



Doctoral Thesis

## Die elastische Wechselwirkung zwischen 0-2 exp minus-Zentren in Alkalihalogeniden

**Author(s):**

Beyeler, Hans Ulrich

**Publication Date:**

1970

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093158> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4498

# Die elastische Wechselwirkung zwischen $O_2^-$ -Zentren in Alkalihalogeniden

Abhandlung  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der

Eidgenössischen Technischen  
Hochschule Zürich

vorgelegt von

**Hans Ulrich Beyeler**

dipl. Phys. ETH  
geboren am 6. Mai 1942  
von Rüschegg, Kanton Bern

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. W. Känzig, Referent  
Prof. Dr. J. L. Olsen, Korreferent

Springer-Verlag  
Berlin · Heidelberg · New York  
1970

legen deshalb nahe, daß die Reorientierung über die in Fig. 18 dargestellten Prozesse verläuft. Die Reorientierung wird dabei in einzelne Schritte zerlegt, von denen jeder nur aus der Drehung eines Partners um  $60^\circ$  besteht. Der Flaschenhals in der gesamten Reorientierung ist dann der erste Schritt, der Übergang in das oberste beteiligte Niveau; die dabei zu überwindende Energiedifferenz ist gleich der Aktivierungsenergie. Der Abstand zwischen den beiden  $45^\circ$ - $45^\circ$ -Niveaux ändert sich unter Druck nicht. Offenbar ist dies der Grund, daß die Relaxationszeiten nicht meßbar vom Druck abhängen. Die schnelle Abnahme der Zeiten bei höheren Temperaturen kann durch Prozesse erklärt werden, die über höhere, ca. 10 meV entfernte Niveaux verlaufen.

## 8. Experimente mit Druck längs [110]

Zur vollständigen Bestimmung der Komponenten eines elastischen Dipols müssen Ausrichtexperimente mit verschiedenen Druckachsen durchgeführt werden. Bei den Experimenten an  $O_2^-$ -Paaren mit ESR zeigte es sich jedoch, daß eine vollständige Bestimmung der elastischen Dipolkomponenten von Paaren nicht möglich ist, da die ESR-Linien von Paaren nur für wenige spezielle Richtungen des statischen Magnetfeldes genügend von den starken Linien der Einzelzentren und der anderen paramagnetischen Verunreinigungen separiert sind, um quantitative Messungen zu erlauben. In einigen Kristallen wurde immerhin das qualitative Verhalten der Paare unter [110]-Druck untersucht. Die beiden Klassen 1 und 5 spalten unter diesem Druck in je drei paraelastische Niveaux auf. Zur Beurteilung der Reorientierungsmöglichkeiten muß jetzt zwischen den folgenden drei Fällen unterschieden werden:  $\angle(P, D) = 0^\circ, 60^\circ$  oder  $90^\circ$ . In KBr existiert wieder der interessante Fall, daß Paare mit bestimmten Paarachsen nur unter gleichzeitigem Wechsel der Klasse in andere Niveaux reorientieren können. Die Abnahme der Energiedifferenz unter Druck ist aber hier viel kleiner, so daß sich die Niveaubesetzungen mit den erreichbaren Drucken nur wenig ändern.

Die Druckabhängigkeit der Linienintensitäten in KBr und KJ ist qualitativ im Einklang mit den Voraussagen, die auf Grund des Modells der linearen Überlagerung der beiden Dipole gemacht werden können.

## 9. Diskussion der Resultate

### 9.1. Zusammenfassung der experimentellen Resultate

Wir wollen die sich aus den experimentellen Daten und deren Interpretation ergebenden Schlußfolgerungen kurz zusammenstellen:

In KCl, KBr und KJ entstehen bei genügend hoher Dotierung mit Sauerstoff Paare von gekoppelten  $O_2^-$ -Zentren. Ihre Struktur läßt sich mit den im Abschnitt 3.2 diskutierten Paaranordnungen beschreiben.

Die Größenordnung der Wechselwirkungsenergie zwischen den Paartnern ist derart, daß bei KCl und KJ bei tiefen Temperaturen nur Anordnungen einer einzigen Klasse und bei KBr von zwei Klassen realisiert sind, daß aber die zu [110] äquivalente Orientierung der Molekülachsen durch die Paarbildung nicht wesentlich gestört wird.

Die durch einen äußeren Druck induzierte Energieänderung eines Paares ist gleich der Summe der Energieänderungen der isoliert gedachten Partner. Dies

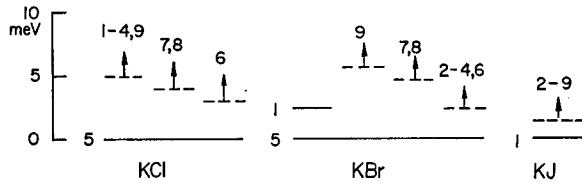


Fig. 19. Zusammenstellung der aus unseren Experimenten folgenden Aussagen über das Niveauschema der  $O_2^-$ -Paare in KCl, KBr und KJ. Die Energie der tiefsten beobachteten Klasse wurde willkürlich null gesetzt

wurde nur für Druck längs [001] experimentell nachgewiesen. Wenn dies für alle Druckachsen gilt, dann folgt daraus: Der elastische Dipol eines Paares ist gleich der Summe der elastischen Dipole der beiden Partner. In der Elastizitätslehre des Kontinuums entspricht diese Aussage der linearen Näherung. Diese vernachlässigt die Änderung der Komponenten der elastischen Dipole durch die Wechselwirkung und die Änderung der Wechselwirkungsenergie durch die außen angelegte mechanische Spannung.

Bei der Reorientierung von Paaren unter äußerem einachsigem Druck müssen zwei Fälle unterschieden werden:

a) Unterscheiden sich Anfangs- und Endzustand nur in der Orientierung eines einzelnen Partners, dann reorientiert das sich drehende Molekül im wesentlichen, wie wenn es nicht mit einem zweiten assoziiert wäre;

b) wenn sich Anfangs- und Endzustand durch die Drehung beider Partner unterscheiden, dann geschieht die Umorientierung schrittweise über Prozesse, die unter a) aufgeführt sind.

Es soll jetzt noch diskutiert werden, wieweit die durch die lineare Kontinuums-  
theorie gegebenen Wechselwirkungsenergien der Paarklassen (Fig. 4) mit den  
experimentellen Resultaten übereinstimmen. Dazu ist in Fig. 19 zusammen-  
gestellt, was die Experimente über das Niveauschema in den drei Substanzen  
aussagen. Die angegebenen Minimalabstände der nicht direkt beobachteten  
Niveaux von den beobachteten Klassen resultieren aus folgenden Überlegungen:  
Die Existenz von Niveaux unterhalb der angegebenen Schranken würde die Be-  
setzung der Anordnungen 1. Art (Fig. 6 und 11) meßbar druckabhängig werden  
lassen oder wäre im ESR-Spektrum als weiteres System von Paar-Resonanzlinien  
erkennbar.

Die Diskussion in diesem Kapitel geht von der Annahme aus, daß für alle  
Klassen in allen drei Substanzen die magnetische Wechselwirkung nicht stark  
antiferromagnetisch sei ( $< 0,5$  meV) [1]. Sonst könnte es vorkommen, daß vor-  
handene Klassen im ESR-Spektrum nicht sichtbar sind, weil sich alle ihre Paare  
im unmagnetischen Singlettzustand befinden.

Die berechneten elastischen Wechselwirkungsenergien in Fig. 4 sind so nor-  
miert, daß zwei im Kristall weit entfernte  $O_2^-$ -Moleküle die Wechselwirkungs-  
energie null besitzen. Die großen negativen Energien der untersten Paarniveaux  
bedeuten, daß bei der Bildung dieser Paare Energie frei wird, d. h., daß sich die  
Paarpartner gegenseitig anziehen. Die Konzentration der Paare liegt trotzdem  
nicht wesentlich über dem Wert, der sich aus einer rein statistischen Verteilung  
der  $O_2^-$ -Zentren ergeben würde. Dies ist dem Umstande zuzuschreiben, daß die

Diffusion nur in einem kleinen Temperaturintervall unterhalb des Schmelzpunktes stattfinden kann. Dieses wird aber beim Abkühlen der Kristalle sehr schnell durchlaufen.

Es stellt sich nun die Frage, ob die mit Hilfe der Kontinuumstheorie berechnete elastische Wechselwirkungsenergie von genau [110]-orientierten Paartnern die experimentellen Resultate über die relative Lage der elastischen Niveaux der Paarklassen erklären kann. Um diese Frage zu beantworten, sind noch mindestens drei Effekte zu diskutieren, welche die Niveaubstände beeinflussen könnten:

1. die Möglichkeit, daß die Molekülachsen aus den zu [110] äquivalenten Orientierungen ausgelenkt sind;
2. die elektrische Quadrupolwechselwirkung;
3. der Einfluß von kovalenten Bindungen.

### *9.2. Die Abweichungen der $O_2^-$ -Molekülachsen von den zu [110] äquivalenten Orientierungen*

Die Gleichgewichtsorientierung eines einzelnen  $O_2^-$ -Moleküls folgt experimentell aus der Analyse des  $g$ -Faktors. Daß sie für ein nicht assoziiertes  $O_2^-$ -Molekül genau in die [110]-Achse fällt, ist mit der Symmetrie des Kristallpotentials verträglich (wir schreiben hier [110], schließen aber alle äquivalenten Achsen in unsere Betrachtung ein). In Paaren überlagert sich zum Kristallpotential das Wechselwirkungspotential. Nur bei den Paarklassen 7, 8 und 9 erwartet man Extrema der totalen Energie bei genauer [110]-Orientierung der Partner (im folgenden Idealarientierung genannt). In den Paarklassen 1 bis 6 ist die Wechselwirkungsenergie für kleine Abweichungen von der Idealarientierung eine lineare Funktion des Auslenkungswinkels. Das resultierende Potential der Moleküle hat daher ein neues Minimum für Orientierungen, die von [110] abweichen. Die Analyse der  $g$ -Faktoren der Paare zeigt, daß diese Auslenkungen wahrscheinlich nur wenige Winkelgrade betragen [1]. Da bei der Berechnung der elastischen Wechselwirkungsenergien Idealarientierungen der Partner angenommen wurden, müssen nun die zwei folgenden Fragen abgeklärt werden:

Wie wird die in Kap. 3.2 aufgestellte Klasseneinteilung durch die Änderung der Achsenrichtungen modifiziert?

Wie stark beeinflußt dieser Effekt die elastischen Wechselwirkungsenergien?

Bereits im Kap. 3.2 wurde am Beispiel der Klasse 7 erläutert, wie in den Klassen 3 bis 9 durch Auslenkungen der Molekülachsen die Paarsymmetrie erniedrigt werden kann und wie dadurch die Anzahl der Anordnungen der betreffenden Klasse zunimmt bis maximal 48, wenn die Symmetrie des Paares zu  $C_1$  erniedrigt wird. In den Klassen 3 bis 6 sind allerdings auch Auslenkungen möglich, die die Symmetrie nicht verändern. In der Klasse 5 können z.B. die beiden Moleküle parallel ausgelenkt werden, wobei die Inversionssymmetrie erhalten bleibt. Die erste Frage kann also in bezug auf die beobachteten Paarklassen präzisiert werden: Sind die beobachteten Paare der Klasse 5 inversionssymmetrisch?

Aus der Winkelabhängigkeit der ESR-Spektren kann bei Verwendung von linear polarisierten Mikrowellenfeldern nichts über die Inversionssymmetrie eines