

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 14 (1961)  
**Heft:** 10: Colloque Ampère

**Artikel:** Elektronenspin-Resonanz-Untersuchungen von Farbzentren in Alkalihalogenid-Kristallen  
**Autor:** Wolf, H.C.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-739615>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 25.12.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Elektronenspin-Resonanz-Untersuchungen von Farbzentren in Alkalihalogenid-Kristallen

H. C. WOLF

2. Physikal. Inst. d. TH Stuttgart

---

## *Zusammenfassung.*

Überblick über Arbeiten unseres Institutes zur Elektronen-Resonanz-Spektroskopie der Zentren des *F*-Typs (Elektronenzentren) in Alkalihalogenid-Kristallen. ENDOR-Messungen an *F*-Zentren in *KF*, *KCl*, *KBr*, *KJ* und *NaCl* bei Temperaturen zwischen 300 und 20° K ergeben die räumliche Verteilung des *F*-Elektrons. ESR-Messungen an Folgezentren, die aus dem *F*-Zentrum durch Lichteinstrahlung entstehen, ergeben für das *M*- und das *F'*-Zentrum den Nachweis des Diamagnetismus. Auch dem *R*- und dem *N*-Zentrum kann keine ESR-Absorption zugeordnet werden.

Untersuchungen der ESR und ENDOR-Spektren von Zentren des *F*-Typs (Elektronenzentren) in Alkalihalogenidkristallen in unserem Institut haben die Aufklärung der atomistischen Struktur dieser Zentren zum Ziel. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über unsere Arbeiten und Ergebnisse gegeben werden.

1. Die räumliche Verteilung der Elektronendichte des *F*-Zentren-Elektrons erhält man aus den Elektron-Kern-Doppelresonanz (ENDOR-) Spektren. Messungen der ENDOR-Spektren von *F*-Zentren in *KF*, *KCl*, *KBr*, *KJ* sowie *NaCl* bei 300, 90 und 20° K ergaben die Hyperfein-Wechselwirkungs-Energien und daraus die Elektronendichten des *F*-Elektrons im günstigsten Falle bis zur 8. Nachbarschaftssphäre [1]. Ausserdem werden Kern-Quadrupolmoment-Aufspaltung und Hyperfeinstruktur 2. Ordnung beobachtet. Die bisher für das *F*-Zentrum vorgeschlagenen Wellenfunktionen [2] ergeben für die 1. und 2. Nachbarschaftssphäre gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Weiter aussen sind die experimentellen Werte für die Elektronendichte des *F*-Elektrons jedoch grösser als die theoretischen. Die ENDOR-Linienbreite wird offenbar durch  $T_1 > \sqrt{T_1 T_2}$

bestimmt. Die Schärfe der Linien spricht dafür, dass sich die  $F$ -Zentren im ungestörten Gitter und nicht an Gitter-Fehlstellen befinden.

2. Bestrahlt man additiv mit  $F$ -Zentren verfärbte  $KCl$ -Kristalle bei Temperaturen zwischen ca. 0 und ca.  $100^\circ\text{C}$  mit Licht der  $F$ -Bande, so wandeln sich die  $F$ -Zentren teilweise in Folgezentren um. Man erhält der Reihe nach die Zentren  $M$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $N$  etc. Davon haben wir zunächst das  $M$ -Zentrum ausführlich untersucht [3]. Dieses Zentrum ist offenbar diamagnetisch, da bei der optischen Umwandlung von  $F$ - in  $M$ -Zentren (maximal 30% Umwandlung) keine andere Änderung der ESR des  $F$ -Zentrums als eine Abnahme der Absorption festzustellen ist. Paramagnetische Modelle für das  $M$ -Zentrum können damit ausgeschlossen werden. Eine Assoziation von 2  $F$ -Zentren zum  $M$ -Zentrum [4] kann dagegen den Diamagnetismus gut erklären. Ergebnisse anderer Autoren über eine angebliche ESR-Absorption des  $M$ -Zentrums können wir anders erklären.

3. Bei längerer Einstrahlung mit Licht der  $F$ -Bande geht die Konzentration von  $M$ -Zentren zugunsten weiterer Folgezentren zurück. Man beobachtet schliesslich eine Abnahme der Halbwertsbreite der  $F$ -Zentren-ESR um ca. 20% und eine starke Verkleinerung von  $T_1$   $T_2$ . Diese geänderte Absorption lässt sich nach den bisherigen Untersuchungen keinem der genannten Folgezentren zuordnen. Es liegt nahe, diesen Effekt als eine Austausch-Wechselwirkung zu erklären. Das bedeutet, dass die restlichen  $F$ -Zentren nicht mehr statistisch verteilt, sondern locker aggregiert sind. Die Austauschfrequenz muss dann bei 100–200 MHz liegen. Wenn man die Ergebnisse von Pake und Mitarbeitern [5] an DPPH auf Farbzentren übertragen darf, muss die Konzentration in den Aggregaten  $10^{19}$  bis  $10^{20}\text{ cm}^{-3}$  betragen. Diese Deutung der durch lange Lichteinstrahlung geänderten  $F$ -Zentren-ESR ist jedoch noch spekulativ und wird weiter experimentell untersucht.

4. Bei tieferer Temperatur erhält man bei Einstrahlung von  $F$ -Licht eine teilweise Umwandlung von  $F$  in  $F'$ -Zentren. Die durch das Modell (zwei Elektronen am Ort einer Anionenlücke) nahe gelegte Vermutung, dass auch dieses Zentrum diamagnetisch ist, wurde durch gleichzeitige Messung von optischer und ESR-Absorption bestätigt. Die ESR-Absorption der  $F$ -Zentren nimmt bei der  $F \rightarrow F'$ -Umwandlung proportional zur optischen  $F$ -Absorption ab. Mit der ESR-Absorption lässt sich der Reaktionsmechanismus der Umwandlung  $F \rightarrow F'$  ohne gleichzeitige Störung durch Messlicht verfolgen.

Ausser dem  $F$ -Zentrum selbst konnte also kein weiteres paramagnetisches Zentrum vom  $F$ -Typ in reinen, additiv verfärbten Alkalihalogenid-Kristallen beobachtet werden.

1. H. SEIDEL, *Z. f. Physik*, im Druck.
2. B. S. GOURARY und F. J. ADRIAN, *Solid State Physics*, 10, 127 (1960).
3. H. GROSS, *Z. f. Physik*, im Druck; H. GROSS und H. C. WOLF, *Naturwiss.*, 48, 299 (1961).
4. H. PICK, *Z. f. Physik*, 159, 69 (1960).
5. J. P. GOLDSBOROUGH, M. MANDEL, G. E. PAKE, *Phys. Rev. Letters* 4, 13 (1960).

---

#### DISCUSSION

*Mr. Kastler.* — Haben Sie die *ESR* der Farbzentren untersucht bei gleichzeitiger Belichtung? Ändert sich das Signal, wenn man das Licht ein- oder ausschaltet?

*Mr. Wolf.* — Wir haben die *ESR* der Farbzentren bei gleichzeitiger Belichtung untersucht. Das Signal ändert sich nicht, wenn man das Licht ein- oder ausschaltet. Die Relaxationszeit  $T_1$  der Farbzentren ist bei  $90^\circ$  K noch zu kurz. Bei  $4^\circ$  K ist dagegen eine Änderung der *ESR*-Signalhöhe beim Ein- und Ausschalten von  $F$ -Licht beobachtet worden: B. R. McAVOY, D. W. FELDMAN, J. G. CASTLE and R. W. WARREN, *Phys. Rev. Letters* 6m 618 (1961).