

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Kernquadrupolresonanz in den drei Phasen der Mono-chloressigsäure. Kurve I: ν_{α_1} (α -Phase), II: ν_{γ} (γ -Phase), III: ν_{α_2} (α -Phase), IV: ν_{β} (β -Phase).

¹⁴ H. BAYER, Z. Phys. **130**, 227 [1951].

	ν_{α_1}	ν_{α_2}	ν_{β}	ν_{γ}
20 °C	3	6	8	6
-190 °C	12	12	20	—

Tab. 3.

kes Absinken der Resonanzfrequenzen bei höheren Temperaturen, das nicht erklärt werden kann, wenn man nach der BAYERSchen Theorie¹⁴ nur die harmonischen Molekülschwingungen berücksichtigt⁹.

In Tab. 3 ist das ungefähre Signal-Rausch-Verhältnis der Resonanzlinien für Zimmertemperatur und die Temperatur der flüssigen Luft angegeben. Bei der γ -Phase nahm das Signal-Rausch-Verhältnis beim Abkühlen ab. Bei -40 °C lag die Resonanzlinie gerade noch über dem Rauschen und blieb dann bis -80 °C etwa konstant.

ZEEMAN-Effekt der Kernquadrupolresonanz in ortho-Dichlorbenzol

Von H. HARTMANN und H. HAAS

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.
(Z. Naturforschg. **18 a**, 977—979 [1963]; eingegangen am 3. Juli 1963)

Die Winkelabhängigkeit des ZEEMAN-Effektes der Kernquadrupolresonanzen (³⁵Cl) eines Einkristalls von ortho-Dichlorbenzol wurde bei -35 °C vermessen. Das Kristallsystem ist monoklin. Die z-Achsen der Feldgradiententensoren im Molekül bilden einen Winkel von $(64,7 \pm 0,5)^\circ$. Der Asymmetrieparameter des Feldgradienten hat einen Wert von $0,100 \pm 0,01$. Die Winkelmeßeinrichtung wird beschrieben.

Kernquadrupolresonanzmessungen an Einkristallen gestatten wertvolle Rückschlüsse auf Richtung, Ionencharakter und Doppelbindungscharakter einer Bindung. Eine größere Zahl von Chlorbenzolen wurde schon vermessen^{1,2}. Da über die geometrische Struktur von ortho-Dichlorbenzol widersprechende Angaben in der Literatur gefunden werden^{3,4}, erschien seine Vermessung besonders interessant. Auch in bezug auf die unerwartet hohen Resonanzfrequenzen⁵ schien eine Bestimmung des Asymmetrieparameters wichtig. Da ortho-Dichlorbenzol einen Schmelzpunkt von -17° hat, mußte eine Winkelmeßapparatur für tiefe Temperaturen konstruiert werden.

Apparatur und Meßmethodik

Spektrometer

Zur Beobachtung der Kernquadrupolresonanzen wird ein Superregenerativoszillator nach DEAN⁶ mit von außen aufgegebener Pendelfrequenz (ca. 50 kHz) benutzt. Bei einer Modulationsfrequenz von 110 Hz werden die Resonanzen über einen Schmalbandverstärker

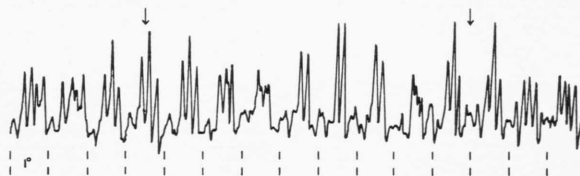


Abb. 1. Zwei benachbarte „zero-splitting“-Punkte.

¹ C. DEAN, Acta Cryst. **11**, 710 [1958].

² Y. MORINO u. M. TOJAMA, J. Phys. Soc., Japan **15**, 288 [1960].

³ O. BASTIANSEN u. O. HASSEL, Acta Chem. Scand. **1**, 489 [1947].

⁴ L. O. BROCKWAY, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2181 [1937].

⁵ P. J. BRAY, J. Chem. Phys. **25**, 813 [1956].

⁶ C. DEAN u. M. POLLAK, Rev. Sci. Instrum. **29**, 630 [1958].

und einen phasempfindlichen Gleichrichter mit einem Schreiber registriert. Zum Aufsuchen der „zero-splitting“-Punkte wird die Einstellung des Kristalls zum Magnetfeld in Intervallen von 1° geändert. Abb. 1 zeigt ein Beispiel der beobachteten Kurven.

ZEEMAN-Apparatur

Das benutzte Magnetfeld von etwa 100 Gauß wird durch ein Paar HELMHOLTZ-Spulen erzeugt. Diese sind in einem Aluminiumkasten ($36 \times 36 \times 30 \text{ cm}^3$) um die horizontale Achse drehbar angeordnet. Um jede Störung der Homogenität des Magnetfeldes zu vermeiden, sind alle größeren Teile der Apparatur aus Aluminium, die Kleinteile aus Messing gearbeitet. Die HELMHOLTZ-Spulen (Abb. 2) sind an ihren Außenkanten mit zwei Gleitringen verbunden, die auf den an der Vorder- und Rückwand befestigten Tragringen laufen. Der vordere Gleitring kann durch ein Zahnrad von außen bewegt werden. Seine Stellung und damit die Einstellung der

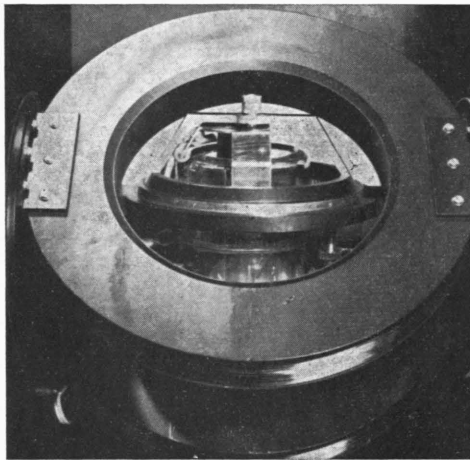


Abb. 2. Innenansicht der Apparatur.

HELMHOLTZ-Spulen kann durch ein Fenster in der Vorderwand gegen einen Nonius auf den Tragring abgelesen werden. In dem bei Drehung der HELMHOLTZ-Spulen freibleibenden Innenraum befinden sich zwei Ringe, die mit Stegen waagrecht an Vorder- und Rückwand befestigt sind. An den unteren Ring ist ein glockenförmiges Teil angeschraubt, das das Temperiergefäß* trägt, während in dem oberen Ring ein bewegliches Teil (siehe Abb. 2) läuft, das mit einer Klemmschraube das Probenrohr hält. Dieses Teil kann über das an ihm befestigte Innenzahnrad und ein Schneckengetriebe von außen um die vertikale Achse gedreht werden. Der Proben-Drehwinkel kann auf der auf dessen Außenseite eingeritzten Teilung durch ein zweites Fenster in der Vorderwand gegen einen an einem Teil des oberen Ringes angebrachten Nonius abgelesen werden.

Die Apparatur gestattet so eine Bestimmung der gegenseitigen Lage von Probe und Magnetfeld auf $0,1^\circ$

* Gefüllt mit Petroläther.

genau. Auf jede der beiden HELMHOLTZ-Spulen sind 1600 Windungen lackisolierter Kupferdraht von 0,8 mm Durchmesser gewickelt. Sie werden mit Gleichstrom (2 Amp., 60 Volt) gespeist. Die Hochfrequenzspule um die Probe ist mit einem kurzen HF-Kabel an das Spektrometer angeschlossen.

Ein Rührer sorgt für Temperaturhomogenität. Er wird über eine Transmission von außen angetrieben. Die Rührvorrichtung und die Probenspule sind an einer von dem oberen Ring getragenen Brücke befestigt.



Einkristall-Züchtung

Es wurde fraktioniertes, mit Molekularsieben getrocknetes ortho-Dichlorbenzol unter Vakuum in das Probenrohr (Abb. 3) eindestilliert. Der Einkristall wurde nach dem Temperaturgradienten-Verfahren von BRIDGMAN bei einer oberen Temperatur von -10° und einer unteren von -40° mit einer Geschwindigkeit von 2 cm/Tag gezogen.

Abb. 3. Probenrohr.

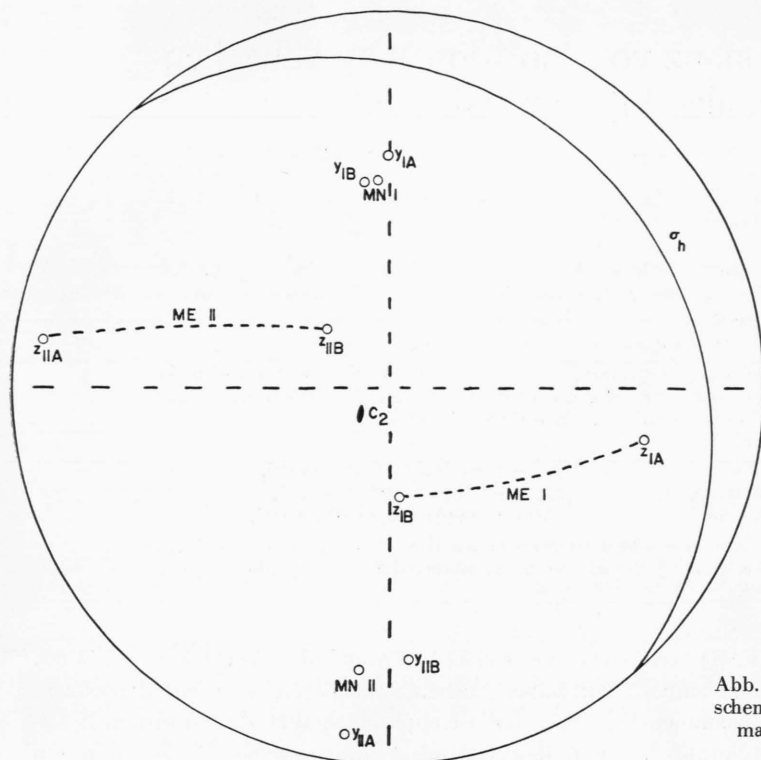
Ergebnisse

Bei -35° sind die beiden Resonanzfrequenzen von ortho-Dichlorbenzol 34,84 und 35,12 MHz. Es wurden je zwei „zero-splitting“-Kurven gefunden. Die 30 Meßpunkte pro Kurve wurden graphisch mit Hilfe des WULFFSchen Netzes und numerisch mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine (Zuse Z 23) ausgewertet. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse im Laborsystem. Die Lage der z - und y -Achsen der Feldgradientensensoren an den 4 physikalisch inäquivalenten Chloratomen der Elementarzelle ist in Abb. 4 dargestellt. Außerdem sind die gefundenen Symmetrieelemente eingezeichnet. Für den innermolekularen Feldgradientenwinkel berechnet man $64,7 \pm 0,5^\circ$. Die beiden Asymmetrieparameter sind: bei 34,84 MHz: $0,095 \pm 0,01$; bei 35,12 MHz: $0,105 \pm 0,01$.

Diskussion

Kristallstruktur

Da die Meßmethode automatisch ein Symmetriezentrum liefert, kann nur das Kristallsystem (monoklin) sicher bestimmt werden. Nimmt man das Molekül in Näherung als eben gebaut und symmetrisch an, so bildet die zweizählige Molekülachse einen Winkel von $48,8 \pm 1^\circ$ und die Molekülnormale einen Winkel von $65,2 \pm 1^\circ$ mit der zweizähligen Kristall-



		1	2	3	4
I	A	100,5	109,2	0,100	-25
II	A	82,3	314,2	0,095	-1
I	B	122,5	43,2	0,100	-7
II	B	72,7	20,3	0,110	-13

Tab. 1.

Spalte 1: Polwinkel ϑ } der z-Achse
 Spalte 2: Azimut φ } im Laborsystem,
 Spalte 3: Asymmetrieparameter,
 Spalte 4: Winkel des Längskreises ($\varphi =$
 const) durch die z-Achse mit dem
 Großkreis durch y- und z-Achse;
 A: Frequenz bei 34,84 MHz,
 B: Frequenz bei 35,12 MHz.

Abb. 4. Projektion der Ergebnisse auf dem WULFF-
 schen Netz. ME: Molekülebene; MN: Molekülnor-
 male; C_2 : Zweizählige Achse; σ_h : Spiegelebene.

achse. Diese Werte sollten eine Ermittlung der Kri-
 stallstruktur sehr erleichtern.

Molekülstruktur

Für mehrere Multichlorbenzole wurde schon ebe-
 ner Bau nachgewiesen^{2, 7}. Daß die y-Achse der hier
 beobachteten Feldgradiententensoren bei Beachtung
 der Meßfehler mit der Normalen der von je zwei
 z-Achsen gebildeten Ebene zusammenfallen, läßt sich
 bei dieser Konfiguration zwanglos erklären. Inter-
 pretiert man die Daten von BASTIANSEN und HASSEL³
 für ebenen Bau, so erhält man einen Winkel von
 $65,3 \pm 0,5^\circ$ zwischen den beiden C-Cl-Bindungs-
 richtungen. Da der Winkel zwischen den entspre-
 chenden Feldgradienten $64,7 \pm 0,5^\circ$ beträgt, ist der
 Winkel zwischen Feldgradientenrichtung und Bin-
 dungsrichtung kleiner als etwa $0,5^\circ$. COULSON und

STOCKER⁸ haben unter der Annahme von VANDER
 WAALS-Kräften 68° für den Bindungswinkel berech-
 net, was in der Größenordnung der Ablenkung mit
 den experimentellen Werten übereinstimmt. Bei
 einem Heraustreten der Chloratome aus der Ebene
 des Benzolringes wäre ein extrem großer Asymme-
 trieparameter zu erwarten. Die hier gemessenen
 Werte von 0,095 und 0,105 liegen aber nur gering-
 fällig höher als bei para-Dichlorbenzol.

Resonanzfrequenz: Daß die Resonanzfrequenz
 von ortho-Dichlorbenzol um ca. 0,6 MHz höher ist
 als die von para-Dichlorbenzol, läßt sich durch die
 Einwirkung des benachbarten C-Cl-Dipols auf den
 Feldgradiententensor erklären. Unter der Annahme
 eines Dipolmomentes von 1,6 DB für diese Bindung
 und eines „anti-shielding“-Faktors⁹ von 30 erhält
 man eine Frequenzerhöhung um 0,7 MHz.

⁷ G. GAFNER, Acta Cryst. **13**, 702 [1960].

⁸ C. A. COULSON u. D. STOCKER, Mol. Phys. **2**, 397 [1959].

⁹ M. H. COHEN u. F. REIF, in: SEITZ-TURNBULL, Solid State
 Physics **5**, 321 [1957].

Elektronen-Spin-Resonanz von Mn^{2+} -Ionen im kubischen und trigonalen Kristallfeld des ZnS

Von JÜRGEN SCHNEIDER, SUBHAS RANJAN SIRCAR * und ARMIN RÄUBER

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br. **
(Z. Naturforschg. **18 a**, 980—993 [1963]; eingegangen am 7. Juni 1963)

The Electron-Spin-Resonance of Mn^{2+} -ions in synthetic cubic and hexagonal ZnS crystals has been observed at X-band frequencies. At 300 °K the following values for the parameters of the Spin-HAMILTONIAN resulted for cubic ZnS:

$$g = 2,0024 \pm 0,0003, \quad a = +0,000787 \pm 0,000006 \text{ cm}^{-1}, \quad A = -0,00640 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}.$$

A weak superhyperfine structure due to an interaction of the 3d-electrons of the Mn^{2+} -ion with the surrounding Zn^{67} -nuclei was also resolved. The influence of stacking faults in cubic ZnS crystals on the position and linewidth of the Mn^{2+} -spectrum was investigated in detail.

For hexagonal ZnS we found at 300 °K:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2,0018 \pm 0,0003, & a-F &= +0,000768 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}, \\ a &= +0,000735 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}, & A &= -0,00649 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}, \\ D &= -0,01309 \pm 0,00003 \text{ cm}^{-1}, & P &= +0,000010 \pm 0,000002 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

The quadrupole coupling constant P was determined from forbidden $\Delta m = \pm 1$ transitions. A strong decrease of the spin-lattice relaxation time of the Mn^{2+} -ion was observed in photoconducting ZnS crystals under uv-illumination at 77 °K.

Über die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) von Mn^{2+} -Ionen in Kristallen verschiedener kristallographischer Symmetrie und chemischer Zusammensetzung existiert eine recht umfangreiche Literatur¹. Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen von paramagnetischen Ionen und Lumineszenz-Zentren in den II – VI-Photohalbleitern und Phosphoren durchgeführt. Manganaktiviertes Zinksulfid zeigt eine orange Lumineszenz bei $580 \text{ m}\mu^2$.

Das Mn^{2+} -Ion hat die Elektronenkonfiguration $3d^5$ und einen 6S -Grundzustand, welcher kein Bahnmoment aufweist. Infolgedessen ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit hier sehr lang, verglichen zu anderen $3d^n$ -Ionen, und die ESR kann bei Zimmertemperatur leicht beobachtet werden.

Der erste angeregte Zustand innerhalb der $3d^5$ -Konfiguration des Mn^{2+} -Ions, 4G , spaltet in einem kubischen Kristallfeld in drei Terme auf. Von besonderem Interesse ist das Verhalten des energetisch tiefsten, metastabilen Termes 4T_1 (I_4), da die gelbe bis rote Lumineszenz vieler Mn^{2+} -aktivierter Phosphore einem ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ -Übergang zugeschrieben wird. Offensichtlich wird die Strahlungsenergie, wel-

che der Kristall während der Anregung aufnimmt, mit hoher Ausbeute auf diesen 4T_1 -Term übertragen.

Spin-Bahn-Kopplung spaltet den dreifach Bahn- und den vierfach Spin-entarteten 4T_1 -Term in ein Dublett, ein Quartett und ein Sextett auf, wobei das Sextett in einem Kristallfeld oktaedrischer Symmetrie am tiefsten liegt, in tetraedrischer Symmetrie (ZnS) jedoch das Dublett³.

Durch Spin-Spin-Wechselwirkung wird schließlich das Sextett des Grundzustandes wie auch das des ersten angeregten Zustandes in ein Dublett I_7 und ein Quartett I_8 aufgespalten, welches unter dem Einfluß eines kristallinen Axialfeldes in zwei weitere KRAMERS-Dubletts zerfällt. Für eine Diskussion der Kristallfeld-Aufspaltung des 6S -Grundzustandes des Mn^{2+} -Ions sei auf die Arbeit von POWELL, GABRIEL und JOHNSTON⁴ verwiesen.

Die ESR von Mn^{2+} -Ionen in einem natürlichen, kubischen Zinkblende-Kristall wurde bereits von MATARRESE und KIKUCHI⁵ untersucht. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Analysen von kubischen, synthetischen ZnS-Kristallen befassen sich darüber hinaus insbesondere mit dem Einfluß der von Stapelfehlern erzeugten kristallinen Störfelder

* Neue Anschrift: Physics Department, Science College Patna-5, Indien.

** Eckerstr. 4.

¹ Eine Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse in II – VI-Verbindungen ist am Schluß dieser Arbeit gegeben.

² A. LEMPICKI, Phys. Rev., Letters **2**, 155 [1959].

³ A. M. CLOGSTON, J. Phys. Chem. Solids **7**, 201 [1958].

⁴ J. R. GABRIEL, D. F. JOHNSTON u. M. J. D. POWELL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **264**, 503 [1961].

⁵ L. M. MATARRESE u. C. KIKUCHI, J. Phys. Chem. Solids **1**, 117 [1956].