

<b>Zeitschrift:</b>	Helvetica Physica Acta
<b>Band:</b>	40 (1967)
<b>Heft:</b>	7
<b>Artikel:</b>	Die elektronische Struktur des O^-_2-Zentrums in den Alkalihalogeniden. II, Theoretische Betrachtungen
<b>Autor:</b>	Shuey, R.T. / Zeller, H.R.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-113798">https://doi.org/10.5169/seals-113798</a>
<b>Nutzungsbedingungen</b>	
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. <a href="#">Mehr erfahren</a>	
<b>Conditions d'utilisation</b>	
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. <a href="#">En savoir plus</a>	
<b>Terms of use</b>	
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. <a href="#">Find out more</a>	
<b>Download PDF:</b> 23.02.2026	
<b>ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <a href="https://www.e-periodica.ch">https://www.e-periodica.ch</a></b>	

# Die elektronische Struktur des $O_2^-$ -Zentrums in den Alkalihalogeniden

## II. Theoretische Betrachtungen

von R. T. Shuey<sup>1)</sup> und H. R. Zeller

Laboratorium für Festkörperphysik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

(3. VI. 67)

*Abstract.* Theoretical considerations supplementary to the preceding paper on the  $O_2^-$  center in alkali halides are presented. The electronic structure of the free molecular ion is reviewed, and the hyperfine parameters of free  $(O^{16}-O^{17})^-$  are discussed by a symmetry analysis of many-electron matrix elements. There are four physical parameters characterizing the  $^2\Pi_g$  ground state: An anomalous  $|\psi(0)|^2$ , an orbital  $\langle 1/r^3 \rangle$  and two spin  $\langle 1/r^3 \rangle$ . When the  $O_2^-$  is substituted in a crystal for a halide ion, its electrons are slightly delocalized. We derive expressions for the resulting superhyperfine splitting and orbital reduction factors, as well as for the hyperfine coupling tensor of the  $(O^{16}-O^{17})^-$  center. Brief discussions are given of the effect of excited molecular states and of lattice vibrations on the  $g$ -tensor of the center.

## Zusammenfassung

Als Ergänzung zur vorangehenden Arbeit werden einige theoretische Betrachtungen über das  $O_2^-$ -Zentrum in Alkalihalogeniden gemacht. Es wird eine Übersicht über die elektronische Struktur und die angeregten Zustände des freien Molekül-Ions gegeben. Die Hyperfeinstruktur-Parameter des freien  $(O^{16}-O^{17})^-$  werden im Rahmen einer Symmetrie-Analyse der Mehrelektronen-Matrixelemente diskutiert. Dabei treten vier physikalische Parameter auf, die die Hyperfeinstruktur im  $^2\Pi_g$ -Grundzustand charakterisieren: Ein anomales  $|\psi(0)|^2$ , eine Mittelung von  $1/r^3$  über die Bahnmomentdichte und zwei verschiedene Mittelungen von  $1/r^3$  über die Spindichte. Wird das  $O_2^-$  Molekül-Ion an Stelle eines Halogen-Ions in einen Alkalihalogenidkristall eingebaut, so wird seine Wellenfunktion leicht delokalisiert. Für die daraus resultierende Superhyperfeinstruktur, die Reduktion des Bahnmoment-Matrixelementes und den HFS-Tensor des  $(O^{16}-O^{17})^-$ -Zentrums werden Ausdrücke hergeleitet. Der Einfluss von höheren angeregten Molekülzuständen und von Gitterschwingungen auf den  $g$ -Tensor des Zentrums wird kurz diskutiert.

## 1. Einleitung

Die Existenz des Molekül-Ions  $O_2^-$  ist schon lange bekannt. Es tritt in den Superoxyden auf [1] und kann auch durch elektrische Entladungen in Gasen erzeugt werden [2]. KÄNZIG und COHEN [3] haben es als Farbzentrum in Alkalihalogeniden einge-

<sup>1)</sup> USAFOSR Postdoctoral Research Fellow 1966–1967.

baut gefunden. In der vorhergehenden Arbeit I [4] sind die optischen Eigenschaften und das paramagnetische Resonanz-Spektrum des  $O_2^-$ -Zentrums in den Alkali-halogeniden diskutiert worden. Die vorliegende Arbeit ist ein theoretischer Anhang zur Arbeit I und enthält einige Bemerkungen und Berechnungen über die elektronische Struktur des freien und des in den Kristall eingebauten  $O_2^-$ -Molekül-Ions.

## 2. Niveauschema des freien Ions

Um zu einem Verständnis des  $g$ -Tensors und des optischen Spektrums des  $O_2^-$ -Zentrums zu gelangen, ist eine Übersicht über die tiefsten angeregten Elektronenzustände des freien  $O_2^-$ -Molekül-Ions notwendig. Kernbewegung und Spin-Bahn-Kopplung können vorerst vernachlässigt werden.

Man erhält eine Näherung der Wellenfunktion eines Zustandes, indem man von einer Konfiguration unabhängiger Elektronen ausgeht. Die Unterschiede in den Energien der Molekül-Orbitale sind dann rohe Abschätzungen für die Anregungsenergien. Es ist indessen einfacher, die elektronischen Konfigurationen von  $O_2^-$  als Konfigurationen dreier Löcher aufzufassen, die man aus der Mannigfaltigkeit der Molekülorbitale  $1s - 2s - 2p$  auswählt. In Tabelle 1 sind der Grundzustand und zwei Gruppen von angeregten Zuständen aufgeführt. Weil uns für  $O_2^-$  keine berechneten Molekül-Orbital-Energien zur Verfügung stehen, werden bei den Energieabschätzungen diejenigen für die neutralen Moleküle  $O_2$  und  $F_2$  verwendet.

Tabelle 1  
Tiefste  $O_2^-$  Terme

Loch-Konfiguration	Abgeschätzte		Terme
	A	B	
$(3\sigma_u)^2 1\pi_g$	0,0	0,0	$^2\Pi_g$
$(3\sigma_u)^2 3\sigma_g$	4,4	2,0	$^2\Sigma_g^+$
$(3\sigma_u)^2 1\pi_u$	4,2	3,6	$^2\Pi_u$
$(3\sigma_u)^2 2\sigma_u$	15,9	24,2	$^2\Sigma_u^+$
$(3\sigma_u)^2 2\sigma_g$	30,6	31,4	$^2\Sigma_g^+$
$(3\sigma_u) (1\pi_g)^2$	30,9	16,3	$^4\Sigma_u^-, ^2\Delta_u, ^2\Sigma_u^+, ^2\Sigma_u^-$
$(3\sigma_u) (1\pi_g) (3\sigma_g)$	35,3	18,3	$^4\Pi_u, ^2\Pi_u(2)$
$(3\sigma_u) (1\pi_g) (1\pi_u)$	35,1	19,9	$^4\Delta_g, ^4\Sigma_g^-, ^4\Sigma_g^+, ^2\Delta_g(2), ^2\Sigma_g^+(2), ^2\Sigma_g^-(2)$

Die abgeschätzten Anregungsenergien  $A$  bzw.  $B$  stellen die Differenz in den entsprechenden Molekül-Orbital-Energien [5] von  $O_2$  bzw.  $F_2$  dar.

Bei der ersten Gruppe angeregter Zustände in Tabelle 1, sowie beim Grundzustand sind zwei Löcher in der  $3\sigma_u$ -Schale miteinander gepaart. Diese Zustände unterscheiden sich durch das Orbital des ungepaarten Loches. In der Arbeit I wird die optische Absorption bei 5 eV als Übergang vom Grundzustand in den Zustand  $^2\Pi_u$  identifiziert.

Die Zustände der zweiten Gruppe kommen zustande durch das Öffnen der  $3\sigma_u$ -Schale. Da man für  $A$  und  $B$  vergleichbare Werte erwartet, zeigt die Verschiedenheit

der zwei Abschätzungen in Tabelle 1 die Schwierigkeit, die Anregungsenergien dieser Zustände zu bestimmen. Eine weitere Komplikation liegt in der Aufspaltung der Terme, innerhalb einer jeden Konfiguration. In der Tabelle sind die Terme mit zunehmender Energie von links nach rechts entsprechend den Hundschen Regeln geordnet. BATES und MASSEY [2, 6] haben vorgeschlagen, dass die Niveaux  ${}^4\Sigma_u^-$  und  ${}^2\Delta_u$  tiefer liegen als der Zustand O + O<sup>-</sup> der freien Atome. (Die Dissoziationsenergie, d.h. die Energie zur Bildung der freien Atome, ist etwa 4 eV [2].)

### 3. Hyperfeinstruktur des ${}^2\Pi_g$ Grundzustandes

Wir behandeln in diesem Abschnitt die magnetische Elektron-Kern-Wechselwirkung für einen idealisierten  ${}^2\Pi_g$ -Zustand des O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Molekül-Ions. Die Idealisierung besteht in der Vernachlässigung der Kernbewegung und der magnetischen Selbstenergie des Elektronensystems (wie Spin-Bahn-Kopplung). Bei einem paramagnetischen Molekül erzeugt die Gesamtheit aller Elektronen am Kernort ein Magnetfeld  $\mathbf{H}_e$ . Wenn es sich um einen Kern mit einem magnetischen Moment handelt, kommt eine Wechselwirkungsenergie

$$V_N = - \frac{\mu_I}{I} \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_e \quad (1)$$

zustande. Zur elektronischen Ladungsstromdichte  $\mathbf{J}_e(\mathbf{r})$  tragen die Teilchenstromdichte  $\mathbf{j}_e(\mathbf{r})$  und die Spindichte  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  bei:

$$\mathbf{J}_e(\mathbf{r}) = -e \mathbf{j}_e(\mathbf{r}) - 2 \mu_B c [\nabla \times \mathbf{s}(\mathbf{r})]. \quad (2)$$

Wenn man die Bahnmomentdichte

$$\mathbf{l}(\mathbf{r}) = \frac{m}{\hbar} [\mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r})] \quad (3)$$

einführt, lässt sich das Feld  $\mathbf{H}_e$  folgendermassen schreiben:

$$\frac{\mathbf{H}_e}{-2 \mu_B} = \frac{8 \pi}{3} \mathbf{s}(0) + \int d^3r \frac{3 \mathbf{e}_r (\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{s}(\mathbf{r})) - \mathbf{s}(\mathbf{r})}{r^3} + \int d^3r \frac{\mathbf{l}(\mathbf{r})}{r^3}. \quad (4)$$

Bei einer quantenmechanischen Berechnung werden  $\mathbf{H}_e$ ,  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  und  $\mathbf{l}(\mathbf{r})$  als Operatoren betrachtet, nach deren Erwartungswerten gefragt wird. Unter Zugrundelegung einer Hartree-Fock- oder Ein-Determinanten Wellenfunktion hängen die Matrixelemente des Feldes  $\mathbf{H}_e$  innerhalb der  ${}^2\Pi_g$  Mannigfaltigkeit von einem einzigen Molekülparameter ab, nämlich vom Mittelwert von  $1/r^3$  über die Bahn des ungepaarten  $\pi_g$ -Elektrons.

Es ist aber schon lange bekannt [7], dass das konventionelle Hartree-Fock-Verfahren detaillierte Hyperfeindaten oft nicht einmal qualitativ erklären kann. Die Hyperfeinstruktur der paramagnetischen Resonanz des in die Alkalihalogenide eingebauten (O<sup>16</sup>-O<sup>17</sup>)<sup>-</sup>-Molekül-Ions stellt ein neues Beispiel dazu dar [4].

Es ist jedoch möglich, allein auf Grund der Symmetrie des Moleküls wesentliche Aussagen über die Hyperfeinwechselwirkung zu gewinnen, ohne die Einelektronen-Näherung anzuwenden. Man betrachtet die grösste Gruppe von Symmetrietransformationen, unter denen die Hyperfeinoperatoren und die Molekularzustände irreduzible Darstellungen bilden. Durch gewöhnliche gruppentheoretische Methoden folgen dann Auswahlregeln für die Hyperfeinwechselwirkung.

Solange die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt wird, lassen sich Transformationen der Ortskoordinaten und der Spins aller Elektronen getrennt ausführen. Unter Spintransformationen ist  $\mathbf{l}(\mathbf{r})$  ein Skalar und  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  ein Pseudovektor. Die Auswahlregeln für die Spinquantenzahlen sind also einfach. Der Operator  $\mathbf{l}(\mathbf{r})$  ändert den Spinsuffix nicht, und  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  ist dem Gesamtspin  $\mathbf{S}$  äquivalent (im Sinne der «Operator-Äquivalenz» von Stevens).

Unter Ortstransformationen hingegen ist  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  ein Skalar und  $\mathbf{l}(\mathbf{r})$  ein Pseudovektor. Die Symmetrie der Molekül-Zustände ist aber nicht sphärisch sondern nur zylindrisch. Man findet für die Ortsabhängigkeit der Matrixelemente von  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  und  $\mathbf{l}(\mathbf{r})$  im allgemeinen Fall eines molekularen  $\Pi$ -Zustandes die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
 & \langle \Pi^x | \mathbf{s}(\mathbf{r}) | \Pi^y \rangle = \varrho_2^s(R, z) \sin 2\phi \mathbf{S} \\
 & \langle \Pi^x | \mathbf{s}(\mathbf{r}) | \Pi^x \rangle = [\varrho_0^s(R, z) + \varrho_2^s(R, z) \cos 2\phi] \mathbf{S} \\
 & \langle \Pi^y | \mathbf{s}(\mathbf{r}) | \Pi^y \rangle = [\varrho_0^s(R, z) - \varrho_2^s(R, z) \cos 2\phi] \mathbf{S} \\
 & \langle \Pi^x | \mathbf{l}(\mathbf{r}) | \Pi^x \rangle = \langle \Pi^y | \mathbf{l}(\mathbf{r}) | \Pi^y \rangle = 0 \\
 & \langle \Pi^y | l_z(\mathbf{r}) | \Pi^x \rangle = i \varrho_0^l(R, z) \\
 & \langle \Pi^x | l_x(\mathbf{r}) | \Pi^y \rangle = i \varrho_{10}^l(R, z) \cos \phi \\
 & \langle \Pi^x | l_y(\mathbf{r}) | \Pi^y \rangle = i \varrho_{10}^l(R, z) \sin \phi . \tag{5}
 \end{aligned}$$

Dabei ist  $\phi$  der Winkel zwischen  $\mathbf{R}$  und der  $x$ -Achse ( $R^2 = x^2 + y^2$ ). Die Dichten  $\varrho(R, z)$  sind durch (5) definiert. Mit Hilfe der Zeitumkehrsymmetrie findet man, dass die  $\varrho(R, z)$  reell sind. Sie müssen noch weiteren Bedingungen genügen:

$$\varrho_2^s(0, z) = \varrho_0^l(0, z) = \varrho_{10}^l(0, z) = 0 \tag{6}$$

$$\int R dR dz \varrho_0^s = \int R dR dz \varrho_0^l = \frac{1}{2\pi} . \tag{7}$$

Da der Ursprung in unserem Fall auch ein Inversionszentrum ist, gelten die Spiegelungen

$$\begin{aligned}
 \varrho_2^s(R, -z) &= \varrho_2^s(R, z) \\
 \varrho_0^s(R, -z) &= \varrho_0^s(R, z) \\
 \varrho_0^l(R, -z) &= \varrho_0^l(R, z) \\
 \varrho_{10}^l(R, -z) &= -\varrho_{10}^l(R, z) . \tag{8}
 \end{aligned}$$

Für Hartree-Fock-Molekül-Wellenfunktionen gelten dazu noch folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned}
 \varrho_0^s(R, z) &= \varrho_2^s(R, z) = \varrho_0^l(R, z) \\
 \varrho_0^s(R, 0) &= 0 . \tag{9}
 \end{aligned}$$

Wir erwarten, dass innerhalb eines Ionenradius die Abweichung der Symmetrie der Wellenfunktion von sphärisch nach zylindrisch gering ist. Wir können daher Näherungen für die Dichten  $\varrho(R, z)$  herleiten, indem wir annehmen, dass die zwei  $\Pi$ -Zustände zu einer dreifachen Darstellung der Kugelsymmetrie gehören. Dabei soll

das Inversionszentrum auf einen Kern statt zwischen die Kerne gelegt werden. Die Dichten werden dann Kugelfunktionen der Ordnung Null oder Zwei:

$$\begin{aligned}\varrho_0^s(R, z) &= \varrho_0^s(r) + \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1\right) \varrho_2^s(r) \\ \varrho_2^s(R, z) &= \frac{3}{2} \sin^2 \theta \varrho_2^s(r) \\ \varrho_0^l(R, z) &= \varrho_{01}^l(r) + \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1\right) \varrho_{21}^l(r) \\ \varrho_{10}^l(R, z) &= \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \varrho_{21}^l(r).\end{aligned}\quad (10)$$

Wenn man das Hartree-Focksche Verfahren anwendet, und zudem Kugelsymmetrie annimmt, findet man

$$\varrho_2^s(r) = \varrho_0^s(r) = \varrho_{01}^l(r) = \varrho_{21}^l(r) = \frac{(R_{2p})^2}{8\pi} \quad (11)$$

wo  $R_{2p}$  eine normierte Atom-Radialfunktion ist.

Die Matrixelemente des Feldes  $\mathbf{H}_e$  der Gleichung (4) hängen im allgemeinen von vier physikalischen Parametern ab. Diese Tatsache lässt sich folgendermassen verstehen: Wir gehen aus von Zuständen  $\Pi^\pm$ , die einen Drehimpuls  $\pm 1$  besitzen. Dann werden die Operatoren der Gleichung (4) nach den Darstellungen der Zylindersymmetrie reduziert, welche durch den Drehimpuls  $A$  um die Molekülachse charakterisiert sind. Die Operatoren, die nach der Darstellung  $A = 0$  transformieren, besitzen diagonale Matrixelemente und diejenigen, die nach  $A = 2$  transformieren, verbinden die zwei Zustände  $\Pi^\pm$ . Die Reduktion ergibt für die drei Glieder der Gleichung (4):

- Fermi-Kontakt-Wechselwirkung:  $A = 0$ ,
- Dipol-Dipol-Wechselwirkung:  $A = 0, 1, 2$ ,
- Bahnmoment-Kernspin-Wechselwirkung:  $A = 0, 1$ .

Es gibt also vier Darstellungen von den Typen  $A = 0$  oder  $2$ . Die vier entsprechenden physikalischen Parameter sind:

$$\begin{aligned}|\psi(0)|^2 &= \varrho_0^s(0, z_0) \\ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^s &= 5 \int d^3r \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} \varrho_0^s(R, z) \\ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_2^s &= \frac{5}{2} \int d^3r \frac{\sin^2 \theta}{r^3} \varrho_2^s(R, z) \\ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^l &= 2 \int d^3r \frac{\varrho_{01}^l(R, z)}{r^3}.\end{aligned}\quad (12)$$

$\theta$  ist definiert als Winkel zwischen  $\mathbf{r}$  und Molekülachse und  $z_0$  ist der Kernort. Die Spindichte am Kern ist  $S |\psi(0)|^2$ .

In der sphärischen Hartree-Fock-Näherung haben alle drei  $\langle 1/r^3 \rangle$  denselben Wert

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{dr}{r^3} (R_{2p})^2. \quad (13)$$

Wenn man Kugelsymmetrie beibehält, aber nicht das Hartree-Focksche Verfahren zugrunde legt, werden die Parameter

$$\begin{aligned} |\psi(0)|^2 &= \varrho_0^s(0) \\ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle^l &= 8 \pi \int_0^\infty \frac{dr}{r} \varrho_{01}^l(r) \\ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^s &= \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_2^s = 8 \pi \int_0^\infty \frac{dr}{r} \varrho_2^s(r). \end{aligned} \quad (14)$$

Diese Symmetrieanalyse wird im Abschnitt 6 auf die Hyperfeinaufspaltung im Kristall angewendet.

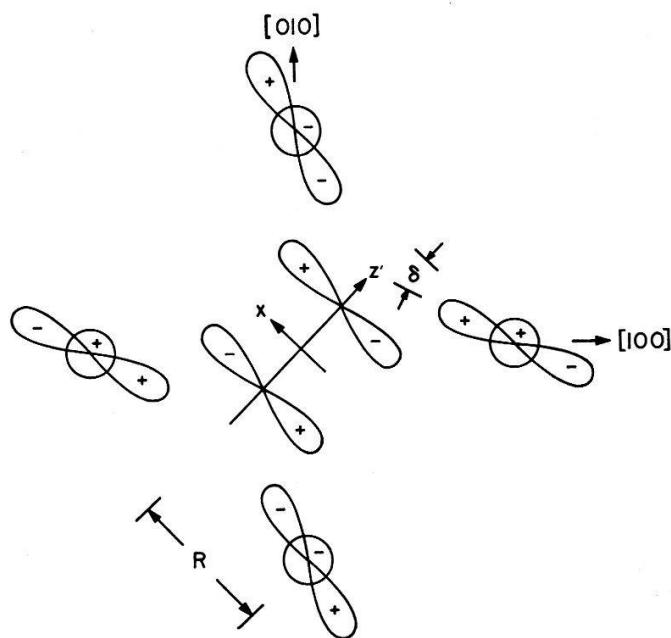
#### 4. Superhyperfeinstruktur im Kristall

Wir betrachten jetzt das  $O_2^-$ -Zentrum [3, 4] in den Alkalihalogeniden, wobei sich das Molekül-Ion an einem Halogen-Gitterplatz befindet. Da die Molekülachse parallel zu [110] liegt, ist die Symmetrie des Gitterdefektes orthorhombisch. In der Arbeit I werden zwei Konsequenzen der Wechselwirkung zwischen dem Molekül-Ion und dem Wirtkristall experimentell beobachtet: Die Bahnentartung des  $^2\Pi_g$  Grundzustandes wird durch die elektrostatische Wechselwirkung mit den Nachbar-Ionen aufgehoben. Das paramagnetische Molekül-Ion erzeugt anderseits ein magnetisches Feld am Kernort der (diamagnetischen) Nachbar-Ionen. Das führt zu einer Zeemanschen Niveaupaltung der Kerne, falls diese einen Spin besitzen. Es erwies sich in I als unmöglich, die Wechselwirkung zwischen dem Molekül-Ion und dem Wirtkristall als Fernwechselwirkung zu behandeln. In der korrekten Beschreibung des Zentrums müssen Überlappungseffekte berücksichtigt werden. In diesem Abschnitt geben wir eine Theorie der Bindung innerhalb des Zentrums unter besonderer Berücksichtigung der Superhyperfeinstruktur (SHFS).

Zur Diskussion des Coulomb Grundzustandes des *freien* Molekül-Ions im vorhergehenden Abschnitt ist es nicht notwendig gewesen, die vereinfachende Näherung einer einzigen Konfiguration zu machen. Zur Behandlung des  $O_2^-$ -Zentrums im Kristall gehen wir jedoch wegen der endlich-zähligen Symmetrie auf eine MO-LCAO Wellenfunktion zurück. In dieser Näherung sind die paramagnetischen Eigenschaften des Zentrums gleich denjenigen des ungepaarten Elektrons. Wir betrachten daher nur diejenigen Orbitale, die aus den Orbitalen  $\pi_g^x$  und  $\pi_g^y$  des freien Molekül-Ions hervorgehen (siehe Figur 6 und 10 in I).

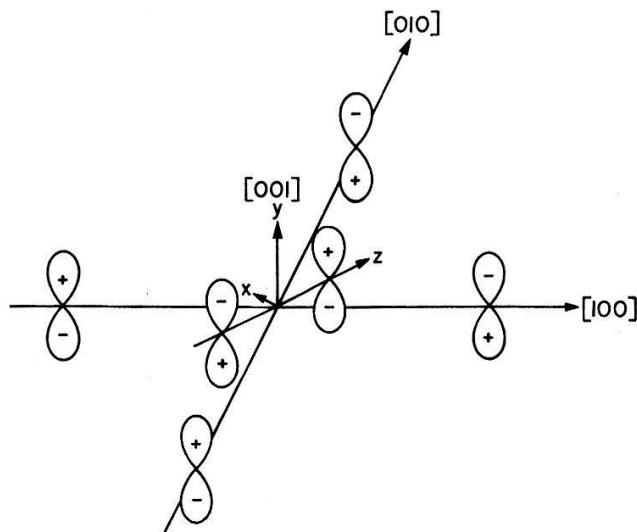
Unter der orthorhombischen Symmetriegruppe  $D_{2h}$  stellen die Orbitale  $\pi_g^x$  und  $\pi_g^y$  die Symmetrietypen  $\Gamma_2^+$  bzw.  $\Gamma_4^+$  dar. (Wir verwenden die Bezeichnungen von KOSTER et al. [8].) Also wird dem Molekül-Orbital  $\pi_g^x$  bzw.  $\pi_g^y$  eine lineare Kombination der zu den Nachbar-Ionen gehörenden Orbitalen der Symmetrie  $\Gamma_2^+$  bzw.  $\Gamma_4^+$  beigemischt. Die Magnetisierung des Molekül-Ions wird dadurch etwas in den Wirtkristall hinausgetragen [9]. Der Hauptbeitrag zum Magnetfeld am Kern der Nachbarionen röhrt von dieser Beimischung her (und nicht vom magnetischen Dipol des  $O_2^-$ -Molekül-Ions). Im Experiment wurde nur die Hyperfeinwechselwirkung mit den vier nächsten Alkalikernen aufgelöst. Wir beschränken uns deshalb auf eine Diskussion der Beimischung von Orbitalen dieser vier Nachbarionen (siehe Figur 1 und 2). Das relative

Vorzeichen der beteiligten  $O_2^-$ - und Alkali-Wellenfunktionen ist bestimmt durch die Forderung, dass das Loch in einem antibindenden Orbital liegen muss (siehe Figur 10 in I).



Figur 1

Das  $\Gamma_2^+$  oder  $\Pi_g^x$  Orbital. Die vier Alkali  $p$ -Funktionen liegen in der  $xy$ -Ebene und bilden mit der  $x$ -Achse einen unbekannten Winkel  $\delta$ .



Figur 2

Das  $\Gamma_4^+$  oder  $\Pi_g^y$  Orbital. Die vier Alkali  $p$ -Funktionen müssen senkrecht zur  $xz$ -Ebene liegen. Aus Symmetriegründen ist die Beimischung von  $s$ -Funktionen verboten.

Wegen der Spin-Bahn-Kopplung ist der echte Grundzustand die Mischung (siehe Gleichung 10 in I).

$$\cos\alpha |\Gamma_2^+ \rangle + 2i S_z \sin\alpha |\Gamma_4^+ \rangle .$$

Da weder die experimentellen Superhyperfeindaten, noch unsere LCAO-Behandlung grosse Genauigkeit aufweisen, dürfen weitere beigemischte Zustände vernachlässigt

werden. Die Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons in der Nähe eines Alkalikerns ist also

$$\psi \approx \cos\alpha (c_\sigma \phi_\sigma + c_s \phi_s) + 2i S_z \sin\alpha c_\pi \phi_\pi . \quad (15)$$

Wir wählen die normierten Alkali Atomwellenfunktionen  $\phi$  aus dem höchsten Alkali Valenzband. Alkali-Leitungsbandfunktionen werden zwar mit vergleichbaren Koeffizienten  $c$  beigemischt. Wegen ihrer relativ kleinen Dichte in der Nähe des Alkali-Kerns ist ihr Beitrag zum Superhyperfeinfeld vermutlich unwichtig. Die direkte Beimischung aus tieferen Valenzschalen ist gering wegen des grossen Energieunterschiedes und der kleinen Überlappung. Da die Beimischung von Alkali  $s$ -Funktionen im Falle des  $\Gamma_2^+$ -Orbitals erlaubt ist, erwarten wir, dass der entsprechende Beitrag zur Fermi-Kontaktwechselwirkung viel wichtiger ist als die Beiträge, welche von Austauschpolarisation und Korrelationseffekten herrühren.

Der Einheitsvektor  $\mathbf{n}_s$  bezeichne die Richtung des magnetischen Spinmoments des ungepaarten Elektrons. Dann ist das am Ort des Alkalikerns erzeugte Feld  $\mathbf{H}_e$  gegeben durch

$$\langle \mathbf{H}_e \rangle = \mu_B \alpha \cdot \mathbf{n}_s . \quad (16)$$

Die Richtung  $\mathbf{n}_s$  ist  $(g \cdot \mathbf{H}_0) / |g \cdot \mathbf{H}_0|$ , wenn das Elektron im tieferen Zeeman-Niveau eines äusseren Feldes  $\mathbf{H}_0$  liegt. Vernachlässigt man Glieder der Ordnung  $\sin^2\alpha$  ( $\approx 0,01$ ), so erhält man für die nichtverschwindenden Komponenten des Tensors  $\alpha$  die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} a_{yy} &= A_s - \frac{2}{3} A_\sigma - A_\pi \cos\delta \\ a_{xx} &= A_s + A_\sigma \left( \frac{1}{3} + \cos 2\delta \right) + A_\pi \cos\delta \\ a_{zz} &= A_s + A_\sigma \left( \frac{1}{3} - \cos 2\delta \right) - \frac{10}{3} A_\pi \cos\delta \\ a_{zx} &= -A_\sigma \sin 2\delta - A_\pi \sin\delta \\ a_{xz} &= -A_\sigma \sin 2\delta - \frac{10}{3} A_\pi \sin\delta . \end{aligned} \quad (17)$$

Dieser Tensor ist nicht symmetrisch. Der Winkel  $\delta$  ist durch Figur 1 definiert, und die Grössen  $A_i$  sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} A_s &= \cos^2\alpha c_s^2 \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2_{\text{Alk.}} \\ A_\sigma &= \cos^2\alpha c_\sigma^2 \frac{3}{5} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\text{Alk.}} \\ A_\pi &= \sin 2\alpha c_\sigma c_\pi \frac{3}{5} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\text{Alk.}} . \end{aligned} \quad (18)$$

Wir haben noch zwei andere Beiträge zum magnetischen Feld am Ort des Alkalikerns betrachtet, nämlich das direkte Dipolfeld des  $O_2^-$ -Teils des Orbitals und das äussere Feld  $\mathbf{H}_0$  selbst. Mindestens bei den zwei Fällen der aufgelösten Superhyperfeinstruktur (KCl und RbCl) sind diese Beiträge bedeutungslos klein. Bei anderen Fällen, z.B. KJ, könnten sie wichtig werden. Der erste Beitrag beeinflusst die Winkelabhängigkeit und der zweite verändert sogar die Gestalt des Spektrums [11].

Wenn das ungepaarte Elektron in das obere Zeeman-Niveau springt, wird sein magnetisches Feld umgekehrt. Die Energie des Systems der Alkali Kerne wird dadurch auch umgekehrt. Der Linienabstand  $\delta H$  der Superhyperfeinlinien ist deshalb gleich der doppelten Zeeman-Energie eines Kerns. Die allgemeine Formel

$$\frac{\delta H}{H_0} = 2 \frac{\mu_I}{I} \frac{|\mathbf{a} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}_0|}{|\mathbf{g} \cdot \mathbf{H}_0|^2} \quad (19)$$

führt in den Sonderfällen, wo  $\mathbf{H}_0$  parallel zu einer Hauptachse des  $\mathbf{g}$ -Tensors liegt, zu den drei Ausdrücken

$$\begin{aligned} \delta H_y &= \frac{2}{g_{yy}} \frac{\mu_I}{I} a_{yy} \\ \delta H_x &= \frac{2}{g_{xx}} \frac{\mu_I}{I} \sqrt{a_{xx}^2 + a_{zx}^2} \\ \delta H_z &= \frac{2}{g_{zz}} \frac{\mu_I}{I} \sqrt{a_{zz}^2 + a_{xz}^2}. \end{aligned} \quad (20)$$

Die Formeln (20) werden in I auf die gemessenen SHFS-Daten angewendet.

## 5. LCAO Reduktionsfaktoren

Dieselbe Verteilung der Magnetisierung, die zur Superhyperfeinstruktur führt, bewirkt auch eine Reduktion der molekularen Matrixelemente [9, 12]. Feinstruktur und Hyperfeinaufspaltungen werden reduziert, indem das ungepaarte Elektron weniger Zeit in der Nähe der O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Kerne verbringt als im freien Molekül-Ion. Die Matrixelemente des Drehimpulses werden reduziert, da sich die *verzerrten* Molekül-Zustände nicht mehr nur in der Orientierung unterscheiden. Zum Beispiel gilt  $L_z | \Pi_g^x \rangle = i | \Pi_g^y \rangle$ , aber im Gegensatz dazu findet man  $|\langle \Gamma_4^+ | L_z | \Gamma_2^+ \rangle| \neq 1$ . Man erwartet die Erfüllung der strengeren Bedingung

$$|\langle \Gamma_4^+ | L_z | \Gamma_2^+ \rangle| < 1$$

weil das Überlappungsintegral zwischen dem um 90° gedrehten  $\Gamma_2^+$ -Orbital und dem  $\Gamma_4^+$ -Orbital kleiner als eins ist (siehe auch Gleichung 25).

Um die Reduktionen halbquantitativ zu bestimmen, leiten wir explizite Reduktionsfaktoren her unter der Annahme, dass die LCAO-Beimischungen, welche die SHFS erklären, die einzigen Verzerrungen sind. Der Vergleich mit den experimentellen Daten und eine Diskussion der Begrenzung der Anwendbarkeit dieses Formalismus wird in der Arbeit I gegeben.

Wir nehmen also als Molekül-Orbitale

$$\psi_2 = N_x \phi_x + \sum_{i=1}^4 (c_s \phi_s^i + c_\sigma \phi_\sigma^i) \quad \psi_4 = N_y \phi_y + \sum_{i=1}^4 c_\pi \phi_\pi^i \quad (21)$$

und definieren für die nichtverschwindenden Überlappungen

$$\begin{aligned} (\phi_x | \phi_s^i) &= -S_s \\ (\phi_x | \phi_\sigma^i) &= -S_\sigma \\ (\phi_y | \phi_\pi^i) &= -S_\pi. \end{aligned} \quad (22)$$

Wenn nur Glieder der niedrigsten Ordnung in den Grössen  $C$  und  $S$  berücksichtigt werden, findet man für die Koeffizienten  $N$  der  $O_2^-$ -Orbitale

$$\begin{aligned} N_x &\approx 1 - 2(c_\sigma^2 + c_s^2) + 4(c_s S_s + c_\sigma S_\sigma) \\ N_y &\approx 1 - 2c_\pi^2 + 4c_\pi S_\pi. \end{aligned} \quad (23)$$

Die Matrixelemente der Spin-Bahn Kopplung  $V_{LS}$  und des Hyperfeinfeldes  $\mathbf{H}_e$  werden durch die Faktoren  $N$  reduziert:

$$\begin{aligned} \langle \psi_4 | V_{LS} | \psi_2 \rangle &= N_x N_y \langle \phi_y | V_{LS} | \phi_x \rangle \\ \langle \psi_2 | \mathbf{H}_e | \psi_2 \rangle &= N_x^2 \langle \phi_x | \mathbf{H}_e | \phi_x \rangle. \\ &\vdots \end{aligned} \quad (24)$$

Der LCAO-Ausdruck für die Drehimpulsreduktion ist etwas komplizierter:

$$\begin{aligned} \langle \psi_4 | L_z | \psi_2 \rangle &= l_z \langle \phi_x | L_z | \phi_x \rangle = i l_z \\ l_z &\approx 1 - 2(c_s^2 + c_\sigma^2 + c_\pi^2) - 4c_\pi c_\sigma \cos\delta + 4c_\pi c_s R P + O(c^4). \end{aligned} \quad (25)$$

Der Abstand  $R$  ist in Figur 1 definiert und  $P$  bedeutet den absoluten Betrag des  $s$ - $p$ -Impulsmatrixelementes  $\langle \phi_p | \nabla | \phi_s \rangle$ .

## 6. Hyperfeinstruktur des Molekül-Ions im Kristall

Für die K- und Rb-Halogenide, in denen die  $(O^{16}-O^{17})^-$ -Hyperfeinstruktur gemessen wurde, ist der aus  $^2\Pi_g^x$  hervorgegangene  $^2\Gamma_2^+$ -Zustand der niedrigste Coulomb-Eigenzustand. Berücksichtigt man auch die magnetische Selbstenergie (hauptsächlich Spin-Bahn-Kopplung) des Zentrums, so erhält man etwas veränderte Eigenzustände. Der wahre Grundzustand ist dann ein Kramers-Doublett  $\Gamma_5^+$ . Wir fragen nach dem Erwartungswert der Hyperfeinkopplung Gleichung (1) im Zustand  $\Gamma_5^+$ :

$$\langle V_N \rangle = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}. \quad (26)$$

Hier ist  $I$  der Kernspinoperator und  $S$  ein «äquivalenter Operator» innerhalb des Kramers-Doubletts.

Solange man nur die Tatsache benützt, dass der Grundzustand  $\Gamma_5^+$  orthorhomatische Symmetrie hat, folgt einzig, dass der Kopplungstensor  $A$  im System  $x, y, z$  diagonal ist und drei ungleiche Hauptkomponenten hat. Nimmt man jedoch an, dass innerhalb des Molekül-Ions die Verteilung des Stromes  $\mathbf{J}_e(\mathbf{r})$  durch die Liganden nicht verändert wird, so sind die ausführlichen Formeln aus Abschnitt 3 anwendbar. Auf Grund des Faktors  $1/r^3$  in Gleichung (4) nehmen wir weiter an, dass der Strom außerhalb des Molekül-Ions keinen Beitrag zum Feld  $\mathbf{H}_e$  gibt. Die Auswirkung der Kovalenz kann dann durch einen Normierungsfaktor  $N$  beschrieben werden (Gleichung 24). Bei der Berechnung der Hyperfeinkopplung machen wir also die Substitutionen

$$\begin{aligned} | \Gamma_2^+ \rangle &\approx N_x | \Pi_g^x \rangle, \\ | \Gamma_4^+ \rangle &\approx N_y | \Pi_g^y \rangle. \end{aligned} \quad (27)$$

Wir entwickeln nun den wahren Grundzustand nach den Coulomb-Eigenzuständen, wobei wir nur die Beiträge von  $\Gamma_2^+$  und  $\Gamma_4^+$  zum Kopplungstensor berücksichtigen.

(Bei der numerischen Behandlung der Daten in I wird für O<sub>2</sub><sup>-</sup> in RbCl und RbI eine kleine, fast bedeutungslose Korrektur für andere Beiträge gemacht.) Ferner schreiben wir die Formeln nur für die Bedingung N<sub>x</sub> ≈ N<sub>y</sub> ≈ N, welche im Fall des O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Zentrums erfüllt ist. Durch Anwendung der Gleichung (5) und (12) findet man:

$$\begin{aligned} A_{xx} &= 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} N^2 \left[ \frac{8\pi}{3} \cos 2\alpha |\psi(0)|^2 + \frac{1}{10} \cos 2\alpha \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^s + \frac{3}{10} (1 - \sin 2\alpha) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_2^s \right] \\ A_{yy} &= 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} N^2 \left[ \frac{8\pi}{3} \cos 2\alpha |\psi(0)|^2 + \frac{1}{10} \cos 2\alpha \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^s - \frac{3}{10} (1 - \sin 2\alpha) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_2^s \right] \\ A_{zz} &= 2\mu_B \frac{\mu_I}{I} N^2 \left[ \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 - \frac{1}{5} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^s + \sin 2\alpha \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_2^l \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Aus der in I behandelten Analyse der Kovalenz erwarten wir, dass der Faktor N<sup>2</sup> nur einige Prozente unterhalb eins liegt und fast unabhängig vom Wirtkristall ist.

## 7. Angeregte Zustände des O<sub>2</sub><sup>-</sup> Molekül-Ions im Kristall

Bei der Behandlung des Einflusses des Wirtgitters auf das Molekül-Ion haben wir bis anhin nur den Zustand  $^2\Pi_g$  betrachtet. Die Rolle der übrigen (in Tabelle 1 aufgeführten) Zustände soll nun diskutiert werden. Zunächst lassen sich diese Zustände in zwei Klassen einteilen: Die *ungeraden* Zustände sind mit dem Grundzustand durch erlaubte elektrische Dipolübergänge verbunden, und die *geraden* Zustände tragen zum Aufbau des wahren elektronischen Grundzustandes  $\Gamma_5^+$  bei. Es werden hier nur die Zustände der zweiten Klasse behandelt.

Die paramagnetische Resonanz gibt Aufschluss über die magnetischen Eigenschaften des Grundzustandes  $\Gamma_5^+$ , welche durch die Spinentartung des Zustandes  $^2\Gamma_2^+$  und der Beimischung angeregter Coulomb-Eigenzustände gegeben sind. In der experimentell bestimmten HFS und SHFS macht sich nur die Beimischung von  $\Gamma_4^+$  bemerkbar. Der g-Tensor lässt sich jedoch mit einer grösseren Genauigkeit messen, sodass noch weitere angeregte Coulomb-Zustände berücksichtigt werden müssen. Der wichtigste davon ist infolge der kleinen Anregungsenergie vermutlich der  $^2\Sigma_g^+$ -Zustand in der zweiten Zeile der Tabelle 1 [3]. Für diesen Zustand wird keine grosse Abweichung von der zylindrischen Symmetrie ( $^2\Sigma_g^+$ ) gegen die orthorhombische Symmetrie ( $^2\Gamma_1^+$ ) erwartet, weil er mit keinem anderen Zustand entartet ist. Die Anregungsenergie ist unterhalb der Ultravioletts-Absorptionskante des Wirtkristalls und in der Nähe der Dissoziationsenergie des freien Molekül-Ions. Anders ausgedrückt soll dieser Zustand im Kristall die molekularen Eigenschaften noch beibehalten.

Der Beitrag des zweiten  $^2\Sigma_g^+$ -Zustandes der Tabelle 1 zum g-Faktor wird am besten mit demjenigen des ersten  $^2\Sigma_g^+$ -Zustandes zusammengenommen. Es bleibt noch die letzte Zeile der Tabelle 1 zu diskutieren. Der Beitrag eines Zustandes zum g-Faktor ist in erster Ordnung proportional zum Matrixelement des Drehimpulses zwischen diesem Zustand und dem Grundzustand  $^2\Gamma_2^+$ . Wir können daher infolge der Drehimpuls-Auswahlregeln die Quartetts vernachlässigen und die Doublets wie in der Tabelle 2 ordnen.

Die Größenordnung dieser g-Verschiebung ist gleich dem Verhältnis der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ( $\approx 0,02$  eV) zur Anregungsenergie. Die letztere ist jedoch aus zwei Gründen kleiner als die Abschätzungen 35,1 eV und 19,9 eV der Tabelle 1. Erstens wird durch die Aufspaltung der zwei Doublets jeder Symmetrie

das tiefere Doublett näher an den Grundzustand geschoben. Zweitens haben diese Molekülzustände im Kristall eine Energieverteilung, die bereits an der Ultravioletts-Absorptionskante des Wirkristalls beginnt.

Tabelle 2  
Beiträge erster Ordnung zur  $g$ -Verschiebung

Komponente	$D_{2h}$ Darstellung	$D_{\infty h}$ Darstellung
$g_{xx}$	$^2\Gamma^+$	$^2\Sigma_g^- \ ^2\Delta_g^{xy}$
$g_{yy}$	$^2\Gamma_1^+$	$^2\Sigma_g^+ \ ^2\Delta_g^{x^2-y^2}$
$g_{zz}$	$^2\Gamma_4^+$	$^2\Pi_g^y$

Weil die angeregten Molekül-Zustände der Tabelle 1 keinen  $^2\Pi_g$ -Zustand einschliessen, bewirken sie (nach der Tabelle 2) keine  $g_{zz}$ -Verschiebung. Es ist uns leider nicht gelungen, das Vorzeichen oder die relative Grösse der  $g_{xx}$ - und  $g_{yy}$ -Verschiebungen zu berechnen. Vernachlässigt man Elektronenkorrelationen, so verschwindet der gesamte Beitrag der Zustände der letzten Gruppe in Tabelle 1 zum  $g$ -Faktor. Es ist jedoch zu bemerken, dass sich die Elektronenkorrelationen für die Erklärung der ( $O^{16}-O^{17}$ )<sup>-</sup>-Hyperfeinstruktur (Abschnitt 7 in I und Abschnitte 3 und 6 in dieser Arbeit) als bedeutend erwiesen.

### 8. Die Möglichkeit eines «dynamischen Jahn-Teller-Effektes»

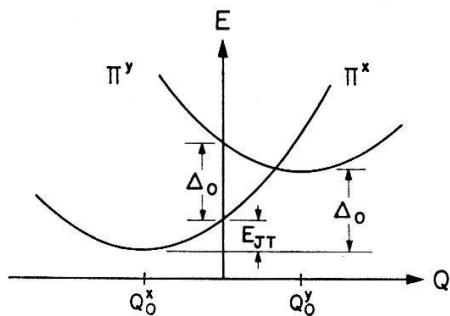
Wie in der Arbeit I gezeigt wurde, verhält sich das  $O_2^-$ -Zentrum im NaJ aussergewöhnlich: Die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist bedeutend kürzer als für die andern untersuchten Alkalihalogenide, und der  $g$ -Tensor lässt sich durch die statische Theorie nicht erklären. Wir haben deshalb die Möglichkeit eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes in Betracht gezogen, ohne jedoch eingehend experimentelle und theoretische Untersuchungen zu unternehmen.

Wir wenden die Methode von HAM [13] auf das  $O_2^-$ -Zentrum an, wobei der Einfluss einer einzigen Schwingung auf die Niveaupaltung  $\Delta$  (siehe Arbeit I) berücksichtigt wird. Es wird nur gezeigt, wie eine Kopplung der Elektronen an die Gitterschwingungen die physikalische Bedeutung der gemessenen  $g$ -Verschiebungen verändern kann. Der Mechanismus der Verkürzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit wird hier nicht diskutiert; siehe z. B. [14].

Figur 3 zeigt eine mögliche Abhängigkeit der Niveaupaltung von der Konfigurations-Koordinate  $Q$  einer Gitterschwingung. Die Annahme einer einzigen Schwingung ist nicht realistisch. Man kann sich aber anhand der in der Arbeit I gegebenen Erklärung der Aufspaltung Ionenbewegungen vorstellen, welche diese Aufspaltung stark verändern: Wenn sich die vier Alkali-Ionen in der  $xz$ -Ebene auf das Zentrum zu bewegen, bewegen sich die zwei nächsten Alkali-Ionen in der  $y$ -Achse davon weg. Weil bei der beschriebenen Bewegung in Bezug auf das Zentrum äquivalente Ionen sich gleich bewegen, ist die Symmetrie der Schwingung  $\Gamma_1^+$  («breathing mode»).

Mit der Spin-Bahn-Kopplung als Störung erhält man schematisch für den Grundzustand (unter Vernachlässigung aller höheren angeregten Niveaux):

$$|\psi\rangle = [A_0 |0\rangle_x + A_1 |1\rangle_x + \dots] |\Pi^x\rangle + 2i S_z [B_0 |0\rangle_y + B_1 |1\rangle_y + \dots] |\Pi^y\rangle. \quad (29)$$



Figur 3

Gesamtenergie als Funktion der Kernkonfiguration und des elektronischen Zustandes. Die Symmetrie erfordert nicht, dass die Aufspaltung für  $Q = 0$  verschwindet.

Dabei sind  $|\Pi^x\rangle$  und  $|\Pi^y\rangle$  die elektronischen Wellenfunktionen und  $|j\rangle_{x,y}$  die Oszillatorwellenfunktionen, deren Zentrum auf  $Q_0^x$  bzw.  $Q_0^y$  liegt (siehe Figur 3). Weil diese Minima ungleich sind, findet man  ${}_x\langle i | j \rangle_y \neq \delta_{ij}$ . Die Normierungsbedingung ist trotzdem

$$\sum_j A_j^2 + \sum_j B_j^2 = 1. \quad (30)$$

Man erhält damit für den  $g$ -Tensor

$$\begin{aligned} g_{xx} &= g_{yy} = g_e (1 - 2 \sum_i B_i^2) \\ g_{zz} &= g_e + 4 l_z \sum_{ij} A_i B_j {}_x\langle i | j \rangle_y. \end{aligned} \quad (31)$$

Wir können diese Formeln (31) auf die entsprechenden Formeln ohne dynamische Effekte (Gleichung 14 in I) zurückführen, indem wir schreiben:

$$\begin{aligned} \cos 2\alpha' &= 1 - 2S \\ l'_z &= l_z \frac{\sum_{ij} A_i B_j {}_x\langle i | j \rangle_y}{\sqrt{S(1 - 1/4S)}} \end{aligned} \quad (32)$$

wo  $S = \sum_i B_i^2$ .

Die Gleichungen (31) werden dann

$$\begin{aligned} g_{xx} &= g_{yy} = g_e \cos 2\alpha' \\ g_{zz} &= g_e + l'_z \sin 2\alpha'. \end{aligned} \quad (33)$$

Die Gleichungen (33) sehen aus wie Gleichung (14) der Arbeit I, wenn man auch dort angeregte Zustände vernachlässigt. Es können also im Prinzip Fälle mit  $l'_z > 1$  auftreten. Es ist uns aber nicht gelungen, den Wert  $l'_z \approx 1,8$  plausibel zu machen, der sich aus der Anwendung der Gleichung (14) in I auf den gemessenen  $g$ -Tensor von  $O_2^-$  in NaJ (Tabelle 4 in I) ergibt.

### Literaturverzeichnis

- [1] N. G. VANNERBERG, *Peroxides, Superoxides and Ozonides of the Metals of Groups Ia, IIa and IIb*, in: *Progress in Inorganic Chemistry*, Hg. F. A. Cotton (Interscience Publishers, New York (1962)), Bd. 4, S. 125.
- [2] L. M. BRANSCOMB, *Negative Ions*, in *Advances in Electronics and Electron Physics*, Hg. L. Marton (Academic Press Inc., New York (1957)), Bd. 9, S. 43.
- [3] W. KÄNZIG und M. H. COHEN, Phys. Rev. Letters 3, 509 (1959).
- [4] H. R. ZELLER und W. KÄNZIG, Helv. phys. Acta 40, 845 (1967).
- [5] J. C. SLATER, *Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill Inc., New York (1963)), Bd. I, S. 104.
- [6] D. R. BATES und H. S. W. MASSEY, Phil. Trans. Roy. Soc. A 239 (1943).
- [7] A. J. FREEMAN und R. E. WATSON, *Hyperfine Interactions in Magnetic Materials*, in *Magnetism*, Hg. G. T. Rado und H. Suhl (Academic Press Inc., New York (1965)), Bd. IIA, S. 167.
- [8] G. F. KOSTER, J. O. DIMMOCK, R. G. WHEELER und H. STATZ, *Properties of the Thirty-Two Point Groups* (MIT Press, Cambridge (1963)), S. 39.
- [9] K. W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc. A 219, 542 (1953).
- [10] R. G. SHULMAN und S. SUGANO, Phys. Rev. 130, 506 (1963).
- [11] A. M. CLOGSTON, J. P. GORDON, V. JACCARINO, M. PETER und L. R. WALKER, Phys. Rev. 117, 1222 (1960).
- [12] M. TINKHAM, Proc. Roy. Soc. A 236, 549 (1956).
- [13] F. S. HAM, Phys. Rev. 138, A1727 (1965).
- [14] U. HÖCHLI und K. A. MÜLLER, Phys. Rev. Lett. 12, 730 (1964) und 13, 545 (1964).