Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 40 (1967)

Heft: 7

Artikel: Die elektronische Struktur des O^-_2-Zentrums in den Alkalihalogeniden. I., Die paramagnetischen und optischen Spektren und ihre Interpretation

Autor: Zeller, H.R. / Känzig, W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113797

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: 12.07.2025

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

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

I. Die paramagnetischen und optischen Spektren und ihre Interpretation

von **H. R. Zeller** und **W. Känzig**
Laboratorium für Festkörperphysik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

(3. VI. 67)

Abstract. The superoxyde ion O_2^- can be substituted for a halide ion in certain alkali halides. We have investigated the thus produced O_2^--center by means of paramagnetic resonance and optical spectroscopy in several sodium-, potassium- and rubidium-halides. In particular we have measured the g-factors, the hyperfine interaction with the O^{17}-nuclei and with the nuclei of the neighbouring ions. For the investigation of the optical absorption the O_2^- centers were aligned through elastic deformation of the host lattice. The ultraviolet absorption band thus becomes dichroic, which enabled us to assign it to the transition $^2\Pi_g$–$^2\Pi_u$.

On the basis of the model for the O_2^- center a theory was developped which led to a quantitative understanding of the g-factor and of the hyperfine-structure. The expressions for the O^{17} hyperfine splitting contain four parameters that characterize the O_2^- molecule-ion independently of the host lattice and one crystal field parameter that results from the analysis of the g-factor.

The four molecular parameters are an effective spin density at the location of the oxygen nucleus and three different averages over $1/r^3$. The significance of these parameters is discussed in terms of the Unrestricted-Hartree-Fock approximation.

This paper might be essential for the understanding of the magnetic properties of alkali superoxydes.

1. Einleitung

Neutronenbeugungsexperimente [1] und Messung der magnetischen Suszeptibilität [2] haben ergeben, dass die Alkalisuperoxyde KO_2, RbO_2 und wahrscheinlich auch NaO_2 bei tiefer Temperatur antiferromagnetisch sind. Der Träger des Magnetismus ist das Molekül-Ion O_2^-. Die elektronische Struktur dieses Molekül-Ions und ihre Beeinflussung durch das Kristallfeld ist deshalb von grossem Interesse.

Merkwürdigerweise stammen viele spektroskopische Daten über Sauerstoff in Kristallen aus der Physik der Farbzentren. Schon POHL und seine Mitarbeiter fanden, dass sich Sauerstoff in Alkalihalogenide einbauen lässt [3]. Über die Struktur dieser Gitterdefekte existierten damals höchstens Vermutungen. Erst viel später wurde die Existenz eines O_2^--Zentrums mit paramagnetischer Resonanz nachgewiesen. Es handelt sich um ein O_2^--Molekül-Ion auf einem Halogengitterplatz [4]. Dieses Modell erlaubte die Interpretation von Fluoreszenzspektren von mit Sauerstoff dotierten Alkalihalogeniden [5]. Die Chemie des Einbaus von Sauerstoff in Alkalihalogenide, das photochemische Verhalten, die paramagnetische Resonanz und optische Absorption von verschiedenen Sauerstoffzentren sind in neuester Zeit von der Göttinger Gruppe eingehend untersucht worden, gleichsam als Fortsetzung alter Arbeiten der POHLschen Schule [6, 7].

Das O_2^--Zentrum ist indessen nicht nur interessant im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften der Alkalisuperoxyde, sondern auch wegen seines paraelastischen Verhaltens: Durch elastische Deformation des Wirtgitters lassen sich die O_2^--Zentren bei tiefen Temperaturen ausrichten. Die statischen und dynamischen Aspekte dieser Ausrichtung können im Detail mit Hilfe der paramagnetischen Resonanz untersucht werden [8]. Damit eröffnen sich auch neue Zugänge zum Studium der Elementarprozesse, welche die mechanische (paraelastische) Relaxation bewirken [9].

Die vorliegende Arbeit enthält die spektroskopischen Grundlagen, welche zum Verständnis des Verhaltens des O_2^--Molekül-Ions im Kristall notwendig sind. Das Molekül-Ion wurde als O_2^--Zentrum in neun verschiedene Alkalihalogenidkristalle eingebaut und mit paramagnetischer Resonanz untersucht. Durch Verwendung des Isotops O^{17} konnte die Hyperfeinstruktur studiert werden. Es gelang, sowohl die experimentell bestimmten g-Tensoren als auch die gemessenen Hyperfeinwechselwirkungen mit den O^{17}-Kernen darzustellen als eine Funktion von Kristallfeldparametern einerseits und Molekülparametern andererseits.

2. Die Herstellung der Präparate

Die meisten an Luft oder Sauerstoffatmosphäre gezogenen Alkalihalogenide (mit Ausnahme der Fluoride, sowie der Li-Halogenide) zeigen bei Anregung mit UV-Licht eine gelbe Fluoreszenz und bei tiefen Temperaturen paramagnetische Resonanzsignale, die dem O_2^--Zentrum zugeordnet werden können [4, 5]. Durch Hinzufügen sauerstoffhaltiger Zusätze zur Schmelze (KOH, K_2CO_3) lässt sich die Konzentration der O_2^--Zentren stark steigern. Die höchsten Konzentrationen (bis über 10^{19} cm^{-3}) erhält man, wenn man dem Schmelzgut metallisches Alkali oder direkt KO_2 beifügt [6] und den Kristall unter reiner trockener Sauerstoffatmosphäre zieht. In wesentlich kleineren Mengen kann man Sauerstoff in reine oder KOH-dotierte Kristalle eindiffundieren lassen durch Erhitzen in einem Strom trockenen O_2-Gases bis knapp unter den Schmelzpunkt. Dabei spielen sich folgende chemische Reaktionen ab: Im reinen Kristall

$$MCl + O_2 \rightarrow MO_2 + \frac{1}{2}\,Cl_2^{\nearrow} \tag{1}$$

im mit Hydroxyd dotierten Kristall

$$2\,MOH + \frac{3}{2}\,O_2 \rightarrow 2\,MO_2 + H_2O^{\nearrow}. \tag{2}$$

M steht für ein Alkalimetall. Um grosse Konzentrationen von O_2^--Zentren zu erhalten, muss man den Cl- bzw. H_2O-Partialdruck möglichst tief halten. Das Gleichgewicht der Reaktion (2) wurde von H. Lux, R. Kuhn und T. Niedermaier in Alkalihydroxydschmelzen untersucht [10].

Nach diesen Autoren wird LiO_2 in LiOH-Schmelzen nicht gebildet. NaO_2 entsteht höchstens in Spuren. In Schmelzen von KOH, RbOH und CsOH erhält man Ausbeuten von bis zu 60 Gewichtsprozent MO_2.

Diese Ergebnisse lassen sich nicht direkt auf den Einbau von O_2^--Zentren anwenden. Sie scheinen aber zu erklären, dass man in den Li-Halogeniden keine O_2^--Zentren beobachtet, während man in den Na-Halogeniden kleine und in den K- und Rb-Halogeniden recht grosse Konzentrationen von O_2^--Zentren erzielen kann. In den Cs-Halogeniden findet man keine paramagnetische Resonanz von O_2^-. Es wird ver-

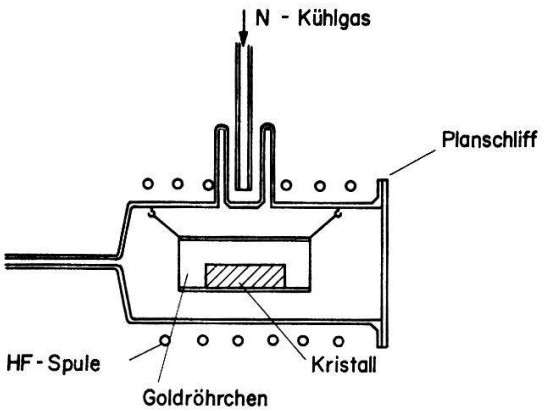
mutet, dass dies mit einer Bahnentartung des O_2^--Zentrums in Kristallen der CsCl-Struktur zusammenhängen könnte. Versuche, die Spinresonanz sichtbar zu machen durch Aufhebung der Entartung durch elastische Deformation des Kristallgitters, schlugen indessen fehl.

Zur Dotierung mit natürlichem O_2-Isotopengemisch wurden die Kristalle im allgemeinen in einem Strom getrockneten und gereinigten Sauerstoffs für einige Stunden bis knapp unter den Schmelzpunkt erhitzt. Verwendet wurden kommerziell erhältliche, reine synthetische Kristalle (HARSHAW CHEM. Co), sowie in eigener Anlage nach der KYROPOULOS-Methode gezogene, mit Hydroxyd dotierte Präparate. Typische Konzentrationen von O_2^--Zentren in KCl sind 10^{16} cm^{-3} für reine und 10^{17} cm^{-3} für OH^- dotierte Ausgangskristalle.

Bei der Dotierung mit O^{17}-angereichertem Sauerstoff stellen sich folgende Probleme: Da O^{17} sehr teuer ist, stehen nur geringe Gasmengen (in unserem Fall 100 cm^3 NTP) zur Verfügung. Dem heissen Kristall entweichen kleine Mengen von Halogen und H_2O. Aus diesem Grunde muss das Gas ständig gereinigt werden. Ofenmaterialien wie Quarz usw. fallen ausser Betracht, da sie bei den erforderlichen hohen Temperaturen das Sauerstoff-Isotop austauschen.

Das Problem wurde folgendermassen gelöst: Figur 1 zeigt den Ofen für die Dotierung mit O^{17} angereichertem Sauerstoff. In einem Pyrexrohr befindet sich an einem Golddraht aufgehängt ein kleines Goldröhrchen, das von aussen mit einem Hochfrequenzsender geheizt wird. Im Goldröhrchen liegt der zu dotierende Kristall. Das Pyrexrohr wird durch ein Gebläse gekühlt. Das aus dem Kristall entweichende Halogengas und der Wasserdampf werden an einem Kühlfinger kondensiert, welcher von frisch verdampftem Stickstoff gekühlt wird. Die zur Füllung des heissen Ofens bis auf 760 mm Hg benötigte Gasmenge beträgt ca. 50 cm^3 NTP. Durch Ausfrieren mit flüssigem Wasserstoff kann man das Gas von der Vorratsampulle in den Ofen und zurück umfüllen.

Auf diese Weise lassen sich in den Kalium- und Rubidiumhalogeniden Konzentrationen von O_2^--Zentren erzielen, welche zur Messung der paramagnetischen Resonanz von $(O^{16}–O^{17})^-$ ausreichen. In mit Hydroxyd dotierten Kristallen stellt sich das Isotopengleichgewicht bei den verwendeten Temperaturen innerhalb von wenigen Stunden ein, sodass solche Kristalle ohne weiteres als Ausgangsmaterial verwendet werden können.



Figur 1

Ofen zur Dotierung von Alkalihalogenidkristallen mit O^{17} angereichertem Sauerstoff.

3. Das Modell des Zentrums

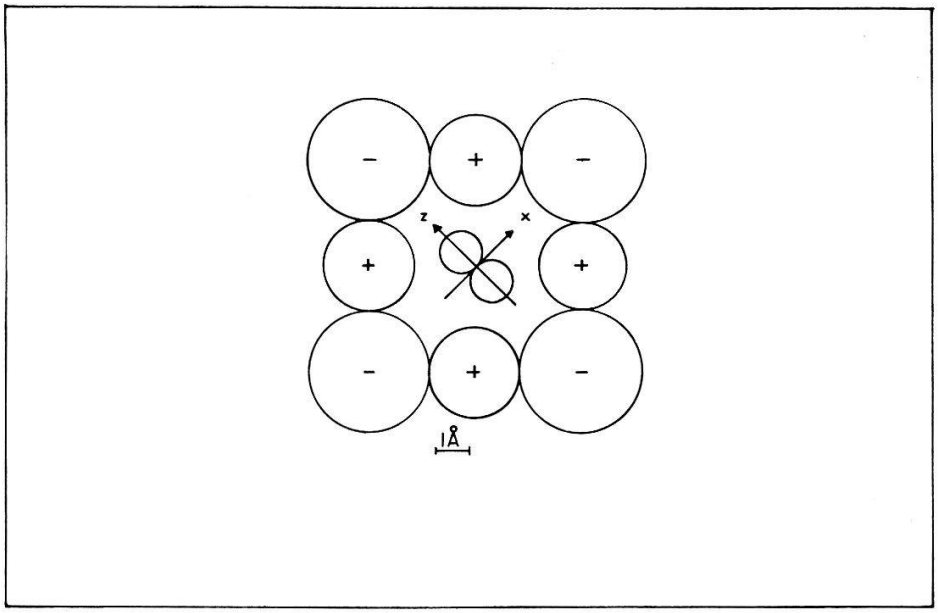
Das freie Superoxyd-Ion O_2^- hat folgende elektronische Konfiguration:

$$(1\,\sigma_g)^2\,(1\,\sigma_u)^2\,(2\,\sigma_g)^2\,(2\,\sigma_u)^2\,(3\,\sigma_g)^2\,(1\,\pi_u)^4\,(1\,\pi_g)^3$$

mit einem $^2\Pi_g$ Grundzustand.

Über den Kernabstand des freien O_2^- sind keine experimentellen Resultate bekannt. Nimmt man an, dass der Kernabstand vor allem durch die Anzahl antibindender Elektronen und weniger durch die verschiedenen Zustände der gleichen Elektronenkonfiguration bestimmt wird, so kann man zwischen den aus Experimenten bekannten Kernabständen von O_2^+, O_2 und O_2^{--} interpolieren und erhält für O_2^- $r = 1{,}32$–$1{,}35$ Å [11]. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem röntgenographisch gefundenen Kernabstand des O_2^--Molekül-Ions in KO_2 und NaO_2 [11].

Die Vibrationsfrequenzen von O_2^- sind in den verschiedenen Alkalihalogeniden sowie in den Superoxyden ungefähr gleich (1170 cm^{-1} in KCl [5], 1145 cm^{-1} in KO_2 und 1142 cm^{-1} in NaO_2 [12]). Deshalb darf man auch die Kernabstände als ungefähr gleich annehmen. In allen betrachteten Alkalihalogeniden ist der Kernabstand von O_2^- kleiner als der Radius des entsprechenden Halogenid-Ions. Die Tatsache, dass sich das O_2^- Molekül-Ion noch bei tiefen Temperaturen umorientieren lässt, dürfte damit zusammenhängen. Nach Känzig und Cohen [4] befindet sich O_2^- auf einem Halogengitterplatz. Die Bindungsachse ist [110], so dass das Zentrum orthorhombische Symmetrie besitzt. Figur 2 zeigt das Modell des Zentrums, wie es sich auf Grund der Winkelabhängigkeit der paramagnetischen Resonanz-Spektren ergab.



Figur 2

Modell des O_2^--Zentrums in Alkalihalogeniden (die Ionenradien entsprechen KCl).

4. Experimentelle Resultate

a) *Paramagnetische Resonanz des* $(O^{16}$–$O^{16})^-$-*Zentrums*

Das O^{16}-Isotop hat kein magnetisches Kernmoment. Deshalb beruht die Aufspaltung zwischen den Linien allein auf der Anisotropie des g-Faktors. Für eine

allgemeine Orientierung des Kristalls im Magnetfeld treten (wenn man von der Hyperfeinwechselwirkung mit der Umgebung absieht) sechs Resonanzlinien, entsprechend den sechs verschiedenen Flächendiagonalen der kubischen Elementarzelle, auf. Die Hauptkomponenten des g-Tensors sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

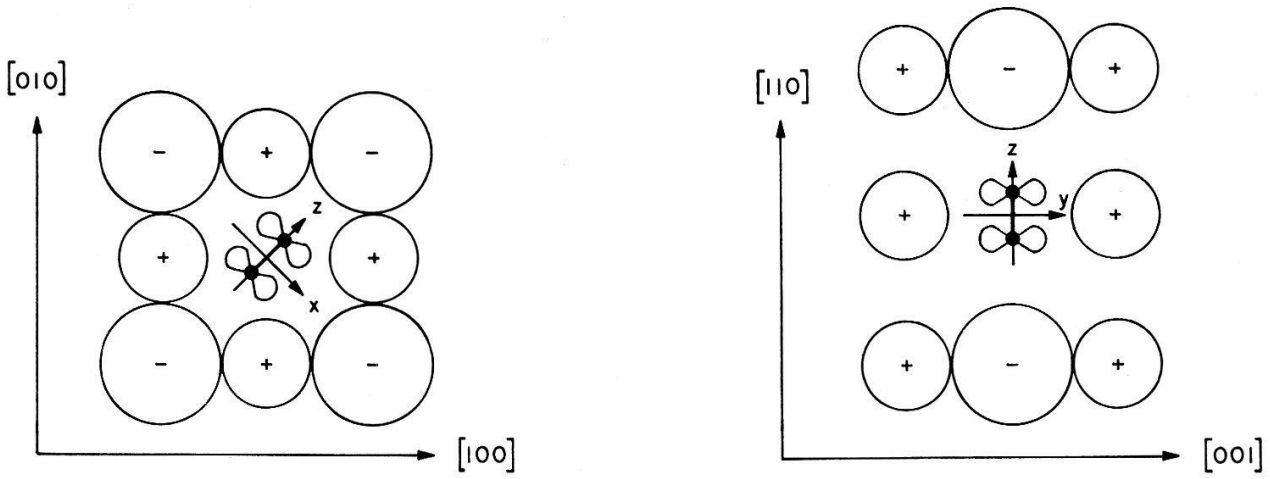
Hauptkomponenten des g-Tensors gemessen bei $T = 11\,°K$ und 9,2 kMHz ($x = [110]$, $y = [001]$, $z = [1\bar{1}0]$). Die Achsenbezeichnung entspricht Figur 2. Die Bezugssubstanz ist polykristallines Diphenylpicrylhydrazil mit $g = 2{,}0034$.

	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	Fehler
NaCl	1,9483	1,9436	2,4529	± 0,0005
NaBr	1,9705	1,9663	2,3733	
NaJ	1,9996	2,0004	2,1859	
KCl	1,9512	1,9551	2,4360	± 0,0001
KBr	1,9268	1,9314	2,5203	
KJ	1,9370	1,9420	2,4859	
RbCl	1,9836	1,9846	2,2947	± 0,001
RbBr	1,9745	1,9763	2,3425	± 0,001
RbJ	1,9674	1,9695	2,3774	± 0,0003

Bezeichnet man mit g_e den spektroskopischen Aufspaltungsfaktor des freien Elektrons, so wird $g_{zz} > g_e$ und $g_{xx} \approx g_{yy}$. Daraus folgt, dass z die Molekülachse ist. Hingegen lässt sich nicht ohne weiteres sagen, ob die Achse der p-Funktion des ungepaarten Elektrons in der x- oder y-Richtung liegt.

Die Analyse des g-Faktors (Abschnitt 5) zeigt, dass sich die Orientierung der p-Funktion aus dem Vorzeichen von $g_{xx} - g_{yy}$ bestimmen lässt. Für die K- und Rb-Halogenide ist der Grundzustand $^2\Pi_g^x$, für O_2^- in NaCl, NaBr und eventuell auch in NaJ $^2\Pi_g^y$. Figur 3 zeigt die Lage der p-Funktion des ungepaarten Elektrons in den verschiedenen Alkalihalogeniden.

Die Linienbreite der paramagnetischen Resonanz (EPR) ist sehr stark temperaturabhängig. Als Beispiel diene das Verhalten von O_2^- in KCl: Bei 78 °K tritt (nur in



Figur 3

Orientierung der π-Funktion des ungepaarten Elektrons des O_2^--Zentrums.
a) In den K- und Rb-Halogeniden b) In NaCl, NaBr und evtl. NaJ.

extrem hoch dotierten Präparaten sichtbar) eine einzige, mehrere hundert Gauss breite Linie auf. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Linienbreite ab, und das Spektrum spaltet entsprechend der Anisotropie des g-Faktors auf. Unterhalb 14 °K bleibt die Linienbreite konstant und kann (mit Ausnahme von O_2^- in NaJ), unaufgelöster Hyperfeinstruktur zugeschrieben werden.

Tabelle 2

Linienbreite der paramagnetischen Resonanz für H_0 längs der Achsen x, y und z des Zentrums. $T = 11$ °K, $f = 9{,}2$ kMHz (Abstand zwischen den Maxima der ersten Ableitung des Absorptionssignals, alle Werte in Gauss).

	$H_0 \parallel x$	$H_0 \parallel y$	$H_0 \parallel z$
NaCl	7,0	7,1	5,3
NaBr	8,6	7,7	6,9
NaJ[a])	9,6	10,4	6,8
KCl	5,4	3,4	3,5
KBr	4,3	3,0	3,2
KJ	3,4	2,7	2,7
RbCl	31,8	21,3	26,0
RbBr	24,5	19,3	26,8
RbJ	20,5	15,2	18,6

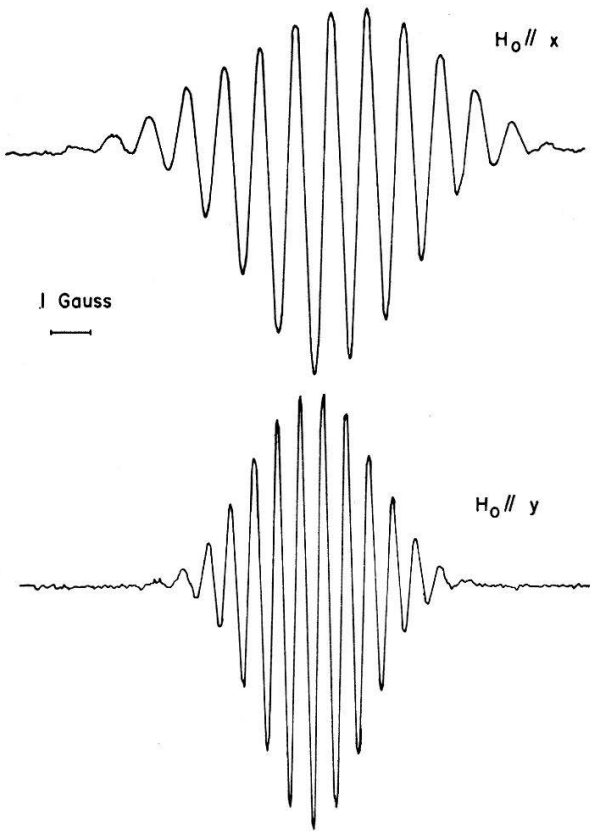
[a]) Für NaJ wurde die Linienbreite bei $T = 2{,}15$ °K gemessen.

Die gemessenen Linienbreiten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In den Kalium-Halogeniden sind die Linienbreiten für H_0 parallel zu y und z ungefähr gleich, während sie für H_0 parallel zu x deutlich grösser sind. Für die speziellen Orientierungen $H_0 \parallel x$ und $H_0 \parallel y$ beobachtet man in KCl eine teilweise aufgelöste Hyperfeinstruktur (HFS), herrührend von vier äquivalenten Kernen mit Spin 3/2 (Figur 3). Aus der Geometrie des Zentrums folgt, dass es sich um K-Kerne handeln muss (vgl. Figur 2). In den *K-Halogeniden* wird demnach die Linienbreite vor allem durch die nicht oder nur teilweise aufgelöste Hyperfeinwechselwirkung mit den umgebenden Kaliumkernen verursacht. Wie der Vergleich zwischen den verschiedenen K-Halogeniden zeigt, beeinflusst das magnetische Moment der Halogenkerne die Linienbreite nur schwach.

In den *Rubidium-Halogeniden* liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Auch hier beobachtet man für $H_0 \parallel x$ und $H_0 \parallel y$ eine teilweise aufgelöste HFS, herrührend von vier äquivalenten Rb-Kernen. Die gemessene Linienform stimmt mit derjenigen überein, die auf Grund der Häufigkeit und des magnetischen Momentes der verschiedenen Rb-Isotope berechnet wurde. Auch hier wird demnach die Linienbreite durch Hyperfeinwechselwirkung mit den Alkalikernen bestimmt.

Sowohl für die verschiedenen K- wie auch für die Rb-Halogenide lässt sich die Linienbreite ΔH ungefähr in der Form $\Delta H = c.\, \mu/a^3$ schreiben (μ = magnetisches Moment des K- bzw. Rb-Kerns, a = Gitterkonstante). Das zeigt, dass auch in den Fällen, wo keine Aufspaltung der Linien sichtbar ist, die Linienbreite vorwiegend durch Hyperfeinwechselwirkung mit K- bzw. Rb-Kernen verursacht wird. Die Konstante c ist in den Rb-Halogeniden nicht ganz einen Faktor zwei grösser als in den K-Halogeniden. Versucht man, c mit Hilfe eines einfachen Punktdipolmodells zu berechnen, so ist das berechnete c ungefähr eine Grössenordnung kleiner als das ge-

messene. Man muss daher zur Beschreibung der HFS mit den Nachbarkernen eine leichte kovalente Bindung berücksichtigen. Dies wird in Abschnitt 6 diskutiert.



Figur 4

2. Ableitung des EPR-Absorptionssignals des O_2^--Zentrums in KCl. $T = 11\,°K$, $f = 9{,}2$ kMHz.

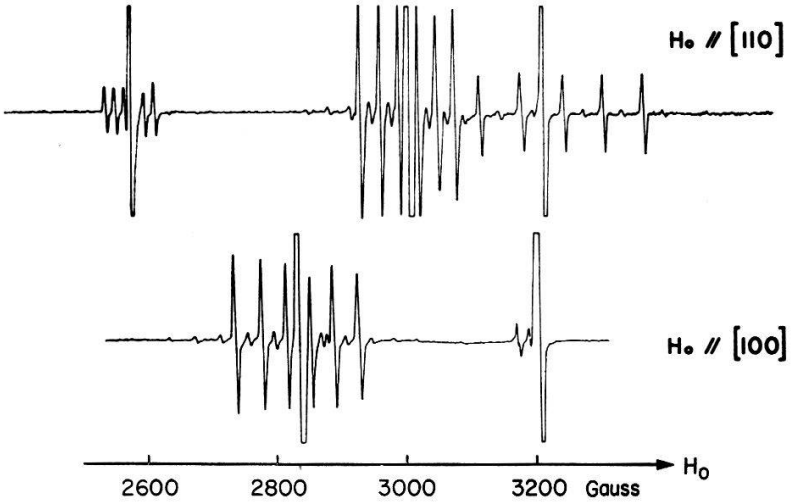
In den *Na-Halogeniden* ist keine aufgelöste HFS mit Nachbarkernen sichtbar. Trotz der kleineren Gitterkonstante von NaCl ist die Linienbreite, bezogen auf das magnetische Moment des Alkalikerns, viel kleiner als in KCl. Zudem nimmt in der Reihe NaCl, NaBr, NaJ die Linienbreite trotz zunehmender Gitterkonstante zu. Im Gegensatz zu den K- und Rb-Halogeniden scheint also die Linienbreite in den Na-Halogeniden vorwiegend durch Wechselwirkung mit Halogenkernen verursacht zu werden.

b) *Beschreibung der Hyperfeinstruktur des* $(O^{16}\text{–}O^{17})^-$*-Zentrums*

O^{17} ist das einzige stabile Sauerstoffisotop, das mit $I = 5/2$ einen von Null verschiedenen Kernspin besitzt. In natürlichem Sauerstoff beträgt das Isotopenverhältnis: $O^{16} = 99{,}759\%$, $O^{18} = 0{,}2039\%$, $O^{17} = 0{,}0374\%$. Daraus ergibt sich beim natürlichen Isotopengemisch für das Verhältnis der Intensitäten einer $(O^{16}\text{–}O^{16})^-$ EPR-Linie zu einer $(O^{16}\text{–}O^{17})^-$ EPR-Linie ca. $10^4:1$, wobei noch berücksichtigt ist, dass sich bei $(O^{16}\text{–}O^{17})^-$ die Intensität auf sechs Hyperfeinlinien verteilt. In hochdotierten Präparaten konnte die HFS, herrührend von $(O^{16}\text{–}O^{17})^-$-Zentren, in natürlicher Isotopenkonzentration nachgewiesen werden. Die meisten Messungen wurden jedoch an Präparaten durchgeführt, die mit O^{17}-angereichertem Sauerstoff dotiert waren. (O^{17} angereicherter Sauerstoff enthält ebenfalls viel O^{18}. In der paramagneti-

schen Resonanz kann zwischen O^{16} und O^{18} nicht unterschieden werden. Wenn hier von O^{16} die Rede ist, so ist ein Gemisch von O^{16} und O^{18} gemeint).

Typische EPR-Spektren sind in Figur 5 wiedergegeben. Zwischen den Linien des $(O^{16}–O^{17})^-$-Zentrums liegen noch die sehr schwachen Linien des $(O^{17}–O^{17})^-$-Zentrums.



Figur 5

Elektronenspinresonanzspektren von O_2^--Zentren in KCl. 20% O^{17}, $f = 8{,}8$ kMHz, $T = 11\,°K$.

Die gemessenen Verhältnisse der Intensitäten der Isotoplinien stimmen genau mit denjenigen überein, die auf Grund der vom Hersteller (YEDA Rehovoth Israel) angegebenen Isotopenkonzentration berechnet wurden. Das bestätigt, dass am paramagnetischen Zentrum zwei äquivalente Sauerstoffkerne beteiligt sind.

Tabelle 3

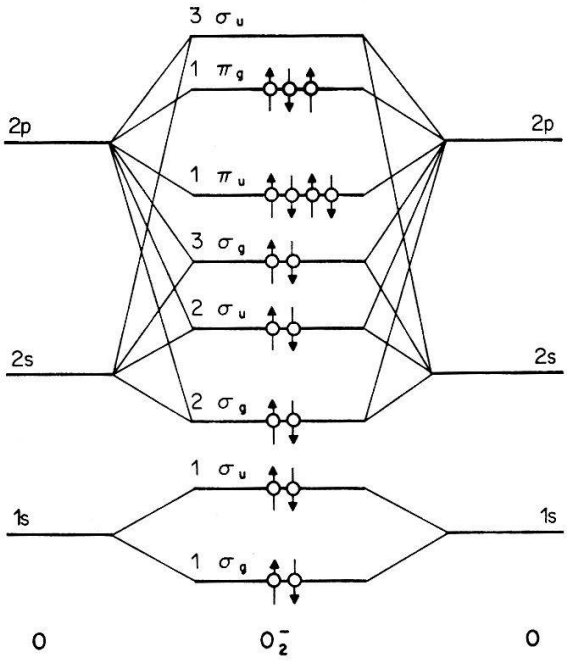
Hauptkomponenten des Hyperfeinstrukturtensors gemessen bei 11 °K und 9,2 kMHz für das $(O^{16}–O^{17})^-$-Zentrum (alle Werte in MHz).

	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
KCl	189,3 ± 0,2	0 (± 10)	55,1 ± 0,2
KBr	181,3 ± 0,2	0 (± 10)	71,1 ± 0,2
KJ	184,3 ± 0,2	0 (± 10)	64,2 ± 0,2
RbCl	201,6 ± 1,5	nicht aufgelöst	nicht aufgelöst
RbJ	193,7 ± 0,5	nicht aufgelöst	nicht aufgelöst

Die gemessenen Hauptkomponenten des Tensors für die Hyperfeinwechselwirkung des $(O^{16}–O^{17})^-$-Zentrums in den Kalium- und Rubidium-Halogeniden sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Das Maximum der Aufspaltung wird für $H_0 \parallel x$ beobachtet. Dies bestätigt den Befund, dass die Achse der p-Funktion des ungepaarten Elektrons in der x-Richtung liegt. Für $H_0 \parallel y$ ist keine aufgelöste Hyperfeinaufspaltung sichtbar. In den Rubidiumhalogeniden ist die Hyperfeinwechselwirkung mit dem O^{17}-Kern sehr schlecht aufgelöst, da die EPR-Linien infolge des grossen magnetischen Momentes des Rubidiumkerns sehr breit sind (vgl. Tabelle 2). In den Natriumhalogeniden liess sich mit unserer Dotierungsmethode keine ausreichende Konzentration von Zentren erzielen, um die HFS des $(O^{16}–O^{17})^-$-Zentrums messen zu können.

c) *Niveauschema und optische Eigenschaften des O_2^--Zentrums*

Das Einelektronen-Niveauschema des freien O_2^- ist qualitativ in Figur 6 dargestellt. Eine Übersicht über die sich aus den verschiedenen Elektronenkonfigurationen ergebenden angeregten Zustände wird in [II][1]) gegeben. Über Anregungsenergien und Potentialkurven angeregter Zustände von negativen Molekül-Ionen ist bis jetzt sehr wenig bekannt [30]. Ein genaueres Studium der optischen Eigenschaften des O_2^--Zentrums scheint daher interessant. O_2^- in KCl hat eine optische Absorptionsbande im Ultravioletten bei 5,09 eV mit einer Halbwertsbreite von 1,2 eV [6]. Bei Einstrahlung in diese Bande fluoresziert der Kristall gelbgrün. Das kurzwellige Ende der Fluoreszenzbande fällt mit dem langwelligen Ende der Exzitationsbande zusammen, was darauf schliessen lässt, dass die Fluoreszenzemission nicht aus einem Zwischenniveau erfolgt [5]. Die Emission entspricht einem Übergang vom Vibrationsgrundzustand des angeregten Niveaus in die angeregten Vibrationszustände des elektronischen Grundniveaus.



Figur 6

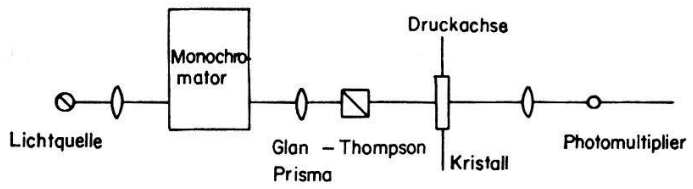
Einelektronen-Niveauschema des O_2^--Molekülions. Die schrägen Striche geben an, welche Atom-Orbitale zum Molekül-Orbital kombinieren.

Es stellt sich nun die Aufgabe, die beobachteten optischen Übergänge den auf Grund des Niveauschemas zu erwartenden Übergängen zuzuordnen. Das wird möglich durch das Studium ihres Polarisationscharakters. Im Falle der V_K-Zentren gelang dies durch selektives Ausbleichen der Zentren mit polarisiertem Licht und gleichzeitiger Messung der paramagnetischen Resonanz. Diese Methode versagt hier, da das O_2^--Zentrum selbst bei sehr tiefen Temperaturen die Orientierung seiner Bindungsachse ändert. (Tatsächlich gab der negative Ausgang solcher optischer Ausrichtungsversuche Anlass zur Untersuchung der paraelastischen Eigenschaften des O_2^--Zentrums.) Die von uns benützte Methode beruht auf der Paraelastizität des O_2^--

[1]) R. T. Shuey und H. R. Zeller, folgende Arbeit in diesem Heft.

Zentrums [8]. Bei tiefen Temperaturen lassen sich die Zentren durch mechanische Spannung ausrichten. Die paraelastischen Kopplungskonstanten sind bekannt. Aus dem durch die mechanische Spannung induzierten Dichroismus lässt sich der Polarisationscharakter des Übergangs bestimmen.

Figur 7 zeigt die Anordnung zur Messung der optischen Absorption mit polarisiertem Licht beim Anlegen einer einachsigen mechanischen Spannung an den Kristall. Die Intensität der Fluoreszenz wird prinzipiell gleich gemessen, nur liegt der Photomultiplier auf der Achse senkrecht zur Lichteinfallsrichtung und zur Druckachse. Der Kristall befindet sich in einem He-Kryostaten und wird mit Gas gekühlt.



Figur 7

Anordnung zur Messung der Druckabhängigkeit der optischen Absorption

Durch einen Druck X längs [111] wird die sechsfache Orientierungsentartung der O_2^--Zentren aufgehoben, indem die Molekül-Ionen, deren Bindungsachse senkrecht steht auf [111] eine um ΔU_1 tiefere Energie haben, als diejenigen, deren Bindungsachse einen Winkel von 35,26° mit [111] einschliesst. Nach der Arbeit über die Paraelastizität [8] gilt für das Besetzungsverhältnis der beiden Orientierungsniveaux:

$$\ln\,[N\,(90°)\,/\,N\,(35°)] = \frac{\Delta U_1}{k\,T} = \frac{\beta_1 X}{k\,T} \tag{3}$$

wobei für KCl $\beta_1 = 5{,}00\ 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3$ ist.

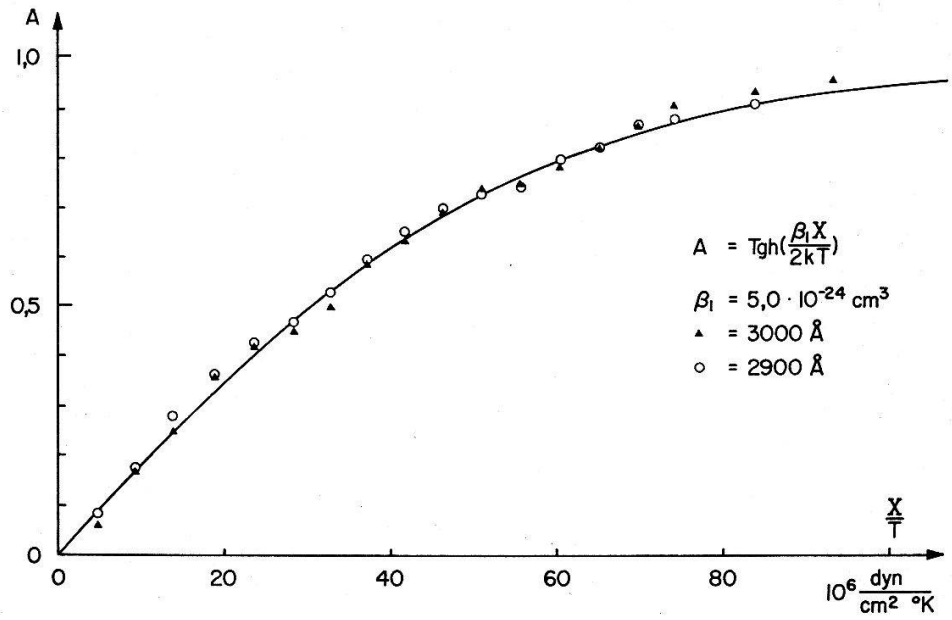
Wir erhalten die Ausrichtung A aus dem Unterschied zwischen den Extinktionskoeffizienten für senkrecht und parallel zur Druckachse polarisiertes Licht.

$$A = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)^X_{[1\bar{1}0]} - \log\left(\frac{I_0}{I}\right)^X_{[111]}}{\lim\limits_{X\to\infty}\left[\log\left(\frac{I_0}{I}\right)^X_{[1\bar{1}0]} - \log\left(\frac{I_0}{I}\right)^X_{[111]}\right]}\,. \tag{4}$$

Bei einer Boltzmannverteilung über die beiden Orientierungsniveaux wird:

$$A = T g h\left(\frac{\beta_1 X}{2\,k\,T}\right). \tag{5}$$

In Figur 8 sind die Messwerte und die daran angepasste berechnete Kurve eingezeichnet. Gemessen wurde in der langwelligen Flanke der Absorptionsbande, da dort andere unter Druck ausrichtbare Defekte, deren Absorption mit der des O_2^--Zentrums überlappt, nicht stören. Die gleichen Messungen wurden ebenfalls für Druck längs [100] ausgeführt und ergeben eine Zunahme der Absorption für [001]- bzw. [010]-polarisiertes Licht und eine Abnahme für [100]-polarisiertes Licht. Die aus den optischen Messungen erhaltene Kopplungskonstante β_4 stimmt befriedigend mit der aus der paramagnetischen Resonanz gefundenen überein [8].



Figur 8

Anisotropie der optischen Absorption des O_2^--Zentrums bei Druck längs [111]. In der berechneten Kurve $T\,g\,h\,(\beta_1\,X)/2\,k\,T$ wurde für β_1 der aus der paramagnetischen Resonanz gefundene Wert $\beta_1 = 5{,}0 \cdot 10^{-24}\ cm^3$ [8] eingesetzt.

Die Intensität des emittierten Fluoreszenzlichtes bei Einstrahlung mit polarisiertem Licht folgt der gleichen Druckabhängigkeit wie die Intensität des absorbierten Lichtes. Macht man die Extinktion so klein, dass sie proportional zur absorbierten Lichtintensität wird, so ist die Intensität des Fluoreszenzlichtes proportional zur Extinktion. Insbesondere wird dann die Differenz der Emissionsintensitäten für senkrecht und parallel zur Druckachse polarisiertes Exzitationslicht proportional zu A. Die Änderung der Fluoreszenzintensität beim Anlegen und Entfernen des Druckes ist von blossem Auge gut sichtbar. Das Fluoreszenzlicht wurde ebenfalls auf eine eventuelle Polarisation untersucht. In Übereinstimmung mit den Resultaten von Rolfe [5] zeigte es sich, dass das emittierte Licht auch bei ausgerichteten Zentren nicht oder höchstens zu einigen % polarisiert ist. Die Zentren scheinen durch die Anregung umorientiert zu werden. Damit ist eindeutig gezeigt, dass die Absorptionsbande bei 5,09 eV, sowie die Fluoreszenz bei Einstrahlung in diese Bande von O_2^--Zentren herrühren.

Wir versuchen jetzt auf Grund der Druckabhängigkeit der optischen Absorption die Absorptionsbande einem Übergang im Niveauschema von Figur 6 zuzuordnen. Die möglichen Übergänge kann man in drei Arten mit verschiedenem Polarisationscharakter unterteilen:

1. Σ-polarisierte Übergänge (Beispiel Π_g^x–Π_u^x) werden angeregt, falls der E-Vektor des Lichtes parallel zur Zentrenachse (z-Achse) liegt. Da sich sowohl bei Anlegen eines Drucks parallel [100] als auch parallel [111] die Zentrenachsen vorwiegend senkrecht zur Druckachse stellen, erwartet man in beiden Fällen eine Zunahme der optischen Absorption für senkrecht zur Druckachse polarisiertes und eine Abnahme der Absorption für parallel zur Druckachse polarisiertes Licht.

2. Π^x-polarisierte Übergänge (Beispiel Π_g^x–Σ_u) werden angeregt, falls der E-Vektor des Lichtes in der x-Achse liegt. Für Druck längs [100] nimmt die Absorption in

Funktion des Druckes zu für senkrecht zum Druck polarisiertes Licht, und nimmt ab für parallel zum Druck polarisiertes Licht. Bei Druck längs [111] tritt das umgekehrte Verhalten auf; die Absorption nimmt zu für parallel zum Druck polarisiertes Licht und nimmt ab für senkrecht zum Druck polarisiertes Licht.

3. Π^y-polarisierte Übergänge (Beispiel Π_x^y–Σ_u) werden angeregt, falls der E-Vektor des Lichtes in der y-Achse liegt. Für Druck längs [100] nimmt die Absorption zu für parallel zum Druck polarisiertes Licht, und sie nimmt ab für senkrecht zur Druckachse polarisiertes Licht. Für Druck längs [111] tritt keine Druckabhängigkeit der optischen Absorption auf.

Im Experiment fanden wir sowohl für Druck längs [100] als auch für Druck längs [111] eine Zunahme der Absorption für senkrecht zum Druck polarisiertes Licht und eine Abnahme für parallel zum Druck polarisiertes Licht. Das heisst, dass der betrachtete Übergang vorwiegend Σ-polarisiert ist, und dass das Dipolmoment des Übergangs im wesentlichen in die z-Achse fällt. (Die im Experiment stets auftretenden Abweichungen von der homogenen einachsigen Spannung verunmöglichen eine exakte Bestimmung der Richtung des Dipolmoments).

Fischer, Gründig und Hilsch [6] haben aus dem photochemischen Verhalten von Sauerstoffzentren in KCl den Zusammenhang zwischen Absorptionskonstanten und Zentrenkonzentration bestimmt. Daraus lässt sich aus der Formel von Smakula [13] die Oszillatorenstärke der 5,09 eV Bande bestimmen. Man erhält:

$$f = 0{,}051$$

Andererseits gilt [13]:

$$f = \frac{8\,\pi^2}{3}\,\frac{m_e\,\nu}{h\,e^2}\,|\langle m \mid D \mid n \rangle|^2 \tag{6}$$

$\langle m \mid D \mid n \rangle$ ist das Matrixelement für den Dipolübergang zwischen den Niveaux n und m. Für einen Σ-polarisierten Sub-Rydberg-Übergang lässt sich dieses Matrixelement abschätzen, wenn man den Vibrationsanteil und die Konfigurationswechselwirkung vernachlässigt. Man erhält:

$$|\langle m \mid D \mid n \rangle| = \frac{e}{2}\,R\,. \tag{7}$$

Setzt man für den Kernabstand $R = 1{,}3$ Å, so berechnet sich f aus (6) und (7) zu

$$f = 0{,}19\,.$$

Das so berechnete f ist ungefähr um einen Faktor vier grösser als das gemessene, was im Rahmen der sehr groben Approximation befriedigend ist. Tatsächlich erwartet man auf Grund der gemachten Vernachlässigungen, dass das berechnete f zu gross ist.

Der betrachtete Σ-polarisierte Übergang entspricht $\Delta\Lambda = 0$. Nun ist es aber möglich, dass ein Übergang mit $\Delta\Lambda = 1$ infolge der Spin-Bahn-Kopplung Σ-polarisiert sein könnte. Seine Oszillatorenstärke wäre etwa das λ/E-fache des oben diskutierten Wertes. Nach Abschnitt 5 ist aber λ/E sehr klein, nämlich etwa 0,003, sodass diese Möglichkeit ausgeschlossen werden muss.

Es handelt sich also mit Sicherheit um einen Übergang mit $\Delta\Lambda = 0$. Der Übergang mit $\Delta\Lambda = 0$ und der kleinsten Energie ist ${}^2\Pi_g$–${}^2\Pi_u$. Nach den Rechnungen von Kotani et al. [17] sollte er bei ca. 5 eV auftreten. Alle andern in Frage kommenden

Übergänge haben Energien von mehr als 10 eV. Wir ordnen deshalb die 5,09 eV Bande dem Übergang $^2\Pi_g$–$^2\Pi_u$ zu.

Die Bande bei 6,4 eV in KCl entspricht sehr wahrscheinlich einem Ladungsübergang auf das Gitter [6] und wurde von uns nicht untersucht.

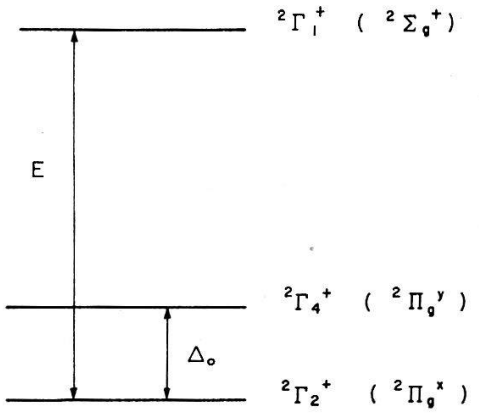
Nach [31] haben die Zustände $^4\Sigma_u^-$ und $^2\Delta_u$ (siehe auch Tabelle I in [II]) die tiefere Energie als $^2\Pi_u$. Der optische Dipolübergang vom Grundzustand $^2\Pi_g$ zu $^4\Sigma_u^-$ ist verboten (Spin). Der Übergang $^2\Pi_g$–$^2\Delta_u$ ist erlaubt, aber seine Oszillatorenstärke ist viel kleiner als für den Übergang $^2\Pi_g$–$^2\Pi_u$. Auf Grund der Potentialkurven von [31] würde man auf der langwelligen Seite der 5,09 eV-Bande eine weitere schwache Bande erwarten. Eine solche Bande konnte nicht nachgewiesen werden. Eventuell wird aber die gelb-orange Farbe der Alkalisuperoxyde nicht durch die langwellige Flanke der $^2\Pi_g$–$^2\Pi_u$ Bande, sondern durch den $^2\Pi_g$–$^2\Delta_u$ Übergang verursacht.

5. Der *g*-Tensor

Um aus dem gemessenen *g*-Tensor Information zu gewinnen über die elektronische Struktur des O_2^--Zentrums, ist es notwendig, den *g*-Tensor auf Grund des Modells (Figur 2) zu berechnen. Wir gehen dabei folgendermassen vor: Zuerst wird der elektronische Grundzustand des Zentrums berechnet, indem man von den Coulomb-Eigenzuständen des Zentrums ausgeht und die Spin-Bahnkopplung als Störung betrachtet. Aus den Erwartungswerten des Hamilton-Operators für die Zeeman-Energie im Grundzustand erhält man direkt den *g*-Tensor.

Eine Abschätzung der Coulomb-Energien des O_2^--Molekül-Ions (vgl. Tabelle 1 in [II]) zeigt, dass von den angeregten Zuständen, die durch Spin-Bahnkopplung zu $^2\Pi_g$ beigemischt werden können, ausser $^2\Sigma_g^+$ alle bereits oberhalb der Ultraviolett-Absorptionskante des Kristalls liegen. Man erwartet für diese Zustände eine starke Wechselwirkung mit angeregten Kristallzuständen. Um Schwierigkeiten zu vermeiden, berücksichtigen wir vorerst nur die Beimischung des wichtigsten und am wenigsten durch den Kristall beeinflussten Zustandes $^2\Sigma_g^+$ zu $^2\Pi_g$.

Aus der Diskussion der Linienbreite (Abschnitt 6) folgt, dass eine schwache kovalente Bindung des O_2^--Molekül-Ions mit den Nachbar-Ionen besteht. Wir dürfen



Figur 9

Niveauschema des O_2^--Zentrums. In Klammern sind die entsprechenden Niveaux für das freie O_2 angegeben. (Der Einfachheit halber wurden nur die für die Analyse des *g*-Tensors wichtigen Niveaux eingetragen.)

deshalb nicht mit den zylindrisch symmetrischen Wellenfunktionen des freien O_2^- rechnen, sondern müssen orthorhombische (D_{2h}) Eigenfunktionen einführen. (Wir verwenden die Bezeichnung von KOSTER et al. [27] für die D_{2h} Basisfunktionen). In Figur 9 ist das Niveauschema des O_2^--Zentrums dargestellt.

Da die Aufspaltung Δ_0 vergleichbar ist mit der Spin-Bahnkopplungskonstante λ, wird die Störungsrechnung exakt in λ/Δ_0 und von erster Ordnung in λ/E durchgeführt. Die genaue relativistische Theorie eines Mehrelektronensystems ist nicht bekannt. Innerhalb der quasiklassischen Pauli-Näherung ist aber die wichtigste relativistische Korrektur eine Spin-Bahnkopplung $\mathcal{H}_{LS}$, die sich wie das Produkt aus einem Raum-Pseudovektor und einem Spin-Pseudovektor transformiert. Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für die Symmetrie D_{2h} definieren wir für die von Null verschiedenen Matrixelemente von $\mathcal{H}_{LS}$ und L:

$$\begin{aligned}
&\langle \Gamma_4^+ \mid L_z \mid \Gamma_2^+ \rangle = i\, l_z && \langle \Gamma_4^+ \mid \mathcal{H}_{LS} \mid \Gamma_2^+ \rangle = -i\, \lambda_z\, S_z \\
&\langle \Gamma_2^+ \mid L_y \mid \Gamma_1^+ \rangle = i\, l_y && \langle \Gamma_2^+ \mid \mathcal{H}_{LS} \mid \Gamma_1^+ \rangle = -i\, \lambda_y\, S_y \\
&\langle \Gamma_1^+ \mid L_x \mid \Gamma_4^+ \rangle = i\, l_x && \langle \Gamma_1^+ \mid \mathcal{H}_{LS} \mid \Gamma_4^+ \rangle = -i\, \lambda_x\, S_x
\end{aligned} \tag{8}$$

(Die l_i und λ_i sind positive Grössen.)

Für das freie O_2^- ist l_z eine Quantenzahl, d.h. es ist $l_z = 1$. Die Abweichung von l_z von eins ist ein Mass für die orthorhombische Verzerrung der Wellenfunktionen des Zentrums.

Wir definieren weiter als effektive Spin-Bahnkopplungskonstante λ und als effektiven Kristallfeldparameter Δ:

$$\begin{aligned}
\lambda &= \lambda_z + \frac{\lambda_x \lambda_y}{2\,E} \approx \lambda_z \\
\Delta &= \Delta_0 - \frac{1}{4\,E}\,(\lambda_x^2 - \lambda_y^2) \approx \Delta_0\,.
\end{aligned} \tag{9}$$

Man erhält dann für den Grundzustand des Zentrums:

$$|\,\psi\rangle = \cos\alpha\,|\,\Gamma_2^+\rangle + 2\,i\,S_z \sin\alpha\,|\,\Gamma_4^+\rangle + \frac{2\,i}{E}\,S_y\,(\lambda_y \cos\alpha - \lambda_x \sin\alpha)\,|\,\Gamma_1^+\rangle\,. \tag{10}$$

Dabei ist α definiert durch $\operatorname{tg} 2\,\alpha = \lambda/\Delta$ $(0 \leqslant \alpha \leqslant \pi/4)$.

Wir benützen in unseren Formeln die Operatoräquivalenz für die Spinfunktionen. (Um die totale Wellenfunktion zu erhalten, muss man $|\psi\rangle$ von rechts mit der Spinfunktion multiplizieren und die in $|\psi\rangle$ enthaltenen Spinoperatoren darauf ausüben.)

Der g-Tensor ist gegeben durch den Erwartungswert des Zeeman Hamiltonoperators im Grundzustand:

$$\mu_B\, \boldsymbol{H}\, g\, \boldsymbol{S} = \langle \psi \mid g_e\, \mu_B\, \boldsymbol{H}\, \boldsymbol{S} + \mu_B\, \boldsymbol{H}\, \boldsymbol{L} \mid \psi \rangle = g_e\, \mu_B\, \boldsymbol{H} \langle \boldsymbol{S} \rangle + \mu_B\, \boldsymbol{H} \langle \boldsymbol{L} \rangle\,, \tag{11}$$

Unter Vernachlässigung von Termen in $(\lambda/E)^2$ erhält man sofort für $\langle \boldsymbol{S} \rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle S_z \rangle &= S_z \cos\alpha + 4\, S_z\, S_z\, S_z \sin\alpha = S_z \\
\langle S_x \rangle &= S_x \cos\alpha - 4\, S_z\, S_x\, S_z \sin\alpha = S_x\,(\cos^2\alpha - \sin^2\alpha) = S_x \cos 2\,\alpha \\
\langle S_y \rangle &= S_y \cos 2\alpha\,.
\end{aligned} \tag{12}$$

Die Matrixelemente von $\boldsymbol{L}$ sind etwas komplizierter:

$$\langle L_z \rangle = 2\, l_z \sin 2\alpha\, S_z$$

$$\langle L_x \rangle = 2 \sin\alpha \frac{l_x}{E} (\lambda_y \cos\alpha - \lambda_x \sin\alpha)\, S_x$$

$$\langle L_y \rangle = 2 \cos\alpha \frac{l_y}{E} (\lambda_y \cos\alpha - \lambda_x \sin\alpha)\, S_y\,. \tag{13}$$

Daraus erhält man unmittelbar für den g-Faktor:

$$g_{xx} = g_e \cos 2\alpha + \frac{l_x}{E} [\lambda_y \sin 2\alpha - \lambda_x (1 - \cos 2\alpha)]$$

$$g_{yy} = g_e \cos 2\alpha + \frac{l_y}{E} [\lambda_y (1 + \cos 2\alpha) - \lambda_x \sin 2\alpha]$$

$$g_{zz} = g_e + 2\, l_z \sin 2\alpha\,. \tag{14}$$

Diese Formeln sind analog zu denen in [4]. Die Herleitung der g-Tensor-Formeln wurde unter der Annahme gemacht, dass sich das ungepaarte Elektron im ${}^2\Gamma_2^+$-Zustand befindet, also für den Fall des O_2^- Zentrums in den K- und Rb-Halogeniden. Für das O_2^--Zentrum in NaCl und NaBr ist deshalb in den Formeln sinngemäss x mit y zu vertauschen.

Um in der numerischen Auswertung die Anzahl Parameter zu reduzieren, setzen wir $l_x = l_y$ und $\lambda_x = \lambda_y$. Das ist berechtigt, da erstens die Abweichungen von der tetragonalen Symmetrie klein sind und zweitens für kleine α alle Glieder in l_x und λ_x klein sind gegen die entsprechenden in l_y bzw. λ_y. Die g-Faktor-Formeln enthalten somit noch drei Parameter, nämlich $\lambda/\Delta = \operatorname{tg} 2\alpha$, l_z und $l_y\, \lambda_y/E$, die sich aus den Messwerten von Tabelle 1 berechnen lassen. In Tabelle 4 sind die so erhaltenen Werte zusammengestellt.

Um zu entscheiden, ob unsere Approximation den g-Tensor zu beschreiben vermag, müssen die Parameter in Tabelle 4 eingehend diskutiert werden.

In der Reihe der K- und Rb-Halogenide nimmt Δ mit zunehmender Gitterkonstante ab (mit Ausnahme von O_2^- in KBr). Die Na-Halogenide verhalten sich umgekehrt. Auf Grund eines Punkt-Ionenmodells würde man erwarten, dass Δ mit zunehmender Gitterkonstante abnimmt. Eine nähere Diskussion von Δ unter Zugrundelegung einer leichten kovalenten Bindung wird in Abschnitt 6 gegeben.

Tabelle 4

Aus den gemessenen g-Faktoren (Tabelle 1) mit Hilfe der Formeln [14] berechnete Werte für λ/Δ, l_z und $l_y\, \lambda_y/E$

	λ/Δ	l_z	$l_y\, \lambda_y/E$
NaCl	0,249 ± 0,5%	0,932 ± 0,005	(30 ± 5) 10^{-4}
NaBr	0,193 ± 0,7%	0,977 ± 0,008	26 ± 5 10^{-4}
NaJ	0,052 ± 10%	1,8 ± 0,2	4 ± 5 10^{-4}
KCl	0,2313 ± 0,1%	0,962 ± 0,001	25 ± 1 10^{-4}
KBr	0,2830 ± 0,1%	0,952 ± 0,001	31 ± 1 10^{-4}
KJ	0,2632 ± 0,1%	0,948 ± 0,001	33 ± 1 10^{-4}
RbCl	0,135 ± 3%	1,090 ± 0,030	5 ± 10 10^{-4}
RbBr	0,169 ± 2%	1,021 ± 0,020	11 ± 10 10^{-4}
RbJ	0,190 ± 0,7%	1,006 ± 0,007	13 ± 3 10^{-4}

Das gemessene l_z ist in allen Fällen (ausser in NaJ) ungefähr eins. Auf Grund einer reinen Kristallfeldtheorie (Kristall bewirkt nur Starkeffekt) würde man mit grosser Genauigkeit $l_z = 1$ erwarten. Durch das orthorhombische Kristallfeld können zu Π_g nur Zustände mit Bahnmomentquantenzahlen $\Lambda = 1, 3, 5, \ldots$ beigemischt werden. Solche Zustände haben so hohe Anregungsenergien, dass die Beimischung vernachlässigbar klein bleibt. Zum Verständnis von l_z muss man also Überlappungseffekte mit den Nachbar-Ionen in Betracht ziehen, was in Abschnitt 6 diskutiert wird. Die Verzerrung der O_2^- Π_g^x-Funktion ist anders als die von Π_g^y, was in der Theorie dazu führt, dass $l_z \leqslant 1$ wird [II]. Im Gegensatz dazu sind aber nicht nur in NaJ, sondern auch in den Rb-Halogeniden die gemessenen l_z grösser als eins.

Zur Diskussion von $l_y\, \lambda_y/E$ versuchen wir zuerst E und λ_y abzuschätzen. Auf Grund der Rechnungen von KOTANI et al. [17] erwartet man (vgl. Tabelle 1 in [II]), dass die Zustände $^2\Pi_u$ und $^2\Sigma_g^+$ von O_2^- ungefähr gleiche Energie haben. Das heisst, E ist ungefähr gleich der Energie des Absorptionsmaximums der Ultraviolettbande von O_2^- (siehe Abschnitt 4c) $E \approx 5$ eV.

Die Abschätzung der λ_i kann auf zwei Arten erfolgen. Wir setzen:

$$\lambda_i\,(O_2^-) \approx K_i\, \frac{\lambda\,(O^-) + \lambda\,(O)}{2}\,.$$

K ist ungefähr 1 und beschreibt Überlappungs- und Hybridisierungseffekte. Aus den Molekül-Orbitalen von KOTANI et al. (Tabelle 1 in [17]) lassen sich die K_i entnehmen. Mit $\lambda(O) = 150\ \mathrm{cm}^{-1}$ [28] und $\lambda(O^-) = 190\ \mathrm{cm}^{-1}$ [29] erhalten wir:

$$\lambda_z \approx 200\ \mathrm{cm}^{-1}\,,$$

$$\lambda_x \approx \lambda_y \approx 160\ \mathrm{cm}^{-1}\,.$$

In einer zweiten Abschätzung benützen wir, dass für isoelektronische Reihen λ ungefähr proportional zu $\langle 1/r^3 \rangle$ ist. Extrapoliert man vom zu O^- isoelektronischen F^0 direkt zu O_2^- unter Verwendung von experimentell bestimmten Werten für $\lambda(F^0)$ [28], $\langle 1/r^3 \rangle_{F^0}$ [19] und $\langle 1/r^3 \rangle_{O_2^-}$ (siehe Abschnitt 7), so erhält man:

$$\lambda_z \approx \lambda_{F^0}\, \frac{\langle 1/r^3 \rangle_{O_2^-}}{\langle 1/r^3 \rangle_{F^0}} = 180\ \mathrm{cm}^{-1}\,.$$

Die beiden Abschätzungen liefern konsistente Resultate. In allen Fällen, wo sich $l_z < 1$ ergab, ist $l_y\, \lambda_y/E \approx 0{,}003$. Aus unseren abgeschätzten Werten für E und λ_y erhalten wir $\lambda_y/E \approx 0{,}004$. Das Matrixelement l_y würde also ungefähr 0,75 betragen. Eine Abschätzung von l_y auf Grund von orthogonalisierten Molekül-Orbitalen (Tabelle 1 in [17]) ergibt $l_y \approx 0{,}8$.

Wie Tabelle 4 zeigt, vermag das 3-Niveaux-Modell der Figur 9 den g-Tensor von O_2^- in NaCl, NaBr, KCl, KBr und KJ zu erklären. Es versagt aber bereits leicht bei O_2^- in den Rb-Halogeniden und völlig bei O_2^- in NaJ, indem $l_z > 1$. Es sind deshalb Erweiterungsmöglichkeiten des Modells in Betracht zu ziehen.

In einer zweiten Betrachtungsweise wird der g-Tensor auf die vorgängig beschriebene Weise, aber unter völlig andern Annahmen berechnet:

1. Der Einfluss des Kristalls auf das Molekül-Ion bestehe nur aus einem Stark-Effekt.

2. *Sämtliche* angeregten Molekülniveaux, die zum g-Tensor beitragen können, werden in der Rechnung in erster Ordnung in λ/E berücksichtigt.

Die Rechnung ist dann im Rahmen einer Coulombschen Kristallfeldtheorie völlig allgemein. Es wird:

$$g_{xx} = g_e \cos 2\alpha + A \cos 2\alpha - (1 - \sin 2\alpha)\, B$$

$$g_{yy} = g_e \cos 2\alpha + A \cos 2\alpha + (1 - \sin 2\alpha)\, B$$

$$g_{zz} = g_e + 2 \sin 2\alpha \tag{15}$$

mit

$$A = \sum_{\substack{\text{alle } {}^2\Sigma_g^+ \\ \text{Zustände}}} \frac{l^{\Sigma+} \lambda^{\Sigma+}}{E^{\Sigma+}} + \sum_{\substack{\text{alle } {}^2\Sigma_g^- \\ \text{Zustände}}} \frac{l^{\Sigma-} \lambda^{\Sigma-}}{E}$$

$$+ \sum_{\substack{\text{alle } {}^2\Delta_g \\ \text{Zustände}}} 2 \frac{l^{\Delta} \lambda^{\Delta}}{E^{\Delta}}$$

$$B = \sum_{\substack{\text{alle } {}^2\Sigma_g^+ \\ \text{Zustände}}} \frac{l^{\Sigma+} \lambda^{\Sigma+}}{E^{\Sigma+}} + \sum_{\substack{\text{alle } {}^2\Sigma_g^- \\ \text{Zustände}}} \frac{l^{\Sigma-} \lambda^{\Sigma-}}{E^{\Sigma-}}$$

Die l^i und λ^i sind definiert als Matrixelemente von $\boldsymbol{L}$ bzw. $\mathcal{H}_{LS}$ zwischen dem Grundzustand ${}^2\Pi_g$ und dem angeregten Zustand i (analog zu Gleichung (8)). Nach Definition sind die l^i und λ^i reell, und im allgemeinen ist $l^i \lambda^i$ positiv, sodass die Summen $\Sigma\, l^i \lambda^i / E^i$ positiv sind. A und B sind Grössen, welche für das Molekül-Ion charakteristisch sind und nicht vom Kristallfeld abhängen. Die Analyse des experimentellen g-Tensors zeigt jedoch, dass A und B in verschiedenen Kristallen verschiedene Werte haben. Das O_2^--Zentrum verhält sich also in diesem Sinne gleich wie ein Übergangsmetall-Ion, für welches eine Coulombsche Kristallfeldtheorie *ebenfalls* keine exakte quantitative Beschreibung der experimentellen Grössen gestattet [14]. Im Kristall haben die angeregten Molekülzustände eine starke Wechselwirkung mit Kristallzuständen. Der Beitrag dieser Zustände (ausser ${}^2\Sigma_g^+$) entzieht sich aus den in [II] diskutierten Gründen einer rechnerischen Behandlung. Immerhin weist der Vergleich der Ausdrücke (15) mit den gemessenen g-Tensoren darauf hin, dass der Beitrag höherer angeregter Zustände $g_{yy} - g_{xx}$ verkleinert, und zwar dürfte vor allem der Beitrag zu g_{xx} wichtig sein.

Wir nehmen deshalb an, dass g_{xx} unbekannte Beiträge höherer Niveaux enthält, dass aber für g_{yy} nur der Beitrag des ${}^2\Sigma_g^+$ Niveaux wichtig ist. Unter Verwendung von $l_y \lambda_y / E \approx 0{,}003$ lässt sich λ/Δ und l_z aus g_{zz} und g_{yy} mit Gleichung (14) ausrechnen. Man erhält für NaJ, RbCl, RbB und RbJ die in Tabelle 5 aufgeführten Werte.

Die Werte in Tabelle 5 sind infolge der gemachten Approximationen mit entsprechender Vorsicht zu betrachten. Der Sinn dieses Vorgehens ist, zu zeigen, dass man unter Berücksichtigung von Beiträgen höherer Niveaux in allen Fällen $l_z < 1$ erhalten kann.

Das O_2^--Zentrum in NaJ verhält sich in mancher Hinsicht völlig anders als in den anderen Alkalihalogeniden. Die kleine Differenz zwischen g_{xx} und g_{yy} erlaubt keine

Tabelle 5

λ/Δ und l_z berechnet mit Gleichung (14) aus den gemessenen g_{yy} und g_{zz} unter der Annahme $l_y \lambda_y/E = 0{,}003$

	λ/Δ	l_z
NaJ	0,0963	0,96
RbCl	0,1536	0,96
RbBr	0,1823	0,96
RbJ	0,2004	0,96

eindeutige Entscheidung, ob sich das ungepaarte Elektron im $\Gamma_2^+(\Pi_g^x)$- oder im ${}^2\Gamma_4^+(\Pi_g^y)$-Zustand befindet. Der Parameter λ/Δ ist entgegen der Tendenz in den K- und Rb-Halogeniden in NaJ am kleinsten. ROLFE [5] konnte in O_2^--dotiertem NaJ keine Fluoreszenz finden. In der EPR von O_2^- in NaJ beginnt die Linienverbreiterung durch die Lebensdauer der Zeeman-Niveaux (T_1-Verbreiterung) bereits oberhalb 2 °K. Das grosse Verhältnis zwischen Anionenradius und Kationenradius bewirkt, dass (im Gegensatz zu den andern Alkalihalogeniden) die das O_2^- umgebenden Na^+-Ionen weiter entfernt sind als die J^--Ionen in der z-Achse des Zentrums. Das O_2^--Molekül-Ion wird in NaJ gewissermassen an den Enden gestaucht.

Eine Möglichkeit, das aus der Reihe fallende Verhalten des O_2^--Zentrums in NaJ zu erklären, besteht eventuell in der Annahme eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes. HAM [15] hat den Einfluss des dynamischen Jahn-Teller-Effektes auf die EPR-Spektren von paramagnetischen Ionen untersucht und gefunden, dass beträchtliche Reduktionen der Matrixelemente von Spin-Bahnkopplung, Bahnmoment und Hyperfeinstruktur auftreten können. In [II] wird die Methode von HAM auf den Fall des O_2^--Zentrums angewendet und der Einfluss eines eventuell vorhandenen dynamischen Jahn-Teller-Effektes auf den g-Tensor untersucht.

6. Hyperfeinwechselwirkung mit den umgebenden Ionen

(Superhyperfeinstruktur)

Aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite folgt, dass bei 11 °K die Breite der EPR-Linien des O_2^--Zentrums (mit Ausnahme von NaJ) durch nicht, oder nur teilweise aufgelöste Superhyperfeinstruktur (SHFS) verursacht wird. Wie in Abschnitt 4a gezeigt wurde, sind in den K- und Rb-Halogeniden für die SHFS nur die Kerne der vier benachbarten in der xz-Ebene liegenden Alkali-Ionen massgebend. In den Na-Halogeniden liegen die Verhältnisse komplizierter. Es scheint, dass dort vor allem die Halogenkerne für die SHFS massgebend sind. Wir beschränken uns daher vorerst auf die Diskussion der SHFS in den K- und Rb-Halogeniden.

Wie schon im Abschnitt 4 bemerkt wurde, ist die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons in einem O_2^-–Π_g-Orbital mit den umgebenden Alkalikernen ungefähr eine Grössenordnung zu klein, um die beobachteten Linienbreiten zu erklären. Es muss deshalb eine leichte *kovalente Bindung* des O_2^--Molekül-Ions an die benachbarten Alkali-Ionen in Betracht gezogen werden. Dabei müssen O_2^--Zuständen Zustände aus dem Alkali-Valenzband und dem Alkali-Leitungsband beigemischt werden. Die Beimischung von Alkali-Valenzbandzuständen entspricht der Beimischung einer O_2^{--}-Alkali^{++}-Konfiguration, diejenige von Alkali-

Leitungsbandzuständen einer O_2-Alkali-Konfiguration. In LCAO-Approximation befindet sich ein Loch im Alkali-Valenzband in einem ns- bzw. np-Orbital, ein Elektron im Alkali-Leitungsband hingegen im entsprechenden $(n+1)$-Orbital. Da die Parameter $|\psi(0)|^2$ und $\langle 1/r^3 \rangle$ für ein ns- bzw. np-Orbital ungefähr eine Grössenordnung grösser sind als für ein $(n+1)s$- bzw. $(n+1)p$-Orbital, wird in [II] für die Berechnung der SHFS nur die O^{--}-Alkali^{++}-Konfiguration berücksichtigt. Für ein äusseres Magnetfeld parallel zu den Hauptachsen x, y und z ergeben sich folgende Linienabstände (in Gauss):

$$\delta H_x = \frac{2}{g_{xx}} \frac{\mu_I}{I} \sqrt{\left[A_s + \left(\frac{1}{3} + \cos 2\delta\right) A_\sigma + \cos\delta\, A_\pi\right]^2 + [\sin 2\delta\, A_\sigma + \sin\delta\, A_\pi]^2}$$

$$\delta H_y = \frac{2}{g_{yy}} \frac{\mu_I}{I} \left(A_s - \frac{2}{3} A_\sigma - \cos\delta\, A_\pi\right)$$

$$\delta H_z = \frac{2}{g_{zz}} \frac{\mu_I}{I} \sqrt{\left[A_s + \left(\frac{1}{3} - \cos 2\delta\right) A_\sigma - \frac{10}{3} \cos\delta\, A_\pi\right]^2 + \left[\sin 2\delta\, A_\sigma + \frac{10}{3} \sin\delta\, A_\pi\right]^2} \tag{16}$$

wobei

$$A_s = \cos^2\alpha\, c_s^2 \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2_{\text{Alk.}}$$

$$A_\sigma = \cos^2\alpha\, c_\sigma^2 \frac{3}{5} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\text{Alk.}}$$

$$A_\pi = \sin 2\alpha\, c_\sigma\, c_\pi \frac{3}{5} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\text{Alk.}}$$

Der Hauptbeitrag stammt von einem hybridisierten σ-Orbital, bestehend aus einer Alkali-np-Funktion mit der Amplitude c_σ und einer Alkali-ns-Funktion der Amplitude c_s. Die Achse dieses σ-Orbitals liegt in der xz-Ebene und schliesst mit der x-Achse den Winkel δ ein (siehe Figur 1 in [II]). Wegen der Spin-Bahnkopplung darf ebenfalls eine $p\pi$-Funktion, deren Achse parallel y ist, beigemischt werden (Amplitude c_π).

Die Formeln (15) enthalten total 4 Parameter, nämlich c_s, c_σ, c_π, δ, während nur drei unabhängige Messgrössen (δH_x, δH_y, δH_z) zur Verfügung stehen. Trotzdem lassen sich einige Aussagen über die Parameter machen.

Für $|\psi(0)|^2_{\text{Alk.}}$ und $\langle 1/r^3 \rangle_{\text{Alk.}}$ setzen wir die aus den Wellenfunktionen von HERMAN und SKILLMAN [16] berechneten Werte ein. Man erhält in Einheiten von 10^{25} cm^{-3} für Kalium $|\psi(0)|^2_{3s} = 14{,}4$, $\langle 1/r^3 \rangle_{3p} = 10{,}5$ und für Rubidium $|\psi(0)|^2_{4s} = 21{,}5$, $\langle 1/r^3 \rangle_{4p} = 13{,}7$.

Wir nehmen an, dass die s-Beimischung die magnetische Rumpfpolarisation überwiegt, sodass das Vorzeichen der Fermi-Kontaktaufspaltung positiv ist. Da die Überlappung des Alkali σ-Orbitals mit dem O_2^--Orbital grösser ist als diejenige des π-Orbitals, vermindert eine σ-Beimischung die Energie viel mehr als eine π-Beimischung. Man erwartet daher $c_\sigma \gg c_\pi$.

In den Fluoriden von Übergangsmetallen [24] zeigt es sich jedoch, dass wohl $c_\sigma > c_\pi$ ist, aber beide von derselben Grössenordnung sind. Unter den Nebenbedingungen: $|\psi(0)|^2 > 0$ und $c_\sigma/c_\pi > 2$ lassen sich auf Grund der experimentellen SHFS Daten folgende Werte für c_s, c_σ, c_π und δ angeben:

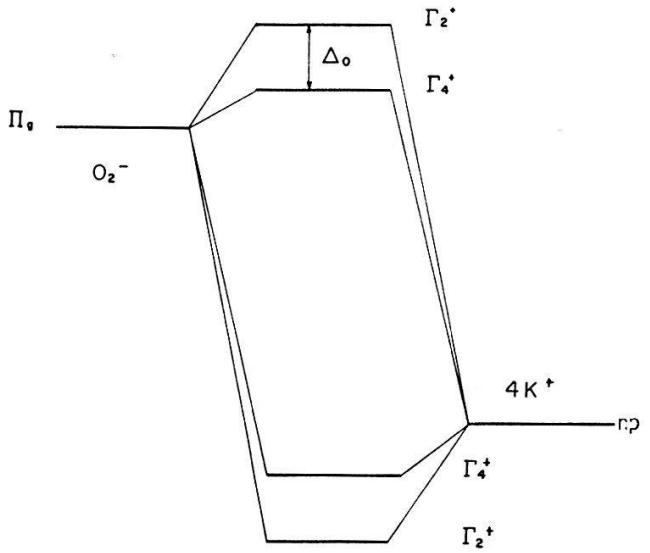
O_2^- in KCl:	$\delta < 10°$,	$c_s^2 = 0{,}0005$	$c_\sigma^2 = 0{,}0024$	$c_\sigma\, c_\pi = 0{,}0009$
O_2^- in RbCl:	$15° < \delta < 35°$	$c_s^2 = 0{,}0005$	$c_\sigma^2 = 0{,}003$.	

Dabei ist der kleine Wert von δ recht schwer verständlich. Auf Grund der geometrischen Verhältnisse in Kristall würde man bereits bei KCl und bei grösserer Gitterkonstante erst recht $\delta \approx 45°$ erwarten. Immerhin nimmt δ mit der Gitterkonstante zu, was den Erwartungen entspricht. Auch in den Fällen, wo die SHFS nicht aufgelöst ist, kann man aus der totalen Linienbreite den Abstand der einzelnen Linien berechnen, da die Form des Spektrums bekannt ist. So lassen sich die Ausdrücke (16) auch auf die andern K- und Rb-Halogenide anwenden. Einzig für KJ vermögen die Formeln (16) die Linienbreiten nicht wiederzugeben. Eine mögliche Erklärung ist folgende:

In KJ ist die Superhyperfeinwechselwirkung so klein, dass das externe Magnetfeld vergleichbar wird mit dem Magnetfeld, welches vom ungepaarten Elektron am Orte des Alkalikerns erzeugt wird. Sind die beiden Felder nicht parallel, so werden neue Übergänge möglich, welche das Spektrum komplizieren [21].

In der Reihe der Alkalihalogenide sieht man folgende Tendenz: In den Na-Halogeniden wird die SHFS vorwiegend durch die Halogen-Kerne bestimmt, während die Bindung an die Na^+-Ionen unwesentlich ist. In den K-Halogeniden tritt eine schwache und in den Rb-Halogeniden eine etwas stärkere kovalente Bindung an die in der xz-Ebene gelegenen benachbarten Alkali-Ionen auf. Es scheint hier ein Zusammenhang zu bestehen mit dem Antiferromagnetismus der Alkalisuperoxyde. Die Tatsache, dass der NEEL Punkt in RbO_2 (30 °K) [22] höher liegt als in KO_2 (7 °K) [1], deutet darauf hin, dass der Antiferromagnetismus durch indirekten Austausch [23] via Alkali-Ionen zustande kommt, und dass die magnetische Polarisation des Rb^+-Ions grösser ist als die des K^+-Ions.

Auch der Kristallfeldparameter Δ_0 kann im Rahmen einer Kovalenz-Theorie qualitativ verstanden werden. Die Aufspaltung der Π_g-Niveaux kommt etwa folgendermassen zustande: Durch die kovalente Bindung des O_2^- an die umgebenden Alkali-



Figur 10

Schematische Darstellung der Einelektronenniveaux des O_2^--Zentrums bei schwacher kovalenter Bindung des O_2^--Molekülions an die umgebenden Alkali-Ionen. Das Loch befindet sich im obersten Niveau. Die Verschiebung der Energieniveaux durch die Wechselwirkung mit dem Leitungsband ist hier nicht berücksichtigt. Da die Leitungsband-Wellenfunktionen eher ebenen Wellen als Atom-Orbitalen entsprechen, erwartet man ungefähr die gleiche Energie-Verschiebung für Γ_2^+ wie für Γ_4^+.

Ionen entstehen tiefliegende bindende Niveaux, in denen die Elektronen vorwiegend am Alkali-Ion lokalisiert sind und hochliegende antibindende Niveaux, bei denen die Elektronen vorwiegend am O_2^- lokalisiert sind (siehe Figur 10).

Da beim Γ_2^+-Orbital die Achse der p-Funktion des ungepaarten Elektrons am Sauerstoff parallel x ist, ergibt sich eine stärkere Überlappung mit den benachbarten Alkali-Ionen als für das Γ_4^+-Orbital. Man erwartet deshalb für Γ_2^+ eine grössere Energieverschiebung als für Γ_4^+. Der «Kristallfeldparameter» Δ_0 stellt somit die Energiedifferenz zwischen den beiden antibindenden Niveaux dar. Nach diesen Überlegungen sollte Δ_0 um so grösser sein, je grösser die Kovalenz ist. Nimmt man die Linienbreite (bezogen auf das magnetische Moment der Alkalikerne) als Mass für die Kovalenz, so erfüllt sich diese Erwartung tatsächlich für die K- und Rb-Halogenide. Einzig für KJ findet man trotz der kleinen Linienbreite etwas grösseres Δ_0 als für KBr.

Auf Grund eines rein Coulomb'schen Kristallfeldmodells sollte infolge der elektrostatischen Anziehung der Elektronen durch die vier positiven Alkali-Ionen die Energie des Γ_2^+ antibindenden Orbitals tiefer liegen als die von Γ_4^+. Das ungepaarte Elektron wäre demnach im Orbital Γ_4^+ zu erwarten. Aus der Anisotropie des g-Faktors kann man schliessen, dass dies für NaCl, NaBr und eventuell auch NaJ im Γ_4^+-Orbital befindet. Infolge der kleineren Polarisierbarkeit und des kleineren Radius des Na^+-Ions im Vergleich zu K^+ und Rb^+ reicht offenbar in den Na-Halogeniden die kovalente Bindung nicht mehr aus, um das elektrostatische Kristallfeld zu dominieren.

Mit Hilfe der LCAO-Approximation kann auch die Abweichung des Matrixelementes

$$l_z = i \langle \Gamma_2^+ \mid L_z \mid \Gamma_4^+ \rangle$$

von 1 *qualitativ* verstanden werden. Die Rechnung ergibt für das O_2^--Zentrum in den K- und Rb-Halogeniden [II]:

$$l_z = 1 - 2\,(c_s^2 + c_\sigma^2 + c_\pi^2) + 4\,c_\pi\,c_s\,R\,P - 4\,c_\sigma\,c_\pi \cos\delta \tag{17}$$

(Für die Definition von RP siehe [II].) Mit den aus den SHFS erhaltenen Werten für die c_i berechnet sich l_z zu

$$l_z \approx 0{,}995 \quad O_2^- \text{ in KCl}\,, \qquad l_z \approx 0{,}994 \quad O_2^- \text{ in RbCl}\,.$$

Die so berechnete Reduktion von l_z ist in allen Fällen viel kleiner als die gemessene (Tabellen 4 und 5). Nimmt man die Linienbreite (bezogen auf das magnetische Moment der Alkalikerne) als relatives Mass für die Kovalenz und somit auch für die Reduktion von l_z, so findet man, dass im Experiment l_z viel weniger von der Gitterkonstante abhängt, als zu erwarten wäre. Ein analoger Effekt wurde von TINKHAM [25] für die Feinstruktur in den optischen Spektren von Übergangsmetall-Ionen gefunden. Auch die Hyperfeinaufspaltung von Übergangsmetall-Ionen wird im Kristall in ähnlicher Weise reduziert [26].

Betrachten wir als Beispiel den Fall des O_2^--Zentrums in KCl. Die oben beschriebene Diskrepanz lässt sich wie folgt erklären: Vermutlich wird die Reduktion von l_z durch die Beimischung von Kalium-Wellenfunktionen mit $n = 4$ dominiert. Diese tragen aber zur SHFS nur sehr wenig bei. Dass die Abhängigkeit der Reduktion von l_z von der Gitterkonstante klein ist gegen diejenige der SHFS, ist ebenfalls verständlich:

Die SHFS rührt von der Überlappung der exponentiell abfallenden Kalium-Atomwellenfunktionen mit $n = 3$ mit der O_2^--Wellenfunktion her, während die für die Reduktion von l_z verantwortlichen Wellenfunktionen $n = 4$ bereits den Charakter von Leitungsband-Wellenfunktionen haben.

7. Die Hyperfeinstruktur des $(O^{16}\text{–}O^{17})^-$-Zentrums

In diesem Abschnitt soll der gemessene HFS-Tensor (Tabelle 3) auf Grund einer atomaren Theorie diskutiert werden. Das Hauptziel ist dabei, die Hyperfeinstruktur zu beschreiben als Funktion von Kristallfeldparametern, welche vom Wirtgitter abhängen, und von Parametern, welche unabhängig vom Wirtgitter nur für das Molekül-Ion O_2^- charakteristisch sind. Dazu leiten wir analog wie beim g-Faktor aus dem elektronischen Grundzustand des O_2^--Zentrums einen effektiven Spin-Hamiltonoperator her von der Form

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \boldsymbol{I}\, A\, \boldsymbol{S}$$

Setzt man $g_e = 2$, so lautet der Hamiltonoperator für die Hyperfeinstruktur:

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = 2\,\mu_B \frac{\mu_I}{I} \left[\left(\frac{3\,(\boldsymbol{I}\,\boldsymbol{r})\,(\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{S})}{r^5} - \frac{\boldsymbol{I}\,\boldsymbol{S}}{r^3}\right) + \frac{\boldsymbol{L}\,\boldsymbol{I}}{r^3} + \frac{8\,\pi}{3}\,\delta(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{I}\,\boldsymbol{S}\right]. \tag{18}$$

Das erste Glied beschreibt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung des Kernspins mit dem Elektronenspin; das zweite die Wechselwirkung mit dem Bahnmoment, und das letzte Glied die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung.

Die Wechselwirkungen in (18) fallen mit $1/r^3$ ab. Aus diesem Grund ist für die HFS nur der Teil der Wellenfunktion in unmittelbarer Nähe des Kerns wichtig. Wir dürfen deshalb zur Berechnung der HFS (abgesehen von Normierungsfaktoren) die allgemeine Wellenfunktion Γ_2^+ durch die Wellenfunktion Π_g^x des eigentlichen Molekül-Ions ersetzen und analog Γ_4^+ durch Π_g^y. Wir setzen vorerst die Normierungsfaktoren gleich eins und vernachlässigen die Beimischung des Zustands $^2\Sigma_g^+$ zum Grundzustand. Nach (10) ist der Grundzustand in dieser Näherung,

$$|\,\psi\,\rangle = \cos\alpha\,|\,\Gamma_2^+\,\rangle + 2\,i\,S_z \sin\alpha\,|\,\Gamma_4^+\,\rangle$$

wobei der Wert des Kristallfeldparameters α der Analyse des g-Tensors entnommen werden kann. Zur expliziten Berechnung der Matrixelemente von (18) für den Grundzustand müssen weitere Vereinfachungen gemacht werden. Wir nehmen zunächst einmal an, dass in der Nähe des Kerns die durch die intramolekulare Bindung verursachte Abweichung von der Kugelsymmetrie so klein ist, dass man dort die Wellenfunktion durch die entsprechende Atom-Wellenfunktion ersetzen darf. Dadurch ist die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion festgelegt und man erhält:

$$\begin{aligned}
A_{xx} &= 2\,\mu_B \frac{\mu_I}{I}\left[\frac{1}{10}\cos 2\,\alpha \left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle + \frac{3}{10}\,(1 - \sin 2\,\alpha)\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle\right] \\
A_{yy} &= 2\,\mu_B \frac{\mu_I}{I}\left[\frac{1}{10}\cos 2\,\alpha \left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle - \frac{3}{10}\,(1 - \sin 2\,\alpha)\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle\right] \\
A_{zz} &= 2\,\mu_B \frac{\mu_I}{I}\left[-\frac{1}{5}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle + \sin 2\,\alpha \left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle\right.
\end{aligned} \tag{19}$$

(In der Definition von $\langle 1/r^3\rangle$ ist der Faktor 1/2 berücksichtigt der davon herrührt, dass sich das ungepaarte Elektron auf 2 Atome verteilt.)

Der nach (19) berechnete HFS-Tensor kann die gemessenen Aufspaltungen *nicht* beschreiben. Der Grund hiezu liegt darin, dass wir die Matrixelemente von (18) in Einelektronen-Approximation berechnet haben. Auf Grund von Symmetrie-Betrachtungen können nun aber für allgemeine Mehrelektronen-Wellenfunktionen eines Moleküls der Symmetrie $D_{\infty h}$ zu (19) analoge Formeln für die A_{ii} hergeleitet werden. Diese Rechnungen sind in [II] beschrieben.

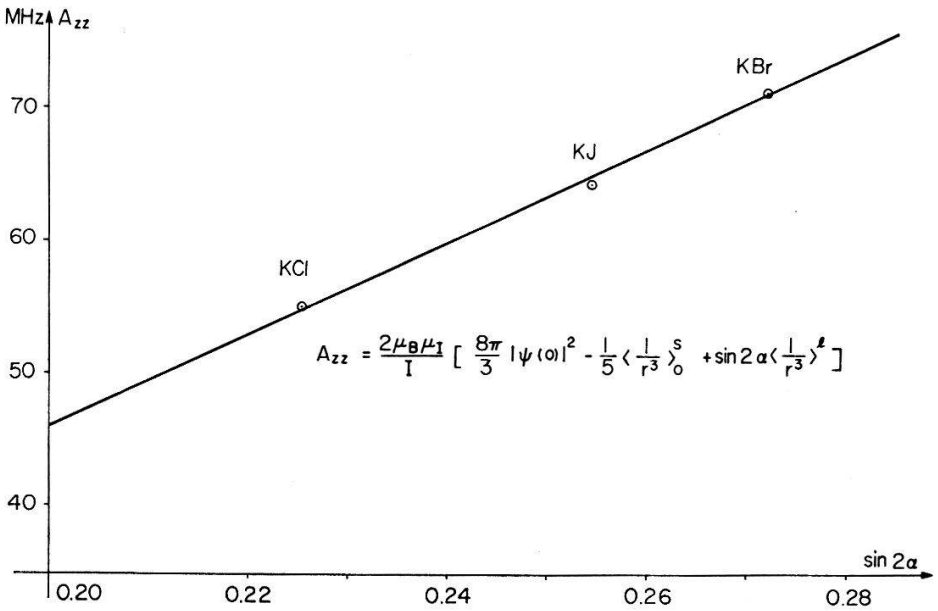
Man erhält:

$$A_{xx} = 2\,\mu_B \frac{\mu_I}{I}\left[\frac{8\pi}{3}\cos 2\alpha\,|\psi(0)|^2 + \frac{1}{10}\cos 2\alpha\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_0^s + \frac{3}{10}(1-\sin 2\alpha)\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_2^s\right]$$

$$A_{yy} = 2\,\mu_B \frac{\mu_I}{I}\left[\frac{8\pi}{3}\cos 2\alpha\,|\psi(0)|^2 + \frac{1}{10}\cos 2\alpha\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_0^s - \frac{3}{10}(1-\sin 2\alpha)\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_2^s\right]$$

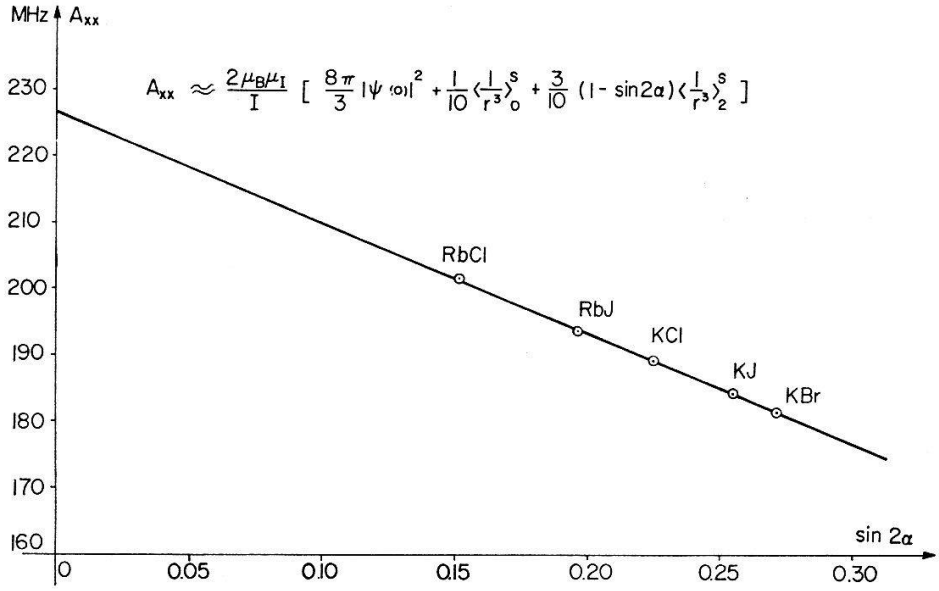
$$A_{zz} = 2\,\mu_B \frac{\mu_I}{I}\left[\frac{8\pi}{3}\,|\psi(0)|^2 - \frac{1}{5}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_0^s + \sin 2\alpha\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle^l\right]. \tag{20}$$

Offenbar gelangt man von der Einelektronen-Approximation (19) zur allgemeineren Formel (20), indem man eine effektive Spindichte am Orte des Kerns $|\psi(0)|^2$, einführt und zwischen drei verschiedenen $\langle 1/r^3\rangle$-Werten, nämlich $\langle 1/r^3\rangle_0^s$, $\langle 1/r^3\rangle_2^s$ und $\langle 1/r^3\rangle^l$ unterscheidet. Es treten also vier Molekülparameter auf. Wenn diese vom Wirtkristall tatsächlich unabhängig sind, dann sollten die experimentellen Werte von A_{zz} aufgetragen gegen $\sin 2\alpha$ (d.h. für die verschiedenen Wirtgitter) auf einer Geraden liegen. Tatsächlich trifft dies zu, wie Figur 11 zeigt. Die Steigung dieser Geraden ergibt $\langle 1/r^3\rangle^l$. Für kleine α-Werte sollten in einer solchen Darstellung auch A_{xx} und A_{yy} auf je einer Geraden liegen, wobei die Steigung durch $\langle 1/r^3\rangle_2^s$ gegeben ist. Figur 12 zeigt, dass auch die Messpunkte für A_{xx} auf einer Geraden liegen. A_{yy} lässt sich experimentell nicht genau genug bestimmen, um eine solche Darstellung zu rechtfertigen. Durch die Kristallfeldabhängigkeit ist auch das relative Vorzeichen von A_{xx} und A_{zz} festgelegt. Damit ist es nun möglich, die vier Molekül-Parameter an die total 11 gemessenen (Tabelle 3) Grössen anzupassen.



Figur 11

A_{zz} von $(O^{16}\text{–}O^{17})^-$ in verschiedenen Alkalihalogeniden aufgetragen gegen $\sin 2\alpha$.



Figur 12

A_{xx} von $(O^{16}\text{–}O^{17})^-$ in verschiedenen Alkalihalogeniden aufgetragen gegen $\sin 2\alpha$.

Man erhält:

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle^l = 3{,}20 \pm 0{,}1 \cdot 10^{25} \qquad \left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_0^s = 3{,}64 \pm 0{,}15 \cdot 10^{25}$$

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_2^s = 3{,}88 \pm 0{,}15 \cdot 10^{25} \qquad |\psi(0)|^2 = 0{,}060 \pm 0{,}005 \cdot 10^{25}\,.$$

Der relativ grosse Fehler in $\langle 1/r^3\rangle_0^s$ und $\langle 1/r^3\rangle_2^s$ rührt daher, dass zu deren Bestimmung der sehr ungenaue Wert A_{yy} verwendet wurde. Der Parameter $\langle 1/r^3\rangle_2^s$ lässt sich indessen auch direkt aus der Kristallfeldabhängigkeit von A_{xx} bestimmen. Da diese recht klein ist, erhält man aber einen noch unsichereren Wert, nämlich $\langle 1/r^3\rangle_2^s = 4{,}1 \pm 0{,}3 \cdot 10^{25}\ \mathrm{cm}^{-3}$.

Aus der Extrapolation von $A_{xx} - A_{zz}$ nach $\alpha = 0$ lässt sich die Grösse $\langle 1/r^3\rangle^s = 1/2\,(\langle 1/r^3\rangle_0^s + \langle 1/r^3\rangle_2^s)$ ohne Verwendung von A_{yy} ausrechnen. Man erhält deshalb einen viel kleineren Fehler. Es wird

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle^s = 3{,}76 \pm 0{,}05 \cdot 10^{25}\,.$$

Aus dem Experiment folgt mit Sicherheit: $\langle 1/r^3\rangle^l < \langle 1/r^3\rangle^s$; aber über den Unterschied zwischen $\langle 1/r^3\rangle_0^s$ und $\langle 1/r^3\rangle_2^s$ lässt sich nur wenig aussagen. Die α-Abhängigkeit von A_{xx} scheint aber doch zu bestätigen, dass $\langle 1/r^3\rangle_0^s < \langle 1/r^3\rangle_2^s$ gilt. In Tabelle 6 werden die gemessenen Parameter des O_2^--Zentrums mit analogen, von anderen Autoren an Sauerstoff gemessenen und berechneten HFS-Parametern, verglichen. Rechnet man aus den Parametern von Tabelle 6 und den α-Werten basierend auf den Tabellen 4 und 5 rückwärts die A_{ii} aus, und vergleicht sie mit den direkt gemessenen Werten, so lässt sich die Anwendbarkeit der Formeln (20) direkt prüfen. (Da wir in den Rechnungen für RbCl und RbJ die α-Werte von Tabelle 5 verwenden, müssen wir zur Korrektur von g_{xx} eine entsprechende zu A_{xx} berücksichtigen. Verwendet man direkt die α-Werte von Tabelle 4 unter Vernachlässigung der Korrektur zu A_{xx} für

Tabelle 6

Hyperfeinstrukturparameter von Sauerstoff (alle Werte in 10^{25} cm^{-3})
$\langle 1/r^3 \rangle^s = 1/2\,(\langle 1/r^3 \rangle_0^s + \langle 1/r^3 \rangle_2^s)$

	$\lvert\psi(0)\rvert^2$	$\langle 1/r^3 \rangle^l$	$\langle 1/r^3 \rangle^s$	$\langle 1/r^3 \rangle_0^s$	$\langle 1/r^3 \rangle_2^s$
O_2^--Zentrum in Alkalihalogeniden (vorliegende Arbeit)	0,060	3,20	3,76	3,64	3,88
O_2 Gas [18] (Mikrowellenabsorption)	0,126	–	–	4,45	–
O-Atom [19] (ESR)	0,038	3,06	3,46	3,46	3,46
O [20] (Hartree Fock 2 p Funktion)	0	3,36	3,36	3,36	3,36

RbCl und RbJ, so erhält man dieselben Parameter und eine vergleichbar gute Übereinstimmung in Tabelle 7).

Tabelle 7

Vergleiche zwischen den direkt gemessenen und den aus den Parametern der Tabelle 6 mit Hilfe der Gleichungen (20) berechneten Hauptkomponenten des HFS-Tensors

	A_{xx} exp.	ber.	A_{yy} exp.	ber.	A_{zz} exp.	ber.
KCl	189,3	188,7	0 (± 10)	−4,3	55,1	54,8
KBr	181,3	181,7	0 (± 10)	−0,6	71,1	70,8
KJ	184,3	184,3	0 (± 10)	−2,0	64,2	64,7
RbCl	201,6	200,4	nicht aufgelöst		nicht aufgelöst	
RbJ	193,7	193,8	nicht aufgelöst		nicht aufgelöst	

Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten in Tabelle 7 zeigt, dass es wirklich möglich ist, die HFS von $(O^{16}\text{–}O^{17})^-$ in den untersuchten Alkalihalogeniden mit vier festen Molekülparametern und einem Kristallfeldparameter zu beschreiben. Hingegen darf man die so bestimmten Molekülparameter nicht ohne weiteres als Parameter des freien Moleküls auffassen. Man weiss aus ähnlichen Experimenten an Übergangsmetall-Ionen [26], dass in den HFS-Parametern des Ions im Kristall gegenüber denen des freien Ions Reduktionsfaktoren auftreten können. Diese hängen aber wie das in Abschnitt 5 eingeführte l_z nur wenig von der Kristallmatrix ab. Die Reduktion der HFS-Parameter dürfte von derselben Grössenordnung sein wie die von l_z (vgl. Tabellen 4 und 5), *so dass die gemessenen Parameter in recht guter Näherung als die des freien Molekül-Ions betrachtet werden dürfen.*

Wir wollen jetzt die Bedeutung der Parameter $\lvert\psi(0)\rvert^2$, $\langle 1/r^3, \rangle^l$ $\langle 1/r^3 \rangle_0^s$ und $\langle 1/r^3 \rangle_2^s$ diskutieren. (Für die exakte Definition der Parameter siehe Gleichungen (12) in [II].)

Für kugelsymmetrische Hartree-Fock (HF)-Funktionen ist

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle^l = \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^s = \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_2^s = \int_0^\infty R_{2p}^2(r)\, \frac{1}{r^3}\, dr$$

$\lvert\psi(0)\rvert^2$ ist nur für s-Funktionen von Null verschieden.

Betrachten wir Hartree-Fock-Molekül-Orbitale (HF-MO), so ist für ein Molekül der Symmetrie $D_{\infty h}$ $\langle 1/r^3 \rangle_0^s \neq \langle 1/r^3 \rangle_2^s \neq \langle 1/r^3 \rangle^l$. Da in der HF-Näherung die Spin- und Bahnmomentdichten gleich sind (Gleichung 9 in [II]), erhält man aus Gleichung (12) in [II] die Beziehung:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle^l = \frac{6}{5} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_2^s - \frac{1}{5} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^s \tag{21}$$

oder anders geschrieben

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle^l : \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_2^s : \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_0^s = \left(1 - \frac{7}{5}\gamma\right) : (1 - \gamma) : (1 + \gamma) .$$

Dabei ist der Parameter γ ein Mass für die Abweichung von der Kugelsymmetrie infolge der molekularen Bindung. Für ein antibindendes HF-MO erwartet man $\gamma > 0$. Obschon in HF-Approximation Spindichte und Bahnmomentdichte gleich sind, erhält man für ein HF-MO drei verschiedene $\langle 1/r^3 \rangle$-Werte. Die gemessenen Parameter (Tabelle 6) erfüllen jedoch die Beziehungen (21) nicht. Das zeigt, dass die Differenz zwischen den $\langle 1/r^3 \rangle$-Werten weniger von direkten molekularen Bindungseffekten als von Korrelationseffekten der Mehrelektronenwellenfunktion in der Nähe des Kerns abhängt.

Für allgemeine Atom-Mehrelektronenwellenfunktionen ist die Spin-Dichte nicht mehr gleich der Bahnmomentdichte, und für allgemeine $D_{\infty h}$-Molekülwellenfunktionen hat man zwischen zwei verschiedenen Matrixelementen des Spin-Dichteoperators zu unterscheiden. Betrachten wir zuerst Atom-Wellenfunktionen.

Die Mehrelektronen-Effekte kann man diskutieren, indem man die uneingeschränkten (unrestricted) Hartree-Fock-Funktionen (UHF) in erster Ordnung als gestörte konventionelle (restricted) HF-Funktionen betrachtet. Für eine $2p$-HF-Funktion wäre $|\psi(0)|^2 = 0$. Der Grund, dass $|\psi(0)|^2 \neq 0$ liegt darin, dass das ungepaarte $2p$-Elektron die $1s$- und $2s$-Elektronen polarisiert. UHF-Rechnungen [20] zeigen, dass die $2s$-Elektronen parallel und die $1s$-Elektronen antiparallel zum $2p$-Spin polarisiert sind. Im Experiment messen wir die resultierende Polarisation. In unserem Fall hat diese sich als *parallel* herausgestellt ($|\psi(0)|^2 > 0$). Vergleichsweise ist in F^{19} (^2P) die resultierende Polarisation parallel, in O^{17} (^3P) antiparallel [19].

Die Abweichung von $\langle 1/r^3 \rangle^l$ vom HF-Wert kommt dadurch zustande, dass der radiale Teil der $2p$-Funktion von m_l abhängt.

Zur Abweichung von $\langle 1/r^3 \rangle^s$ vom HF-Wert tragen drei Effekte bei:

1. $2p$-Elektronen mit verschiedenen Spin-Richtungen haben verschiedene radiale Funktionen.

2. Die $1s$- und $2s$-Elektronen haben Spin-abhängige d-Beimischungen.

3. Die $2p$-Elektronen haben Spin-abhängige f-Beimischungen.

Von den betrachteten Beiträgen ist 3. vermutlich völlig unwesentlich.

In den wenigen bis jetzt bekannten Fällen [19] ist das gemessene Verhältnis $\langle 1/r^3 \rangle^s : \langle 1/r^3 \rangle^l$ grösser als das berechnete [20]. Das dürfte teilweise darauf zurückzuführen sein, dass in den Rechnungen für $\langle 1/r^3 \rangle^s$ nur der Beitrag 1 (Spin-Polarisation der $2p$-Elektronen) berücksichtigt wurde.

Die selben Effekte treten auch im Molekül auf. Im Molekül wird $|\psi(0)|^2 \neq 0$ verursacht durch die Polarisation der σ-Orbitale. Dieser Polarisationsmechanismus

ist von KOTANI et al. [17, 32] für O_2 ausführlich diskutiert worden. Infolge der grossen Aufspaltung zwischen bindenden und antibindenden Niveaux, sowie der Hybridisierung der σ-Orbitale sind im Molekül Konfigurationen mit $|\psi(0)|^2 \neq 0$ möglich, die eine *geringere* Anregungsenergie haben als die entsprechenden Atom-Konfigurationen. Diese Verkleinerung der Anregungsenergie wirkt sich vor allem auf die Polarisation der 2 s-Schale aus. Im atomaren O ist die positive Polarisation der 2 s-Schale ungefähr gleich den negativen der 1 s-Schale (mit einer kleinen negativen resultierenden Polarisation) [20]. Eine relativ kleine Vergrösserung der 2 s-Polarisation kann also bereits einen Vorzeichenwechsel und eine starke Zunahme der resultierenden Polarisation bewirken (siehe Tabelle 6). Weiterhin sollte $|\psi(0)|^2$ proportional sein zur Zahl der ungepaarten Elektronen, also $|\psi(0)|^2\ (O_2) = 2\,|\psi(0)|^2\ (O_2^-)$. Dies ist gut erfüllt (Tabelle 6).

Die Abweichung von $\langle 1/r^3 \rangle^l$ vom HF-Wert rührt wie beim Atom von der m_l-Polarisation der π-Elektronen her. Die π_g–π_u Aufspaltung ist relativ klein, so dass die Konfigurationen, welche zu $\langle 1/r^3 \rangle^l$ beitragen, im Molekül ungefähr dieselben sind wie im Atom. Man erwartet deshalb $\langle 1/r^3 \rangle^l_{\text{Atom}} \approx \langle 1/r^3 \rangle^l_{\text{Molekül}}$ (abgesehen von Überlappungseffekten).

Nach KOTANI et al. [17] bewirken Überlappungseffekte eine Vergrösserung von $\langle 1/r^3 \rangle_{\text{Molekül}}$ um 8% gegenüber den LCAO-Wert. Wenn man das berücksichtigt, so sind in der Tat die gemessenen Werte für die $\langle 1/r^3 \rangle^l$-Verschiebung von O und O_2^- ungefähr gleich (Tabelle 6).

Für die Verschiebung von $\langle 1/r^3 \rangle^s$ gegenüber dem Hartree-Fock-Wert für $\langle 1/r^3 \rangle$ sind im Molekül die gleichen Effekte wichtig wie im Atom. Dasselbe Argument, das oben für $|\psi(0)|^2$ gemacht wurde, ist auch für $\langle 1/r^3 \rangle^s$ anwendbar: Die grosse σ_g–σ_u Aufspaltung bewirkt, dass die Polarisierbarkeit der σ-Orbitale im Molekül grösser ist als im Atom. Man erwartet deshalb im Molekül eine stärkere $\langle 1/r_3 \rangle^s$-Verschiebung als im Atom, was ebenfalls beobachtet wird (Tabelle 6).

Der Unterschied zwischen $\langle 1/r^3 \rangle^s_0$ und $\langle 1/r^3 \rangle^s_2$ rührt von molekularen Bindungseffekten her.

Verdankung

K. BACHMANN hat uns für die optischen Messungen in grosszügiger Weise seine Apparaturen zur Verfügung gestellt. Die ersten Schritte zu einem theoretischen Verständnis des O_2^--Zentrums stammen von J. OWEN, M. H. COHEN und T. G. CASTNER, deren unveröffentlichte Notizen als wertvolle Grundlage dienten.

Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Literatur

[1] H. G. SMITH, R. M. NICKLOW, L. J. RAUBENHEIMER und M. K. WILKINSON, J. appl. Phys. *37*, 1047 (1966).
[2] J. T. SPARKS und T. KOMOTO, J. appl. Phys. *37*, 1040 (1966).
[3] R. HILSCH und R. W. POHL, Göttinger Nachr. math.-phys. Kl. [NF], *1*, 221 (1934).

[4] W. Känzig und M. H. Cohen, Phys. Rev. Lett. *3*, 509 (1959).
[5] J. Rolfe, J. Chem. Phys. *40*, 1664 (1964).
[6] F. Fischer, H. Gründig und R. Hilsch, Z. Physik *189*, 79 (1966).
[7] F. Fischer und G. Gümmer, Z. Physik *189*, 97 (1966).
[8] W. Känzig, J. Phys. Chem. Solids *23*, 479 (1962).
[9] R. Pirc, B. Zeks und P. Gosar, J. Phys. Chem. Solids *27*, 1219 (1966).
[10] H. Lux, R. Kuhn und T. Niedermaier, Z. anorg. allg. Chem. *298*, 285 (1959).
[11] F. Halverson, J. Phys. Chem. Solids *23*, 207 (1962).
[12] J. A. Creighton und E. R. Lippincott, J. Chem. Phys. *40*, 1779 (1964).
[13] D. L. Dexter, Solid State Physics Bd. *6*, S. 353ff (Ed. F. Seitz und D. Turnbull), Academic Press, New York (1958).
[14] W. Low, *Paramagnetic Resonance*, Solid State Physics Suppl. 2, Academic Press New York (1960), S. 96.
[15] F. S. Ham, Phys. Rev. *A 138*, 1727 (1965).
[16] F. Herman und S. Skillman, *Atomic Structure Calculations* (Prentice Hall, New Jersey (1963)).
[17] M. Kotani, Y. Mizuno, K. Kayama und E. Ishiguro, J. Phys. Soc. Japan *12*, 707 (1957).
[18] S. L. Miller, C. H. Townes und M. Kotani, Phys. Rev. *90*, 542 (1953).
[19] J. S. M. Harvey, Proc. Roy. Soc. *A 285*, 581 (1965).
[20] N. Bessis, H. Lefevbre-Brion und C. M. Moser, Phys. Rev. *128*, 213 (1962).
[21] A. M. Clogston, J. P. Gordon, V. Jaccarino, M. Peter und L. R. Walker, Phys. Rev. *117*, 1222 (1960).
[22] H. G. Smith, Private Mitteilung.
[23] P. W. Anderson, Solid State Physics Bd. *14*, S. 99, Academic Press, New York (1963).
[24] R. G. Shulman und K. Knox, Phys. Rev. Lett. *4*, 603 (1960).
[25] M. Tinkham, Proc. Roy. Soc. *A 236*, 549 (1956).
[26] A. J. Freeman und R. E. Watson, *Hyperfine Interactions in Magnetic Materials*, in *Magnetism*, by G. T. Rado and H. Suhl, Academic Press New York (1965), Bd. IIA, S. 167.
[27] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler und H. Statz, *Properties of the Thirty-Two Point Groups*, M.I.T. Press, Cambridge (1963).
[28] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Bd. 1, National Bureau of Standards (1949).
[29] C. Berry, J. Chem. Phys. *43*, 3067 (1965).
[30] L. M. Branscomb, *Negative Ions*, in *Advances in Electronics and Electron Physics*, Hg. L. Marton, Academic Press New York (1957), Bd. IX, S. 43ff. (1957).
[31] D. R. Bates und H. S. W. Massey, Phil. Trans. Roy. Soc. *A 239*, 269 (1943).
[32] M. Kotani, Y. Mizuno, K. Kayama und E. Ishiguro, Rev. Mod. Phys. *32*, 266 (1960).