

## Festkörper-EPR-Messungen an $Mn^{2+}$ -dotierten Mg-Kristallen

Die EPR-Spektren von  $Mn^{2+}$  bestehen aus einer großen Zahl von Linien. Das zweiwertige Mangan als  $d^5$ -Ion hat einen  ${}^6S_{5/2}$ -Grundzustand mit fünf ungepaarten Elektronen. Bereits ohne Magnetfeld wird dieser Zustand durch das elektrische Kristallfeld aufgespalten. Dadurch entsteht im EPR-Spektrum eine Feinstruktur. Zusätzliche Aufspaltungen dieser Feinstrukturübergänge werden durch den Kerndrehimpuls des  ${}^{55}Mn$  mit  $I = 5/2$  und eventuell durch Kerndrehimpulse der Liganden (z.B.  ${}^{19}F$  mit  $I = 1/2$ ) hervorgerufen (Hyperfein- bzw. Superhyperfeinstruktur). Diese Aufspaltungen sind gut nebeneinander meßbar, wenn sie in der genannten Reihenfolge deutlich abgestuft und die Superhyperfeinaufspaltungen größer als die Linienbreite sind.

### 1. Die Feinstruktur oder Nullfeldaufspaltung:

Die Feinstrukturaufspaltung resultiert aus der Spin-Spin Wechselwirkung im Ligandenfeld. Für  $S > 2$  tritt bereits bei kubischer Symmetrie eine Kristallfeldaufspaltung ein. Sie ist jedoch i.a. klein gegen die Aufspaltungen, die bei niedrigerer Punktsymmetrie des paramagnetischen Ions beobachtet werden. Das Mineral Dolomit  $MgCa(CO_3)_2$  kristallisiert in der rhomboedrischen (trigonalen) Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die  $Ca^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -Ionen haben darin eine trigonal verzerrte sechsfache Koordination. Für  $Mn^{2+}$  auf diesen Gitterplätzen ist daher eine Feinstrukturaufspaltung zu erwarten, die durch den axialen Aufspaltungsparameter  $D$  ( $= b^0_2$ ) beschrieben werden kann. Mn wird überwiegend auf den Mg-plätzen eingebaut, für die die Nullfeldaufspaltung aufgrund der größeren Verzerrung (Abweichung des trigonalen Bindungswinkels von  $90^\circ$ ) wesentlich größer als für  $Mn^{2+}$  auf den Ca-Plätzen ist. Die geringfügige zusätzliche Aufspaltung durch Terme vierter Ordnung wollen wir vernachlässigen. Die Energien der drei sogenannten Kramer-Dubletts  $\pm 5/2$ ,  $\pm 3/2$  und  $\pm 1/2$  ergeben sich aus den Eigenwerten des Hamiltonoperators ohne Magnetfeld, der in dem an die Symmetrie des Kristalls angepassten Hauptachsensystem dargestellt ist. Er beschreibt im Wesentlichen die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ungepaarten Elektronenspins untereinander:

$$\hat{H}_0 = D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{\hat{S}^2}{3} \right] + E \left[ \hat{S}_y^2 - \hat{S}_x^2 \right]$$

Unter Vernachlässigung des zweiten Terms, der bei axialer Symmetrie 0 ist, erhält man als Eigenwert  $E_0$ :

$$E_0 = D \left[ m_s^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right]$$

Ein äußeres Magnetfeld  $B_0$  hat eine zusätzliche Aufspaltung gemäß

$$E_B = -m_s g \mu_B B_0$$

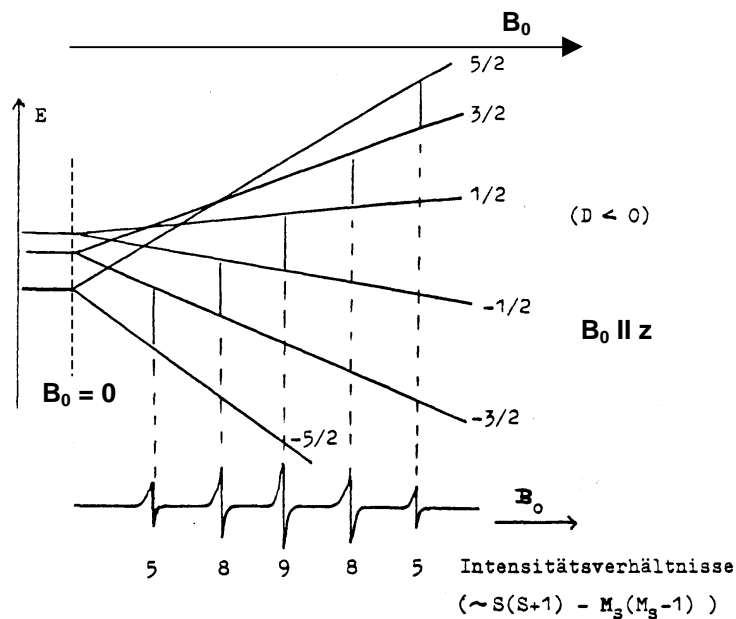
zur Folge. Dabei bedeuten:

$S$  : Gesamtspin der ungepaarten Elektronen (für  $Mn^{2+}$   $S = 5/2$ ),

$m_s$  : die magnetische Orientierungsquantenzahl des Gesamtelektronenspins  $S$  (mit den sechs möglichen Einstellungen von  $-5/2$  bis  $+5/2$ )

$\mu_B$  : das Bohrsche Magneton. =  $9.27402 \cdot 10^{-24}$  J/T

$g$  : der g-Faktor ist in guter Näherung isotrop und gleich dem Wert für ein freies Elektron von 2,0023.



**Abb.1** Darstellung der Eigenwerte  $E_0$  ohne Magnetfeld links der Senkrechten  $B_0 = 0$ . Rechts davon Aufspaltung der  $E_0$ -Werte in Abhängigkeit des Magnetfelds  $B_0$ , das II zur Hauptachse in z-Richtung orientiert ist.

Betrachtet man die erlaubten Übergänge mit  $\Delta m_s = 1$  so ergibt sich:

$$\Delta E = h\nu = E_{Bn} + E_{0n} - (E_{Bv} + E_{0v}) \quad (\nu: \text{vorher, } n: \text{nachher})$$

$$h\nu = g\mu_B B_0 + D(m_{sv}^2 - m_{sn}^2)$$

$$h\nu = g\mu_B B_0 + D(m_{sv}^2 - m_{sn}^2)$$

$$h\nu = g\mu_B B_0 - 2D(m_{sv} + 1/2) \quad \text{da } m_{sn} = m_{sv} + 1$$

Wenn die Mikrowellenenergie genügend groß gegenüber den Nullfeldaufspaltungen ist, führt die Zeeman-Aufspaltung zu fünf in erster Näherung äquidistanten Übergängen mit  $\Delta m_s = 1$  im Abstand von jeweils  $\Delta h\nu = 2D$ .

Bildet die z-Achse einen Winkel  $\theta$  mit der Richtung des Magnetfelds, so ändern sich diese Nullfeldaufspaltungen mit  $(3\cos^2\theta - 1)$ . Senkrecht zur z-Achse sind die Aufspaltungen also nur halb so groß und haben das umgekehrte Vorzeichen, und bei einem Winkel von  $54^\circ 44'$  verschwinden sie völlig (d.h., alle Übergänge fallen zu einem zusammen). Das Vorzeichen von D (und damit die energetische Reihenfolge der Dubletts) kann aus den relativen Intensitätsänderungen bei sehr tiefen Temperaturen ( $kT \approx 2D$ ) bestimmt werden.

## 2. Die Hyperfeinstruktur:

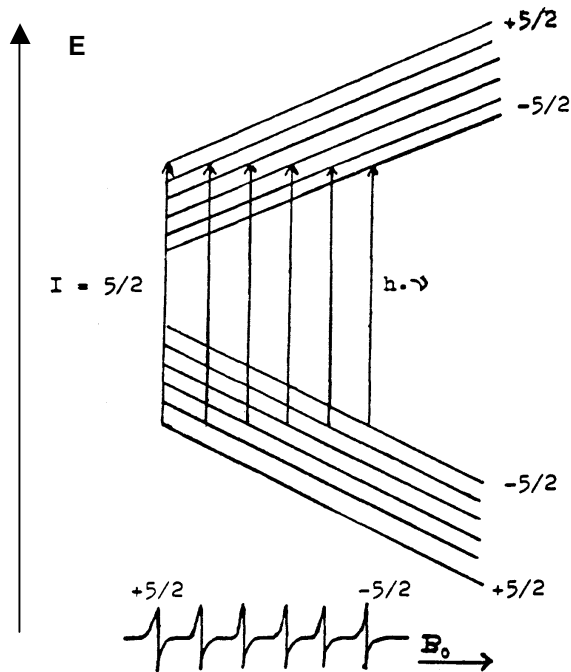
Die Hyperfeinaufspaltung resultiert aus der Wechselwirkung zwischen Kernspin und Elektronenspin und kann durch ein zusätzliches Glied der Form  $AS_I$  im Spin-Hamilton-Operator berücksichtigt werden. Mit den Auswahlregeln  $\Delta m_l = 0$ ,  $\Delta m_s = 1$  erhält man bei  $Mn^{2+}$  sechs äquidistante Hyperfeinstrukturlinien pro Feinstrukturkomponente, wenn die Zeeman-Aufspaltung genügend groß gegen die Hyperfeinaufspaltung ist:

Der Abstand dieser Hyperfeinstrukturlinien liegt für  $Mn^{2+}$  zwischen 10 und 4 mT. Er ist um so kleiner, je größer die Kovalenz der Bindung ist. Diese Aufspaltung ist nahezu isotrop, sie muß also als Austauschpolansation innerer Schalen oder als Fermi-Kontakt-Wechselwirkung gedeutet werden gemäß:

$$A_{iso} = \frac{8p}{3} g\mathbf{m}_B g_K \mathbf{m}_K |\Psi(0)|^2$$

$\mu_K = \text{Kernmagneton } 5.05079 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$

$g_K : \text{Kern-g-Faktor: (5.2567 für Fluor) } (\mu = \mu_K \cdot g_K \cdot I, I : \text{Kernspin})$



**Abb. 2** Energieaufspaltung der Hyperfeinniveaus in Abhängigkeit des Magnetfelds  $B_0$

$A$  hat die Dimension einer Energie ( $8\pi = 2 \cdot 10^7 \mu_0$  !!), teilt man durch  $h$ , so erhält man die Kopplungskonstante mit der Dimension einer Frequenz.

Da nur s-Elektronen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben, muß man eine Beimischung Angeregter Zustände wie  $3s^1 3d^5 4s^1$  als Ursache der Hyperfeinaufspaltung annehmen (A. Abragam, Phys. Rev. 79, 534 (1950)).

### 3. Die Superhyperfeinstruktur:

Die Superhyperfeinaufspaltung resultiert aus der Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und dem Kernspin der Liganden. Sie wurde erstmals an  $\text{IrCl}_6^{2-}$  in  $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$  beobachtet (J. Owen und K.W.H. Stevens, Nature (London) 171, 836 (1953); siehe auch: J.H.E. Griffith und J. Owen, Proc.Roy.Soc. A 226, 96 (1954)).

Sie beweist, daß die Bindung in derartigen Komplexen nicht rein elektrostatisch ist, da dann keine endliche Elektronendichte der ungepaarten Elektronen des Zentralions an den Liganden vorhanden wäre.

Für sechs äquivalente F<sup>-</sup>-Liganden ergibt sich ein Gesamtspin von

$I_{\text{ges}} = 6 * 1/2 = 3$ , also ist für jede Hyperfeinstrukturlinie eine Aufspaltung in

$2I_{\text{ges}} + 1 = 7$  Superhyperfeinstrukturkomponenten im Intensitätsverhältnis

1: 6 :15 : 20 :15 : 6 :1 zu erwarten. Der Idealfall völlig gleichwertiger Liganden ist allerdings in den seltensten Fällen erfüllt; dadurch können sich zumindest die relativen Intensitäten ändern. Diese Superhyperfeinaufspaltung ist (im Unterschied zur Hyperfeinaufspaltung durch <sup>55</sup>Mn) i.a. stärker anisotrop. Aus dem isotropen Anteil kann durch Vergleich mit dem berechneten Wert für 100 % s-Elektronendichte ( $A_{2s} = 52870$  MHz für <sup>19</sup>F) die s-Elektronendichte am Liganden berechnet werden. Dieser isotrope Anteil überwiegt in den meisten Fällen, so daß aus der Aufspaltung für eine beliebige Orientierung zumindest noch die richtige Größenordnung zu erhalten ist. Entsprechend kann aus dem anisotropen Anteil auch die p-Elektronendichte am Liganden berechnet werden. Er ist i.a. aber nur durch zeitaufwendige Messungen bei einer Vielzahl von Orientierungen zu bestimmen.

#### Literatur:

- A. Abragam und B. Bleaney, Electron paramagnetic resonance of transition metal Ions, Oxford 1970, S. 130-178.
- J.E. Wertz & J.R. Bolton, ESR - Elementary Theory and Practical Applications, New York 1972.
- F.Prissok & G. Lehmann, Phys.Chem. Minerals 13, 331-336 (1985).

#### 4. Aufgaben:

##### I. $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ :

- Messung des EPR-Spektrums eines orientierten,  $\text{Mn}^{2+}$  dotierten Dolomitkristalls im X-Band zwischen etwa 250 und 450 mT bei verschiedenen Orientierungen zwischen  $z \parallel B_0$  und  $z \perp B_0$  in Schritten von  $10^\circ$ .
- Bestimmung der Hyperfeinstrukturaufspaltungskonstanten (mT)
- Bestimmung von D und graphische Auftragung der Lage der äußeren Feinstrukturübergänge (Mitte der Sextetts) sowie Vergleich mit dem berechneten Gang gemäß der  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  Variation (mT).
- Bestimmung von  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$ .
- Anwendung der Breit Rabi Korrektur (korrigierte Werte ( $A'$ ,  $D'$ ) bitte in mT und MHz angeben, Korrekturfaktoren ( $f = X'/X$ ) bestimmen)

##### II. $\text{MgF}_2$ :

- Messung des EPR-Spektrums eines  $\text{Mn}^{2+}$  dotierten  $\text{MgF}_2$  Kristalls im X-Band zwischen 140 und 640 mT bei  $\theta = 0^\circ$  ( $z \parallel B_0$ ). (Kopie:  $59,2\text{cm} = 500\text{ mT}$ )
- Bestimmung der Hyperfeinstrukturaufspaltungskonstanten (mT).
- Bestimmung von D (mT)
- Bestimmung von  $g_{\parallel}$ .
- Bestimmung der Superhyperfeinstrukturaufspaltungskonstanten (mT, MHz).
- Berechnung der s-Elektronendichte am Fluor.
- Vergleich der gemessenen mit den für gleichwertige Liganden berechneten Intensitäten.
- Anwendung der Breit Rabi Korrektur (korrigierte Werte ( $A'$ ,  $D'$ ) bitte in mT und MHz angeben, Korrekturfaktoren ( $f = X'/X$ ) bestimmen)

III. Für genauere Berechnungen von A muß eine Korrektur gemäß der Breit-Rabi-Gleichung durchgeführt werden, wenn die Zeeman-Aufspaltung nicht genügend groß gegenüber der Hyperfeinaufspaltung ist (z.B. Atkins & Symons, The Structure of Inorganic Radicals, New York 1967, S.238 ff.):

$$A = g\mathbf{m}_B (B_b - B_a) \cdot \left[ 1 - \frac{A^2}{4g^2 \mathbf{m}_B^2 B_a B_b} \right]$$

$B_a$  und  $B_b$  sind die Felder bei denen benachbarte Resonanzen auftreten. Nach umformen ergibt sich für A (in T):

$$\frac{A}{g\mathbf{m}_B} = A' = \frac{B_a B_b}{2(B_a - B_b)} + \left\{ \left[ \frac{B_a B_b}{2(B_b - B_a)} \right]^2 + B_a B_b \right\}^{1/2}$$