Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 44 (1971)

Heft: 2

Artikel: Magnetische Wechselwirkung von O^-_2-Zentren in KCl, KBr und KJ

Autor: Baumann, Regula / Beyeler, H.U. / Känzig, W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-114281

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: 30.11.2025

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

Magnetische Wechselwirkung von O₂-Zentren in KC1, KBr und KJ

von Regula Baumann, H. U. Beyeler und W. Känzig

Laboratorium für Festkörperphysik, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(6. X. 70)

Abstract. The alkali superoxides, particularly KO_2 , exhibit magnetic ordering through the p-electrons of the superoxide ion O_2 . In order to arrive at a better understanding of this phenomenon we prepared magnetically dilute crystals, namely alkali halides in which one halide ion in a thousand is substituted by a paramagnetic O_2 molecular ion. These samples contain enough pairs of neighbouring superoxide ions to permit a detailed study of their EPR spectrum. We have succeeded in determining the structure of nearest neighbour pairs in KCl, KBr and KI and of next nearest neighbour pairs in KCl. The geometry of the pairs is determined by elastic interactions and depends upon the host lattice. The exchange interaction is much weaker, and its magnitude and sign does not only depend upon the distance of the partner molecules but also upon their mutual orientation. The absolute value of J/k does not exceed $2^{\circ}K$ for all the pairs studied. The structure of the pairs has a low symmetry, and the molecules are not parallel in some cases. For pairs with symmetry C_1 the skew Dzyaloshinsky-Moriya term D ($S_1 \times S_2$) could be determined. The interpretation of the EPR spectra illuminates therefore interesting features of the general pair-spin-hamiltonian.

1. Einleitung

Seit 1959 sind eine Reihe von ESR-Untersuchungen an magnetisch verdünnten Systemen durchgeführt worden [1]. Es handelte sich dabei um Übergangsmetallionen oder Ionen der seltenen Erden, welche in diamagnetische Wirtgitter eingebaut wurden, die sich in der Struktur und den Gitterkonstanten möglichst wenig von den entsprechenden konzentrierten magnetischen Substanzen unterschieden. Das Ziel war die Messung der verschiedenen Austauschkonstanten getrennt für nächste, übernächste usw. Nachbarn.

Nun ist auch ein System bekannt, in welchem die magnetische Ordnung durch p-Elektronen bewirkt wird. Es sind dies die Alkalihyperoxide. KO_2 ist sicher [2], NaO_2 wahrscheinlich antiferromagnetisch¹). Da das Hyperoxidion O_2^- in die strukturell sehr ähnlichen Alkalihalogenide eingebaut werden kann und seine elektronische Struktur gründlich erforscht wurde [3], lag es nahe, auch hier die Konzentration so weit zu erhöhen, dass sich eine beobachtbare Anzahl von eng benachbarten Paaren bildete. Da das O_2^- -Ion ein Molekül ist, kommt es nicht nur auf die Distanz von zwei Partnern an, sondern ebensosehr auf die gegenseitige Orientierung. Es zeigte sich, dass die Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Arten der gegenseitigen Orientierung (Klassen) so gross sind, dass bei tiefen Temperaturen jeweils nur eine oder zwei beobachtbar sind.

¹⁾ Es ist neuerdings bezweifelt worden, ob es sich wirklich um langreichweitige Ordnung handelt (M. S. Romanoff, private Mitteilung).

Magnetische Wechselwirkung von O-Zentren in KCl, KBr und KJ

Der Grund liegt darin, dass das O₂-Ion auch ein elastischer Dipol ist und die elastische Wechselwirkung die magnetische bei weitem übertrifft. In einer früheren Arbeit [4] wird diese elastische Wechselwirkung berechnet und auch das sog. paraelastische Verhalten der Paare diskutiert. Wir werden hier Ergebnisse aus dieser Arbeit verwenden.

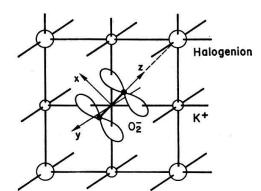
Es wurden ESR-Messungen auf zwei Spektrometern verschiedener Frequenz (X-Band und K_u-Band) durchgeführt. Die Symmetrien der beobachteten Anordnungen sind so niedrig, dass für die Beschreibung der ESR-Spektren der allgemeinste Spin-Hamiltonoperator beigezogen werden musste. Insbesondere gelang es, für eine Anordnung mit Symmetrie C₁ den schiefen Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkungsterm [5, 6] nachzuweisen.

2. Grundlagen für die Interpretation der ESR-Spektren

2.1. Das Modell des O_2^- -Zentrums

Für die Identifizierung von ESR-Linien, die von gekoppelten paramagnetischen Zentren herrühren, ist die Kenntnis des entsprechenden nicht assoziierten Defekts unerlässlich. Es sei daher kurz das Modell des O₂-Zentrums vorgestellt, welches aus der Interpretation der Elektronenspinresonanz gewonnen wurde [3].

Das O₂-Ion kann in den meisten Alkalihalogeniden als paramagnetisches Zentrum an einem Halogengitterplatz eingebaut werden. Die Achse des Moleküls liegt dabei in einer Flächendiagonalen der kubischen Zelle (Fig. 1). Das Molekül hat also sechs mögliche Gleichgewichtslagen entsprechend den sechs zu [110] äquivalenten Orientierungen.



Modell des Oz-Zentrums in Alkalihalogeniden. In KCl, KBr und KJ liegt die Achse der p-Funktion des ungepaarten Elektrons in der xz-Ebene.

Das für die Elektronenspinresonanz verantwortliche ungepaarte Elektron befindet sich in einem π_g -Orbital, welches man sich durch Linearkombination der Atomorbitale $2 p_x$ und $2 p_y$ gebildet denken kann. Die im freien Molekül bestehende zweifache Entartung wird durch das orthorhombische Kristallfeld aufgehoben. Die Orbitale π_{gx} und π_{gy} haben verschiedene Energie. Die Spin-Bahn-Kopplung bewirkt aber wieder eine Mischung, so dass ein Teil des Bahnmoments um die Molekülachse erhalten bleibt. In allen drei hier untersuchten Kristallen (KCl, KBr und KJ) hat das ungepaarte Elektron vorwiegend π_{gx} -Charakter wie in Figur 1 skizziert ist. Das π_{gy} -Niveau liegt tiefer und ist von zwei Elektronen besetzt. Für die Betrachtung der Wechselwirkung benachbarter O₂-Ionen ist wichtig zu wissen, dass die Molekülorbitale merklich mit den Wellenfunktionen der umgebenden Ionen überlappen, so dass eine leichte kovalente Bindung vorhanden ist.

Der **G**-Tensor ist orthorhombisch. Axiale Symmetrie um die Molekülachse ist aber eine gute Näherung.

2.2. Der Spin-Hamiltonoperator für ein Paar von O₂-Zentren

Besetzen nun zwei O_2 -Ionen zwei benachbarte Anionenplätze A und B, so ist fürs erste nicht einmal sicher, dass ihre Achsen wieder zu [110] äquivalente Lagen einnehmen. Das ESR-Spektrum des Paars lässt sich aber in jedem Fall durch einen Spin-Hamiltonoperator der folgenden Form beschreiben:

$$\mathcal{H} = \mu \cdot H \cdot \mathsf{G}_A \cdot S_1 + \mu \cdot H \cdot \mathsf{G}_B \cdot S_2 + S_1 \cdot \mathsf{J} \cdot S_2$$
oder

$$\mathcal{H} = \mu \cdot \mathbf{H} \cdot \frac{1}{2} (\mathbf{G}_A + \mathbf{G}_B) \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) + \mu \cdot \mathbf{H} \cdot \frac{1}{2} (\mathbf{G}_A - \mathbf{G}_B) \cdot (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2) + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}_2.$$

$$(1)$$

Dabei sind G_A und G_B symmetrische, J ein allgemeiner Tensor zweiter Stufe. μ steht für das Bohrsche Magneton. Terme höherer Potenz in H, also etwa eine feldabhängige Wechselwirkung, konnten wir nicht beobachten. Terme höherer Potenz in S_1 und S_2 kommen für zwei Zentren mit Spin 1/2 nicht vor. Die Wechselwirkung mit K-Kernspins (SHFS) kann sogar beim einzelnen O_2^- Zentrum im allgemeinen nicht aufgelöst werden. Bei den Paarlinien führt sie zu einer inhomogenen Verbreiterung. Da wir nur Paare beobachten, die kein 17 O enthalten, stellt (1) somit für unser Problem den allgemeinsten Spin-Hamiltonoperator dar. Die einzige Voraussetzung für (1) ist, dass die Paarzustände durch antisymmetrisierte Produkte von an den Plätzen A und B lokalisierten Einelektronenwellenfunktionen darstellbar sind. Dieser effektive Formalismus hängt insbesondere nicht davon ab, ob es sich um ein- oder mehratomige Zentren handelt.

Die Tensoren G_A und G_B gehören zu den lokalisierten Einelektronenzuständen. Bei allen uns bekannten ESR-Messungen an austauschgekoppelten Nachbarn unterscheiden sie sich nur wenig von den G-Tensoren der entsprechenden isolierten Zentren [1]. Für das Folgende sei vorweggenommen, dass auch in unserem Fall die Abweichungen klein sind und für die grobe Analyse der Spektren angenommen werden kann, dass G_A und G_B je axial sind in zwei zu [110] äquivalenten Richtungen, wobei die Anisotropie etwa derjenigen für die Einzelzentren entspricht.

Der Wechselwirkungstensor **J** setzt sich additiv zusammen aus einem Tensor für die magnetische Dipol-Wechselwirkung und einem Tensor für die Austauschwechselwirkung. Genau wie die Anisotropie der **G**-Tensoren ist auch die Anisotropie von **J** eine Folge der Spin-Bahn-Kopplung [6, 7].

Durch Symmetriebetrachtungen, welche die Paaranordnung und die unmittelbare Kristallumgebung einschliessen, kann man Einschränkungen für die Form der Tensoren G_A , G_B und J gewinnen [8]. Auch bei genauer [110]-Lage der Molekülachsen weisen die meisten Anordnungen benachbarter O_2^- -Ionen niedrige Symmetrien auf [4]. Aus diesem Grunde sind die beobachteten Spektren sehr kompliziert. Falls speziell die beiden Moleküle nicht parallel sind, ist G_A verschieden von G_B , der Spin-Hamiltonoperator (1) mithin nicht invariant bei Vertauschung von S_1 mit S_2 . Bei sehr tiefen Symmetrien enthält auch der Wechselwirkungstensor J einen schiefen

Anteil, den Dzyaloshinsky-Moriya-Term [5, 6]. Die beiden Partner sind dann schon ohne äusseres Magnetfeld unterscheidbar. Der Inäquivalenz der beiden effektiven Spins in (1) entspricht in Wirklichkeit eine Unterscheidbarkeit der beiden Paar-Partner. Dies wird klar, wenn man die Zuordnung zwischen effektiven Spinzuständen und antisymmetrisierten Produktwellenfunktionen betrachtet:

Bezeichnen wir das dem Partner am Ort R zugeordnete Kramerdublett mit $\Psi_{R\uparrow}$, $\Psi_{R\downarrow}$ so entspricht der Produktfunktion $1/\sqrt{2}$ $(\Psi_{A\uparrow}(1) \cdot \Psi_{B\downarrow}(2) - \Psi_{B\downarrow}(1) \cdot \Psi_{A\uparrow}(2))$ der effektive Spinzustand $\alpha_1 \beta_2$.

Auf die Probleme, die sich stellen, wenn man aufgrund der bekannten Zustände der isolierten Zentren die Komponenten des Wechselwirkungstensors J berechnen möchte, werden wir in Kapitel 7 eingehen.

2.3. Position und Intensität der ESR-Paarlinien

Um den Einfluss des Wechselwirkungstensors J auf die effektiven Spinzustände zu diskutieren, ist die folgende Aufteilung üblich:

$$S_1 \cdot J \cdot S_2 = -J \cdot \left(S_1 \cdot S_2 - \frac{1}{4}\right) + S_1 \cdot J_s \cdot S_2 + D \cdot \left(S_1 \times S_2\right)$$
 (2)

- J: isotroper Austausch, bewirkt die Quantisierung nach dem Gesamtspin $S = S_1 + S_2$ und damit die Abspaltung des Singulett-Zustandes mit S = 0 vom Triplett-Zustand mit S = 1.
- J_s : symmetrischer anisotroper Austausch. J_s ist ein symmetrischer Tensor mit Spur 0 und bewirkt die Nullfeldaufspaltung der Triplettzustände.
- **D**: schiefer Austausch.

Der Kürze halber wird hinfort von Austausch gesprochen. Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die ja auch in J enthalten ist, liefert nur zu J_s einen wesentlichen Beitrag.

Für die numerische Analyse der Spektren erwies es sich als notwendig, den Spin-Hamiltonoperator (1) in der allgemeinsten Form zu betrachten. Die Tensoren \mathbf{G}_A , \mathbf{G}_B und \mathbf{J}_s besitzen dann keine gemeinsame Hauptachse. Die Herleitung der von uns benützten Näherungsformeln findet sich im Anhang.

In dieser Arbeit werden sowohl Paarstrukturen mit äquivalenten Partnern als auch solche mit nicht-äquivalenten Partnern analysiert.

Der Fall äquivalenter Partner:

Es ist $\mathbf{G}_A = \mathbf{G}_B$ und $\mathbf{D} = 0$. Die Quantisierung nach dem Gesamtspin gilt streng und man beobachtet nur Elektronenspinresonanzen innerhalb des Triplettzustandes, also das Spektrum eines Zentrums mit dem effektiven Spin S = 1. Dazu gehört der Spin-Hamiltonoperator:

$$\mathcal{H} = \mu \ \mathbf{H} \ \mathbf{G} \ \mathbf{S} + \frac{1}{2} \mathbf{S} \ \mathbf{J}_{s} \mathbf{S} \quad (\mathbf{G} = \mathbf{G}_{A} = \mathbf{G}_{B})$$
 (3)

Ein Beispiel für die resultierenden Zeeman-Niveaux zeigt Figur 5. Für eine bestimmte Orientierung z des äusseren Magnetfeldes relativ zum Paar kann man zwei ESR-Linien beobachten, welche im allgemeinen bei verschiedenen Werten des angelegten Feldes auftreten. Wir bezeichnen sie als zusammengehörende erlaubte Linien, bzw.

Übergänge. Der untere Übergang, d.h. derjenige zwischen den Zuständen $|1, -1\rangle$ und $|1, 0\rangle$ tritt beim Feldwert H_1 auf; der obere, d.h. derjenige zwischen den Zuständen $|1, 0\rangle$ und $|1, +1\rangle$ beim Feldwert H_2 . Für die Analyse der Spektren ist es zweckmässig, das mittlere Feld $H_M = 1/2$ ($H_1 + H_2$) und die Felddifferenz $\Delta H = (H_1 - H_2)$ zu betrachten. Näherungsweise, d.h. bis auf quadratische Terme in der Nullfeldaufspaltung, gelten folgende Formeln:

$$H_M = \frac{h \, \nu}{|\mu| \cdot g_{eff}} \tag{4}$$

mit

$$g_{eff} = |\mathbf{G} \mathbf{H}|/|\mathbf{H}|,$$
 (5)

$$\Delta H = \frac{3}{2} \mathbf{e} \cdot \mathbf{J}_s \cdot \mathbf{e} \frac{1}{|\mu| \cdot g_{eff}} \tag{6}$$

mit

$$e = \mathsf{G} H / |\mathsf{G} H|$$
.

 H_M ist durch einen g-Faktor gegeben. ΔH dagegen ist konstant, also unabhängig von der Mikrowellenfrequenz. Durch Messungen auf Spektrometern verschiedener Frequenz findet man heraus, welche Linien zusammengehören. Da wir nun nicht exakte Eigenzustände von S_z haben, sondern infolge der Nullfeldaufspaltung Mischungen, lassen sich auch Doppelübergänge mit $\Delta m=2$ zwischen den Zuständen $|1,-1\rangle$ und $|1,1\rangle$ beobachten. Sie treten bei H=1/2 H_M auf, haben also den Vorteil, weit ausserhalb der starken Resonanzen der einzelnen O_2^- -Zentren zu liegen. Die Intensität hängt vom Verhältnis der Nullfeldaufspaltung zur Zeeman-Energie ab. Sie ist sehr anisotrop und relativ zu derjenigen der erlaubten Übergänge mit $\Delta m=1$ umso kleiner, je höher die Frequenz des Spektrometers ist.

Zu bemerken ist noch, dass die einzige Möglichkeit, den isotropen Austausch, also die Aufspaltung zwischen Singulett- und Triplettzustand, zu messen, darin besteht, dass man die Besetzung des Tripletts in Funktion der Temperatur verfolgt. Der Fall inäquivalenter Partner:

Bei Paaranordnungen, die zwei nicht-parallele Moleküle enthalten und die zudem die Symmetrie C_1 aufweisen, beobachteten wir folgendes:

1. Verschiebung der erlaubten Übergänge.

Vor allem war die Felddifferenz zwischen zusammengehörenden Linien nicht mehr unabhängig von der Frequenz.

2. Auftreten von (verbotenen) Singulett-Triplett-Übergängen.

Wir schlossen daraus, dass eine ausgeprägte Mischung des Singuletts mit dem Triplett vorliegt. Formal wird diese Mischung bewirkt durch die Terme $D \cdot (S_1 \times S_2)$ und $H \cdot (G_A - G_B) \cdot (S_1 - S_2)$ des Spin-Hamiltonoperators (1). Die Formeln für die Berechnung der Korrekturen sind im Anhang zusammengestellt. Zu bemerken ist, dass das mittlere Feld H_M immer noch in guter Näherung bei $h v/|\mu| \cdot g_{eff}$ liegt, wobei g_{eff} nun aus dem arithmetischen Mittelwert

$$\mathbf{G} = \frac{1}{2} \cdot (\mathbf{G}_A + \mathbf{G}_B) \tag{7}$$

gemäss Formel (5) berechnet wird. g_{eff} selbst entspricht nur näherungsweise dem Mittel $1/2 \cdot (g_A + g_B)$ der effektiven g-Faktoren der betrachteten Partner.

Aus der Lage der Resonanzlinien, welche von Singulett-Triplett-Übergängen herrühren lässt sich der Betrag des isotropen Austauschs direkt bestimmen. Die Abhängigkeit der Intensität dieser Linien von der verwendeten Mikrowellenfrequenz ist nicht einheitlich. Es kommt nämlich darauf an, ob die Mischung von Singulett und Triplett bei einer bestimmten Richtung von H vor allem durch $D \cdot (S_1 \times S_2)$ oder durch den feldabhängigen Term $\mu H \cdot 1/2 (G_A - G_B) \cdot (S_1 - S_2)$ bewirkt ist.

In den von uns analysierten Paaren war die Austauschenergie von derselben Grössenordnung wie die Zeeman-Energie. Geht man jedoch zum Grenzfall, wo die Zeeman-Energie sehr gross ist verglichen mit der Austauschenergie, so gehen «verbotene» Singulett-Triplett-Übergänge und «erlaubte» Übergänge innerhalb des Tripletts über in vier «erlaubte», je zwei symmetrisch zu $H=h\,\nu/|\mu\,g_A|$ und $H=h\,\nu/|\mu\,g_B|$. Diese Entkopplung der Partner wird bei reiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung schon bei den von uns verwendeten statischen Magnetfeldern erreicht.

3. Die Bestimmung der Paar-Klassen

In diesem Kapitel gehen wir davon aus, dass die Molekülachsen der beiden Partner trotz der Paarbildung zu [110] äquivalente Orientierungen haben und dass die Schwerpunkte beider Moleküle mit regulären Gitterpunkten zusammenfallen. Die Ergebnisse unserer Experimente rechtfertigen diese Annahmen.

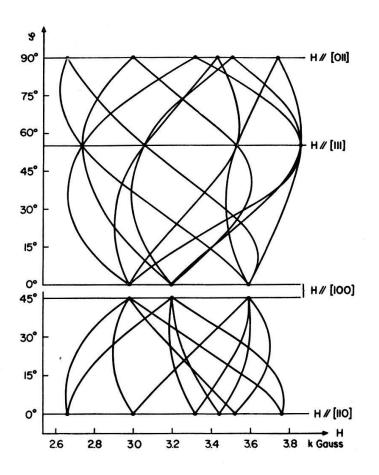
Da jedes einzelne O_2^- -Ion sechs verschiedene Orientierungen einnehmen kann, gibt es für zwei benachbarte 36 Möglichkeiten der gegenseitigen Orientierung. Unter diesen Anordnungen sind aber jeweils einige entartet, da sie durch Transformationen, welche das Wirtgitter in sich überführen, ineinander übergehen. Eine solche Gruppe von äquivalenten Anordnungen bezeichnen wir als Klasse. Die Klassen Nr. 1 bis 9, welche nächsten Nachbarn entsprechen, werden in [4] vorgestellt. Wir übernehmen hier diese Einteilung. Die Klassen übernächster Nachbarn erhalten die Nummern 10 bis 15, diejenigen drittnächster 16 bis 28. Wir werden oft den Begriff der Paarachse benützen. Darunter verstehen wir die Verbindungsgerade zwischen den Gitterpunkten A und B, an welchen die betrachteten O_2^- -Ionen sitzen. Paare, die sich nur in der Distanz ihrer Partner, nicht aber in den Paarachsen unterscheiden, unterliegen derselben Klasseneinteilung. Dies gilt z. B. für nächste und viertnächste Nachbarn.

Wir halten es für äusserst unwahrscheinlich, dass die von uns beobachteten Linien von Paaren von viertnächsten oder weiter entfernten Nachbarn herrühren, da die elastische Wechselwirkung der beobachteten Paare viel grösser ist als man für viertnächste und weiter entfernte Nachbarn erwarten würde.

Charakteristisch für eine Klasse sind Symmetrie, Entartungsgrad und Wechselwirkung. Dabei ist die elastische Wechselwirkung für nächste und übernächste Nachbarn derart gross [4], dass bei Temperaturen unter 20°K nur noch sehr wenige Klassen eine messbare Besetzung aufweisen sollten.

Für die Bestimmung der Symmetrie eines paramagnetischen Defekts aus dem ESR-Spektrum genügt es, nur die Linien, die zu einem bestimmten magnetischen

Übergang gehören, zu betrachten, z.B. diejenigen zum Übergang von $|1,-1\rangle$ nach |1,0| oder diejenigen zu einem Singulett-Triplett-Übergang. Das experimentelle Vorgehen besteht darin, dass man die Lage der Resonanzlinien als Funktion der Orientierung des statischen Magnetfeldes für verschiedene Kristallebenen aufträgt. Man erhält dann ein zusammenhängendes Kurvensystem, welches charakteristisch ist für die Symmetrie. Diese kann allerdings nicht eindeutig bestimmt werden, da ein Inversionszentrum nicht erkennbar ist. Die Verletzung der Inversionssymmetrie zeigt sich nur in Positionsverschiebungen und evtl. in verbotenen Übergängen. Benachbarte O₂-Ionen in Alkalihalogeniden können nur Klassen mit trikliner, monokliner oder orthorhombischer Symmetrie bilden. Beobachtet wurden nur Paare mit trikliner Symmetrie. Das entsprechende Kurvensystem für Magnetfelder in der (100)und der (110)-Ebene zeigt Figur 2. Ein trikliner Defekt in einem kubischen Kristall kann je nachdem, ob er noch Inversionssymmetrie besitzt oder nicht, 24 bzw. 48 verschiedene äquivalente Lagen einnehmen. Da Anordnungen, die durch Inversion ineinander übergehen, dieselbe ESR-Absorption zeigen, findet man in beiden Fällen im Maximum 24 Linien pro magnetischen Übergang. Die 12 Linien, die das Kurvensystem von Figur 2 ergeben, spalten dementsprechend jede noch in 2 auf, wenn man das Magnetfeld aus den speziellen Ebenen hinausdreht.



Figur 2
Winkelabhängigkeit der
ESR-Spektren der Paare der
Klasse 5 in KCl für v = 9,35 GH z.
Aufgezeichnet ist die Lage der
Resonanzlinien, die dem Übergang
von $|1, -1\rangle$ nach $|1, 0\rangle$ entsprechen, und zwar für
statische Magnetfelder in den
Ebenen (100) und (110). Das
Kurvensystem ist typisch für
einen triklinen Defekt in einem
kubischen Gitter.

Weiterhin kann aus der Lage der Linien auf die Orientierungen der Molekülachsen der Partner geschlossen werden: nach den Formeln (4), (5) und (7) erhält man aus der Mitte zwischen zusammengehörenden erlaubten Übergängen den g-Faktor des Paares, welcher etwa dem Mittel der g-Faktoren der Partner entspricht.

Nach der Bestimmung der Symmetrie und der Orientierungen der Molekülachsen der beiden Partner fehlte uns noch die Kenntnis der Paarachse. Insbesondere war es nicht möglich, zu entscheiden, ob es sich um nächste oder übernächste usw. Nachbarn handelte. Ferner ergaben sich Mehrdeutigkeiten bei der Zuordnung der ESR-Linien und damit in den Parametern des Spin-Hamiltonoperators. An sich enthält zwar die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung die gesamte Information über die Distanz der Partner und über die Orientierung der Paarachse. Sie kann aber nur gewonnen werden, wenn man die Austauschanisotropien theoretisch abgeschätzt hat, da der gemessene Tensor J beide Wechselwirkungen additiv enthält.

Weitere Aussagen konnten jedoch aus der Beobachtung des Einflusses von aussen angelegter mechanischer Spannungen auf die Intensität der ESR-Linien erhalten werden. Durch elastische Felder wird die Orientierungsentartung des O₂-Moleküls aufgehoben: das O₂-Zentrum ist paraelastisch. Legt man von aussen eine einachsige Spannung an, so stellt sich das neue Boltzmanngleichgewicht durch Reorientierungen auch noch bei He-Temperaturen innert wenigen Sekunden ein [9]. Auch die Partner von O₂-Paaren können unter dem Einfluss mechanischer Spannungen reorientieren [4]. Die Paarachse bleibt dabei fest. Entscheidend für die erfolgreiche Interpretation des paraelastischen Verhaltens der Paare war, dass im allgemeinen nur Umorientierungen innerhalb einer Klasse vorkommen, da die durch äusseren Druck erzeugten Energieaufspaltungen klein sind verglichen mit den Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Klassen. Die Möglichkeiten zur Reorientierung unter Druck hängen wesentlich von der Anzahl der Anordnungen ab, die bei fester Paarachse zur selben Klasse gehören. Eine Klasse mit Symmetrie C_1 z.B. enthält 48 äquivalente Anordnungen. Diese verteilen sich bei nächsten Nachbarn auf 6 verschiedene Paarachsen, bei übernächsten auf 3 und bei drittnächsten auf 12. So war das beobachtete paraelastische Verhalten meistens nur modellkonsistent mit einer Klasse.

Die Information aus den ESR-Spektren und dem paraelastischen Verhalten ist zwar absolut sicher, aber nicht in allen Fällen vollständig. Weitere experimentelle Untersuchungsmöglichkeiten hatten wir nicht. Für die theoretischen Betrachtungen jedoch, welche in Kapitel 7 durchgeführt werden, benützen wir auch den Vergleich der Resultate für die drei untersuchten Wirtkristalle.

4. Dotierung der Präparate

Zur Beobachtung der ESR-Linien der Paare mit unseren Spektrometern müssen mindestens $0,1^0/_{00}$ der Halogenionen durch O_2^- -Ionen ersetzt werden. In Kalium-Halogeniden kann diese Konzentration gerade erreicht werden durch Tempern im Sauerstoffstrom von Kristallen, die vorgängig additiv mit F-Zentren verfärbt wurden. Noch höhere Konzentrationen, nämlich bis zu einigen Prozenten, erreicht man durch Ziehen der Kristalle unter Sauerstoffatmosphäre aus einer Mischschmelze, welche KO_2 enthält. Bei diesem Verfahren existieren zwar in der Schmelze verschiedene Oxydationsstufen; aber eingebaut wird offenbar nur das Hyperoxidion O_2^- [10]. Alle für unsere Experimente verwendeten Kristalle wurden nach der letzteren Methode erhalten. Dabei wurde in der Regel das Kaliumhyperoxid durch Verbrennen von reinstem, destilliertem Kalium direkt in der Zuchtapparatur hergestellt. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass das käufliche KO_2 ziemlich viele Verunreinigungen enthält, u.a. Karbonate.

Die nach unseren Erfahrungen für die Untersuchung von Paarspektren günstigste Konzentration liegt bei wenigen Promillen. Wegen der Verbreiterung der Linien durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit weiter entfernten Zentren muss man ja die Anzahl der isolierten Paare optimalisieren. Theoretisch erwartet man bei etwa 2% die maximale Höhe der ESR-Paarlinien [11]. Experimentell beobachtet man jedoch je nach Kristall schon bei etwa 0,5% störend verbreiterte Linien. Es dürfte sich dabei um inhomogene Linienverbreiterung handeln, deren Ursachen in der schon merklichen Mosaikstruktur und in der Anwesenheit anderer Verunreinigungen liegen.

Nimmt man an, dass die Paarbildung statistisch erfolgt, dann ist für Konzentrationen unter 1% die Anzahl der Paare proportional zum Quadrat der Konzentration der Einzelzentren. Es wurden diesbezüglich keine systematischen Untersuchungen vorgenommen, sondern nur Stichproben. Die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Paaren und Einzelzentren geschah durch Vergleich der Intensitäten der entsprechenden ESR-Absorptionen. Die HFS-Linien der einzelnen $^{17}O^{16}O^{-}$ -Zentren, welche vom natürlichen Gehalt an ^{17}O herrühren, sind 10^4 mal schwächer als die Linien der $^{16}O^{-}_{2}$ -Zentren. Für niedrig dotierte Kristalle waren sie die geeigneten Vergleichslinien.

Beispiel: Kristall KCl: KO₂ run 2

statisches Magnetfeld H//[100]

Intensität von Paarlinien relativ zu der Intensität einer Hyperfeinkomponente eines einzelnen ¹⁶O¹⁷O⁻-Zentrums:

zusammengehörende Linien nächster Nachbarn: $I_1 = 47$, $I_2 = 43$;

Linie von übernächsten Nachbarn: I = 22.

Paarlinien von übernächsten Nachbarn sind nur halb so intensiv, da es nur sechs Plätze für übernächste Nachbarn gibt, dagegen zwölf für nächste. Da angenommen werden darf, dass die Matrixelemente für die gewählten Übergänge etwa gleich sind, musste nur die Entartung und im Falle der Paarlinien der Austausch berücksichtigt werden. Unter Annahme statistischer Paarbildung berechneten wir eine Konzentration von $1,5^0/_{00} \pm 0,3^0/_{00}$. Damit zu vergleichen ist der mit chemischen Methoden ermittelte Wert.

Beim Auflösen der dotierten Kristalle in Wasser läuft folgende Zersetzungsreaktion ab:

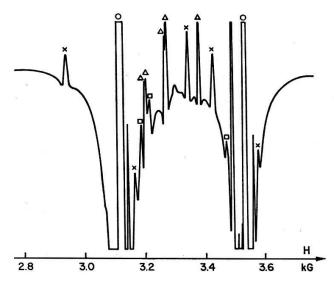
$$2 O_2^- + 2 H_2O \rightarrow 2 OH^- + H_2O_2 + O_2^{\uparrow}$$
.

Bestimmt man durch Titration den Gehalt an OH⁻, so wird die schwer zu vermeidende Verunreinigung des Kristalls durch Hydroxid mitgemessen. Optische Untersuchungen haben nämlich gezeigt, dass unsere Präparate das Hydroxylion oft in vergleichbarer Menge wie das Hyperoxidion enthalten. Der erwähnte Kristall KCl: KO₂ run 2 enthielt verhältnismässig wenig OH⁻. Die durch Auflösen in Wasser und nachfolgende Titration bestimmte Konzentration betrug für diesen Kristall 1,9% Um den entwickelten Sauerstoff zu bestimmen, braucht man bei einer Konzentration von 1% eine Probe von etwa 1 cm³. Da die Kristalle aber beträchtliche Konzentrationsgradienten aufweisen, erhält man mit grossen Probestücken ein verfälschtes Resultat. Ausserdem war es nicht erwünscht, eine solche Menge von gutem Material zu zerstören; für eine ESR-Messung braucht man vergleichsweise eine Probe von 0,1 cm³.

Aus unseren Beobachtungen konnten wir damit folgern, dass die Anzahl der Paare im Rahmen der statistischen Erwartung liegt.

5. Übersicht über die experimentellen Befunde

Das ESR-Spektrum der dotierten Kristalle zeigt sehr intensive Absorptionslinien, welche von isolierten O_2^- Zentren herrühren. Sie werden im folgenden als Hauptlinien bezeichnet. Daneben treten nun eine Vielzahl von schwachen und schwächsten Linien auf (Fig. 3). Einige davon stammen von paramagnetischen Zentren mit Spin 1/2, wie sich durch Messung mit zwei Spektrometern verschiedener Frequenz (X-Band und K_u -Band) leicht feststellen liess. Diese rühren sicher nicht von Paaren her, sondern von O_2^- Ionen, welche mit nichtparamagnetischen Defekten assoziiert sind, oder von anderen paramagnetischen Zentren. Zum Teil haben diese Linien eher eine kristallindividuelle als systematisch konzentrationsabhängige Intensität. Alle andern Linien können daraufhin untersucht werden, ob sie von gekoppelten O_2^- Zentren stammen. Assoziationen von O_2^- Ionen mit andern paramagnetischen Defekten sind auszuschliessen, da solche nicht in vergleichbarer Konzentration eingebaut sind. Ausser den erwähnten HFS-Linien zu den Hauptlinien wurden auch keine weiteren HFS-Linien identifiziert.



- o : Hauptlinien
- × : Paarlinien von nächsten Nachbarn
- Δ : Paarlinien von zweitnächsten Nachbarn
- : Linien von nichtidentifizierten Zentren mit Spin !

Figur 3 ESR-Spektrum eines KCl-Kristalles mit hoher O_2^- -Dotierung. Ableitung des Dispersionssignals. Statisches Magnetfeld H//[100], y = 9.64 GHz.

Wir werden hier nur über Paare berichten, bei welchen mindestens die Klasse sowie die isotrope Austauschkonstante aus den Experimenten ermittelt werden konnten. Es sind dies nächste Nachbarn in allen drei Salzen sowie übernächste in KCl. In KCl und KJ lassen sich damit alle Paarlinien erklären ausser denjenigen in unmittelbarer Nähe der Hauptlinien. In KBr ist die Situation insofern kompliziert, als schon für die nächsten Nachbarn zwei Klassen identifiziert sind [4], daneben aber noch eine Fülle von Linien von andern, wahrscheinlich weiter entfernten, Paaren existieren.

Zur Auflösbarkeit von Linien, welche von Paaren von entfernteren Nachbarn stammen, sei auf folgendes hingewiesen: falls nur Dipol-Dipol-Wechselwirkung vorhanden ist, so kann man sie als Zusatzfeld zum äusseren Magnetfeld auffassen. Man erhält dann eine Abschätzung der Distanz dieser Satelliten von der Hauptlinie. Nun nimmt die elastische Wechselwirkung zwischen benachbarten Zentren mit der dritten Potenz des Abstandes ab. Etwa im selben Masse verkleinern sich die Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Klassen. Bereits für drittnächste Nachbarn würde man erwarten, dass auch bei tiefen Temperaturen mehrere Klassen etwa gleich besetzt sind [12]. Dies führt zur Aufspaltung in viele kleine Linien, welche eventuell nicht aufgelöst werden können. In den Flanken der Hauptlinien sind tatsächlich unter guten Bedingungen, vor allem für ausgezeichnete Richtungen von H, einzelne Linien noch erkennbar. Indizien für Wechselwirkung von weiter entfernten Nachbarn findet man auch in der Existenz sehr schwacher Doppelübergänge. Deren Intensität hängt quadratisch von der Nullfeldaufspaltung, bei reiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung damit in sechster Potenz vom Abstand ab.

6. Resultate

6.1. Nächste Nachbarn in KCl

Die Messung der Winkelabhängigkeit der ESR-Spektren hochdotierter KCl-Kristalle lieferte u.a. zwei für trikline Symmetrie charakteristische Kurvensysteme (vgl. Fig. 2). Diese Paarlinien sind oft mehrere 100 Gauss von den Hauptlinien entfernt. Durch die Kriterien der frequenzunabhängigen Felddifferenz und der durch einen g-Faktor bestimmten Feldmitte (vgl. Kapitel 2.3) konnten zusammengehörende Linien zusammengefasst werden. Der G-Tensor ist näherungsweise axial längs [110] und fast gleich wie derjenige isolierter Zentren. Daraus folgt, dass die beiden Moleküle des Paars parallel sind.

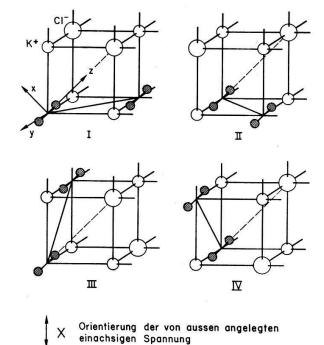
Bei trikliner Symmetrie und paralleler Anordnung gibt es folgende Paarmodelle:

- 1. Klasse 5 nächster Nachbarn mit Symmetrie C_i (Ein Modell mit übernächsten Nachbarn kann ausgeschlossen werden, da die Symmetrie für parallele Moleküle höher wäre);
- 2. zwei Klassen drittnächster Nachbarn mit je der Symmetrie C_i ;
- 3. «Klasse 5» viertnächster Nachbarn;
- 4. diverse weiter entfernte Nachbarn.

Wir halten es gemäss früheren Bemerkungen für sehr unwahrscheinlich, dass die beobachteten Linien zu Paaren von viertnächsten oder weiter entfernten Nachbarn gehören. Die Modelle drittnächster Nachbarn lassen sich aufgrund der Untersuchung des Einflusses einachsiger mechanischer Spannungen mit Sicherheit ausschliessen [4].

Die Aussagekraft solcher Experimente sei an folgendem Beispiel illustriert: Die vier Anordnungen der Figur 4, welche alle Paare der Klasse 5 darstellen, sich aber durch die Orientierung der Paarachse unterscheiden, können im spannungsfreien Kristall nicht unterschieden werden. Bei einer allgemeinen Richtung des statischen Magnetfeldes \boldsymbol{H} beobachtet man vier verschiedene ESR-Linien pro magnetischen Übergang, welche man aber nicht eindeutig einer ganz bestimmten Orientierung des ganzen Paars relativ zum Magnetfeld zuordnen kann. Legt man nun aber eine einachsige Spannung $\boldsymbol{X}//[001]$ wie eingezeichnet an, so sind die Orientierungen der

Moleküle senkrecht zum Druck bevorzugt [9]. Die Paare III und IV können innerhalb der Klasse 5 in die günstigere Position reorientieren und zwar durch einen 60°-Sprung beider Moleküle. Für die Paare I und II besteht diese Möglichkeit nicht. Man konnte daher die zwei Linien, welche unter Druck abnahmen, den Paaren III und IV zuordnen, diejenigen, welche konstant blieben, den Paaren I und II. Die eindeutige Zuordnung, also etwa die Unterscheidung zwischen den Paaren I und II, ist aber durch Experimente mit mechanischen Spannungen prinzipiell unmöglich.



Figur 4 O₂-Paare der Klasse 5. Unter einachsiger Spannung X bleibt die Intensität der ESR-Linien der Paare I und II konstant, während sie für die Paare III und IV abnimmt.

Haben die Achsen der Paar-Partner genau [110]-Orientierung oder sind die Moleküle wenigstens parallel ausgelenkt, so hat die Anordnung Inversionssymmetrie. Zur Beschreibung der Spektren genügt dann ein Spin-Hamiltonoperator der Form (3) für ein Zentrum mit Spin 1. Tatsächlich gelang es, die Positionen sämtlicher gemessenen Absorptionslinien, nämlich für zwei Frequenzen (X- und K_u -Band) je die zwei erlaubten Linien und die Linien zu den Doppelübergängen auf diese Weise anzupassen. Trotzdem müssen wir die Frage, ob bei Klasse 5 in KCl die Inversionssymmetrie streng erhalten ist, offen lassen.

Die Anpassung lieferte die folgenden Parameterwerte:

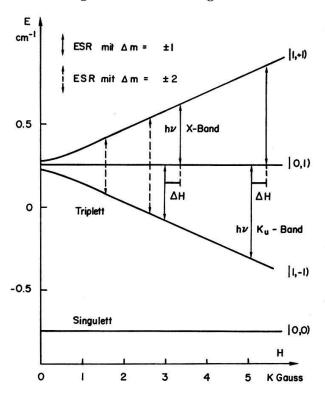
$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} 1,963 & 0,002 & 0,004 \\ & 1,967 & -0,004 \\ \text{sym.} & 2,397 \end{pmatrix} \quad \mathbf{J}_{s}/|\mu| = \begin{pmatrix} 610 & -429 & 336 \\ & 183 & 562 \\ \text{sym.} & -793 \end{pmatrix} \text{ Gauss}$$

alle Komponenten $\pm 0,001$

alle Komponenten \pm 8

Das gewählte Koordinatensystem ist in Figur 4 an Paar I eingezeichnet. Infolge der erwähnten Unsicherheit in der Zuordnung der ESR-Linien sind die Tensoren **G** und J_s nicht eindeutig. Beim zweiten möglichen Parametersatz haben die Komponenten g_{xy} , g_{yz} , j_{xy} und j_{yz} je das umgekehrte Vorzeichen. Die übrigen Komponenten bleiben unverändert.

Figur 5 zeigt die Energieniveaux in Funktion der Grösse des statischen Magnetfeldes für $\mathbf{H} = H(1/\sqrt{2}, 0, -1/\sqrt{2})$. Die Vorzeichen der Komponenten von J_s hängen gemäss Formel (6) vom Vorzeichen von ΔH ab. Es war daher notwendig zu bestimmen, welche der erlaubten Linien dem oberen und welche dem unteren Übergang entspricht. Dies geschah durch Intensitätsvergleich zusammengehörender Linien in Funktion der Temperatur.



Figur 5 Zeeman-Niveaux von O_2^- -Paaren der Klasse 5 in KCl für das statische Magnetfeld $\mathbf{H} = H(1/\sqrt{2}, 0, -1/\sqrt{2})$. \mathbf{H} ist auf das in Figur 4 eingezeichnete Koordinatensystem bezogen.

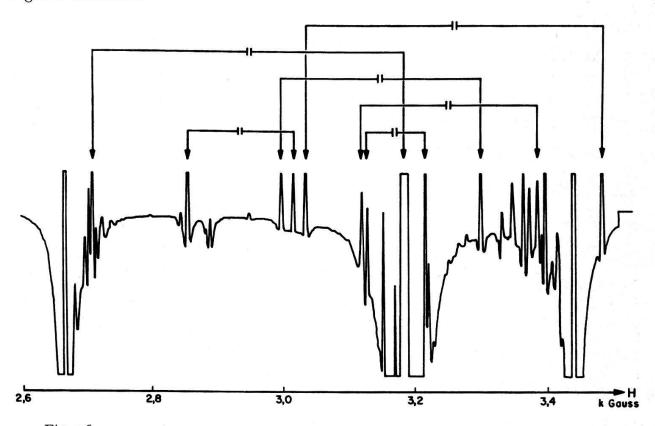
Für die Bestimmung der isotropen Austauschkonstanten aus der Temperaturabhängigkeit der Linienintensität musste zuerst abgeklärt werden, ob ein Besetzungsausgleich mit andern Klassen die Messung verfälschen könnte. Streng genommen darf man aus der Tatsache, dass keine weiteren Paarlinien mit ähnlich grosser Nullfeldaufspaltung zu beobachten sind, nicht folgern, dass keine andern Klassen nächster Nachbarn realisiert sind. Der Grund ist, dass man die Existenz von Anordnungen mit grosser antiferromagnetischer Wechselwirkung nicht a priori ausschliessen kann. Die Untersuchung des paraelastischen Verhaltens bei geeigneten Druckachsen erlaubt aber eine Abschätzung der Energieabstände unabhängig vom magnetischen Zustand. So konnte der minimale Energieabstand zu allen andern Klassen mit Ausnahme der Klasse 6 bestimmt werden [4]. Klasse 6 entsteht aus Klasse 5, wenn einer der Partner sich um 90° dreht. Eine schlimme Verfälschung der Messung, nämlich unter Umständen ein falsches Vorzeichen, erhält man nur, wenn das Singulett der Klasse 6 die tiefere Energie hat als das Triplett der Klasse 5. Dann müsste aber Klasse 6 eine Austauschenergie haben, die mindestens 50°K entspricht, da auch in den bei 20°K aufgenommenen Spektren keine Paarlinien auftreten, die dieser Klasse zugeordnet werden können.

Das isolierte O₂-Ion selbst eignet sich als Curie-Standard, da das erste angeregte Niveau 900°K über dem Kramers-Grund-Dublett liegt [3]. Damit nun nicht Linien, deren Intensitäten sich um Grössenordnungen unterscheiden und die dadurch ganz andern Messbedingungen unterliegen, verglichen werden mussten, wurde einer unserer Kristalle zusätzlich durch Tempern in Sauerstoff, welcher 10% des Isotops ¹⁷O ent-

hielt, dotiert. Die Vergleichslinie, nämlich eine HFS-Linie eines isolierten $^{16}O^{17}O^{-16}O^{$

6.2. Nächste Nachbarn in KJ

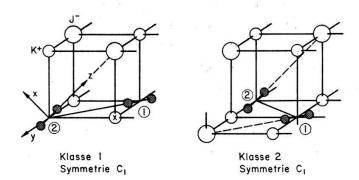
Auch in KJ fanden wir Paarlinien mit dem für trikline Symmetrie charakteristischen Winkelverhalten. Die Identifizierung zusammengehörender Linien gelang allerdings nicht mehr nach dem einfachen Rezept der frequenzunabhängigen Felddifferenz und der durch einen g-Faktor bestimmten Feldmitte. Die Untersuchung des paraelastischen Verhaltens zeigte, dass es sich um eine Klasse handelt, bei welcher die beiden Moleküle nicht parallel sind. Es ist daher $\mathbf{G}_A \neq \mathbf{G}_B$. Dies führt dazu, dass gemäss den Formeln im Anhang die Felddifferenz nicht unabhängig von der Mikrowellenfrequenz ist. Dagegen entspricht H_M immer noch in guter Näherung dem gemittelten g-Faktor gemäss Formel (7). Dies wird im ESR-Spektrum für H/[110] in Figur 6 illustriert.



Figur 6
ESR. Spektrum eines KJ-Kristalles mit hoher O_2^- -Dotierung. Ableitung des Dispersionssignals, Statisches Magnetfeld H/[110], $v=9,30~\mathrm{GHz}$. Je zwei zusammengehörende Linien sind durch eine Klammer verbunden. Die Mitte entspricht jeweils dem g-Faktor des Paares.

Das paraelastische Verhalten ist nur modellkonsistent mit nächsten Nachbarn, nicht aber mit übernächsten oder drittnächsten. Möglich sind die Klassen 1 oder 2 mit je der Symmetrie C_1 . Figur 7 zeigt Vertreter der beiden Klassen. Denken wir uns das erste Molekül festgehalten, bei Klasse 1 in der Paarachse, bei Klasse 2 senkrecht

dazu, so hat das zweite innerhalb der Klasse dieselben 4 Orientierungsmöglichkeiten relativ zur Paarachse wie sie bei der Klasse 5 beide Partner haben. Der Winkel zwischen den Molekülachsen der Partner beträgt 60°. Die Entscheidung darüber, ob Klasse 1 oder 2 verwirklicht ist, ist mittels Symmetriebetrachtungen und paraelastischen Experimenten prinzipiell unmöglich. Die Situation ist analog wie bei der Unterscheidung der Paare I und II der Klasse 5 in Figur 4. Wo im folgenden von Klasse 1 die Rede ist, kann es sich ebensogut um Klasse 2 handeln ohne dass dies speziell erwähnt wird.

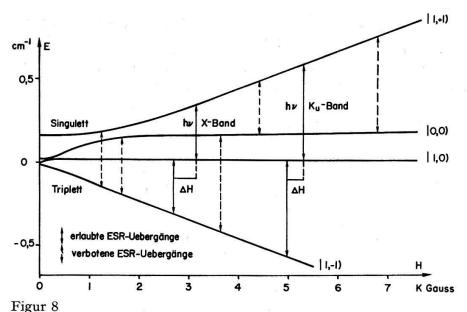


Figur 7 O_2^- -Paare der Klassen 1 und 2.

Der Spin-Hamiltonoperator hat die allgemeine Form (1). Es ist $G_A \neq G_B$, und zur Beschreibung der Spektren musste ein schiefer Wechselwirkungsterm $D(S_1 \times S_2)$ beigezogen werden. Unseres Wissens ist dies die erste Beobachtung des Dzyaloshinsky-Moriya-Terms [5, 6] an austauschgekoppelten Paaren²). Figur 8 zeigt die Energieniveaux in Funktion der Grösse des statischen Magnetfeldes und die beobachteten ESR-Übergänge. Die Frequenzabhängigkeit der Felddifferenz ΔH zwischen zusammengehörenden erlaubten Linien hängt damit zusammen, dass die Feldabhängigkeit der Energie im ganzen dargestellten Bereich nicht linear ist. Ohne Singulett-Triplett-Mischung dagegen treten Abweichungen von der Linearität nur bei kleinem Feld auf, herrührend von der Nullfeldaufspaltung. Interessant ist vor allem die Möglichkeit, den absoluten Wert der Austauschenergie aus der Position verbotener Linien zu bestimmen. Denn zusätzlich zu den Übergängen innerhalb des Tripletts findet man bei sehr grossem und sehr kleinem Feld, weit ausserhalb aller übrigen Resonanzen, verbotene Singulett-Triplett-Übergänge. Nur auf der Tieffeldseite im X-Band befindet man sich zufällig in dem Gebiet, wo ohne Mischung das eine Triplett-Niveau das Singulett kreuzen würde. Die tatsächlich sehr grosse Mischung führt zu einer beträchtlichen Verschiebung sowohl der Singulett-Triplett- als auch der Doppelübergänge.

Das Vorzeichen von J hängt in diesem Fall eng mit dem Vorzeichen der Änderung von ΔH zusammen. Dazu wurde durch Intensitätsvergleich in Funktion der Temperatur wiederum untersucht, welcher der erlaubten Übergänge der obere, welcher der untere ist. Für eine absolut sichere Aussage ist die Bestimmung sämtlicher 21 Parameter des allgemeinen Spin-Hamiltonoperators (1) notwendig.

²⁾ Kürzlich sind wir über Messungen an Cr³+-Paaren in SrTiO₃ informiert worden, bei welchen ebenfalls ein schiefer Austauschterm beobachtet wurde (B. Elschner und D. Meierling, International Conference on Magnetism, Grenoble 1970).



Zeeman-Niveaux von $O_{\overline{2}}$ -Paaren der Klasse 1 in KJ für das statische Magnetfeld parallel zur Paarachse.

Die folgenden Werte sind an die Positionen der erlaubten Übergänge angepasst. Verwendet wurden dazu 36 Linien, nämlich für zwei Frequenzen pro Übergang je 3 für H/[100] und je 6 für H/[110]. Die Lage einiger Linien musste aus dem Kurvensystem interpoliert werden. So erklären sich die Fehlergrenzen der Parameter. Die verbotenen Linien sind sehr viel breiter und oftmals ist die Zuordnung nicht eindeutig, da das paraelastische Verhalten nicht mit genügender Genauigkeit beobachtet werden konnte. Die Lage auch der verbotenen Linien wird aber recht gut beschrieben. Das gewählte Koordinatensystem ist in Figur 7 eingezeichnet.

Parameter des Spin-Hamiltonoperators für Klasse 1 (oder 2) in KJ:

$$\mathbf{G}_{A} = \begin{pmatrix} 2,082 & 0,145 & -0,102 \\ 2,180 & -0,145 \\ \text{sym.} \end{pmatrix} \text{ Diagonalkomponenten } \pm 0,003 \\ \text{übrige Komponenten } \pm 0,006 \\ 2,071 \end{pmatrix} \text{ übrige Komponenten } \pm 0,006 \\ \text{übrige Komponenten } \pm 0,006 \\ \text{Uprice of Sym.} \end{pmatrix} \mathbf{G}_{B} = \begin{pmatrix} 1,937 & 0,006 & 0,008 \\ 1,954 & 0,002 \\ \text{Sym.} \end{pmatrix} \mathbf{G}_{B} + \mathbf{G}$$

 $J/|\mu| = + (3110 \pm 70)$ Gauss bzw. J/k = + °K (ferromagnetisch) 2,1 $D/|\mu| = (-39, 279, 1798) \pm 50$ Gauss

$$\mathbf{J}_{s}/|\mu| = \begin{pmatrix} 266 & -427 & 391 \\ & -122 & 487 \\ \text{sym.} & -144 \end{pmatrix} \text{ Gauss}$$

alle Komponenten \pm 20.

Der Anteil an J_s , der von der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung herrührt, wurde zum Vergleich berechnet unter den Annahmen, dass die Schwerpunkte beider Moleküle mit regulären Gitterpunkten zusammenfallen, dass die Achsen exakt in zu [110] äquivalenten Orientierungen liegen, und dass die G-Tensoren durch die Paarbildung nicht geändert wurden. Er beträgt

für Klasse 1:

für Klasse 2:

$$\begin{pmatrix} 107 & -382 & 308 \\ -152 & 435 \\ \text{sym.} & 45 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 80 & 297 & 241 \\ -116 & -339 \\ \text{sym.} & 36 \end{pmatrix}.$$

Damit bleibt für den anisotropen symmetrischen Austausch

bei Klasse 1:

bei Klasse 2:

$$\begin{pmatrix} 159 & -45 & 83 \\ & 30 & 52 \\ \text{sym.} & -189 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 186 & -724 & 150 \\ & -6 & 826 \\ \text{sym.} & -180 \end{pmatrix}$$

(alle Werte in Gauss).

6.3. Nächste Nachbarn in KBr

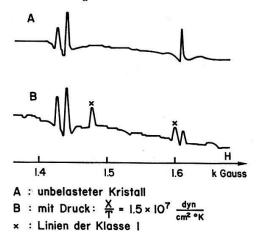
Im ESR-Spektrum hochdotierter KBr-Kristalle dominieren die Linien der Klasse 5. Die Kurvensysteme verlaufen in weitgehender Ähnlichkeit zu denjenigen in KCl. Dies liegt an den Parameterwerten für J_s . Sie sind einfach entsprechend einem a^{-3} -Gesetz kleiner als diejenigen in KCl, wobei a die Gitterkonstante bedeutet.

Daneben finden sich nun eine Vielzahl von schwächeren Paarlinien. Zur Identifizierung einer zweiten Klasse nächster Nachbarn führte aber erst die Untersuchung des paraelastischen Verhaltens. Dieses lässt sich nicht durch blosse Umorientierungen innerhalb der Klasse 5 erklären. Es kann sich jedoch einer der Partner in die Paarachse oder senkrecht dazu drehen, was einem Übergang in Klasse 1 oder 2 entspricht [4]. Allerdings konnten nur diejenigen Linien verfolgt werden, welche infolge dieser Umwandlung von Klasse 5 in Klasse 1 zunehmen. Die Daten reichten daher nicht aus, um die 21 Parameter des allgemeinen Spin-Hamiltonoperators für die Klasse 1 anzupassen. Aus der Änderung der Felddifferenz zwischen zusammengehörenden Linien vom X- zum K_u -Band lässt sich folgern, dass der isotrope Austausch von der gleichen Grössenordnung ist wie bei Klasse 1 in KJ. Figur 9 zeigt das X-Band-Tieffeldspektrum mit den Doppelübergängen mit und ohne Druck. Die angelegte einachsige Spannung ist gerade etwa so gross, dass die ohne Druck vorhandene Energieaufspaltung von 2,4 meV (entsprechend $28\,^{\circ}$ K) zwischen den Klassen 1 und 5 kompensiert wird.

Bei der Klasse 5 sind nun im Unterschied zu KCl Indizien für eine Verletzung der Inversionssymmetrie vorhanden, – was bedeutet, dass die beiden Partner nicht genau parallel sind –, und zwar:

- 1. Die Änderung der Felddifferenzen zwischen entsprechenden Linien vom X- zum K_u -Band ist durch Terme zweiter Ordnung innerhalb des Tripletts nicht zu erklären.
- 2. Berechnet man die Resonanzfelder für die Doppelübergänge aufgrund der Parameter, welche aus den erlaubten Linien bestimmt wurden, so erhält man bei KCl

Übereinstimmung mit den Messwerten im X- und im K_u -Band, bei KBr aber nur für das K_u -Band und nicht für das X-Band.

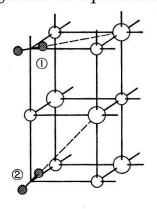


Figur 9 ESR-Tieffeldspektrum eines KBr-Kristalles mit hoher O_2^- -Dotierung. Ableitung des Dispersionssignals. Statisches Magnetfeld H/[100], $\nu=9,31$ GHz. Unter einachsiger Spannung wandeln sich gewisse Paare der Klasse 5 in solche der Klasse 1 um.

Als Erklärung drängt sich ein Energieschema ähnlich demjenigen der Klasse 1 in KJ auf (vgl. Fig. 8). Die Singulett-Triplett-Mischung ist aber viel weniger ausgeprägt. Es müsste $|J|/k = 0.2\,^{\circ}$ K angenommen werden, damit die Doppelübergänge im X-Band im beobachteten Ausmass verschoben sind auch bei an sich kleinen Mischtermen. Dass bei KCl keine Abweichungen vom Verhalter eines Zentrums mit Spin 1 festgestellt wurden, kann durch den grösseren Wert von J erklärt werden.

6.4. Übernächste Nachbarn in KCl

Ausser den bereits besprochenen Linien von nächsten Nachbarn findet man in KCl weitere Paarlinien, welche ein für trikline Symmetrie charakteristisches System ergeben. Von den erlaubten Übergängen ist nur ein Teil aufgelöst. So stützt sich die Analyse vor allem auf die verbotenen Linien. Die Situation ist, was die Symmetrie und die G-Tensoren betrifft, genau analog zu derjenigen der Klassen 1 oder 2 nächster Nachbarn. Man betrachte nur Figur 10 anstelle von Figur 7. Anders ist natürlich die Wechselwirkung und das paraelastische Verhalten. Bei der Klasse 1 hat das Molekül Nr. 1 sozusagen eine feste Orientierung, indem die Molekülachse in die Paarachse fällt. Bei Klasse 12 hingegen kann es die zwei Orientierungen senkrecht zur Paarachse einnehmen, d.h. es kann sich um 90° drehen. Für das zweite Molekül gibt es die vier Orientierungsmöglichkeiten mit einem Winkel von 45° zur Paarachse. Da zudem die beiden Partner ihre Rollen vertauschen können, existieren für eine feste Paarachse insgesamt 16 äquivalente Anordnungen.



Klasse 12 Symmetrie C₁

Figur 10 O₂-Paar der Klasse 12.

Modelle drittnächster Nachbarn konnten aufgrund des paraelastischen Verhaltens ausgeschlossen werden. Klassen drittnächster Nachbarn mit Symmetrie C_1 enthalten nämlich pro Paarachse nur 4 äquivalente Anordnungen, und die einzige Reorientierungsmöglichkeit besteht in einem 60° -Sprung des einen Partners.

Bei Klasse 12 ist nun die Zuordnung der ESR-Linien aufgrund der g-Faktoren und der Druckexperimente eindeutig. Der absolute Betrag der isotropen Austauschkonstanten ergibt sich aus der Position der Singulett-Triplett-Übergänge zu $|J|/k = 0,3\,^{\circ}$ K. Im Unterschied zu Klasse 1 sind im X-Band-Tieffeldspektrum die Doppelübergänge durch Mischeffekte nur wenig verschoben. Von den Singulett-Triplett-Übergängen konnten im X-Band nur diejenigen auf der Hochfeldseite beobachtet werden.

Da zu wenige der erlaubten Linien aufgelöst werden konnten, – sie sind zu nahe bei den Hauptlinien –, war es uns nicht möglich, die 21 Parameter des Spin-Hamilton-operators anzupassen. Vor allem kann keine sichere Aussage über das Vorzeichen des isotropen Austauschs gemacht werden. Wahrscheinlich handelt es sich um schwachen Ferromagnetismus. Diese Vermutung fusst auf der Interpretation der Frequenzabhängigkeit der Felddifferenz zwischen zusammengehörenden Linien. Dazu werden die im Anhang angegebenen Näherungsformeln benützt. Über die frequenzabhängigen Korrekturen von ΔH kann folgendes gesagt werden:

1.
$$\frac{2}{I}(\mathbf{e}, \Delta \mathbf{R})^2$$
 nimmt mit de magnetisch ist

nimmt mit der Frequenz zu, wenn J ferromagnetisch ist; ist besonders gross für $\Delta R/|e|$;

2.
$$\frac{J}{R^2 - J^2} [\Delta R^2 - (e, \Delta R)^2 + \frac{1}{2} D^2 - \frac{1}{2} (e, D)^2]$$

 $+\frac{1}{4}D^2-\frac{1}{4}(e, \mathbf{D})^2$ nimmt mit der Frequenz ab, wenn J ferromagnetisch ist und R>J;

3.
$$-\frac{R}{R^2-J^2}(\boldsymbol{e},\boldsymbol{D},\Delta\boldsymbol{R})$$
 Änderung unbestimmt, aber jedenfalls klein für $\Delta\boldsymbol{R}/|\boldsymbol{e}$.

 $\Delta R//e$ bedeutet, dass die g-Faktoren der einzelnen Partner, für sich betrachtet, sich möglichst stark unterscheiden. Die aus der Singulett-Triplett-Mischung resultierende Verschiebung der erlaubten Linien ist in Figur 11 schematisch skizziert. Das Auseinanderstreben der beiden mittleren Niveaux ist umso markanter, je grösser der Unterschied zwischen g_A und g_B ist. Bei allen Linienpaaren der Klasse 1 in KJ, welche die Bedingung $\Delta R//e$ erfüllen, ist die Änderung infolge des Terms 1 dominant, obwohl D im Verhältnis zu J ausserordentlich gross ist. Die Folgerung, dass J auch für Klasse 12 in KCl wahrscheinlich ferromagnetisch ist, beruht auf der Beobachtung von drei Linienpaaren, welche die Bedingung $\Delta R//e$ erfüllen.

7. Diskussion

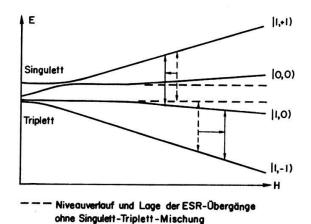
7.1 Die G-Tensoren der Paar-Spin-Hamiltonoperatoren

Die aus den Paarspektren bestimmten G-Tensoren G_A und G_B unterscheiden sich von den entsprechenden Tensoren isolierter O_2^- -Zentren in zwei Beziehungen:

1. Die Hauptachsen liegen nicht mehr genau in den kristallographischen Richtungen [110], [110] und [001], sondern sind um wenige Winkelgrade ausgedreht.

2. Die Anisotropie ist vermindert.

Diese Unterschiede zeigen an, dass sich die Wellenfunktionen der magnetischen Elektronen durch die Paarbildung geändert haben. Da es sich hier um eine experimentelle Arbeit handelt, sollen die Probleme, die sich bei einem Interpretationsversuch stellen, nur erwähnt werden.



Figur 11
Schematische Darstellung der Verschiebung von ESR-Linien infolge Singulett-Triplett-Mischung für den Fall ferromagnetischer Wechselwirkung. Das Auseinanderstreben der beiden mittleren Niveaux beruht auf dem Unterschied der g-Faktoren der beiden Partner.

ad 1.:

Bei der Klasse 5 kann keine genaue Aussage über die Ausdrehwinkel gemacht werden, da nur die Summe ($\mathbf{G}_A + \mathbf{G}_B$) bekannt ist und die Moleküle in KCl wahrscheinlich und in KBr sicher nicht parallel ausgelenkt sind. Bei Klasse 1 in KJ erhält man eine Auslenkung von wenigen Graden (max. 4°). Eine ungelöste Frage ist, wie die Auslenkung der Hauptachsen des G-Tensors mit der Auslenkung der Molekülachse zusammenhängt und wie weit sie durch die Verzerrung des Kristallfeldes infolge der Paarbildung verursacht wird. Betrachtungen der elastischen Wechselwirkung zeigen, dass leichte Auslenkung der elastischen Dipole die Energie der Klassen 1, 5 und 12 erniedrigt [4, 12]. Aber auch hier ist nicht klar, wie die Hauptachsen des elastischen Dipols mit der Molekülachse und dem elastischen Verzerrungsfeld zusammenhängen.

ad 2.:

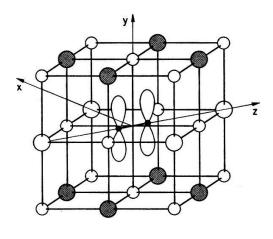
Die Anisotropie des **G**-Tensors des einzelnen O_2^- -Zentrums zeigt das Ausmass der Beimischung des π_{gy} -Zustandes zum π_{gx} -Zustand für das ungepaarte Elektron an [3]. Bei der Interpretation der Anisotropieverminderung stellt sich nun die Frage nach den richtigen Ausgangsfunktionen für theoretische Betrachtungen und nach der Berücksichtigung der nichtmagnetischen Wechselwirkungen.

Dazu seien vorerst die Zustände des einzelnen O_2^- -Zentrums noch genauer betrachtet:

Das π_{gx} -Orbital bildet kovalente Bindungen mit den nächsten 4 K⁺-Ionen in der xz-Ebene (vgl. Fig. 1), wie man aufgrund der aufgelösten Superhyperfeinstruktur weiss. Der Gesamtzustand, gebildet aus π_{gx} und den symmetrieerlaubten Beimischungen von Kalium-s- und -p-Funktionen, hat orthorhombische Symmetrie. Er wird mit Γ_2^+ bezeichnet [3]. Entsprechend heisst der orthorhombische Zustand, der aus π_{gy} entsteht Γ_4^+ . Was die Kovalenzpartner von π_{gy} anbelangt, so ist man auf theoretische Betrachtungen angewiesen. Diese führen zum Schluss, dass die bevorzugten Kovalenzpartner die acht Halogenionen in den zwei Parallelebenen sind gemäss Figur 12 [4, 12]. Nun ist zu beachten, dass bei Klasse 5 anstelle eines dieser acht Halogenionen das

zweite O_2^- Molekül sitzt. Die Überlappung der besetzten π_{gy} -Orbitale muss also berücksichtigt werden.

Ferner gibt es eine elektrische Multipolwechselwirkung, wozu wiederum nicht nur die magnetischen Elektronen, sondern überhaupt die ganzen Moleküle beitragen. Nur wenn die magnetischen Elektronen die einzigen mit einer nichtsphärischen Ladungsverteilung sind, kann die elektrische Multipolwechselwirkung in den Spin-Hamiltonformalismus integriert werden. Man erhält dann Korrekturen für die G-Tensoren [13].



bevorzugte Kovalenzpartner

Figur 12 π_{gy} -Orbital des O $_2$ -Zentrums mit bevorzugten Kovalenzpartnern.

Für die Berechnung der Austauschwechselwirkung halten wir den Standpunkt von Anderson [14] für angemessen. Anderson fasst das magnetische Ion samt der teilweise kovalent gebundenen Umgebung als Einheit auf. Bei dieser Betrachtungsweise spielt es keine Rolle, ob es sich um ein- oder mehratomige Zentren handelt. Problematisch wird es, wenn man anstelle der von Anderson benützten Wannierfunktionen für die Einelektronenausgangsfunktionen diejenigen des ungepaarten Elektrons der isolierten Zentren wählt. Die Nichtorthogonalität der verwendeten Funktionen kann bekanntlich sogar zu einem falschen Vorzeichen für den isotropen Austausch führen [15]. Ein anderer Punkt ist, dass durch die Störungsrechnung (vgl. [5, 6, 14]) die Ausgangsfunktionen nicht verbessert werden. Die Analyse der Paar-G-Tensoren zeigt aber, dass die richtigen lokalisierten Einelektronenwellenfunktionen der Partner nicht identisch sind mit dem Zustand des ungepaarten Elektrons der isolierten Zentren. Dabei sind die Ausdrehung der Hauptachsen sowie die elektrische Multipolwechselwirkung Effekte, die mit dem molekularen Charakter des O₂-Ions zusammenhängen.

Zum Versuch, die gemessenen Austauschenergien aufgrund der Kenntnis des einzelnen O₂-Zentrums zu berechnen, ist noch folgendes zu bemerken:

Die für 3 d Übergangsmetallionen gemachten Betrachtungen [14] können nicht übernommen werden; denn für Klasse 1 beispielsweise würde man eine antiferromagnetische Wechselwirkung erwarten, da die beiden Moleküle einen gemeinsamen K+-Kovalenzpartner haben (in Fig. 7 durch ein Kreuz markiert).

7.2. Zur Unterscheidung der Klassen 1 und 2

Ein erstes Indiz dafür, dass die in KBr und KJ beobachtete Klasse die Klasse 1 ist und nicht die Klasse 2, ergibt sich aus der Berechnung der elastischen Energie für

die verschiedenen Klassen, welche für Klasse 2 einen viel höheren Wert liefert [4]. Die Frage stellt sich nun: Gibt es noch mehr Indizien für den Ausschluss der Klasse 2? Rein experimentelle Möglichkeiten, weitere Information zu erhalten, können wir uns nicht vorstellen, und für eine theoretische Abschätzung der Austauschanisotropien ist die Struktur der Klassen 1 und 2 zu kompliziert. Hingegen fanden wir einen Umweg, der über Klasse 5 führt. Er bestand darin, dass wir zuerst eine theoretische Abschätzung der Austauschanisotropien für Klasse 5 durchführten, wodurch es möglich wurde, jede ESR-Linie eindeutig einer Anordnung mit einer ganz bestimmten Orientierung der Paarachse zuzuordnen. Im experimentellen Teil wurde dann in KBr eine einachsige mechanische Spannung parallel [110] angelegt. Von den drei nicht äquivalenten Orientierungen der O2-Moleküle relativ zur Druckachse (Winkel von 0°, 60° und 90°) ist diejenige parallel zur Druckachse energetisch weitaus am ungünstigsten [9]. Man konnte nun beobachten, dass diejenigen ESR-Linien der Klasse 5 zunahmen, welche zu Paaren gehörten, deren Paarachse mit der Druckachse zusammenfiel. Man kann sich dann überlegen, dass die zweite in KBr beobachtete Klasse, auf deren Kosten diese Zunahme ging, nur die Klasse 1 sein kann. Das Experiment wurde bei 20°K durchgeführt, wo die Klasse 1 im unbelasteten Kristall eine messbare Besetzung aufweist. Aus den Analogien der identifizierten Linien der Klasse 1 in KBr mit den Paarlinien in KJ lässt sich weiterhin folgern, dass auch in KJ die beobachteten Paare mit grosser Wahrscheinlichkeit der Klasse 1 und nicht der Klasse 2 angehören.

Die oben erwähnte theoretische Abschätzung der Austauschanisotropie (an welcher letztenendes die Interpretation der Druckexperimente hängt) wurde wie folgt durchgeführt:

Da wir nur eine grobe Abschätzung machen, und keinesfalls etwa Vorzeichen und Grösse von J erklären wollen, benützen wir trotz der erwähnten Einwände als Ausgangsfunktionen die Zustände des ungepaarten Elektrons des isolierten O_2^- -Zentrums. Wir betrachten nur die π_g -Orbitale und vernachlässigen die Beimischung höherer Zustände. Es ist dann [3]:

$$\begin{split} &\varPsi_{\mathit{R}\uparrow} = (\cos\alpha \cdot \left|\varGamma_{\mathit{2R}}^{+}\right\rangle + i \cdot \sin\alpha \cdot \left|\varGamma_{\mathit{4R}}^{+}\right\rangle) \cdot \alpha \\ &\varPsi_{\mathit{R}\downarrow} = (\cos\alpha \cdot \left|\varGamma_{\mathit{2R}}^{+}\right\rangle - i \cdot \sin\alpha \cdot \left|\varGamma_{\mathit{4R}}^{+}\right\rangle) \cdot \beta \end{split}$$

 α und β sind die Spinfunktionen in z-Richtung (Molekülachsen //z), $\tan 2\alpha = \lambda/\Delta$ ist das Verhältnis der Spin-Bahnkopplung zur Kristallfeldaufspaltung zwischen den Zuständen π_{gx} und π_{gy} . Diese Funktionen sind nicht orthogonal. Wir brauchen im folgenden aber nur die Tatsache, dass es sich je um eine einzige Bahnfunktion multipliziert mit einer Spinfunktion, handelt. Diese Eigenschaft bliebe auch bei einer Orthogonalisierung erhalten.

Entsprechend dem Beispiel im Kapitel 2 werden aus $\Psi_{A\uparrow}$, $\Psi_{A\downarrow}$, $\Psi_{B\uparrow}$ und $\Psi_{B\downarrow}$ die vier antisymmetrisierten Produktwellenfunktionen gebildet, die den Zuständen entsprechen, bei welchen an den Plätzen A und B je ein Elektron lokalisiert ist. Die Berechnung der Coulombwechselwirkung und Identifikation der Matrixelemente im effektiven Formalismus ergibt für die Anisotropien des direkten oder nach Anderson potentiellen Austauschs den folgenden Tensor (allg. Formeln bei Stevens [7]):

$$\mathbf{J}_{s,Austausch} = \begin{pmatrix} j & 0 & 0 \\ 0 & j & 0 \\ 0 & 0 & -2 & j \end{pmatrix}$$
 (8)

mit

$$j = \sin^2 2\alpha \int . \left[\Gamma_{2A}^+(1) \cdot \Gamma_{4B}^+(1) \cdot \Gamma_{2A}^+(2) \cdot \Gamma_{4B}^+(2) \right] - \Gamma_{2A}^+(1) \cdot \Gamma_{4B}^+(1) \cdot \Gamma_{4B}^+(2) \cdot \Gamma_{2B}^+(2) \right] \cdot \frac{e^2 \cdot dv}{|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|} \cdot$$

Zur Berechnung des Superaustausches (nach Anderson kinetischer Austausch) berücksichtigt man zusätzlich die unmagnetischen polaren Zustände, nämlich $\Psi_{R\uparrow}(1)$ $\Psi_{R\downarrow}(2)$ – $\Psi_{R\downarrow}(1)$ $\Psi_{R\uparrow}(2)$ R=A, B. Wenn man mit orthogonalen Funktionen arbeitet ergibt nur der kinetische Austausch eine antiferromagnetische Wechselwirkung. Die Formeln für die Anisotropiekomponenten findet man in der Arbeit von Moriya [6]. Es geht um Integrale der folgenden Art:

$$\int \! arPsi_{A\uparrow} \, \mathcal{H}^{_1} \, \mathcal{\Psi}_{_{B\downarrow}} \, dv$$

wobei

$$\mathcal{H}^{1} = \frac{P^{2}}{2 m} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{2 m^{2} c^{2}} \mathbf{S} \cdot (\operatorname{grad} V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p})$$

der Einelektronenhamiltonoperator ist.

Infolge der speziellen Form unserer Ausgangsfunktionen erhält man vom spinunabhängigen Teil von \mathcal{H}^1 keinen Beitrag. Es bleibt für die Anisotropien nur ein Term, herrührend von der Spin-Bahn-Kopplung in \mathcal{H}^1 . Es ist somit wahrscheinlich, dass für die Anisotropie vor allem der potentielle Austausch massgebend ist. Diese Aussage gilt nicht für den isotropen Austausch, der ja in KCl antiferromagnetisch ist. Wir vermuten also, dass der isotrope Austausch eine andere Ursache hat als die Anisotropien. Diese Vermutung wird noch bestärkt durch den folgenden Vergleich der Resultate in KCl und KBr:

für die Anisotropien gilt: J_s proportional zu a^{-3} (dies entspricht einem Faktor 1,15);

für den isotropen Austausch: KCl: $J/k \cong -1.3$ °K, KBr: $|J|/k \cong 0.2$ °K.

Es dürfte also zulässig sein, die Anisotropien herrührend vom kinetischen Austausch zu vernachlässigen. Es ist dann nur der Tensor (8) zu vergleichen mit der Differenz des aus den Experimenten ermittelten Tensors \mathbf{J}_s und dem Tensor für die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Wir berechnen $\mathbf{J}_{s,DD}$ unter denselben Annahmen, wie für Klasse 1 in KJ (vgl. Kap. 6.2). Da sowohl die Komponenten des gemessenen Tensors \mathbf{J}_s als auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ziemlich gut einem a^{-3} -Gesetz folgen, gelten die folgenden Aussagen für beide Wirtgitter KCl und KBr. Wir benützen die Werte für KCl. Man erhält

$$\mathbf{J}_{s,DD}/|\mu| = \begin{pmatrix} 87 & -435 & 374 \\ -221 & 528 \\ \text{sym.} & 134 \end{pmatrix}$$
 Gauss.

Es bleibt somit für den Austausch:

bei Wahl des in Kapitel 6.1

bei Wahl des zweiten möglichen

angegebenen Parametersatzes:

Parametersatzes:

$$\begin{pmatrix}
523 & 6 & -34 \\
404 & 35 \\
sym. & -927
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
523 & 864 & -34 \\
404 & -1090 \\
sym. & -927
\end{pmatrix}.$$

Der erste Parametersatz liefert nur kleine ausserdiagonale Komponenten und scheint damit der richtige zu sein. Die noch verbleibenden Differenzen lassen sich leicht aus den gemachten Vernachlässigungen erklären.

ANHANG

Berechnung der Resonanzfelder

Die folgenden Formeln können für zwei gekoppelte Zentren mit Spin 1/2 bzw. für ein Zentrum mit Spin 1 verwendet werden. Sie sind dann nützlich, wenn bei niedrigen Symmetrien die Hauptachsen der Tensoren \mathbf{J}_s , \mathbf{G}_A und \mathbf{G}_B nicht in kristallographische Richtungen fallen und daher nicht unmittelbar aus den Spektren bestimmt werden können.

Mit den Abkürzungen

$$\mathbf{R} = \mu \ \mathsf{G} \ \mathbf{H} = \mu \cdot \frac{1}{2} \left(\mathsf{G}_A + \mathsf{G}_B \right) \mathbf{H}$$

und

$$\Delta \mathbf{R} = \mu \Delta \mathbf{G} \mathbf{H} = \mu \cdot \frac{1}{2} (\mathbf{G}_A - \mathbf{G}_B) \mathbf{H}$$

schreibt sich der allgemeine Paar-Spin-Hamiltonoperator (1) folgendermassen:

$$\mathcal{H} = R \left(S_1 + S_2 \right) + \Delta R \left(S_1 - S_2 \right) - J \cdot \left(S_1 S_2 - \frac{1}{4} \right) + S_1 \cdot J_s \cdot S_2 + D \cdot \left(S_1 \times S_2 \right).$$

Als Bezugssystem dient ein mit dem Kristall fest verbundenes Koordinatensystem. Wenn man nun die effektiven Spinzustände so wählt, dass nicht von vornherein eine Achse ausgezeichnet wird, erhält man relativ einfache Formeln und bei jedem Schritt eine Kontrollmöglichkeit durch zyklische Permutation der Achsen.

Der Singulettzustand $\sigma_0 = 1/\sqrt{2} \ (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2)$ ist isotrop.

Die Triplettzustände transformieren formal wie Vektoren σ_k . Die Bedingung $S_k \sigma_k = 0 \ (k = x, y, z)$ entspricht der Wahl einer kartesischen Basis.

Es gilt:

$$egin{aligned} \mathcal{H} \, \cdot \, \sigma_{\mathbf{0}} &= \, J \, \cdot \sigma_{\mathbf{0}} + \sum_{k} \left(\varDelta \, R_{k} \, - rac{i}{2} \, D_{k}
ight) \! \sigma_{k} \; , \ \\ \mathcal{H} \cdot \! \sigma_{k} &= \left(\varDelta R_{k} \, + rac{i}{2} \, D_{k} \,
ight) \cdot \, \sigma_{\mathbf{0}} \, - \, i (\mathbf{R} imes \sigma_{k}) \, - rac{1}{2} \, \, \mathbf{J}_{s} \, \sigma_{k} \, . \end{aligned}$$

Zur Illustration sei die Diagonalisierung des Zeeman-Terms innerhalb des Tripletts betrachtet für den Fall $\mathbf{R} = (0, 0, Z)$. Das äussere Magnetfeld \mathbf{H} fällt dabei nur dann in die z-Richtung, wenn z eine Hauptachse des \mathbf{G} -Tensors ist. Die Eigenfunktionen sind:

$$|1, +1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{\sigma}_x + i \, \boldsymbol{\sigma}_y) = \alpha_1 \, \alpha_2$$
 mit dem Eigenwert $+R$
 $|1, 0\rangle = \boldsymbol{\sigma}_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \, \beta_2 + \beta_1 \, \alpha_2)$ mit dem Eigenwert 0
 $|1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{\sigma}_x - i \, \boldsymbol{\sigma}_y) = \beta_1 \, \beta_2$ mit dem Eigenwert $-R$

Für die exakte Berechnung der Energieniveaux muss man die Säkulargleichung lösen. Sie lautet:

X, Y, Z sind die Komponenten von R, ΔX , ΔY , ΔZ sind die Komponenten von ΔR , D_x , D_y , D_z sind die Komponenten von D.

Im folgenden werden die von uns benützten Näherungsformeln angegeben. Dabei betrachten wir zuerst den reduzierten Spin-Hamiltonoperator, der keine Mischterme $\Delta \mathbf{G}$ und \mathbf{D} enthält. Feldabhängig sind dann nur die Triplettzustände. Die Formeln gelten für den Fall äquivalenter Partner, weil dann aus Symmetriegründen keine Singulett-Triplett-Mischung auftritt; ferner näherungsweise für nichtäquivalente Partner solange die Mischterme klein sind gegenüber dem isotropen Austausch. In einem weiteren Abschnitt werden sodann die Korrekturen für die Triplett-Energien angegeben, welche durch die Singulett-Triplett-Mischung bedingt sind.

1. Behandlung des Triplett-Zustandes allein

Wir beschränken uns auf den Fall, wo die Zeeman-Energie $R = |\mu g_{eff} H|$ gross ist im Vergleich zur Nullfeldaufspaltung. Ausgangspunkt sind dann die Eigenfunktionen des Terms $i(\mathbf{R} \times \boldsymbol{\sigma}_k)$, d.h. die effektiven Spinzustände mit der ausgezeichneten Richtung parallel zu \mathbf{R} :

$$|1,+1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{1-x^2} \cdot e^{i\omega_x} \cdot \boldsymbol{\sigma}_x + \sqrt{1-y^2} \cdot e^{i\omega_y} \cdot \boldsymbol{\sigma}_y + \sqrt{1-z^2} \cdot e^{i\omega_z} \cdot \boldsymbol{\sigma}_z \right) \quad \text{zu } + R$$

$$|1, \quad 0\rangle = x \cdot \boldsymbol{\sigma}_x + y \cdot \boldsymbol{\sigma}_y + z \cdot \boldsymbol{\sigma}_z \qquad \qquad \text{zu } \quad 0$$

$$|1,-1\rangle = -(|1,+1\rangle)^* \qquad \qquad \text{zu } - R$$

x, y, z sind die Komponenten von e = R/R.

Für die Phasen gilt:
$$\sin(\omega_y - \omega_z) = -x/(\sqrt{1-y^2} \cdot \sqrt{1-z^2})$$
, $\cos(\omega_y - \omega_z) = -yz/(\sqrt{1-y^2} \cdot \sqrt{1-z^2})$.

Berechnet man in erster Ordnung die Korrekturen herrührend von \mathbf{J}_s , so erhält man folgende Werte:

$$\lambda_{+} = + R + \frac{1}{4} \cdot e \cdot J_{s} \cdot e$$
,
 $\lambda_{0} = -\frac{1}{2} \cdot e \cdot J_{s} \cdot e$,
 $\lambda_{-} = -R + \frac{1}{4} \cdot e \cdot J_{s} \cdot e$.

Die Resonanzbedingung lautet

für den unteren erlaubten Übergang: $h \nu = \lambda_0 - \lambda_-$, für den oberen erlaubten Übergang: $h \nu = \lambda_+ - \lambda_0$.

Für die Feldmitte zwischen zusammengehörenden erlaubten Übergängen und die Felddifferenz gelten die Formeln:

$$H_{M} = \frac{h v}{|\mu| \cdot g_{eff}} \qquad \Delta H = \frac{3}{2} \cdot \frac{(\mathbf{e} \cdot \mathbf{J}_{s} \cdot \mathbf{e})}{|\mu| \cdot g_{eff}}.$$

Die Lage der Doppelübergänge berechnet sich aus der Resonanzbedingung $h \nu = \lambda_+ - \lambda_-$ zu

$$H = \frac{h v}{|2 \mu g_{eff}|} = H_M/2 .$$

(Im X-Band mussten wir für die Doppelübergänge die Korrekturen zweiter Ordnung in J_s berücksichtigen.)

2. Mischung mit dem Singulett

Die Mischung mit dem Singulett wird in zweiter Ordnung berücksichtigt. Man erhält die folgenden Formeln, die allerdings nicht gelten, falls die Austauschenergie vergleichbar ist mit der Zeeman-Energie:

$$\lambda_0^{(2)} = -\frac{1}{J} \left[(e, \Delta R)^2 + \frac{1}{4} (e, D)^2 \right]$$

$$\lambda_{\pm}^{(2)} = -\frac{1}{2(J \mp R)} \left[\Delta R^2 - (e, \Delta R)^2 + \frac{1}{4} \cdot D^2 - \frac{1}{4} \cdot (e, D)^2 \mp (e, D, \Delta R) \right] \cdot$$

Umgerechnet auf die Felddifferenz ergibt sich (für das Feld in R und ΔR ist jeweils H_M einzusetzen):

$$\Delta H = \frac{1}{|\mu| g_{eff}|} \left\{ \frac{3}{2} \left(\mathbf{e} \cdot \mathbf{J}_{s} \cdot \mathbf{e} \right) + \frac{2}{J} \cdot \left[(\mathbf{e}, \Delta \mathbf{R})^{2} + \frac{1}{4} (\mathbf{e}, \mathbf{D})^{2} \right] + \frac{J}{(R^{2} - J^{2})} \left[\Delta R^{2} - (\mathbf{e}, \Delta \mathbf{R})^{2} + \frac{1}{4} D^{2} - \frac{1}{4} (\mathbf{e}, \mathbf{D})^{2} \right] - \frac{R}{(R^{2} - J^{2})} (\mathbf{e}, \mathbf{D}, \Delta \mathbf{R}) \right\} .$$

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. Wir danken auch der Leitung des IBM-Laboratoriums in Rüschlikon für einen namhaften Forschungskredit. Besonderer Dank gebührt den Mechanikern unserer Werkstatt für die sorgfältige Ausführung der komplizierten Kryostaten.

LITERATUR

- [1] Review: J. S. SMART in: *Magnetism III*, edited by G. T. RADO and H. SUHL (Academic Press 1963). Einzelne Arbeiten: z. B. J. H. E. GRIFFITHS, J. OWEN, J. G. PARK and M. F. PARTRIDGE, Proc. Roy. Soc. A 250, 84 (1959); K. L. BROWER, H. J. STAPLETON and E. D. BROWER, Phys. Rev. 146, 233 (1966); R. W. BENE, Phys. Rev. 178, 497 (1969).
- [2] H. G. Smith, R. M. Nicklow, L. J. Raubenheimer and M. K. Wilkinson, J. appl. Phys. 37, 1047 (1966).
- [3] H. R. Zeller and W. Känzig, Helv. phys. Acta 40, 845 (1967).
- [4] H. U. BEYELER, R. BAUMANN and W. KÄNZIG, Phys. kondens. Mat. 11, 286 (1970).
- [5] I. DZYALOSHINSKY, J. Phys. Chem. Solids 4, 241 (1958).
- [6] T. Moriya, Phys. Rev. 120, 91 (1960).
- [7] K. W. H. STEVENS, Rev. mod. Phys. 25, 166 (1953).
- [8] H. P. Baltes, J.-F. Moser and F. K. Kneubühl, J. Phys. Chem. Solids 28, 2635 (1967).
- [9] W. Känzig, J. Phys. Chem. Solids 23, 479 (1962).
- [10] F. Fischer, H. Gründig and R. Hilsch, Z. Phys. 189, 79 (1966).
- [11] J. P. GAYDA and C. BLANCHARD, J. Phys. 30, 827 (1969).
- [12] H. U. Beyeler und J. Muggli, private Mitteilung.
- [13] W. P. Wolf and R. J. Birgenau, Phys. Rev. 166, 376 (1968).
- [14] P. W. Anderson, Phys. Rev. 115, 2 (1959).
- [15] P. W. Anderson, in: Magnetism I, edited by G. T. Rado and H. Suhl (Academic Press 1963).