cdot 3,18 \cdot 0,005}_{0,048} - \frac{3 \cdot 2}{16} \cdot \underbrace{4,94 \cdot 0,028}_{0,339} \right\} = 105,6 \cdot 10^{-4}
 \end{aligned} \tag{56b}$$

Durch den Einfluss der Gitterüberlappung wird die $3s$ -Zumischung der K^I -Nachbarn auf etwa $1/3$ reduziert, d.h. dass ihr Beitrag zur isotropen Konstanten um etwa eine Grössenordnung kleiner wird im Vergleich zur einfachen Schmidt-Orthogonalisierung. Etwas überspitzt kann man sagen, dass die direkte Zumischung von K^I s-Funktionen durch die Ionenüberlappung nahezu kompensiert wird. Den grössten Einfluss hat dabei die $4p$ -Zumischung der Br^I -Nachbarn.

Natürlich gilt für die s-Zumischung der Br-Nachbarn ein ganz entsprechender Ausdruck wie Gl. (56). Die Auswirkung der Ionenüberlappung ist jedoch wesentlich geringer, weil die K_{3p} -Zu-

mischung viel kleiner ist. Hier spielt die Überlappung $\langle \psi_{4p}^{2I} | \psi_{4s}^{2I} \rangle$ über die Flächendiagonale die wichtigste Rolle. Man erhält $\langle \psi_{4p}^{2I} | \psi_{4s}^{2I} \rangle^L = 5,64 \cdot 10^{-2}$ im Vergleich zu $\langle \psi_{4p}^{2I} | \psi_{4s}^{2I} \rangle^S = 7,11 \cdot 10^{-2}$. Wegen der starken Änderung der Zumischungskoeffizienten müssen von Gl. (53c) noch höhere Glieder berücksichtigt werden. Das mildert die starke Reduktion des Zumischungskoeffizienten in Gl. (57) wieder etwas ab. Auch bei den Zumischungen von 2s und 1s-Orbitalen ist die Ionenüberlappung zu berücksichtigen, die Reduktion ihrer Zumischungskoeffizienten ist ganz ähnlich wie bei den äusseren Orbitalen.

Verallgemeinernd kann gesagt werden, dass sich die Berücksichtigung der Löwdin-Orthogonalisierung wegen der grösseren Zumischung von Halogen-Orbitalen als von Alkali-Orbitalen hauptsächlich auf die SHF-Konstanten der Alkalikerne auswirkt und dort um so mehr je unterschiedlicher die Ionengrössen von Anion und Kation sind. Hiermit lässt sich die starke Abnahme von $a(K^I)$ beim Übergang von KF nach KBr und der kleine Wert von $a(Na^I)$ in NaCl zumindest qualitativ deuten.

Die Ergebnisse der Rechnung für die Kerne der 1. Schale zeigt Tabelle 8, Spalte "Löwdin-0.". Die isotropen Konstanten der Alkalikerne sind jetzt gegenüber der Schmidt-Orthogonalisierung beträchtlich kleiner, wobei die Reduktion bei KF noch relativ klein, bei NaCl und KBr jedoch mit etwa einem Faktor 6 gross ist. Die kleinen a-Werte bei Substanzen mit stark unterschiedlichen Anion- und Kationgrössen werden qualitativ erklärt, jedoch sind alle theoretischen Werte noch zu hoch. Die verbliebenen Diskrepanzen nehmen wiederum von KF zu KBr und NaCl zu, während sie z.B. für KCl und RbCl nahezu gleich sind. Die Ionenradien von K^+ und Rb^+ unterscheiden sich auch nur sehr wenig [49].

Die anisotropen Konstanten der Alkalikerne kommen verhältnismässig gut heraus. Die isotropen Konstanten der Halogenkerne werden nur etwa zur Hälfte erklärt, bei den anisotropen Konstanten sind die Diskrepanzen noch grösser. Bei KBr z.B. beträgt der theoretische Wert nur etwa 1/4 des experimentellen Wertes. Auch hier steigen die Diskrepanzen in Richtung auf die schweren Anionen.

Der Normierungsfaktor N^L in Gl. (55) ist etwas kleiner als N^S in Gl. (45), sodass die Diskrepanzen bei den Proton-HF-

Konstanten etwas vermindert werden.

b) Kerne der 2. Schale

Für die Deutung der isotropen Konstanten der Kerne der 2. Schale hat sich die Löwdin-Orthogonalisierung als ausschlaggebend erwiesen. Das Ergebnis kann so interpretiert werden, dass ungepaarte Elektronendichte über die Hülle der nächsten Anionen auf die Kerne der 2. Schale übertragen wird [3,4]. Man beobachtet hier eine "transferred hyperfine interaction".

Zur Berechnung der SHF-Konstanten müssen jetzt auch die Ionenhüllen der 2. (und 3.) Schale mit einbezogen werden. Hierzu muss das Löwdin-Orthogonalisierungsverfahren Gl. (55) auf die Ionenhüllen der Ionen der 2. Schale ausgedehnt werden. Man gelangt in ausreichender Näherung zu demselben Ergebnis, wenn man von der nach Löwdin unter Berücksichtigung der nächsten 8 Nachbarn orthogonalisierten Wellenfunktion ψ_n^L ausgeht und diese dann nach dem Schmidt-Verfahren zu den Hüllen der Ionen der 2. Schale orthogonalisiert.

Für das Beispiel der Berechnung der Elektronendichte der K^{II} -Kerne in KCl erhält man:

$$\psi_{K_2}^E(0) = N^L \left\{ \psi_n^L(r_2^{K^E}) - \sum_{n=1}^3 \langle \psi_n^L | \psi_{ns}^{K_2^E} \rangle \psi_{ns}^{K_2^E}(0) \right\} \quad (58)$$

Die Berechnung der Zumischungskoeffizienten sei für das Beispiel $\langle \psi_n^L | \psi_{3s}^{K_2^E} \rangle$ näher erläutert. ψ_n^L sei hierfür mit Hilfe der "reduzierten Zumischungskoeffizienten" (wie z.B. der in Gl. (56)) dargestellt:

$$\psi_n^L = N^L \left(\phi_n - \sum_{i=1}^8 \langle \phi_n | \psi_i^d \rangle^L \psi_i^d \right) \quad (59)$$

Von Gl. (59) tragen nur ϕ und die Zumischungen von Orbitalen der nächsten Nachbarn bei, deren Überlappung mit den Rumpfelektronen von K^{II} nicht verschwinden. Man muss daher nur diejenigen des unmittelbar dem K^{II} -Ion benachbarten Cl^I -Ions berücksichtigen (vgl. Fig. 15). Man erhält dann:

$$\langle \psi_H^L | \psi_{35}^{K^E} \rangle = N^L \left\{ \langle \phi_H | \psi_{35}^{K^E} \rangle - \langle \phi_H | \psi_{35}^{\alpha^E} \rangle^L \langle \psi_{35}^{\alpha^E} | \psi_{35}^{K^E} \rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \phi_H | \psi_{3p}^{\alpha^E} \rangle^L \langle \psi_{3p}^{\alpha^E} | \psi_{35}^{K^E} \rangle \right\}$$

$$10^{-4} \left(4,70 - \underbrace{6,21 \cdot 1,13}_{7,02} + \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \underbrace{14,60 \cdot 6,17}_{12,01} \right) \quad (60)$$

Beim letzten Term in Gl. (60) ist zu beachten, dass $\langle \psi_{3p}^{\alpha^E} | \psi_{35}^{K^E} \rangle$ jetzt das entgegengesetzte Vorzeichen wie in Gl. (53c) hat (vgl. dazu Fig. 20 und Gl. (56b)). Der "direkte" Beitrag (1. Term) ist sehr viel kleiner als derjenige, welcher durch die kombinierte Überlappung über das nächstbenachbarte Cl^I -Ion zustande kommt. Dabei spielt die Halogen-p-Zumischung zu ϕ_H die entscheidende Rolle.

Wie Tabelle 9 zeigt, kommen die theoretischen Werte der isotropen Konstanten der Alkali-Kerne der 2. Schale jetzt in die Grössenordnung der gemessenen Werte. Sie sind allerdings noch zu klein, wobei wiederum der Wert bei KBr am schlechtesten ist.

Bei der anisotropen Wechselwirkung spielen die Zumischungsterme gegenüber dem Beitrag von b_{ϕ_H} (Gl. (52)) nur eine untergeordnete Rolle (vgl. Gl. (51)). Bei den Zumischungen spielen praktisch nur die der äussersten p-Orbitale der Hüllen eine Rolle. Die Zumischungskoeffizienten kommen im wesentlichen durch die kombinierte Überlappung von $\langle \phi_H | \text{Halogen}_{p\sigma}^I \rangle^L$ und $\langle \text{Halogen}_{p\sigma}^I | \text{Alkali}_{p\sigma}^{II} \rangle$ und $\langle \text{Halogen}_{p\pi}^I | \text{Alkali}_{p\pi}^{II} \rangle$ zustande. Der resultierende Tensor der anisotropen Wechselwirkung ergibt sich durch Überlagerung des "direkten" (b_{ϕ_H}) und des Zumischungstensors. Die Hauptachse (z) des "direkten" Tensors zeigt auf das Proton, die des Zumischungstensors ist durch das Verhältnis der Zumischungskoeffizienten $c_{p\sigma}$ und $c_{p\pi}$ gegeben. In Fig. 22 sind die geometrischen Verhältnisse dargestellt. Die beiden Zumischungsanteile sind gegeben durch:

$$c_{p\sigma} \propto \langle \phi_H | \psi_{p\sigma}^{Hal^E} \rangle^L \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \psi_{p\sigma}^{Hal^E} | \psi_{p\sigma}^{Alk^E} \rangle \quad (61)$$

$$C_{P\pi} \propto \langle \Phi_H | \Psi_{P\sigma}^{\text{Hal. I}} \rangle \sqrt{\frac{2}{3}} \langle \Psi_{P\sigma}^{\text{Hal. I}} | \Psi_{P\sigma}^{\text{Alk. II}} \rangle \quad (62)$$

$$\text{tg } \beta = \sqrt{2} \frac{\langle \Psi_{P\sigma}^{\text{Hal. I}} | \Psi_{P\sigma}^{\text{Alk. II}} \rangle}{\langle \Psi_{P\sigma}^{\text{Hal. I}} | \Psi_{P\sigma}^{\text{Alk. II}} \rangle} \quad (63)$$

β variiert in den verschiedenen Alkalihalogeniden nur wenig und beträgt ca. 20° . Die Orientierung des resultierenden SHF-Tensors wird durch die relativen Grössen des Zumischungstensors und des direkten SHF-Tensors bestimmt. Der resultierende SHF-Tensor ist nicht mehr axialsymmetrisch, doch ist die Asymmetrie im allgemeinen nur klein.

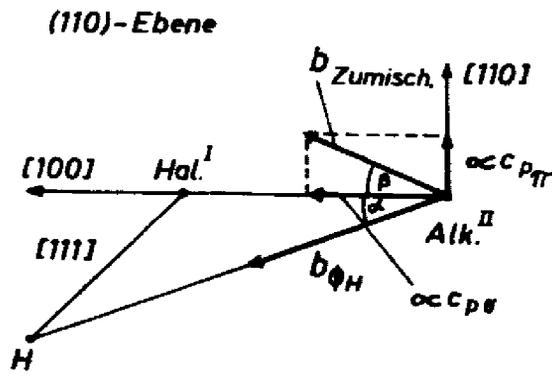


Fig. 22 Zur Orientierung des SHF-Tensors der Alkali^{II}-Kerne. $b_{\text{Zumisch.}}$ zeigt in die Richtung der Hauptachse des SHF-Tensors, der durch Zumischung zustande kommt. Die Hauptachse des "direkten" Anteils ($b_{\phi H}$) zeigt auf das Proton.

$$\Phi_H^\lambda = N^\lambda (\Phi_H - \lambda \Psi_{p\sigma}) \quad (\text{antibindend}) \quad (64)$$

$$\Psi_{p\sigma}^\lambda = N^\lambda (\Psi_{p\sigma} + \lambda \Phi_H) \quad (\text{bindend}) \quad (65)$$

$$N^\lambda = (1 + \lambda^2)^{-1/2} \quad (66)$$

Damit wird die Gesamtwellenfunktion:

$$\Psi_{H_2}^\lambda = \frac{N}{\sqrt{2!}} \left| \Phi_H^{\lambda\uparrow}, \Psi_{p\sigma}^{\lambda\uparrow}, \Psi_{p\sigma}^{\lambda\downarrow}, \Psi_2^\uparrow, \Psi_2^\downarrow, \dots, \Psi_n^\uparrow, \Psi_n^\downarrow \right| \quad (67)$$

In Gl. (67) sind die beiden Halogen- $p\sigma$ -Elektronen in einem bindenden Zustand, das Wasserstoffelektron in einem antibindenden Zustand, sodass wir insgesamt für das System einen bindenden Zustand erhalten. Man muss natürlich die vier Halogen-Nachbarn berücksichtigen und erhält dann, wenn man nach Schmidt orthogonalisiert, für die Wasserstoff-Funktion (Glieder höherer Ordnung in λ und den Überlappungsintegralen sind vernachlässigt):

$$\Psi_H^\lambda = \frac{1}{(1+4\lambda^2)^{1/2}} N^S \left(\Phi_H - \sum_{d=1}^4 \left(\frac{\lambda}{N^S} + \langle \Phi_H | \Psi_{p\sigma}^d \rangle \right) \Psi_{p\sigma}^d - \sum_{i,d} \langle \Phi_H | \Psi_i^d \rangle \Psi_i^d \right) \quad (68)$$

λ ist zunächst ein heuristisch eingeführter Zumischungsparameter, der den Kovalenzgrad darstellt. Wie Gl. (68) zeigt, wird durch ihn mehr Halogen- $p\sigma$ -Orbital in die Wasserstoff-Funktion beige-mischt. Er bewirkt ausserdem eine Verkleinerung des gesamten Normierungsfaktors, da $N^\lambda < 1$ ist. Das bedeutet, dass die theoret. Werte der Proton-HF-Konstanten reduziert werden.

Die Überlappung der Gitterionen soll auch hier berücksichtigt werden, d.h. Φ_H muss nach dem Löwdin-Verfahren (Gl. (55)) unter Berücksichtigung von Gl. (64) und (65) und der Tatsache, dass 4 Halogen- $p\sigma$ -Orbitale kovalent zumischen, orthogonalisiert werden. Sieht man von Normierungsfaktoren und Gliedern höherer Ordnung ab, so ergibt sich, dass bei den Zumischungskoeffizienten der Nachbarorbitale wie in Gl. (56a) und Gl. (60) die Überlappungsintegrale $\langle \Phi_H | \text{Halogen}_{p\sigma}^I \rangle$ infolge der Kovalenz durch $(\langle \Phi_H | \text{Hal}_{p\sigma}^I \rangle + \lambda)$

zu ersetzen sind. Das bedeutet für die Zumischung von Alkali-Orbitalen, dass diese jetzt noch mehr als durch die bisherige Löwdin-Orthogonalisierung reduziert werden (vgl. Gl. (56a)), während sich durch die vergrößerten Halogen^I-p_σ-Anteile in der Wellenfunktion jetzt durch die Orthogonalisierung zu den Hüllen der Kerne höherer Schalen eine vergrößerte Zumischung ihrer Orbitale ergibt (vgl. Gl. (60)).

Der Kovalenzgrad λ kann zunächst empirisch aus den experimentellen Ergebnissen bestimmt werden. Dazu ist nur eines der experimentellen Ergebnisse nötig. Wenn die Vorstellung einer kovalenten Zumischung von Halogen-p_σ-Orbitalen richtig ist, dann sollten sich auch alle übrigen Messdaten damit deuten lassen. Wir haben für die Bestimmung von λ die anisotrope Wechselwirkung der nächsten Halogennachbarn benützt, weil sie am unmittelbarsten von der Zumischung von Halogen-p_σ-Orbitalen beeinflusst wird. Die Ergebnisse sind in der Spalte "Kovalenz" der Tabellen 8 bis 11 zusammengestellt. Die isotrope Konstante der Alkali^I-Kerne kommt in KF und NaCl dem Messwert jetzt sehr nahe, während sie in den übrigen Fällen sogar kleiner als der Messwert wird. Bei Zugrundelegung eines statischen Zentrenmodells, wie wir es bisher getan haben, sollte man das auch erwarten. Infolge von Nullpunktschwingungen des H-Atoms enthält der Messwert einen dynamischen Anteil, der für KCl zu etwa 30 % des Messwerts abgeschätzt wurde [24] und der bei KBr noch wesentlich darüber liegen dürfte (vgl. Kap. V.8).

Der Einfluss der Kovalenz auf die anisotrope Wechselwirkung der nächsten Alkalikerne ist geringer. Die b-Werte sind durchweg etwas zu klein. Die isotropen Konstanten der Halogennachbarn reduzieren sich ebenfalls etwas. Hier bleibt noch eine deutliche Diskrepanz bestehen, die bei KF am geringsten, bei den drei Chloriden sehr ähnlich ist und bei KBr mit einem Faktor von beinahe 3 erheblich ist.

Eine wesentliche Verbesserung ergibt sich jedoch auch für die SHF-Konstanten der Kerne der 2. und 3. Schale. Die Werte der isotropen Konstanten kommen nahe an die Messwerte, ebenso die anisotropen Konstanten. Die theoretisch berechneten Richtungen der SHF-Tensoren stimmen zwar noch nicht mit den beobachteten überein, doch sind deutliche Verbesserungen gegenüber der reinen Löwdin-

Orthogonalisierung zu beobachten. (Die besonders gute Übereinstimmung in RbCl möchten wir als zufällig betrachten). Die Proton-HF-Konstanten werden zwar etwas verbessert, jedoch sind sie immer noch zu hoch. Würde man λ aus ihnen bestimmen, so würden sich $b(\text{Halogen}^{\text{I}})$ und $a(\text{Alkali}^{\text{II}}, \text{Halogen}^{\text{III}})$ etwa verdoppeln, während $a(\text{Alkali}^{\text{I}})$ viel zu klein würde (in KCl würde es praktisch verschwinden). Möglicherweise muss auch eine weitere kovalente Zumischung von Halogen-s-Orbitalen mit in Betracht gezogen werden. Der Energieabstand zum äussersten Halogen-s-Band ist zwar 3 bis 4 mal so gross wie zum äussersten Halogen-p-Band, sodass man einen wesentlich kleineren Kovalenzparameter λ_s für die Halogen-s-Orbitale erwartet, doch genügt zur Erklärung der beobachteten isotropen Konstanten der Halogen^I-Kerne eine weitere Zumischung von $\lambda_s \approx 0,03$. Die Auswirkung einer solchen s-Zumischung auf a_p wäre nur sehr gering. Die isotropen Konstanten der Alkali^{II}-Kerne würden sich dabei nur um ca. 10 % ändern. Die Parameter der Kovalenz-Zumischung zeigen eine steigende Tendenz von KF nach KBr (Tabelle 13). Aufgrund der abnehmenden Elektronenaffinität von F^- nach Br^- scheint dieses Ergebnis plausibel.

Tabelle 13

Parameter der Kovalenz-Zumischung von Halogen- p_{σ} -Orbitalen

	KF	KCl	KBr	NaCl	RbCl
λ	0,070	0,090	0,114	0,0695	0,0785

Von Cho et.al. [39] wurde λ für KCl und KBr halb-empirisch zu $\lambda(\text{KCl}) = 0,16$ und $\lambda(\text{KBr}) = 0,19$ abgeschätzt. Angesichts der bei der Abschätzung gemachten Vereinfachungen ist die Übereinstimmung zu unseren empirisch bestimmten Werten erstaunlich gut.

V. 5. Konfigurations-Mischung

Von Cho, Kamimura und Uemura [39,40] wird zur Deutung der Messergebnisse die Mischung des Wasserstoff 1s-Grundzustandes mit einem angeregten charge-transfer-Zustand betrachtet. Dieser angeregte Zustand besteht aus einem H^- und einem Loch im obersten

Halogen-p-Band. Dabei wird berücksichtigt, dass ein H^- -Ion mit zwei Elektronen im 1s-Grundzustand des H^0 (ϕ_0) nicht stabil sein kann. Es werden daher für die beiden Elektronen die für eine stabile Konfiguration des freien H^- von Chandrasekhar [51] berechneten Orbitale verwendet. Nach ihnen besetzt ein Elektron ein Orbital, das nur wenig von ϕ_0 verschieden ist, während das andere ein viel weiter ausgedehntes Orbital besetzt. In diesem Modell lässt sich die Spin-Dichte nicht mehr mit einer Ein-Elektronen-Wellenfunktion berechnen. Die Wellenfunktion des Zentrums muss als Linearkombination mehrerer Slater-Determinanten angesetzt werden. Es sind entsprechend den beiden Orbitalen des H^- -Ions jetzt 2 Zumischungsparameter notwendig, die durch Anpassung an 2 Messwerte empirisch bestimmt werden.

Setzt man die 1s-Orbitale des H^- beide gleich dem Grundzustand des H^0 , dann kann die Spindichte wieder mit einer Ein-Elektronen-Wellenfunktion berechnet werden und man benötigt nur einen Zumischungsparameter. Der Ansatz der Konfigurationsmischung ist dann identisch mit dem in V.4. diskutierten Ansatz der Kovalenz. Der in V.4. eingeführte Kovalenzgrad ist in diesem Fall identisch mit dem Parameter, der den charge transfer Zustand eines H^- und eines auf die 4 Halogen- p_{σ} -Orbitale verteilten Lochs zu dem H^0 -Grundzustand zumischt. (Die Gl. (3.6) in [39], erweitert auf 4 Halogen-Nachbarn, entspricht genau der Gl. (68)).

Von Cho wurden die SHF-Konstanten von H_1^0 -Zentren in KCl mit dem Ansatz der Konfigurationsmischung bei Berücksichtigung stabiler H^- -Orbitale und der Löwdin-Orthogonalisierung berechnet [40]. Die beiden Zumischungsparameter wurden durch Anpassung an die Proton-HF-Konstante und die isotrope Konstante der K^I -Kerne bestimmt. $a(Cl^I)$ ergibt sich etwas besser als mit dem Kovalenz-Ansatz (Tabelle 14), jedoch erhält Cho eine Diskrepanz von etwa 2 Größenordnungen bei den Cl-Kernen der 2. und 3. Schale (theoretische Werte für die anisotrope Wechselwirkung der höheren Schalen sind in [40] nicht angegeben). Die Diskrepanz rührt von der Verwendung des einen weit ausgedehnten 1s-Orbitals von H^- ($\phi_{1s} = \sqrt{\frac{b}{4}} e^{-br}$ mit $b = 0,28309$ a.E.) welches bereits beträchtliche Überlappungen mit den Ionen der 2. und 3. Schale besitzt. Es erscheint fraglich, ob es eine realistische Annahme ist, dass dieses für das freie H^- berechnete weit ausgedehnte Orbital durch den Einbau des H^- in

Tabelle 14

Experimentelle und theoretische SHF-Konstanten für KCl (in MHz).
Theoretische Werte der "Konfigurations-Mischung" nach [40],
der "Variations-Rechnung" nach [41].

	Experim.	Konfig.- Mischung	Variations-Rechnung	
			(1s+3s)	(1s+3s+4f)
a_p	1377,6	(1377,6)	1459	1453
$a(K^I)$	0,983	(0,983)	3,56	4,93
$a(Cl^I)$	23,74	17,22	23,1	19,6
$a(K^{II})$	0,123	0,098	-	-
$a(Cl^{II})$	$\approx 0,01$	0,566	-	-
$a(Cl^{III})$	$\approx 0 \pm 0,01$	0,266	-	-
$b(K^I)$	0,457	0,283	-	-
$b(Cl^I)$	6,71	6,27	-	-

den Kristall nicht stark verändert wird. Man muss weiterhin die Anpassung an $a(K^I)$ zur Bestimmung der Zumischungsparameter kritisieren. Wie die Untersuchung des Isotopeneffekts in KCl gezeigt hat, ist ein grosser Anteil der beobachteten Konstanten $a(K^I)$ dynamischer Natur, wobei dieser Anteil theoretisch bisher nur grob erfasst ist [24] (vgl. Kap. V.8). Ausserdem kommt auch der statische Wert von $a(K^I)$ infolge der Ionenüberlappung als eine Differenz von Zumischungsanteilen gleicher Grössenordnung zustande, welche empfindlich von den genauen Werten aller beteiligten Überlappungsintegrale abhängt, sodass gerade $a(K^I)$ als besonders unsicher anzusehen ist.

V. 6. Variationsrechnung

In einer Variationsrechnung geht Sammel [41] zwar ebenfalls von den orthogonalisierten Hartree-Fock-Funktionen der freien Ionen für die Kristallumgebung aus, setzt aber für den Wasserstoffanteil an der Gesamtfunktion eine mit der Symmetrie des Zentrums

verträgliche Linearkombination von Slaterorbitalen an, deren Entwicklungskoeffizienten und Exponenten variabel gelassen werden. Sie werden aus der Forderung minimaler Gesamtenergie numerisch bestimmt. Es seien hier nicht alle Annahmen und Vereinfachungen wiedergegeben, die bei der Rechnung gemacht wurden, sondern nur darauf hingewiesen, dass Austauschintegrale nur in einer pauschalen Näherung berücksichtigt werden und alle Drei- und Vierzentrenintegrale vernachlässigt werden. Von den Ergebnissen für KCl sind in Tabelle 14 diejenigen aufgeführt, bei denen sich die tiefste Gesamtenergie ergab. Die Energien unterschieden sich in den beiden Fällen praktisch nicht ($E = -0,60$ A.E.), jedoch wurde einmal für den Wasserstoffanteil der Wellenfunktion die Linearkombination von Slater-Orbitalen ($1s + 3s$) und das andere Mal ($1s+3s+4f$) angesetzt. Die Proton-HF-Konstanten ergeben sich auch bei dieser Rechnung deutlich zu hoch. Grösser ist die Diskrepanz jedoch für $a(K^I)$. Von Sammel wurden noch mehrere verschiedene Ansätze numerisch durchprobiert, wobei ebenfalls noch in verschiedener Weise über die Austauschintegrale verfügt wurde, jedoch können die Ergebnisse die Messwerte nicht befriedigend erklären.

Angesichts der Ergebnisse, welche mit dem Kovalenzansatz erzielt werden konnten, liegt die Vermutung nahe, dass man ohne Berücksichtigung einer Kovalenz oder Konfigurationsmischung zu keinem echten Energieminimum gelangen kann. Es ist andererseits aber auch schwer zu beurteilen, inwieweit die Vernachlässigung der Drei- und Vierzentrenintegrale und die pauschale Behandlung des Austauschintegrals die Ergebnisse beeinflussen.

V. 7. Quadrupol-Wechselwirkung

Die Quadrupolwechselwirkung rührt von einem nichtverschwindenden elektrischen Feldgradienten an den Kernorten. Da die abgeschlossenen Anion- und Kationschalen keinen Feldgradienten an den Kernorten erzeugen, sollte man bei Annahme eines nichtverzerrten Gitters auch keine Quadrupol-Wechselwirkung erwarten. Mit Hilfe einer groben Abschätzung wurde gezeigt [3,4,40], dass die Grössenordnung der beobachteten Quadrupol-Wechselwirkung bei den nächsten Nachbarn in KCl und RbCl auch im unverzerrten Gitter dadurch

gedeutet werden kann, dass die Protonenladung infolge der Überlappung des 1s-Elektrons mit den Nachbarhüllen nicht vollständig abgeschirmt ist. Bei KCl ergibt die Rechnung auch die richtigen Vorzeichen, bei RbCl nicht. Die Schwierigkeiten bei der Rechnung liegen vorallem in der richtigen Berücksichtigung der Sternheimer-Hüllenpolarisation.

Die Quadrupol-Konstanten der Kerne höherer Schalen können nicht ohne die Annahme einer geringen Gitterverzerrung verstanden werden. Eine Abschätzung ergibt eine Verzerrung der Cl^{I} -Nachbarn in [111] von etwa 2,5 % der Gitterkonstanten. Allerdings kann über die Richtung der Verzerrung (ob nach innen oder aussen) nichts ausgesagt werden. Bei der theoretischen Deutung der Quadrupol-Wechselwirkung kommt das Problem der Polarisation der Ionenhüllen (Sternheimer-Faktoren) im Kristall als zusätzliche grosse Schwierigkeit mit ins Spiel, sodass angesichts der noch unsicheren Wellenfunktion für das H_1^{O} -Zentrum eine weitergehende Deutung augenblicklich wenig erfolversprechend erscheint.

V. 8. Isotopeneffekt

Der beobachtete unterschiedliche Isotopeneffekt bei den isotropen Konstanten der K^{I} und Cl^{I} -Kerne in KCl wurde mit Hilfe einer Modellrechnung in [24] näherungsweise gedeutet. Es sollen hier nur die Grundgedanken der Deutung skizziert werden, für die mathematischen Einzelheiten sei auf [24] verwiesen. Bei dem Modell wird ein statisches Gitter zugrundegelegt, in dem nur die H- und D-Atome Schwingungen ausführen. Es handelt sich bei der Messtemperatur von ca. 70 °K dabei um Nullpunktschwingungen der Frequenz in der Grössenordnung von 10^{13}sec^{-1} . Diese Frequenz ist gross gegen die Frequenz der Fluktuationen des lokalen Magnetfeldes infolge der SHF-Wechselwirkungen, sodass man nur einen gemittelten Effekt der Schwingungen auf die SHF-Wechselwirkungen beobachtet. Es wird ferner angenommen, dass H und D in demselben Schwingungspotential schwingen, welches ausserdem als harmonisch angenommen wird. Somit wird die Wahrscheinlichkeit H bzw. D im Abstand r von der Gleichgewichtslage anzutreffen gegeben durch

$$\chi^2(r) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} e^{-dr^2} \quad (69)$$

wobei $d = \frac{1}{\hbar} \sqrt{f \cdot M}$. f ist die Kraftkonstante des Potentials, M ist die Masse des Protons oder Deuterons. Die Überlappungsintegrale, welche die SHF-Konstanten bestimmen, hängen vom Abstand des H- bzw. D-Atoms von den Nachbarkernen ab. Sieht man von den Schwingungen ab, sind daher die SHF-Konstanten für H_1^O - und D_1^O -Zentren genau gleich. Berücksichtigt man jedoch die Schwingungen des Zentrenatoms, sind die Überlappungsintegrale in jedem Augenblick verschieden und im Experiment beobachtet man die mittlere Wirkung der Bewegung auf sie bzw. die isotropen Konstanten. Das ist schematisch für $a(Cl^I)$ in Fig. 24 dargestellt. Der Einfachheit halber ist angenommen, dass $a(Cl^I)$ nur proportional zu $S^2 = \langle \psi_0 | \psi_{3s}^{qt} \rangle$ ist. Das Zentrenelektron folge adiabatisch den Bewegungen des Protons bzw. Deuterons. S^2 ist als Funktion von ξ , dem Abstand zwischen Zentrenatom und Cl^I -Kern gezeichnet. Um R , den Gleichgewichtsabstand zwischen Zentrenatom und Cl^I -Kern, sind die Wahrscheinlichkeiten $\chi_H^2(\xi-R)$ und $\chi_D^2(\xi-R)$ eingezeichnet (der Unterschied ist im Bild etwas übertrieben).

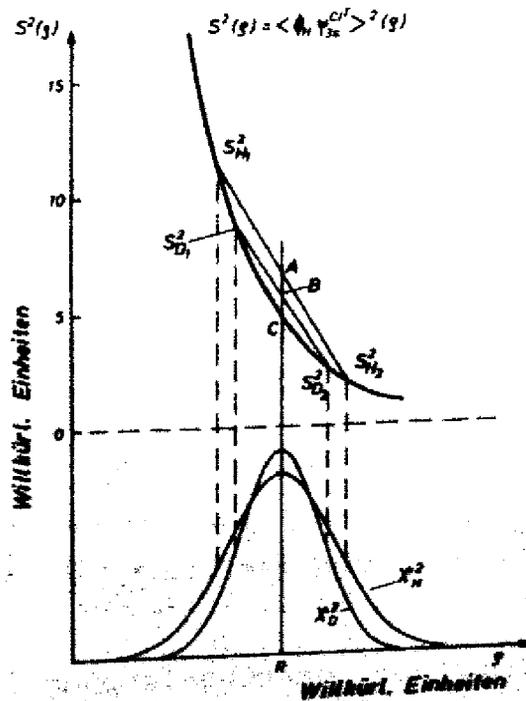


Fig. 24 Schematische Darstellung des Einflusses von Wasserstoff- und Deuteriumschwingungen auf $\langle \psi_0 | \psi_{3s}^{qt} \rangle^2(\xi)$ (Nach [24]).

Nimmt man an, das Proton springe unendlich schnell zwischen den Halbwertspunkten H_1 und H_2 von χ_H^1 hin und her, dann würde man das lineare Mittel zwischen $S_{H_1}^2$ und $S_{H_2}^2$ (Punkt A) beobachten. Entsprechend würde man bei Deuterium das Mittel zwischen $S_{D_1}^2$ und $S_{D_2}^2$ (Punkt B), d.h. einen niedrigeren Wert für S^2 bzw. a beobachten. Der statische Wert (Punkt C) ist noch niedriger. Die beobachtete isotrope Konstante enthält dementsprechend einen dynamischen Anteil, welcher für das Proton die Differenz zwischen A und C und für das Deuterium diejenige zwischen B und C ist.

Man sieht bereits qualitativ, dass für ein bestimmtes Schwingungspotential die Grösse des dynamischen Anteils von der Krümmung der Funktion $S^2(\rho)$ abhängt. Die Krümmung ist geringer für ausgedehntere Orbitale, die langsam nach aussen abfallen, als für kompaktere, schneller abfallende Orbitale. (Analytische Ausdrücke für $S(\rho)$ sind im Anhang zusammengestellt). Daher bekommt man für Cl_{3s}^- und besonders Cl_{3p}^- geringere dynamische Anteile als für K_{3s}^+ . Hierin liegt bereits eine qualitative Erklärung dafür, dass man auch bei einer sphärisch symmetrischen Nullpunktschwingung verschiedene dynamische Anteile und damit verschiedene Isotopeneffekte für die K^I und Cl^I -Nachbarn erhält.

Bei einer quantitativen Rechnung müssen die Quadrate der Überlappungsintegrale mit χ_H^1 bzw. χ_D^1 gemittelt werden. Dabei ist der Parameter des Schwingungspotentials α zunächst unbekannt. Berechnet man die Isotopeneffekte als Funktion von α , so kann α aus einer der beiden experimentellen Werte X bestimmt werden. Die Ergebnisse der Berechnung mit der durch die Schmidt-Orthogonalisierung erhaltenen Wellenfunktion zeigen zwar die richtige Tendenz für den Isotopeneffekt, können jedoch den beobachteten grossen Unterschied nicht erklären (Tabelle 15). Der dynamische Anteil $Y = \bar{a}(H)/a_{stat}$ beträgt für K^I und Cl^I rund 10%. Die Bestimmung von α erfolgte durch Anpassung an $X(Cl^I)$, da bei der statischen Rechnung die isotropen Konstanten der Cl^I -Kerne verlässlicher als die der K^I -Kerne erklärt werden konnten.

Berücksichtigt man auch hier die Ionenüberlappung (Löwdin-Orthogonalisierung), so erhält man wesentlich bessere Ergebnisse. In Fig. 25 a und b sind der Isotopeneffekt und der dynamische Anteil

Tabelle 15

Theoretische und experimentelle Ergebnisse des Isotopeneffekts in KCl (Nach [24]).

	Schmidt-O.	Löwdin-O.	Experiment.
$X(\text{Cl}^{\text{I}})$	(1,026)	(1,026)	1,026
$X(\text{K}^{\text{I}})$	1,036	1,091	1,165
$Y(\text{Cl}^{\text{I}})$	1,090	1,093	
$Y(\text{K}^{\text{I}})$	1,13	1,37	
α	5,44 A.E.	5,6 A.E.	
ν_0	$1,95 \cdot 10^{13} \text{sec}^{-1}$	$2,01 \cdot 10^{13} \text{sec}^{-1}$	
x_0	0,227 Å	0,223 Å	

Die in Klammern gesetzten Werte wurden an das experimentelle Ergebnis angepasst.

$$X = \bar{a}(\text{H}) / \bar{a}(\text{D}); \quad Y = \bar{a}(\text{H}) / a_{\text{statisch}}; \quad \alpha \text{ Potentialparameter};$$

ν_0 Wasserstoff-Schwingungsfrequenz, x_0 Amplitude der Wasserstoff-Schwingung, für welche $\chi_{\text{H}}^2(x_0) = 1/e$.

als Funktion von α dargestellt, die man erhält, wenn man die Überlappung der 3s und 3p-Orbitale entlang [100] von K^{I} und Cl^{I} (vgl. Gl. (56a)) berücksichtigt. Er ergibt sich jetzt ein stark unterschiedlicher Isotopeneffekt für K^{I} und Cl^{I} und ein erheblicher dynamischer Anteil für K^{I} . (Man beachte den in Fig. 25 b um den Faktor 5 verkleinerten Masstab im Vergleich zu Fig. 25 a). Der Grund für dieses Ergebnis ist qualitativ der, dass die Reduktion der K^{I} -s-Zumischung infolge der Ionenüberlappung hauptsächlich durch $\langle \phi_{\text{H}} | \alpha_{\text{H}} \rangle \langle \phi_{\text{H}} | \alpha_{\text{H}} \rangle$ verursacht wird und dass die Krümmung von $\langle \phi_{\text{H}} | \alpha_{\text{H}} \rangle^2(s)$ und damit der dynamische Anteil sehr viel kleiner als bei $\langle \phi_{\text{H}} | \alpha_{\text{H}} \rangle^2(s)$ ist. Etwas überspitzt ausgedrückt wird die K^{I} -s-Zumischung durch die Ionenüberlappung "statisch" reduziert, so dass der relative dynamische Anteil an α ansteigt.

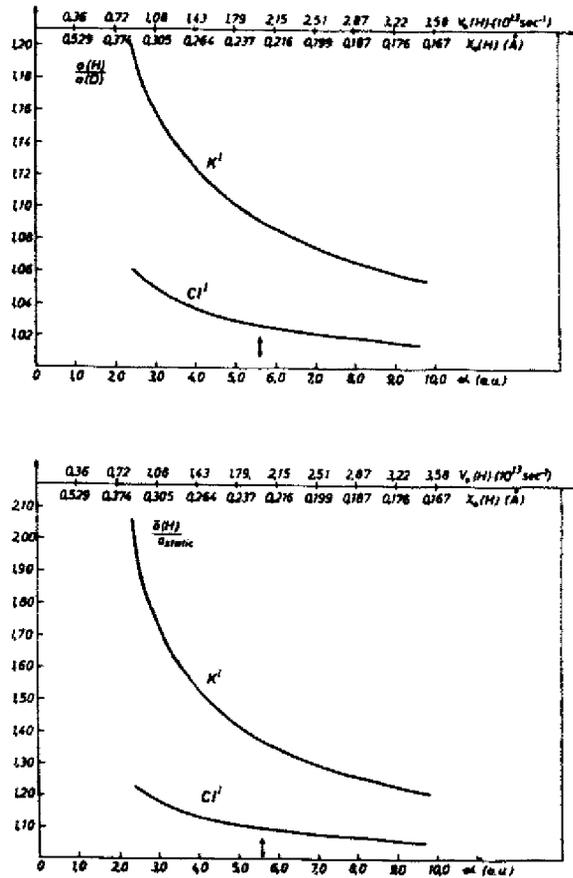


Fig. 25 Isotopeneffekt und $\bar{a}(H)/a_{\text{statisch}}$ als Funktion des Potentialparameters α , berechnet mit Hilfe der Löwdin-Orthogonalisierung. ν_0 ist die Wasserstoff-Schwingungsfrequenz und x_0 die Wasserstoff-Schwingungsamplitude, für die $X_h^2 |x_0| = 4/e$ ist.

a) Isotopeneffekt

b) $\bar{a}(H)/a_{\text{statisch}}$

(Nach [24]).

Passt man wieder an $X(Cl^I)$ an, so folgt aus α , dass bei einer Amplitude der Nullpunktschwingung von etwa 8 % des Gleichgewichtsabstands $H-Cl^I$ bzw. $H-K^I$ etwa 30 % von $a(K^I)$ und 10 % von $a(Cl^I)$ dynamischer Natur sind.

Die aus α errechneten Schwingungsfrequenzen der Wasserstoffschwingung liegen in der Grössenordnung der für H^0 in CaF_2 und H_1^- -Zentren in KCl beobachteten IR-Schwingungsfrequenzen.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass man in den Fällen, in denen

die Zumischungen eines Nachbarions (z.B. Halogen) viel grösser sind als die des anderen Nachbarions (z.B. Alkali), d.h. in Fällen, in denen die Ionenhüllen sehr unterschiedlich gross sind, ein besonders starker Einfluss der Nullpunktschwingung auf die isotropen Konstanten des kleineren Ions zu erwarten ist. Man kann daher für $a(K^I)$ in KBr einen noch grösseren, evtl. sogar überwiegenden dynamischen Anteil an der isotropen Konstanten erwarten.

V. 9. g-Faktor

Der g-Faktor des freien Wasserstoff-Atoms im 1s-Grundzustand ist wegen des verschwindenden Bahnmoments gleich dem des freien Elektrons. Die beobachteten kleinen Abweichungen rühren vom Einfluss der Gitterumgebung auf die Zustände des Wasserstoff-Atoms. Für die g-Verschiebung ist entscheidend, mit welchen angeregten Zuständen der Grundzustand durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung gekoppelt wird. Von Watanabe [52] wurde gezeigt, dass paramagnetische Zentren im s-Grundzustand, die einen charge-transfer Zustand als angeregten Zustand besitzen, eine positive g-Verschiebung besitzen. Die Ergebnisse von Messungen des Zirkulardichroismus an H_1^O -Zentren in KI [53] konnten mit dem in Kap. V. 5 diskutierten charge-transfer-Anregungszustand eines H^- mit einem Loch im äussersten Halogen-p-Band erfolgreich interpretiert werden. Man kann deshalb eine positive g-Verschiebung infolge der Kopplung des Grundzustands an den angeregten Lochzustand durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung erwarten. Andererseits sind auch elektronische Anregungszustände des H-Atoms (3d, 4f usw.) zu berücksichtigen, die zu einer negativen g-Verschiebung führen [18,54,55,56,57]. Zwar wird wegen des kleineren Energieabstands des charge-transfer-Zustands der positive g-shift überwiegen, jedoch sind die negativen Beiträge keineswegs zu vernachlässigen. Es sei darauf hingewiesen, dass ein Kovalenz-Anteil an Halogen- p_g im Grundzustand (bzw. die Zumischung von etwas charge-transfer-Zustand wie in Kap. V.5. diskutiert) nicht für die positive g-Verschiebung verantwortlich ist. Dadurch wird nur der Betrag der positiven und negativen g-Verschiebung erhöht. Die Zunahme der g-Verschiebung beim Übergang vom Fluorid zu den Bromiden liegt

hauptsächlich an der zunehmenden Spin-Bahn-Kopplungskonstanten bei den schweren Halogen-Ionen.

Cho [40] hat nur den positiven Anteil der g-Verschiebung berücksichtigt und daher einen zu grossen Wert berechnet.

V. 10. Schlussbemerkung

Die theoretische Deutung der Messergebnisse hat gezeigt, dass die Berücksichtigung der Überlappung der Gitterionen entscheidend für das Verständnis der SHF-Wechselwirkung ist, wobei hervorgehoben sei, dass damit auch der Einfluss der Nullpunktschwingungen auf die Wechselwirkungen qualitativ verstanden werden kann. Eine verbesserte Theorie die SHF-Wechselwirkungen wird den Einfluss der Nullpunktschwingungen noch genauer berücksichtigen müssen.

Der Kovalenz-Ansatz hat eine weitere Verbesserung der theoretischen Wechselwirkungs-Konstanten gebracht. Zwar ist die Übereinstimmung mit dem Experiment noch nicht vollständig gelungen, doch scheint die Berücksichtigung einer kovalenten Zumischung von Halogen-Orbitalen ein wichtiger Schritt zum weiteren Verständnis der H_1^O -Zentren zu sein. Als Aufgabe einer weitergehenden Theorie sehen wir die theoretische ab initio Berechnung des Kovalenzgrades von Halogen-p- und s-Orbitalen an.

Die theoretischen Werte der SHF-Wechselwirkungen hängen infolge der Überlappungen der Gitterionen von den genauen Werten aller Überlappungsintegrale ab. Dabei kommt es besonders auf den Verlauf der Orbitale in den vom Kern weit entfernten Ausläufern an. Bisher stehen nur die Hartree-Fock-Funktionen der freien Ionen zur Verfügung. Man kann sich vorstellen, dass bei der Bildung des Kristalls aus den Ionen deren Orbitale gerade in den fernen Ausläufern verändert werden. In den bisherigen Rechnungen wurde dem nur durch die Berücksichtigung des Pauli-Prinzips Rechnung getragen, doch es stellt sich die Frage, ob das alleine ausreicht ist. Eine verbesserte Theorie sollte deshalb bemüht sein Wellenfunktionen für die Gitterionen zu berechnen. Die SHF-Daten der H_1^O -Zentren stellen einen besonders empfindlichen Test für solche Funktionen dar. Insbesondere sollte man zur Prüfung von Gitterfunktionen die SHF-Daten der Kerne höherer Schalen heranziehen, da bei ihnen der Einfluss der Nullpunktschwingungen nur sehr gering sein dürfte.

Zusammenfassung

Mit ESR und ENDOR wurden H_1^O -Zentren (Wasserstoffatome auf Zwischen-gitterplatz) in einer Reihe von Alkalihalogeniden untersucht. Es wird kurz über die Herstellung der H_1^O -Zentren berichtet. Anhand von einigen typischen Beispielen wird die Analyse der ESR- und ENDOR-Spektren qualitativ erläutert. Zur genauen Bestimmung der Parameter des Spin-Hamilton-Operators sind Korrekturen höherer Ordnung nötig, auf die in einer kurzen Diskussion eingegangen wird.

Zum Teil schon bekannte und zum Teil neuere, noch unveröffentlichte experimentelle Ergebnisse werden zusammenfassend mitgeteilt. Mit einer Ausnahme (KF) zeigen die g-Faktoren eine kleine positive Verschiebung von $\Delta g \approx (1 - 50) \cdot 10^{-4}$ gegenüber dem g-Faktor des freien Elektrons, und die Proton-Hyperfein (HF)-Konstanten haben einen nur um wenige Prozent kleineren Wert als beim freien Wasserstoffatom.

Die Superhyperfein(SHF)- und Quadrupol-Wechselwirkungen mit den vier nächsten Kationen und den vier nächsten Anionen und mit zwei weiteren Anion- und einer weiteren Kation-Schale sind in einigen Alkalihalogeniden mit hoher Genauigkeit aus ENDOR-Spektren bestimmt worden. Mit der Kenntnis der SHF-Wechselwirkungen ist die Verteilung der Dichte des Zentrenelektrons auf das Zentralatom und das umgebende Gitter bekannt. Das Ergebnis ist, dass sich - bildlich gesprochen - etwa 15-20 % des Zentrenelektrons in den umgebenden Gitterionen befindet, wobei sich der Hauptteil davon in den nächsten Anionen aufhält. Die Dichte des Zentrenelektrons in den nächsten Kationen ist verhältnismässig klein und zwar um so kleiner, je schwerer das benachbarte Anion ist. Die den nächsten Anionen unmittelbar benachbarten Kationen der 2. Schale enthalten noch einen für ihre Entfernung vom Zentrum relativ grossen Anteil des Zentrenelektrons, der in KBr sogar grösser als der in den nächstbenachbarten Kationen ist.

Zur Deutung der experimentellen Ergebnisse muss die elektronische Wellenfunktion des Grundzustands der H_1^O -Zentren theoretisch berechnet werden. Eine solche Berechnung stellt wegen der zu berücksichtigenden Wechselwirkungen mit den Elektronen-Hüllen der umgebenden Gitterbausteine ein schwieriges Vielteilchenproblem dar,

das bisher noch für keine paramagnetische Störstelle befriedigend gelöst werden konnte.

Das H_1^O -Zentrum in Alkalihalogeniden stellt ein vergleichsweise sehr einfaches System dar (1s-Grundzustand des Wasserstoff-Elektrons, einfaches Ionengitter) und kann daher als Modell-Störstelle zur Erprobung von theoretischen Näherungslösungen eines solchen Vielteilchenproblems angesehen werden.

Die Wellenfunktion des H_1^O -Zentrums wird als Einteilchenfunktion mit Hilfe der Methode der "orthogonalisierten Hüllfunktion" unter Berücksichtigung der Überlappung benachbarter Gitterionen (Löwdin-Orthogonalisierung) berechnet. Mit ihr lassen sich die experimentellen Ergebnisse qualitativ deuten, insbesondere die relativ hohe Dichte des Zentrenelektrons in den Kationen der 2. Schale. Sie kommt durch eine dem Superaustausch verwandte Übertragung des Zentrenelektrons durch die Elektronenhülle der nächsten Anionen zustande. Zusätzlich wird der Einfluss einer kovalenten Bindung des Wasserstoff-Atoms an die nächsten Anionen auf die SHF-Wechselwirkungen untersucht. Durch die kovalente Bindung werden zusätzlich zu den Orthogonalisierungs-Beimischungen Halogen- p_σ -Orbitale der nächsten Anionen in die Wasserstoff-1s-Funktion ("Hüllfunktion") beigemischt, was sich unmittelbar auf die anisotropen SHF-Konstanten der nächstbenachbarten Anionen auswirkt. Bestimmt man den Kovalenzgrad aus den experimentellen anisotropen Konstanten, dann kann bei Berücksichtigung der Ionenüberlappung auch bei den übrigen SHF-Wechselwirkungen die quantitative Deutung wesentlich verbessert werden.

Schliesslich wird experimentell und theoretisch gezeigt, dass auch die Nullpunktschwingungen der Wasserstoffatome die SHF-Wechselwirkungen beträchtlich beeinflussen können. Die experimentell beobachteten SHF-Wechselwirkungen kommen in einigen Fällen zu einem grossen Teil nur durch die Schwingungen des Wasserstoff-Atoms zustande.

Literaturverzeichnis

1. H. Seidel und H.C. Wolf, in "Physics of Color Centers"
Herausg. W.B. Fowler, Academic Press N.Y. 1968
2. zusammenfassende Darstellung
H. Pick, Springer Tracts in Modern Physics 38, (1965)
- 3a. J.M. Spaeth, Z.Physik 192, 107 (1966)
- 3b. J.M. Spaeth, J.de Phys. 28, n° 8-9, C4 (1967)
4. G. Lehnert und J.M. Spaeth, phys.stat.sol. 31, 703 (1969)
5. C.J. Delbecq, B.Smaller und P.H. Yuster, Phys.Rev. 104, 599 (1956)
6. F. Kerkhoff, W.Martienssen und W. Sander, Z.Physik 173, 184 (1963)
7. J. Rolfe, Phys.Rev.Letters 1, 56 (1958)
8. F. Kerkhoff, Z. Physik 158, 595 (1960)
9. J. H. Cape, Phys.Rev. 122, 18 (1961)
10. P.W.M. Jacobs und H.A. Papazian, Phys.Rev. 127, 1567 (1962)
11. F. Fischer, Z. Physik 204, 351 (1967)
12. G. Kurz, Dissertation Stuttgart 1968
13. K.F. Weinmann, Diplomarbeit Stuttgart 1966
14. H. Seidel, Z.Physik 165, 239 (1961)
15. M. Sturm, Diplomarbeit Stuttgart 1969
16. H. Seidel, Z.angew.. Physik 14, 21 (1962)
17. H. Seidel, Z.Physik 165, 218 (1961)
18. D. Schmid, Dissertation Stuttgart 1966
19. R. Kersten, Diplomarbeit Stuttgart 1966
20. H. Ziegler, Diplomarbeit Stuttgart 1967
21. C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance,
Harper and Row, N.Y. 1963
22. F. Fischer und H. Gründig, Z. Physik 184, 299 (1965)
23. A. Hausmann, Z. Physik 192, 313 (1966)
24. J.M. Spaeth, phys.stat.sol. 34, Heft 1 (1969), im Druck
25. G.E. Blumberg und W. Feher, Bull.Am.Phys.Soc. 5, 183 (1960)
26. T.E. Feuchtwang, Phys.Rev. 126, 1628 (1962)
27. H. Seidel, Habilitationsschrift Stuttgart 1966
28. J.M. Spaeth, Ergänzungen zur Dissertation Stuttgart 1965.
Unveröffentlicht
29. H. Seidel, Physics Letters 6, 150 (1963)
30. R. Gazzinelli, Thesis Columbia University N.Y. 1964

31. C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Kap. 7
32. R. Kersten, phys.stat.sol. 29, 575 (1968)
33. K. Möbius, E. Klein und H. Winterhoff, Z. Naturf. 22a, 1704(1967)
34. G. Breit und J. Rabi, Phys.Rev. 38, 2002 (1931)
35. L.I. Schiff, Quantum Mechanics, N.Y. 1955
36. Landolt-Börnstein, Bd. 1, Teil 4, Springer 1955
37. H. Mimura und Y. Uemura, J.Phys.Soc.Jap. 14, 1011 (1959)
38. B. Sammel, phys.stat.sol. 12, K 11 (1965)
39. K.Cho, H.Kamimura und Y.Uemura, J.Phys.Soc.Jap. 21, 2244 (1966)
40. K.Cho, J.Phys.Soc.Jap. 23, 1296 (1967)
41. B. Sammel, Dissertation Frankfurt am Main 1968
42. B.S. Gourary and F.J. Adrian, Phys.Rev. 105, 1180 (1957)
43. J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, Bd.1, Kap.12
Mc Graw Hill 1960
44. E.Clementi, I.B.M. J.Res.Development Suppl. 2, 2 (1965)
45. D.F. Mayers, private Mitteilung
46. C.A. Coulson, Proc.Cambridge Phil.Soc. 38, 210 (1942)
47. W. Marshall and R. Stuart, Phys.Rev. 123, 2048 (1961)
48. P.O. Löwdin, J.Chem.Phys. 18, 365 (1950)
49. F.G. Fumi und M.P.Tosi, J.Phys.Chem.Sol. 25, 31 (1964)
50. L.P. Howland, Phys.Rev. 109, 1927 (1958)
51. S. Chandrasekhar, Astrophys. J. 100, 176 (1944)
52. H. Watanabe, Phys.Rev. 149, 402 (1966)
53. B.C. Cavenett, J.V.Gee, W.Hayes und M.C.O.Brien,
Sol.State Comm. 6, 697 (1968)
54. F.J. Adrian, Phys.Rev. 107, 488 (1957)
55. F.J. Adrian, J.Chem.Phys. 32, 172 (1960)
56. D.Y. Smith, Phys.Rev. 131, 2056 (1963)
57. D.Y. Smith, Phys.Rev. 133, 1087 (1964)

Herrn Professor Dr. H. Pick, in dessen Institut diese Arbeit entstand, möchte ich für sein anspornendes Interesse und seine fördernde Unterstützung sehr herzlich danken. Für die stete Bereitschaft zu intensiven Diskussionen gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. H. Seidel, dem ich auch für manch wertvollen Ratschlag verpflichtet bin.

Herr M. Sturm hat mit seiner Diplomarbeit wesentliche experimentelle Ergebnisse beigetragen. Dankend anerkannt sei auch die enge Zusammenarbeit mit Herrn H. Ziegler, insbesondere in apparativer Hinsicht, und den Herren F. Böttcher und R. L. Davis.

Anhang A: Überlappungsintegrale

In den folgenden Tabellen sind die Überlappungsintegrale von ϕ_H mit den Orbitalen der nächsten Nachbarionen und die zwischen den benachbarten Gitterionen entlang [100] ($\langle \text{Kation} | \text{Anion} \rangle$) und entlang [110] ($\langle \text{Anion} | \text{Anion} \rangle$ und $\langle \text{Kation} | \text{Kation} \rangle$) angegeben. Die Vorzeichen der Überlappungsintegrale sind in den Tabellen unberücksichtigt.

1. KF

Abstand Proton-nächste Nachbarkerne $d = 4,336 a_0$

$\langle \phi_H $	$ 3s\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 1s\rangle$	$ 3p_x\rangle$	$ 2p_x\rangle$
K^+	$7,94 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$11,30 \cdot 10^{-2}$	$3,65 \cdot 10^{-3}$
F^-		$6,978 \cdot 10^{-2}$	$4,441 \cdot 10^{-3}$		$14,63 \cdot 10^{-2}$

$F^- \setminus K^+$	$ 3s\rangle$	$ 3p_x\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_x\rangle$	$ 1s\rangle$
$\langle 2s $	$1,075 \cdot 10^{-2}$	$2,815 \cdot 10^{-2}$	$5,977 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$6,412 \cdot 10^{-5}$
$\langle 2p_x $	$5,771 \cdot 10^{-2}$	$7,39 \cdot 10^{-2}$	$8,656 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$1,083 \cdot 10^{-3}$
$\langle 1s $	$1,512 \cdot 10^{-4}$	$1,041 \cdot 10^{-3}$			

$$\langle F_{2p_x}^- | K_{3p_x}^+ \rangle = 2,033 \cdot 10^{-2}$$

$K^+ \setminus K^+$	$ 3s\rangle$	$ 3p_x\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_x\rangle$	$ 1s\rangle$
$\langle 3s $	$6,62 \cdot 10^{-4}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$4,76 \cdot 10^{-6}$	$3,50 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
$\langle 3p_x $	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$6,89 \cdot 10^{-3}$	$8,55 \cdot 10^{-5}$	$4,86 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$

$$\langle K_{3p_x}^+ | K_{3p_x}^+ \rangle = 8,476 \cdot 10^{-4}$$

$F^- \setminus F^-$	$ 2s\rangle$	$ 2p_x\rangle$	$ 1s\rangle$
$\langle 2s $	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$6,33 \cdot 10^{-6}$
$\langle 2p_x $	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$2,67 \cdot 10^{-2}$	$6,13 \cdot 10^{-4}$

$$\langle F_{2p_x}^- | F_{2p_x}^- \rangle = 6,61 \cdot 10^{-3}$$

2. NaCl

Abstand Proton-nächste Nachbarkerne $d = 4,575 a_0$

$\langle \Phi_n $	$ 3s\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 1s\rangle$	$ 3p_\sigma\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$
Na^+		$2,994 \cdot 10^{-2}$	$2,524 \cdot 10^{-3}$		$3,207 \cdot 10^{-2}$
Cl^-	$11,16 \cdot 10^{-2}$	$1,087 \cdot 10^{-2}$	$1,059 \cdot 10^{-3}$	$23,05 \cdot 10^{-2}$	$4,518 \cdot 10^{-3}$

$\text{Na}^+ \backslash \text{Cl}^-$	$ 3s\rangle$	$ 3p_\sigma\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$	$ 1s\rangle$
$\langle 2s $	$8,703 \cdot 10^{-3}$	$4,752 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$8,46 \cdot 10^{-6}$	$5,13 \cdot 10^{-8}$
$\langle 2p_\sigma $	$1,342 \cdot 10^{-2}$	$5,07 \cdot 10^{-2}$	$2,70 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-5}$
$\langle 1s $	$5,90 \cdot 10^{-4}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$			

$$\langle \text{Cl}^-_{3p_\sigma} | \text{Na}^+_{2p_\sigma} \rangle = 1,444 \cdot 10^{-2}$$

$\text{Na}^+ \backslash \text{Na}^+$	$ 2s\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$	$ 1s\rangle$
$\langle 2s $	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$3,30 \cdot 10^{-5}$	$5,37 \cdot 10^{-9}$
$\langle 2p_\sigma $	$3,30 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$8,92 \cdot 10^{-7}$

$$\langle \text{Na}^+_{2p_\sigma} | \text{Na}^+_{2p_\sigma} \rangle = 1,962 \cdot 10^{-3}$$

$\text{Cl}^- \backslash \text{Cl}^-$	$ 3s\rangle$	$ 3p_\sigma\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$	$ 1s\rangle$
$\langle 3s $	$6,34 \cdot 10^{-3}$	$3,64 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$
$\langle 3p_\sigma $	$3,64 \cdot 10^{-2}$	$7,57 \cdot 10^{-2}$	$3,53 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$4,39 \cdot 10^{-4}$

$$\langle \text{Cl}^-_{3p_\sigma} | \text{Cl}^-_{3p_\sigma} \rangle = 2,034 \cdot 10^{-2}$$

3. KCl

Abstand Proton-nächste Nachbarkerne $d = 5,105 a_0$

$\langle \Phi_n $	$ 3s\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 1s\rangle$	$ 3p_\sigma\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$
K^+	$4,012 \cdot 10^{-2}$	$5,136 \cdot 10^{-3}$	$6,30 \cdot 10^{-4}$	$6,082 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	$7,201 \cdot 10^{-2}$	$6,42 \cdot 10^{-3}$	$7,430 \cdot 10^{-4}$	$16,98 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-3}$

$\begin{array}{c} \text{Cl}^- \\ \diagdown \\ \text{K}^+ \end{array}$	$ 3s\rangle$	$ 3p_\sigma\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$	$ 1s\rangle$
$\langle 3s $	$1,133 \cdot 10^{-2}$	$6,172 \cdot 10^{-2}$	$9,70 \cdot 10^{-5}$	$7,20 \cdot 10^{-5}$	$7,40 \cdot 10^{-6}$
$\langle 3p_\sigma $	$2,574 \cdot 10^{-2}$	$7,50 \cdot 10^{-2}$	$7,18 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^{-4}$	$8,94 \cdot 10^{-5}$
$\langle 2s $	$9,50 \cdot 10^{-4}$	$9,29 \cdot 10^{-3}$			
$\langle 2p_\sigma $	$5,88 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-3}$			
$\langle 1s $	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$			

$$\langle \text{Cl}^-_{3p_\sigma} | \text{K}^+_{3p_\sigma} \rangle = 1,825 \cdot 10^{-2}$$

$\begin{array}{c} \text{K}^+ \\ \diagdown \\ \text{K}^+ \end{array}$	$ 3s\rangle$	$ 3p_\sigma\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$	$ 1s\rangle$
$\langle 3s $	$8,86 \cdot 10^{-5}$	$4,31 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-7}$	$2,39 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
$\langle 3p_\sigma $	$4,31 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$6,30 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$

$$\langle \text{K}^+_{3p_\sigma} | \text{K}^+_{3p_\sigma} \rangle = 1,55 \cdot 10^{-4}$$

$\begin{array}{c} \text{Cl}^- \\ \diagdown \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$ 3s\rangle$	$ 3p_\sigma\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$	$ 1s\rangle$
$\langle 3s $	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$7,18 \cdot 10^{-5}$	$4,88 \cdot 10^{-5}$	$8,94 \cdot 10^{-6}$
$\langle 3p_\sigma $	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$4,97 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$8,59 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$

$$\langle \text{Cl}^-_{3p_\sigma} | \text{Cl}^-_{3p_\sigma} \rangle = 1,183 \cdot 10^{-2}$$

4. RbCl

Abstand Proton-nächste Nachbarkerne $d = 6,047 a_0$

$\langle \sigma_n $	$ 4s\rangle$	$ 3s\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 1s\rangle$	$ 4p_\sigma\rangle$	$ 3p_\sigma\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$	
Rb^+	4,84	0,658	0,144	0,0201	8,35	0,308	0,0196	$\times 10^{-2}$
Cl^-		6,453	0,563	0,0651		15,73	0,240	$\times 10^{-2}$

$\text{Rb}^+ \backslash \text{Cl}^-$	$ 3s\rangle$	$ 3p_g\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_g\rangle$	$ 1s\rangle$
$\langle 4s $	$1,484 \cdot 10^{-2}$	$6,964 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$	$7,30 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-5}$
$\langle 4p_g $	$3,489 \cdot 10^{-2}$	$9,140 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-4}$
$\langle 3s $	$1,153 \cdot 10^{-3}$	$1,196 \cdot 10^{-2}$			
$\langle 3p_g $	$6,40 \cdot 10^{-4}$	$6,10 \cdot 10^{-3}$			
$\langle 2s $	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$2,71 \cdot 10^{-3}$			
$\langle 2p_g $	$3,82 \cdot 10^{-5}$	$3,62 \cdot 10^{-4}$			
$\langle 1s $	$3,94 \cdot 10^{-5}$	$3,74 \cdot 10^{-4}$			

$$\langle \text{Cl}^-_{3p_g} | \text{Rb}^+_{4p_g} \rangle = 2,345 \cdot 10^{-2}$$

$\text{Rb}^+ \backslash \text{Rb}^+$	$ 4s\rangle$	$ 4p_g\rangle$	$ 3s\rangle$	$ 3p_g\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_g\rangle$	$ 1s\rangle$	
$\langle 4s $	2,24		0,0288	0,02	0,00494	0,0012	0,0012	$\times 10^{-4}$
$\langle 4p_g $	1,225	4,078	0,0606	0,030	0,0120	0,0018	0,00186	$\times 10^{-3}$

$$\langle \text{Rb}^+_{4p_g} | \text{Rb}^+_{4p_g} \rangle = 4,31 \cdot 10^{-4}$$

$\text{Cl}^- \backslash \text{Cl}^-$	$ 3s\rangle$	$ 3p_g\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_g\rangle$	$ 1s\rangle$
$\langle 3s $	$2,174 \cdot 10^{-3}$		$5,60 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
$\langle 3p_g $	$1,825 \cdot 10^{-2}$	$4,473 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$

$$\langle \text{Cl}^-_{3p_g} | \text{Cl}^-_{3p_g} \rangle = 1,034 \cdot 10^{-2}$$

5. KBr

Abstand Proton-nächste Nachbarkerne $d = 5,354 a_0$

$\langle \psi $	$ 4s\rangle$	$ 3s\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 1s\rangle$	$ 4p_g\rangle$	$ 3p_g\rangle$	$ 2p_g\rangle$	
K^+		3,184	0,401	0,0491		4,936	0,130	$\times 10^{-2}$
Br^-	7,114	0,635	0,132	0,0186	17,64	0,360	0,0184	$\times 10^{-2}$

$K^+ \backslash Br^-$	$ 4s\rangle$	$ 4p_\sigma\rangle$	$ 3s\rangle$	$ 3p_\sigma\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$	$ 1s\rangle$	
$\langle 3s $	11,90	61,18	0,0689	0,0569	0,00733	0,0021	0,00135	$\times 10^{-5}$
$\langle 3p_\sigma $	23,86	70,18	0,568	0,547	0,128	0,020	0,0178	$\times 10^{-5}$
$\langle 2s $	1,12	9,52						$\times 10^{-5}$
$\langle 2p_\sigma $	0,414	2,32						$\times 10^{-5}$
$\langle 1s $	0,138	1,20						$\times 10^{-5}$

$$\langle Br_{4p_\sigma}^- | K_{3p_\sigma}^+ \rangle = 1,754 \cdot 10^{-2}$$

$K^+ \backslash K^+$	$ 3s\rangle$	$ 3p_\sigma\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$	$ 1s\rangle$	
$\langle 3s $	4,69	27,7	0,0133	0,010	0,0017	$\times 10^{-5}$
$\langle 3p_\sigma $	2,77	9,71	0,0527	0,031	0,00668	$\times 10^{-4}$

$$\langle K_{3p_\sigma}^+ | K_{3p_\sigma}^+ \rangle = 8,87 \cdot 10^{-5}$$

$Br^- \backslash Br^-$	$ 4s\rangle$	$ 4p_\sigma\rangle$	$ 3s\rangle$	$ 3p_\sigma\rangle$	$ 2s\rangle$	$ 2p_\sigma\rangle$	$ 1s\rangle$	
$\langle 4s $	4,44	24,5	0,105	0,0602	0,0237	0,0022	0,00331	$\times 10^{-3}$
$\langle 4p_\sigma $	2,45	5,93	0,231	0,0972	0,052	0,00356	0,00725	$\times 10^{-2}$

$$\langle Br_{4p_\sigma}^- | Br_{4p_\sigma}^- \rangle = 1,393 \cdot 10^{-2}$$

Anhang B: Abstandsabhängigkeit der Überlappungsintegrale $\langle \Phi_n | \Phi_n \rangle$

Die Überlappungsintegrale von Φ_n mit den Orbitalen der Nachbarionen wurden als Funktion des Abstands zwischen Proton und Nachbarkern ρ numerisch berechnet. Sie konnten um den Gleichgewichtsabstand $\rho = R_0 = \frac{1}{2} \sqrt{3} d$ (d = Gitterkonstante) in guter Näherung durch

$$S(\rho) = S_0 e^{-\beta \rho} \quad (\text{B.1})$$

dargestellt werden. S_0 und β wurden durch Anpassung an die numerischen Integralwerte bestimmt. Die Genauigkeit, mit der die Überlappungsintegrale durch Gl. (B.1) dargestellt werden, ist am geringsten für die grössten Überlappungen, doch ist Gl. (B.1) für $R_0 \pm 1$ A.E. auf etwa 1-2% genau. In der folgenden Tabelle sind die Parameter S_0 und β zusammengestellt.

		4s	3s	2s	1s	4p _r	3p _r	2p _r
F ⁻	S ₀			2,9381	0,3349			1,6577
	β			0,8625	0,9971			0,5650
Cl ⁻	S ₀		4,9390	1,0255	0,1224		3,2236	0,3552
	β		0,8283	0,9938	1,0000		0,5766	0,9541
Br ⁻	S ₀	4,070	1,2757	0,2829	0,0441	2,9186	0,5844	0,1312
	β	0,7559	0,9904	1,0025	1,0219	0,5241	0,9501	1,2275
Na ⁺	S ₀			2,3500	0,2436			1,7631
	β			0,9537	0,9988			0,8758
K ⁺	S ₀		4,6113	0,8230	0,1038		4,4392	0,2954
	β		0,9293	0,9945	1,0000		0,8403	1,0137
Rb ⁺	S ₀	5,140	0,6260	0,2702	0,03785	4,5539	0,5430	0,03651
	β	0,8926	0,9258	0,9988	0,9999	0,7660	0,9876	0,9985

S_0 und β wurden bestimmt: bei F⁻ um R_0 (KF), bei Cl⁻, K⁺ um R_0 (KCl), bei Br⁻ um R_0 (KBr), bei Na⁺ um R_0 (NaCl) und bei Rb⁺ um R_0 (RbCl). Die Abstandsabhängigkeit der Überlappungen der äussersten Orbitale benachbarter Gitterionen in Alkalihalogeniden sind bei D.W.Hafemeister und W.H. Flygare, J.Chem.Phys. 43, 795 (1965) angegeben.

Anhang C: Zur Berechnung der SHF-Wechselwirkung benötigte Größen
 (Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben)

1.) $\Psi_{ns}(0)$ für verschiedene Ionen.

	1s	2s	3s	4s
F ⁻	14,589	3,2921	-	-
Cl ⁻	38,506	10,787	3,190	-
Br ⁻	115,10	36,114	14,357	4,291
Na ⁺	19,832	4,8418	-	-
K ⁺	45,615	13,092	4,315	-
Rb ⁺	443,92	39,505	15,998	5,402

2.) $\int_0^{\infty} \frac{1}{r^3} P_{np}^2(r) dr$ und $\int_0^{\infty} \frac{1}{r^3} P_{np}(r) P_{mp}(r) dr$

wobei $\int_0^{\infty} P^2(r) dr = 1$

	(4p) ²	(3p) ²	(2p) ²	4p-3p	3p-2p
F ⁻			6,3969		
Cl ⁻		5,5228	102,828		22,330
Br ⁻	10,2446	180,956	1261,825	51,50	
Na ⁺			17,0522		
K ⁺		12,925	153,703		40,968
Rb ⁺	20,229	228,09	1516,3	69,178	

3.) $\int_0^{\infty} \frac{1}{r} P_{np}(r) dr$

	4p	3p	2p
F ⁻			1,962
Cl ⁻		0,4358	3,0157
Br ⁻	0,9788	0,463	
Na ⁺			2,277
K ⁺		0,4559	3,219

Anhang D : Analytische Ausdrücke zur Berechnung von Überlappungsintegralen (Zweizentrenintegrale) zwischen Slater-Orbitalen.

Angegeben sind benötigte Ausdrücke, die nicht bei Coulson [46] zu finden sind. Sie wurden aus den dort aufgeführten Ausdrücken durch partielle Ableitung nach dem Exponenten α oder β abgeleitet. Der Koordinatenindex a bezieht sich auf das eine Zentrum (A), b auf das andere Zentrum (B), deren Abstand ρ fest vorgegeben ist. Alle Orbitale besitzen Rotationssymmetrie um die Verbindungslinie AB. (Notation wie in [46]).

$$X = d^2 - \rho^2$$

$$\int r_a^2 r_b e^{-\alpha r_a - \beta r_b} d\tau$$

$$= \frac{8\pi}{5 X^6} \left[\left\{ 24\alpha (5\alpha^4 + 54\alpha^2\beta^2 + 21\beta^4) - 48\alpha\beta\rho (5\alpha^2 + 3\beta^2) X + 12\alpha\rho^2 (\alpha^2 + \beta^2) X^2 \right\} e^{-\beta\rho} - \left\{ 24\alpha (5\alpha^4 + 54\alpha^2\beta^2 + 21\beta^4) + 12\rho (5\alpha^4 + 38\alpha^2\beta^2 + 5\beta^4) X + 12\alpha\rho^2 (\alpha^2 + 5\beta^2) X^2 + \rho^3 (\alpha^2 + 3\beta^2) X^3 \right\} e^{-\alpha\rho} \right]$$

$$\int r_a^2 r_b^2 e^{-\alpha r_a - \beta r_b} d\tau$$

$$= \frac{8\pi}{5 X^7} \left[\left\{ -576\alpha\beta (7\alpha^4 + 26\alpha^2\beta^2 + 7\beta^4) + 72\alpha\rho (5\alpha^4 + 54\alpha^2\beta^2 + 21\beta^4) X - 72\alpha\beta\rho^2 (5\alpha^2 + 3\beta^2) X^2 + 12\alpha\rho^3 (\alpha^2 + \beta^2) X^3 \right\} e^{-\beta\rho} + \left\{ 576\alpha\beta (7\alpha^4 + 26\alpha^2\beta^2 + 7\beta^4) + 72\beta\rho (21\alpha^4 + 54\alpha^2\beta^2 + 5\beta^4) X + 72\alpha\beta\rho^2 (3\alpha^2 + 5\beta^2) X^2 + 12\beta\rho^3 (\alpha^2 + \beta^2) X^3 \right\} e^{-\alpha\rho} \right]$$

$$\begin{aligned}
 & \int r_a^3 r_b e^{-\alpha r_a - \beta r_b} d\tau \\
 &= \frac{8\pi}{5 X^7} \left[\left\{ 24 \left(\alpha^2 (35\alpha^4 + 511\alpha^2\beta^2 + 393\beta^4) + 21\beta^6 \right) \right. \right. \\
 &\quad - 48\beta\gamma (35\alpha^4 + 42\alpha^2\beta^2 + 3\beta^4) X \\
 &\quad \left. \left. + 12\gamma^2 (5\alpha^4 + 10\alpha^2\beta^2 + \beta^4) X^2 \right\} e^{-\beta\gamma} \right. \\
 &\quad - \left\{ 24 \left(\alpha^2 (35\alpha^4 + 511\alpha^2\beta^2 + 393\beta^4) + 21\beta^6 \right) \right. \\
 &\quad \left. + 24\alpha\gamma (20\alpha^4 + 217\alpha^2\beta^2 + 84\beta^4) X \right. \\
 &\quad \left. \left. + 16\alpha\gamma^3 (\alpha^2 + 5\beta^2) X^3 + \gamma^4 (\alpha^2 + 3\beta^2) X^4 \right\} e^{-\alpha\gamma} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \int r_a^3 r_b^2 e^{-\alpha r_a - \beta r_b} d\tau \\
 &= \frac{8\pi}{5 X^8} \left[12 \left\{ -48\beta \left(\alpha^2 (63\alpha^4 + 321\alpha^2\beta^2 + 169\beta^4) + 7\beta^6 \right) \right. \right. \\
 &\quad + 6\gamma \left(\alpha^2 (35\alpha^4 + 511\alpha^2\beta^2 + 393\beta^4) + 21\beta^6 \right) X \\
 &\quad - 6\beta\gamma^2 (35\alpha^4 + 42\alpha^2\beta^2 + 3\beta^4) X^2 \\
 &\quad \left. \left. + \gamma^3 (5\alpha^4 + 10\alpha^2\beta^2 + \beta^4) X^3 \right\} e^{-\beta\gamma} \right. \\
 &\quad + 12 \left\{ 48\beta \left(\alpha^2 (63\alpha^4 + 321\alpha^2\beta^2 + 169\beta^4) + 7\beta^6 \right) \right. \\
 &\quad + 192\alpha\beta\gamma (7\alpha^4 + 26\alpha^2\beta^2 + 7\beta^4) X \\
 &\quad + 12\beta\gamma^2 (21\alpha^4 + 54\alpha^2\beta^2 + 5\beta^4) X^2 \\
 &\quad \left. \left. + 8\alpha\beta\gamma^3 (3\alpha^2 + 5\beta^2) X^3 + \beta\gamma^4 (\alpha^2 + \beta^2) X^4 \right\} e^{-\alpha\gamma} \right]
 \end{aligned}$$

$$\int r_a^3 r_b^3 e^{-dr_a - \rho r_b} d\tau$$

$$= \frac{8\pi}{\rho^2 \chi^3} \left[12 \left\{ 48(63a^8 + 1908a^6\rho^2 + 5018a^4\rho^4 + 1908a^2\rho^6 + 63\rho^8) \right. \right. \\ - 192\rho\gamma \left(\rho^2(7\rho^4 + 169a^2\rho^2 + 321a^4) + 63a^6 \right) \chi \\ + 12\gamma^2 \left(24\rho^6 + 393\rho^4a^2 + 511a^4\rho^2 + 35a^6 \right) \chi^2 \\ - 8\rho\gamma^3 \left(3\rho^4 + 42a^2\rho^2 + 35a^4 \right) \chi^3 \\ \left. + \gamma^4 \left(\rho^4 + 10a^2\rho^2 + 5a^4 \right) \chi^4 \right\} e^{-\rho\gamma} \\ - 12 \left\{ 48(63a^8 + 1908a^6\rho^2 + 5018a^4\rho^4 + 1908a^2\rho^6 + 63\rho^8) \right. \\ + 192a\gamma \left(a^2(7a^4 + 169a^2\rho^2 + 321\rho^4) + 63\rho^6 \right) \chi \\ + 12\gamma^2 \left(24a^6 + 393a^4\rho^2 + 511a^2\rho^4 + 35\rho^6 \right) \chi^2 \\ + 8a\gamma^3 \left(3a^4 + 42a^2\rho^2 + 35\rho^4 \right) \chi^3 \\ \left. + \gamma^4 \left(a^4 + 10a^2\rho^2 + 5\rho^4 \right) \chi^4 \right\} e^{-d\gamma} \Big]$$

$$\int r_a \cos \theta_a r_b^2 e^{-dr_a - \rho r_b} d\tau$$

$$= \frac{8\pi}{\rho^2 \chi^6} \left[4a \left\{ -48\rho(1+\rho\gamma)(3a^2+7\rho^2) + 36\rho\gamma^2(a^2+3\rho^2)\chi \right. \right. \\ \left. - 2\gamma^3(a^2+8\rho^2)\chi^2 + \rho\gamma^4\chi^3 \right\} e^{-\rho\gamma} \\ + 12\rho \left\{ 46a(1+2\gamma)(3a^2+7\rho^2) + 4a\gamma^2(3a^2+5\rho^2)\chi \right. \\ \left. + \gamma^3(a^2+\rho^2)\chi^2 \right\} e^{-d\gamma} \Big]$$

$$\int r_a \cos \theta_a r_b^3 e^{-dr_a - \rho r_b} d\tau$$

$$= \frac{8\pi}{\rho^2 \chi^7} \left[-4a \left\{ -136(1+\rho\gamma)(a^4+18a^2\rho^2+24\rho^4) \right. \right. \\ + 12\gamma^2(3a^4+66a^2\rho^2+94\rho^4)\chi - 12\rho\gamma^3(7a^2+17\rho^2)\chi^2 \\ \left. + \gamma^4(3a^2+24\rho^2)\chi^3 - \rho\gamma^5\chi^4 \right\} e^{-\rho\gamma} \\ - 12 \left\{ 48a(1+2\gamma)(a^4+18a^2\rho^2+24\rho^4) \right. \\ + 4\gamma^2a(3a^4+42a^2\rho^2+35\rho^4)\chi \\ \left. + \gamma^3(a^4+10a^2\rho^2+5\rho^4)\chi^2 \right\} e^{-d\gamma} \Big]$$

$$\int r_a^2 \cos \theta_a r_b e^{-\alpha r_a - \beta r_b} d\tau$$

$$= \frac{8\pi}{s^2 X^6} \left[4 \left\{ 6(1+\beta s)(7a^4 + 66a^2\beta^2 + 7\beta^4) \right. \right.$$

$$\left. - s^2(5a^4 + 80a^2\beta^2 + 11\beta^4)X + \beta s^3(5a^2 + \beta^2)X^2 \right\} e^{-\beta s}$$

$$- \left\{ 24(1+\alpha s)(7a^4 + 66a^2\beta^2 + 7\beta^4) + 8s^2(8a^4 + 59a^2\beta^2 + 5\beta^4)X \right.$$

$$\left. + 12\alpha s^3(a^2 + 5\beta^2)X^2 + s^4(a^2 + 3\beta^2)X^3 \right\} e^{-\alpha s} \Big]$$

$$\int r_a^2 \cos \theta_a r_b^2 e^{-\alpha r_a - \beta r_b} d\tau$$

$$= \frac{8\pi}{s^2 X^7} \left[4 \left\{ -48\beta(1+\beta s)(27a^4 + 86a^2\beta^2 + 7\beta^4) + 36\beta s^2(7a^4 + 30a^2\beta^2 + 3\beta^4)X \right. \right.$$

$$\left. - 2s^3(5a^4 + 59a^2\beta^2 + 8\beta^4)X^2 + \beta s^4(5a^2 + \beta^2)X^3 \right\} e^{-\beta s}$$

$$+ 12 \left\{ 16\beta(1+\alpha s)(27a^4 + 86a^2\beta^2 + 7\beta^4) + 4\beta s^2(33a^4 + 82a^2\beta^2 + 5\beta^4)X \right.$$

$$\left. + 6\alpha\beta s^3(3a^2 + 5\beta^2)X^2 + \beta s^4(a^2 + \beta^2)X^3 \right\} e^{-\alpha s} \Big]$$

$$\int r_a^2 \cos \theta_a r_b^3 e^{-\alpha r_a - \beta r_b} d\tau$$

$$= \frac{8\pi}{s^2 X^8} \left[4 \left\{ 144(1+\beta s)(9a^6 + 203a^4\beta^2 + 327a^2\beta^4 + 21\beta^6) \right. \right.$$

$$\left. - 12s^2(21a^6 + 609a^4\beta^2 + 1199a^2\beta^4 + 91\beta^6)X \right.$$

$$\left. + 6\beta s^3(49a^4 + 174a^2\beta^2 + 17\beta^4)X^2 \right.$$

$$\left. - s^4(15a^4 + 156a^2\beta^2 + 21\beta^4)X^3 + s^5\beta(5a^2 + \beta^2)X^4 \right\} e^{-\beta s}$$

$$- 12 \left\{ 48(1+\alpha s)(9a^6 + 203a^4\beta^2 + 327a^2\beta^4 + 21\beta^6) \right.$$

$$\left. + 4s^2(33a^6 + 609a^4\beta^2 + 763a^2\beta^4 + 35\beta^6)X \right.$$

$$\left. + 6\alpha s^3(3a^4 + 42a^2\beta^2 + 35\beta^4)X^2 \right.$$

$$\left. + s^4(a^4 + 10a^2\beta^2 + 5\beta^4)X^3 \right\} e^{-\alpha s} \Big]$$

$$\int r_a^3 \cos \theta_a e^{-dr_a - \beta r_b} dr$$

$$= \frac{85\beta}{f^2 X^6} \left[\left\{ 24\alpha (-8(1+\beta f)(7a^2 + \beta^2) + f^2(5a^2 + 3\beta^2)X) \right\} e^{-\beta f} \right. \\ \left. + \left\{ 192\alpha(7a^2 + 3\beta^2)(1+af) + 24af^2(23a^2 + 9\beta^2)X \right. \right. \\ \left. \left. + 4f^3(31a^2 + 5\beta^2)X^2 + 16af^4X^3 + f^5X^4 \right\} e^{-df} \right]$$

$$\int r_a^3 \cos \theta_a r_b e^{-dr_a - \beta r_b} dr$$

$$= \frac{8\beta}{f^2 X^7} \left[24\alpha \left\{ 8(1+\beta f)(7a^4 + 86a^2\beta^2 + 27\beta^4) \right. \right. \\ \left. \left. - 5f^2(a^4 + 22a^2\beta^2 + 9\beta^4)X + \beta f^3(5a^2 + 3\beta^2)X^2 \right\} e^{-\beta f} \right. \\ \left. - \left\{ 192\alpha(1+af)(7a^4 + 86a^2\beta^2 + 27\beta^4) + 24af^2(23a^4 + 234a^2\beta^2 + 63\beta^4)X \right. \right. \\ \left. \left. + 4f^3(31a^4 + 232a^2\beta^2 + 25\beta^4)X^2 + 16af^4(a^2 + 5\beta^2)X^3 \right. \right. \\ \left. \left. + f^5(a^2 + 3\beta^2)X^4 \right\} e^{-df} \right]$$

$$\int r_a^3 \cos \theta_a r_b^2 e^{-dr_a - \beta r_b} dr$$

$$= \frac{8\beta}{f^2 X^8} \left[-24\alpha \left\{ 240\beta(1+\beta f)(9a^4 + 38a^2\beta^2 + 9\beta^4) \right. \right. \\ \left. \left. - 48\beta f^2(7a^4 + 41a^2\beta^2 + 12\beta^4)X \right. \right. \\ \left. \left. + 2f^3(5a^4 + 82a^2\beta^2 + 33\beta^4)X^2 - \beta f^4(5a^2 + 3\beta^2)X^3 \right\} e^{-\beta f} \right. \\ \left. + 12\beta \left\{ 480\alpha(1+af)(9a^4 + 38a^2\beta^2 + 9\beta^4) \right. \right. \\ \left. \left. + 48af^2(31a^4 + 108a^2\beta^2 + 21\beta^4)X \right. \right. \\ \left. \left. + 2f^3(129a^4 + 326a^2\beta^2 + 25\beta^4)X^2 \right. \right. \\ \left. \left. + 8af^4(3a^2 + 5\beta^2)X^3 + f^5(a^2 + \beta^2)X^4 \right\} e^{-df} \right]$$

$$\int r_a^3 \cos \theta_a r_b^3 e^{-dr_a - \beta r_b} d\tau$$

$$= \frac{8\pi}{f^2 X^9} \left[24\alpha \left\{ 240(1+\beta f)(9a^6 + 249a^4\beta^2 + 539a^2\beta^4 + 99\beta^6) \right. \right. \\ - 48f^2(7a^6 + 259a^4\beta^2 + 701a^2\beta^4 + 153\beta^6)X \\ + 16f^3\beta(49a^4 + 242a^2\beta^2 + 69\beta^4)X^2 \\ \left. \left. - f^4(15a^4 + 218a^2\beta^2 + 87\beta^4)X^3 + \beta f^5(5a^2 + 3\beta^2)X^4 \right\} e^{-\beta f} \right. \\ \left. - 12 \left\{ 480\alpha(1+2f)(9a^6 + 249a^4\beta^2 + 539a^2\beta^4 + 99\beta^6) \right. \right. \\ + 48a f^2(31a^6 + 727a^4\beta^2 + 1293a^2\beta^4 + 189\beta^6)X \\ + 2f^3(129a^6 + 2397a^4\beta^2 + 2059a^2\beta^4 + 125\beta^6)X^2 \\ \left. \left. + 8af^4(3a^4 + 42a^2\beta^2 + 35\beta^4)X^3 + f^5(a^4 + 10a^2\beta^2 + 5\beta^4)X^4 \right\} e^{-2f} \right]$$

$$\int r_a^2 \cos \theta_a r_b \cos \theta_b e^{-dr_a - \beta r_b} d\tau$$

$$= \frac{32\pi}{f^3 X^6} \left[\left\{ (96\beta(1+\beta f) + 48\beta^3 f^2)(9a^2 + \beta^2) - f^3(5a^4 + 80a^2\beta^2 + 11\beta^4)X \right. \right. \\ \left. \left. + \beta f^4(5a^2 + \beta^2)X^2 \right\} e^{-\beta f} \right. \\ \left. - \left\{ (96\beta(1+2f) + 48a^2\beta f^2)(9a^2 + \beta^2) + 6a\beta f^3(19a^2 + 5\beta^2)X \right. \right. \\ \left. \left. + 2\beta f^4(8a^2 + \beta^2)X^2 + a\beta f^5 X^3 \right\} e^{-2f} \right]$$

$$\int r_a^2 \cos \theta_a r_b^2 \cos \theta_b e^{-dr_a - \beta r_b} d\tau$$

$$= \frac{32\pi}{f^3 X^7} \left[\left\{ -144(3a^4 + 34a^2\beta^2 + 3\beta^4)(2(1+\beta f) + \beta^4 f^2) \right. \right. \\ + 6\beta f^3(35a^4 + 186a^2\beta^2 + 19\beta^4)X \\ \left. \left. - 2f^4(5a^4 + 59a^2\beta^2 + 8\beta^4)X^2 + \beta f^5(5a^2 + \beta^2)X^3 \right\} e^{-\beta f} \right. \\ \left. + \left\{ 144(3a^4 + 34a^2\beta^2 + 3\beta^4)(2(1+2f) + a^2 f^2) \right. \right. \\ + 6a f^3(19a^4 + 186a^2\beta^2 + 35\beta^4)X \\ \left. \left. + 2f^4(8a^4 + 59a^2\beta^2 + 5\beta^4)X^2 + a f^5(a^2 + 5\beta^2)X^3 \right\} e^{-2f} \right]$$

$$\int r_a^3 \cos \theta_a r_b^2 \cos \theta_b e^{-\alpha r_a - \beta r_b} dE$$

$$= \frac{32 \pi}{\beta^3 \chi^3} \left[6\alpha \left\{ -240 (2(1+\beta\beta) + \beta^2\beta^2) (3\alpha^4 + 42\alpha^2\beta^2 + 11\beta^4) \right. \right. \\ \left. \left. + 40\beta\beta^3 (7\alpha^4 + 50\alpha^2\beta^2 + 15\beta^4) \chi \right. \right. \\ \left. \left. - 2\beta^4 (5\alpha^4 + 82\alpha^2\beta^2 + 33\beta^4) \chi^2 + \beta\beta^5 (5\alpha^2 + 3\beta^2) \chi^3 \right\} e^{-\beta\beta} \right. \\ \left. + \left\{ 144\alpha (20(3\alpha^4 + 42\alpha^2\beta^2 + 11\beta^4) (1 + \alpha\beta) \right. \right. \\ \left. \left. + \beta^2 (133\alpha^4 + 451\alpha^2\beta^2 + 75\beta^4) \alpha^2 - 3\beta^6) \right. \right. \\ \left. \left. + 30\alpha^2\beta^3 (141\alpha^4 + 517\alpha^2\beta^2 + 203\beta^4) + 7\beta^6) \chi \right. \right. \\ \left. \left. + 62\beta^4 (35\alpha^4 + 354\alpha^2\beta^2 + 91\beta^4) \chi^2 + 3\beta^5 (7\alpha^4 + 52\alpha^2\beta^2 + 5\beta^4) \chi^3 \right. \right. \\ \left. \left. + 2\beta^6 (\alpha^2 + 5\beta^2) \chi^4 \right\} e^{-\alpha\beta} \right]$$

Lebenslauf

Am 6. April 1937 wurde ich als Sohn des Rechtsanwalts Dr. Walther Spaeth und seiner Ehefrau Lieselott, geb. Ernemann, in Berlin-Charlottenburg geboren. Im Jahre 1943 kam ich in die Volksschule. Seit 1947 besuchte ich die höhere Schule, zunächst bis 1951 das Ulrich-von-Hutten-Gymnasium in Korntal bei Stuttgart und später das Eberhard-Ludwigs-Gymnasium in Stuttgart. Im Frühjahr 1956 legte ich die Reifeprüfung ab.

Nach einem halbjährigen Industriepraktikum bei der Firma Zeiss Ikon A.G., Stuttgart, begann ich mit dem Studium der Physik. Vom WS 1956/57 bis WS 1958/59 studierte ich an der Universität Stuttgart, vom SS 1959 bis SS 1962 an der Universität München. Die Diplomarbeit über ein Thema aus dem Gebiet des Ferromagnetismus fertigte ich im 2. Physikalischen Institut der Universität München unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Rollwagen an und schloß mein Studium im Sommer 1962 mit der Diplom-Prüfung ab.

Im November 1962 wurde ich als Doktorand in das 2. Physikalische Institut der Universität Stuttgart unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. Pick aufgenommen, wo ich im November 1965 mit der Arbeit "Elektronen-Kern-Doppelresonanz-Untersuchung von U_2 -Zentren in Kaliumchlorid" zum Dr. rer.nat. promovierte. Anschließend verbrachte ich ein Jahr als Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes an der Monash University in Melbourne, Australien. Seit meiner Rückkehr an das 2. Physikalische Institut der Universität Stuttgart war ich als wissenschaftlicher Assistent an diesem Institut tätig und habe zusammen mit einigen Mitarbeitern auf dem Gebiet der Elektronenresonanz- und Elektronen-Kern-Doppelresonanzspektroskopie an Festkörperstörstellen gearbeitet.

Seit 28.12.1965 bin ich mit Anne Helen Spaeth, geb. Scott, verheiratet. Am 10.7.1968 wurde unsere Tochter Martina geboren.