

Spektroskopische Untersuchungen in der Festkörperchemie

IV. Untersuchungen von ${}^7\text{Li}$ -Kernquadrupoleffekten I. Ordnung bei der Dotierung des Li_3N -Gitters mit Mg-Fremdatomen *

Spectroscopic Research in Solid-State Chemistry

P. K. BURKERT, H. P. FRITZ und G. STEFANIAK

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1220—1225 [1970]; eingegangen am 22. Juli 1970)

The introduction of magnesium atoms into Li_3N lattice yields 13 NMR signals for ${}^7\text{Li}$ which is the greatest number of lines ever measured in a wide line NMR spectrum for $I=3/2$. The comparison with theoretical first order quadrupole spectra allowed the observation of an additional satellite system and the quantitative calculation of the changes of the asymmetry parameters. It was found, that all changes in the Li_3N spectrum on introduction of magnesium atoms occur in the range of the lithium satellite lines, which belong to weaker bound lithium atoms outside those lattice planes containing the nitrogen atoms.

Li_3N gehört zu den wenigen Verbindungen, die schon bei Normalbedingungen mit Luftstickstoff entstehen. Trotzdem ist diese Substanz nicht leicht in reiner Form zugänglich, da sie chemisch reaktiv und sehr hygroskopisch ist. Daher sind in der Literatur voneinander recht abweichende Angaben über die chemischen und physikalischen Eigenschaften zu finden¹.

So war dem Li_3N zunächst eine kubische Gitterstruktur zugeordnet worden², die aber von ZINTL und BRAUER³ widerlegt wurde. Ihre Röntgenanalyse ergab eine hexagonale Gitterstruktur mit $a=3,658\text{ \AA}$ und $b=3,882\text{ \AA}$. Nach ihr bilden $2/3$ der Lithium-Atome ein ebenes hexagonales Netz wie die Kohlenstoffatome einer Graphitschicht. In den Mittelpunkten der Lithium-Sechsringe befinden sich die Stickstoff-Atome. Solche Schichten sind derartig aufeinander gepackt, daß alle Atome übereinander zu liegen kommen. Die Verknüpfung der Netze senkrecht zu ihren Ebenen erfolgt über das restliche Drittel der Lithium-Atome, die sich in der Mitte der Kernverbindungsline jeweils zweier benachbarter Stickstoff-Atome verschiedener Netzebenen befinden.

Aus der Geometrie des Kristalls und den Ionenradien wurde geschlossen³, daß die Verbindung ionisch aus N^{3-} - und Li^+ -Ionen aufgebaut ist. Die-

ser Schluß konnte durch die Beobachtung einer *ionischen* elektrischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich von $300-500^\circ\text{C}$ gestützt werden⁴. Die ionische Struktur von Li_3N wurde in der Folgezeit von verschiedenen Autoren bestritten, die starke kovalente Bindungsanteile postulierten^{5,6}. Dies regte zwei KMR-Untersuchungen an^{1,7}, die aus der Quadrupolkopplungskonstante Rückschlüsse auf den Bindungscharakter zu ziehen versuchen. Beide Arbeitsgruppen kamen zu ganz verschiedenen Resultaten⁵. In der ersten Arbeit¹ ist zunächst ein 5-Linien-Spektrum für die erste der kommerziell hergestellten Proben erhalten worden, aus dem die Autoren nur eine Kopplungskonstante ableiten konnten, was sich aber nicht mit den zwei im Li_3N vorhandenen inäquivalenten Lithium-Plätzen vereinbaren ließ. Aus dem 9-Linien-Spektrum einer zweiten Probe wurden Quadrupolkopplungskonstanten $|eqQ| = (200 \pm 10)\text{ kHz}$ bzw. $|eqQ| = (296 \pm 4)\text{ kHz}$ ermittelt und dem Li_3N zugeordnet. In der zweiten Arbeit⁷ wurden für Li_3N zwei Kopplungskonstanten $|eqQ| = (288 \pm 4)\text{ kHz}$ bzw. $|eqQ| = (584 \pm 6)\text{ kHz}$ gefunden. Es konnte jedoch hier der einwandfreie experimentelle Nachweis, daß es sich bei zwei von den sieben Linien des Spektrums um die beiden Schulter-Signale handelt, die sich aus der

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. FRITZ, Anorgan.-chem. Lab. d. T.H. München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

* III. Mitt.: P. BURKERT u. H. P. FRITZ, Z. Naturforsch. **25 b**, im Druck.

¹ P. J. HAIGH, R. A. FORMAN u. R. C. FRISCH, J. chem. Physics **45**, 812 [1966].

² R. BRILL, Z. Kristallogr. [Frankfurt a. M.] **65**, 94 [1927].

³ E. ZINTL u. G. BRAUER, Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **41**, 102 [1935].

⁴ E. MASADUPUY, Ann. Chimie **2**, 527 [1957].

⁵ G. W. OSSMAN u. J. W. MCGRATH, J. chem. Physics **49**, 783 [1968].

⁶ H. KREBS, Acta Crystallogr. [Copenhagen] **9**, 95 [1956].

⁷ S. G. BISHOP, P. J. RING u. P. J. BRAY, J. chem. Physics **45**, 1525 [1966].

Frequenzverteilung der Quadrupolspektren I. Ordnung ergeben, nicht erbracht werden. Der Grund war die experimentell notwendige, sehr große Übermodulation bei höchster Signalverstärkung, so daß diese beiden Signale in den starken Anstieg der fünf anderen Linien des Spektrums fallen, die unter diesen Versuchsbedingungen überhaupt nicht mehr aufgelöst werden konnten.

Es war daher Ziel der vorliegenden Arbeit, unter Einsatz eines Spektrenakkumulators und frisch dargestellter Proben die Feinstruktur der ${}^7\text{Li}$ -Breitlinien-Kernresonanzspektren des Li_3N bzw. $\text{Mg}/\text{Li}_3\text{N}$ zweifelsfrei aufzuklären, um Aussagen über die Bindungsverhältnisse im Gitter zu erhalten und die eklatanten Diskrepanzen zwischen den beiden oben zitierten Arbeiten zwanglos zu erklären.

Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem Breitlinien-KMR-Gerät VF 16 der Firma Varian Associates, Palo Alto, mit variabler Frequenzeinheit V 4210 A durchgeführt, wobei die Spektren mit einem Varian C-1024-Spektrenakkumulator gespeichert wurden.

Zur Darstellung der Substanzen⁸ wurden Lithium- bzw. Lithium-Magnesium-Stücke unter Argonatmosphäre in einem Sinterkorundschiffchen geschmolzen, das mit einer Schicht aus geschmolzenem LiF überzogen war. Die Azotierung wurde durch Überleiten von gereinigtem Stickstoff über die Metallschmelze bei 400–500 °C durchgeführt. Das gebildete Nitrid fiel in schwarzblauen, glänzenden Kristallen spektroskopisch rein an.

Ergebnisse

Breitlinien-KMR-Spektren des Li_3N

Abb. 1 zeigt das 205-mal gespeicherte ${}^7\text{Li}$ -Spektrum des Li_3N , bei dem eine extrem kleine Modulationsamplitude von nur 0,35 Oe verwendet wurde.

Abb. 2 stellt den Teil des Spektrums von Li_3N dar, der bei tieferen Feldern aufgenommen wurde. Sie enthält neben den schon in Abb. 1 sichtbaren Signalen 1 und 2 eine weitere sehr schwache Linie 3. Ihre Entfernung von Signal 2 entspricht dem doppelten Abstand der Linien 1 und 2. Die Signal 3 entsprechende Linie 3' wurde bei höheren Feldern symmetrisch zu Z nachgewiesen. Allein die Tatsache, daß der Abstand der Signale 2 bzw. 2' (s. Abb. 1) doppelt so groß ist wie derjenige von 1 bzw. 1' be-

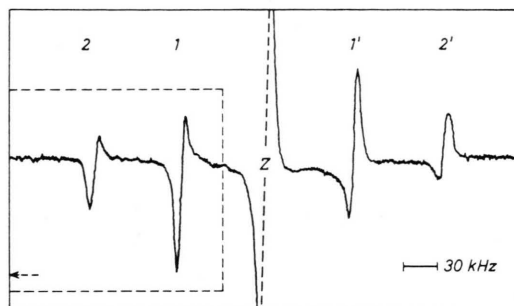


Abb. 1. ${}^7\text{Li}$ -KMR-Spektrum des Li_3N ; 205-mal gespeichert, Modulationsamplitude 0,35 Oe, Sweep-Bereich 250 Oe, $H_0 = 9740$ Oe, $\nu_0 = 16072$ kHz, Ausschnitt s. Abb. 2.

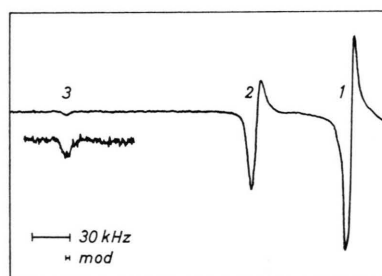


Abb. 2. Ausschnitt des ${}^7\text{Li}$ -KMR-Spektrums von Li_3N bei tieferen Magnetfeldern; 445-mal gespeichert, Modulationsamplitude 2,0 Oe, Sweep-Bereich 250 Oe, $H_0 = 9610$ Oe, $\nu_0 = 16072$ kHz, Signal 3 mit Verstärkungsfaktor 20.

züglich der ${}^7\text{Li}$ -Zentrallinie Z, führte zu den erwähnten Interpretationsdiskrepanzen^{1,7}. Die Ursache für diese Schwierigkeiten ist die Existenz von vier prinzipiell verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten für das Zustandekommen des Li_3N -Spektrums nach Abb. 1:

a) Nur die Signale 1 und 1' sind ein reelles Satellitenpaar, 2 und 2' die entsprechenden Schulter-Signale für den Fall $\eta = 0$.

b) Bei den Signalen 2, 2' handelt es sich lediglich um die Seitenbänder der Satelliten-Signale 1, 1' bezüglich der ${}^7\text{Li}$ -Zentrallinie Z.

c) Die Signale 1, 1', 2, 2' kommen nur durch eine einzige Quadrupolkopplungskonstante, aber größeren Asymmetrieparameter $\eta \neq 0$ zustande.

d) Die Signale 1, 1' bzw. 2, 2' sind echte Satellitenpaare, die von zwei verschiedenen Quadrupolkopplungskonstanten und $\eta = 0$ verursacht werden. Das Signal 3 der Abb. 2 und das entsprechende zu Z symmetrische Signal 3' wären dann den Schultern der Satelliten 2' bzw. 2 zuzuordnen.

⁸ G. BRAUER, Handbuch der präp. anorg. Chemie, F. Enke-Verlag, II. Band, Stuttgart 1962, S. 971.

Vergleich der theoretischen KMR-Quadrupolspektren I. Ordnung mit dem Spektrum des Li_3N

Zur Entscheidung zwischen den vier Fällen werden die allgemeinen theoretischen KMR-Spektren für $I=3/2$, die Quadrupolaufspaltungen I. Ordnung aufweisen (s. Abb. 3, 4), mit dem experimentell erhaltenen Spektrum des Li_3N verglichen.

Abb. 3. Theoretisches Pulverspektrum für Quadrupoleffekte

I. Ordnung, $\nu_Q = \frac{e q Q}{2}$; $\eta=0$.

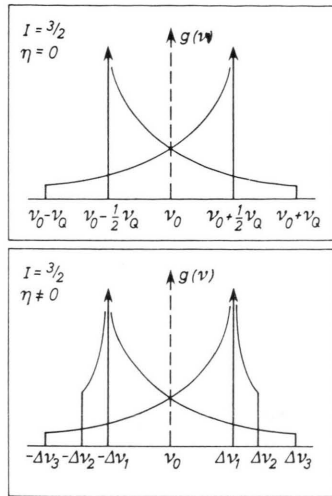


Abb. 4. Theoretisches Pulverspektrum für Quadrupoleffekte

I. Ordnung, $\nu_Q = \frac{e q Q}{2}$; $\eta \neq 0$.

Die Divergenzstellen (s. Abb. 3) bei $\nu = \nu_0 \pm \frac{e q Q}{4}$ repräsentieren die Satelliten, die Unstetigkeitsstellen bei $\nu = \nu_0 \pm \frac{e q Q}{2}$ die Schultern der Frequenzverteilung.

Das Zentralsignal ν_0 ist nicht eingezeichnet, weil es in I. Ordnung nicht quadrupolgestört ist. Die schwachen Dipolverbreiterungen¹⁰ sind vernachlässigt, da sie die Lage der Signale innerhalb unserer Meßgenauigkeiten nicht beeinflussen. In Abb. 4 sind die entsprechenden theoretischen Frequenzverteilungen für den Fall $\eta \neq 0$ und $I=3/2$ angegeben¹¹⁻¹³.

Aus der Lage des Satellitenpaares bei $\nu = \nu_0 \pm \Delta \nu_1$ und den stärkeren Schultersignalen $\nu = \nu_0 \pm \Delta \nu_2$ läßt sich der Asymmetrieparameter η berech-

nen:

$$\nu = \nu_0 \pm \Delta \nu_1 = \nu_0 \pm (1 - \eta) \cdot \frac{e q Q}{4}; \text{ Satelliten}$$

$$\nu = \nu_0 \pm \Delta \nu_2 = \nu_0 \pm (1 + \eta) \cdot \frac{e q Q}{4}; \text{ Schultersignale}$$

hieraus folgt:

$$\eta = \frac{\Delta \nu_2 - \Delta \nu_1}{\Delta \nu_2 + \Delta \nu_1} \quad (1)$$

Der Vergleich der experimentell erhaltenen Spektren (s. Abb. 1, 2) des Li_3N mit den theoretischen (s. Abb. 3, 4) erlaubt nun folgende Aussagen bezüglich der vier angeführten Interpretationsmöglichkeiten a) – d):

a) Durch das 445-mal gespeicherte Teilspektrum (s. Abb. 2) kann ausgeschlossen werden, daß beim Li_3N nur eine Quadrupolkopplungskonstante vorliegt und die Signale 2, 2' die Schultersignale der Satelliten 1, 1' für $\eta=0$ darstellen. Man erkennt deutlich den für echte Satelliten erforderlichen Nulldurchgang der im Dispersionsmode aufgenommenen Signale 1, 1', 2, 2', der für die Signale 3 (s. Abb. 2) bzw. 3' fehlt. Im gesamten 7-Linien-Spektrum des Li_3N können für den Fall $\eta=0$ also lediglich die Signale 3, 3' Frequenzschultern zugeordnet werden.

b) Die Interpretation der Signale 2, 2' als Seitenbänder des Satellitenpaares 1, 1' bezüglich der Zentrallinie Z wurde durch Bestimmung der Linienfunktionen der 60- bzw. 100-mal gespeicherten Signale 1 und 2 bei der kleinen Modulationsamplitude von 0,4 Oe \cong 0,66 kHz im Magnetfeld-Sweepbereich von nur 25 Oe widerlegt. Für das 2. Moment ergibt sich aus dem für Dispersionssignale umgerechneten Van Vleck'schen Ausdruck¹⁴, wenn $f'(H)$ die Dispersionskurve des Signals bedeutet:

$$\langle (\Delta H)^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{\int H \cdot f'(H) dH}{\int H^3 \cdot f'(H) dH},$$

$$\langle (\Delta H)^2 \rangle_{1,1'} = (6,2 \pm 0,2) \text{ kHz}^2,$$

$$\langle (\Delta H)^2 \rangle_{2,2'} = (9,1 \pm 0,4) \text{ kHz}^2.$$

Der Unterschied der beiden Linienformen ist also so groß, daß ein etwaiger Seitenbandcharakter von 2, 2' ausgeschlossen werden kann.

c) Im Falle $\eta \neq 0$ (s. Abb. 4) könnten die Signale 2, 2' als die starken Schultersignale der Satelliten

⁹ R. V. POUND, Phys. Rev. **79**, 685 [1950].

¹⁰ N. BLOEMBERGEN, Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids, Bristol 1954, S. 1, The Phys. Soc. London 1955.

¹¹ J. F. HON u. P. J. BRAY, Phys. Rev. **110**, 624 [1958].

¹² B. T. FELD u. W. E. LAMB, Phys. Rev. **67**, 15 [1945].

¹³ N. BLOEMBERGEN u. T. J. ROWLAND, Acta metallurg. [New York] **1**, 731 [1953].

¹⁴ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. **74**, 1168 [1948].

1, 1' aufgefaßt werden, die Signale 3, 3' wären dann als die entsprechenden schwächeren Schultern des Spektrums zu interpretieren. Aber auch diese Möglichkeit muß ausgeschlossen werden, da sich aus dem gemessenen Spektrum (s. Abb. 1) und Gl. (1) ein Asymmetrieparameter von $\eta = 0,34$ ergäbe. Ein derartig großer Asymmetrieparameter ist aber nach der Röntgenstrukturanalyse³ nicht möglich, da um beide Lithium-Plätze im Kristall eine mindestens dreizählige Symmetrieachse vorhanden ist, η also verschwinden muß.

d) Das ^7Li -KMR-Spektrum des Li_3N besteht also aus zwei Satellitenpaaren 1, 1' und 2, 2' mit den zu 2, 2' gehörigen Schulter-Signalen 3', 3. Der Schultercharakter der letzteren ist erstmals eindeutig durch das Spektrum der Abb. 2 nachgewiesen. Das Signal 3 zeigt auch nach 445 Speicher-Durchgängen keine Andeutung eines Nulldurchgangs. Dieses Verhalten wurde auch durch mehrere zusätzliche Spektren in noch kleineren Magnetfeld-Sweepbereichen eindeutig bestätigt.

Signal 3 gehört also nach Abb. 3 zu dem im Spektrum (Abb. 1) nicht registrierten Satelliten 2' bei $\nu = \nu_0 + \nu_Q/2$. Für die entsprechenden Quadrupolkopplungskonstanten ergeben sich aus einer Reihe von Messungen und den entsprechenden Eichspektren folgende Werte:

Satelliten 1, 1': $|eqQ| = (286 \pm 3) \text{ kHz}$ und $\eta = 0$.

Satelliten 2, 2': $|eqQ| = (582 \pm 4) \text{ kHz}$ und $\eta = 0$.

Mit diesen Kopplungskonstanten läßt sich der aus Gl. (1) zu berechnende Abstand der Schultern 3, 3' bezüglich ihrer zugehörigen Satelliten 2', 2 mit dem experimentell ermittelten Wert vergleichen:

$$S_{\text{theor.}} = 436 \text{ kHz.}$$

$$S_{\text{exp.}} = (438 \pm 4) \text{ kHz.}$$

Wie aus den obigen Werten folgt, können die zu den Satelliten 1, 1' gehörigen Schulter-Signale nicht gefunden werden, da sie im Falle $\eta = 0$ mit dem um viele Größenordnungen stärkeren Satellitenpaar 2, 2' zusammenfallen.

Um auch eventuelle kleinere Asymmetrieparameter $\eta < 0,1$ für den Feldgradienten q , der die Satelliten 1, 1' verursacht, ausschließen zu können, wurde das Gebiet zwischen den Satelliten 1 und 2 bei hoher Auflösung 470-mal gespeichert. Dabei konnten keine weiteren Signale, die für $\eta \neq 0$ charakteristisch wären, festgestellt werden, was auch für die große Reinheit der verwendeten Li_3N -Probe spricht.

Mg-Fremdatome im Gitter des Li_3N

Um die sich aus den oben angeführten Meßwerten ergebenden Aussagen über die elektronische Umgebung, d.h. die chemische Bindung innerhalb des Kristalls, näher diskutieren zu können, wurde das Li_3N -Gitter bei der Darstellung mit Mg-Fremdatomen dotiert.

Abb. 5 zeigt einen Ausschnitt aus dem Spektrum des Systems Mg/ Li_3N , das die ursprünglichen Satelliten 1' und 2' von Li_3N (s. Abb. 1) enthält. Zusätzlich bemerkt man jedoch bereits in dem großen Magnetfeld-Sweepbereich von 250 Oe zwei weitere Signale 4' und 5' zwischen der ^7Li -Zentrallinie und 1' bzw. zwischen den Satelliten 1' und 2'. Erkennbar ist auch eine deutliche Störung im Anstieg des Satelliten 1'.

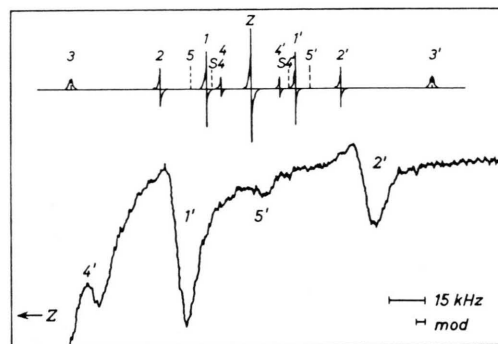


Abb. 5. Teilspektrum des Systems Mg/ Li_3N mit schematischem Gesamtspektrum, Modulationsampl. 2,5 Oe, Magnetfeld-Sweep-Bereich 250 Oe, $\nu_0 = 16070 \text{ kHz}$, 540-mal gespeichert.

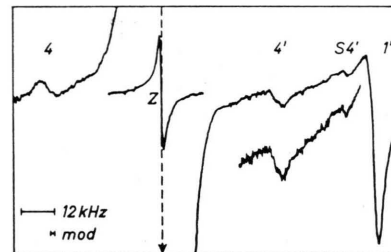


Abb. 6. Teilspektrum des Mg/ Li_3N , Modulationsampl. 0,8 Oe, Magnetfeld-Sweep-Bereich 100 Oe, $\nu_0 = 16074 \text{ kHz}$, 293-mal gespeichert; Signale 4, S4' mit Verstärkungsfaktor 2; ^7Li -Zentralsignal Z 3-mal eingespeichert.

Das Teilspektrum im Bereich der Zentrallinie einschließlich des Satelliten 1' ist in Abb. 6 angegeben. Das neue Signalpaar 4, 4' zeigt einen deutlichen Nulldurchgang. Die Anstiegstörung des Satelliten 1' entspricht einer Schulter-Frequenzverteilung. Nicht erkenntlich ist aus den Spektren eine starke Inten-

sitätsabnahme im Vergleich zum ursprünglichen Li_3N -Spektrum. Die Signale 3, 3' sind z. B. erst nach über 800 Speicherdurchgängen im Sweepbereich von 100 Oe nachweisbar. Durch den Einbau von Fremd-atomten in das Li_3N -Gitter konnte also ein 13-Linien-Spektrum registriert werden, das für den Spin $I = 3/2$ das bisher linienreichste System überhaupt darstellt.

Auffällig ist, daß alle Veränderungen des Li_3N -Spektrums nach der Dotierung durch Mg nur in der Umgebung der Satelliten 1 und 1' auftreten, die Signale 2, 2', 3, 3' bleiben unbeeinflusst.

Vergleich der ^7Li -Spektren von Li_3N und $\text{Mg}/\text{Li}_3\text{N}$

a) Die Signale 4, 4' stellen ein neues Satellitenpaar dar, da ein deutlicher Nulldurchgang der Signale feststellbar ist und ferner ein Vergleich mit den theoretischen Spektren für $\eta = 0$ bzw. $\eta \neq 0$ zeigt (s. Abbn. 3, 4), daß selbst durch beliebige Werte von η für die ursprünglichen Satelliten 1, 1', 2, 2' keine Schulter-Signale im Gebiet zwischen 1 und 1' erzeugt werden können. Allein aus Symmetriegründen ist es nicht möglich, daß durch die Dotierung weitere inäquivalente Lithium-Plätze mit $\eta = 0$ erzeugt werden können, die Signale S 4, S 4', 5, 5' stellen also stärkere Schulter-Signale dar und weisen auf einen Asymmetrieparameter $\eta \neq 0$ hin. Die Zuordnung kann hier eindeutig getroffen werden, da eine Verschiebung der Satellitenlinien 1, 1' von jeweils $(8 \pm 3)\text{kHz}$ in Richtung des Zentralsignals gemessen werden konnte. Damit ist gezeigt, daß die Linien 5, 5' die starken Schulter-Signale der Satelliten 1, 1' sind, deren Gradient nunmehr einen Asymmetrieparameter $\eta \neq 0$ besitzt, dessen Wert aus dem Abstand zwischen 1 und 5 bzw. 1' und 5' nach Gl. (1) zu berechnen ist:

$$\text{Mg}/\text{Li}_3\text{N} : \text{Satelliten } 1, 1' : \eta = 0,19 \pm 0,02.$$

Die konträre Interpretationsmöglichkeit, die Signale 5, 5' als die starken Schulter-Linien des Satellitenpaares 4, 4' aufzufassen, führt zu den aus den erwähnten Symmetriegründen nicht möglichen drei inäquivalenten Lithium-Gitterplätzen mit $\eta = 0$, die den Signalen 1, 2, S 4 bzw. 1', 2', S 4' entsprechen würden.

b) Demnach lassen sich über Gl. (1) die entsprechenden Werte für die zusätzliche Quadrupolkopplungskonstante $|eqQ_{4,4'}|$ und deren Asymmetrieparameter $\eta_{4,4'}$ berechnen, wenn $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_2$ die in Abb. 4 definierten Frequenzwerte bedeuten; die Ergebnisse sind in Abb. 7 aufgeführt. Die angegebene Meßungenauigkeit rührt im wesentlichen von der

Schwierigkeit her, die Schulter-Signale S 4, S 4' im Anstieg der Satelliten 1, 1' exakt zu lokalisieren, zumal diese außerdem durch ihren eigenen Asymmetrieparameter $\eta = 0,19 \pm 0,02$ verbreitert werden. Aus den dargestellten Ergebnissen läßt sich nun das Termschema des Systems $\text{Mg}/\text{Li}_3\text{N}$ aufstellen, das die Verschiebungen der einzelnen Niveaus aufgrund der verschiedenen elektrischen Feldgradienten erkennen läßt (s. Abb. 7).

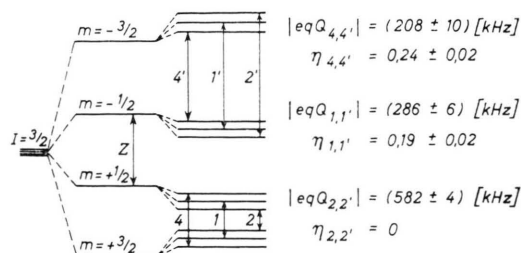


Abb. 7. Termschema für das ^7Li -KMR-Spektrum des $\text{Mg}/\text{Li}_3\text{N}$ mit Quadrupolwechselwirkungen I. Ordnung.

Der Vergleich dieser Meßwerte mit den Ergebnissen der Arbeit von HAIGH, FORMAN und FRISCH² zeigt, daß das dem Li_3N zugeschriebene Spektrum in Wirklichkeit von einer schlecht definierten Probe stammt. Diese Veränderungen müssen in der Umgebung derjenigen Lithium-Plätze eingetreten sein, denen das Satellitensystem 1, 1' entspricht.

Die Zuordnungsschwierigkeiten der zitierten Arbeit haben ihre Ursache auch darin, daß die schwachen Signale S 4, S 4', 3, 3' nicht beobachtet werden konnten und das System 2, 2' als Schulter-Signale der Satelliten 1, 1' interpretiert wurde.

Die Aspekte, die sich für die chemische Bindung aus den durchgeführten Messungen ergeben, werden im folgenden Kapitel diskutiert.

c) Eine Durchführung der entsprechenden KMR-Messungen an dem Isotop ^6Li (Häufigkeit 7,43%, Kernspin $I = 1$) zeigte, daß wegen des um den Faktor 10^2 kleineren Quadrupolmoments die zu erwartenden Aufspaltungen noch innerhalb der Halbwertsbreite des sehr schwachen ^6Li -Signals liegen. Quantitative Aussagen über die Quadrupolwechselwirkung I. Ordnung waren deshalb anhand dieses Spektrums nicht möglich.

Chemische Bindung beim Li_3N

Die für die chemische Bindung interessanten Informationen sind dem Feldgradienten q und dem entsprechenden Asymmetrieparameter η zu entnehmen.

Die durch die stark ionische Bindung verursachten Feldgradienten sind, bei allerdings relativ gro-

Dem Rechenaufwand, nach neueren Verfahren¹⁵ recht genau zugänglich, da die Sternheimer-Abschirmungskoeffizienten γ_∞ für viele Ionen berechnet werden konnten. Schwache kovalente Anteile können durch Vergleich mit den theoretisch berechenbaren Feldgradienten bestimmt werden.

Wesentlich schwieriger ist die Situation bei kovalenten Bindungen, weil hier die Sternheimer-Polarisationseffekte in den meisten Fällen nicht bekannt sind. Auch die Berechnung der durch p -, d - und f -Elektronen erzeugten Gradienten ohne Berücksichtigung von Polarisationseffekten ist nur approximativ möglich, da die Wellenfunktionen $\Psi_{(n,l,m)}$ der Elektronen, besonders in Kernnähe, nicht genau genug bekannt sind.

Theoretisch läßt sich der Feldgradient (ohne Polarisationseffekte) durch folgenden Ausdruck angeben:

$$q_{zz} = \int \Psi_{(n,l,m)} \frac{3 \cos^2 \Theta - 1}{r^3} \Psi_{(n,l,m)}^* d\tau. \quad (2)$$

Durch Messung der Quadrupolkopplungskonstanten und des Asymmetrieparameters sind Aussagen über die Radialverteilung und Symmetrie der Elektronenanordnung möglich, was für die theoretische Chemie von außerordentlicher Bedeutung ist, da hiermit die tatsächliche Radialverteilung der Metallbahnfunktionen berechenbar wird. Bei der Diskussion der vorliegenden Fälle Li_3N bzw. $\text{Mg/Li}_3\text{N}$ wirkt sich besonders günstig aus, daß der Abschirmungskoeffizient für Li-Atome¹⁶ mit $\gamma_\infty = +0,256$ relativ klein ist und somit nur Korrekturen bewirken kann, die die Größenordnungen der gemessenen Werte nicht verändern.

Der Wert der Quadrupolkopplungskonstante $|eqQ|$ kann für ein einzelnes p -Elektron des ^7Li bestimmt werden. DAS und HAHN¹⁶ errechneten über Gl. (2) und bekannte Werte¹⁷ für $\langle 1/r^3 \rangle_p$ einen Gradienten von $q = -0,21 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$. Die Berücksichtigung des Abschirmungskoeffizienten $\gamma_\infty = +0,256$ und eines Wertes¹⁸ $Q(^7\text{Li}) = -4,3 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ ergibt dann für die Kopplungskonstante:

$$|eqQ|_p = 422 \text{ kHz}.$$

Die Kopplungskonstanten für Li_3N bzw. $\text{Mg/Li}_3\text{N}$ liegen mit 208 kHz, 286 kHz und 582 kHz sämtlich in der Größenordnung des obigen theoretischen Werts. Für ionische Lithium-Verbindungen sind die Kopplungskonstanten um den Faktor 5–10 kleiner¹¹.

Die ermittelten Quadrupolkopplungskonstanten zeigen somit, daß die entsprechenden Feldgradienten

$q \sim \langle 1/r^3 \rangle$ im Li_3N und $\text{Mg/Li}_3\text{N}$ von Hybridbahnfunktionen erzeugt werden. Die Bindung der Lithium-Atome in den Ebenen der Stickstoff-Atome läßt sich durch richtungsentartete sp^2 -Hybride um die Stickstoff-Atome beschreiben. Das freie Elektronenpaar am Stickstoff kann auf den Ring der sechs Lithium-Atome, denen die größte Quadrupolkopplungskonstante $|eqQ| = 582 \text{ kHz}$ entspricht, im Sinne einer semipolaren π -Bindung verteilt werden⁶.

Der Wert von $|eqQ| = 286 \text{ kHz}$ zeigt, daß die Lithium-Atome in den Ebenen über und unter den Stickstoff-Atomen schwächer gebunden sind. Diese Lithium-Ebenen sind also chemischen oder physikalischen Einwirkungen leichter zugänglich. Auch Extralinen der Röntgenstrukturanalyse des Li_3N , wie sie in der Literatur beschrieben sind¹, müssen mit Veränderungen in der Struktur dieser Ebene zusammenhängen. Besonders deutlich haben dies die Untersuchungen des Systems $\text{Mg/Li}_3\text{N}$ gezeigt. Die charakteristischen neuen Linien bei der Dotierung des Li_3N -Gitters mit Magnesium treten nur in der Nähe der Satelliten 1, 1' auf (s. Abbn. 5, 6), die diesen Lithium-Ebenen entsprechen. Die Magnesium-Fremdatome werden demnach in dieser Ebene Zwischengitterplätze in den relativ großen Hohlräumen des Li_3N -Gitters einnehmen, bzw. Lithium-Atome der Stickstoff-freien Schichten substituieren; sie werden daher in diese Ebene wesentlich leichter eindiffundieren und dann auch höhere Beweglichkeit besitzen. Hieraus erklärt sich zwanglos das Zustandekommen des Asymmetrieparameters $\eta = 0,19$ der Satelliten 1, 1', deren Verschiebung und Verbreiterung sowie das Entstehen des neuen ^7Li -Satellitenpaares 4, 4' mit $|eqQ| = 208 \text{ kHz}$ und $\eta = 0,24$ durch Erzeugung zweier neuer inäquivalenter Lithium-Plätze in der Lithium-Zwischenebene. Die Erniedrigung der ^7Li -Kopplungskonstante auf 208 kHz in der Umgebung der Fremdatome zeigt die Schwächung der chemischen Bindung der entsprechenden Lithium-Atome an. Festkörperchemische Reaktionen können demnach hier ihren Ansatzpunkt nehmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für großzügige Sachbeihilfen und die Bereitstellung des KMR-Spektrometers sehr herzlich gedankt.

¹⁵ P. A. CASABELLA u. N. C. MILLER, J. chem. Physics **40**, 1363 [1963].

¹⁶ T. P. DAS u. E. L. HAHN, Solid State Physics, Suppl. **1**, Academic Press Inc., New York 1958.

¹⁷ R. G. BARNES u. W. V. SMITH, Phys. Rev. **93**, 95 [1954].

¹⁸ J. C. BROWN u. F. A. MATSEN, Phys. Rev. **135 A**, 1227 [1964].