



Doctoral Thesis

ESR-Spektrum von Mnpic-2.2H-20 in Znpic-2.4H-20

Author(s):

Stoller, Hansjörg

Publication Date:

1972

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093453> →

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. 4528

ESR-Spektrum von Mn^{2+} in Zn^{2+}

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von

HANSJÖRG STOLLER
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 20. April 1939
von Kandergrund (Kt. Bern)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent
Prof. Dr. R. R. Ernst, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1972

12. ZUSAMMENFASSUNG

- 1) Das K-Band ESR-Spektrum (Zimmertemperatur) von $\text{Mn}(\text{pic}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ substituiert in Einkristalle von $\text{Zn}(\text{pic}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kann, trotz der Site-Symmetrie C_i des $\text{Mn}(+2)$ -Ions, mit einem orthorhombischen Spin-Hamiltonoperator beschrieben werden. Die Konstanten des Operators, bestimmt durch Ausgleichsrechnung in Richtung der z- und der y-Achse des D-Tensors, betragen:

$$\begin{array}{ll}
 g_x = g_y = 2.0003 \pm 0.0002 & g_z = 2.0007 \pm 0.0001 \\
 D = +(643.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} & E = +(178.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\
 a = -(14.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} & F = +(25.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \\
 A_x = A_y = -(80.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} & A_z = -(81.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

- 2) Die z-Achse des D-Tensors ist ungefähr in Richtung der Wasser-Wasser-Bindungsachse des Koordinationsoktaeders von Manganpicolinat orientiert.
- 3) Zwei neue Rechenprogramme, ESR I und ESR II (Fortran VI), zur Berechnung von ESR-Spektren durch exaktes Diagonalisieren der Spin-Hamiltonmatrix H_S werden beschrieben. Beiden ist gemeinsam, dass die komplexhermitesche Matrix H_S durch eine Housholder-Transformation und durch eine Transformation mit der unitären Diagonalmatrix Q auf eine reelle symmetrische tridiagonale Matrix reduziert wird. Anschliessend werden von dieser Matrix nach den üblichen Verfahren Eigenwerte und Eigenvektoren berechnet. Die Rechenzeit (CDC-6500) für einmaliges Diagonalisieren, ohne Berechnung der Eigenvektoren, beträgt 6-9 Sekunden. Mit Berechnung der Eigenvektoren erhöht sich die Rechenzeit auf 15-20 Sekunden.
- 4) Um rechnerisch eine Uebersicht über die Winkelabhängigkeit von ESR-Uebergängen zu erhalten, wird ein Rechenprogramm beschrieben, das die Störungsrechnung nach Bir verwendet. Der Spin-Hamiltonoperator \hat{H}_S wird aufgespalten in einen rein elektronischen Anteil \hat{H}_{SS} und in den Hyperfeinterm $\tilde{S}AI$.

Die Eigenwerte und Eigenvektoren der Matrix H_{se} werden berechnet. Damit ist es möglich, die Zentren und die gesamte Ausdehnung der Hyperfeinliniengruppen bis auf Beiträge der Größenordnung $A^2/(E_{ei} - E_{ei'})$ abzuschätzen. Von sämtlichen möglichen Hyperfeinlinien wird die Intensität approximativ bestimmt. Diese Rechenmethode setzt voraus, dass das System eine Feinstruktur ($S \geq 1$) besitzt, mit $D > A$. Das Rechenprogramm eignet sich sehr gut für Systeme mit Spin-Hamiltonmatrizen hoher Dimension.