

B7: Magnetische Resonanz am Rubin

1. Übersicht zum Thema und Zusammenfassung der Ziele

Die Elektronenspinresonanz (ESR) gehört zu den seit 30 Jahren standardmäßig benutzten Methoden der Physik und ist schon im Versuch A8 behandelt. In diesem Versuch werden ESR-Messungen an Cr^{3+} -Ionen durchgeführt, die in einem Festkörper eingebaut sind. Hierbei wird gezeigt, wie die Umgebung eines Spins das ESR-Spektrum markant bestimmt, nämlich durch das Kristallelektrische Feld und die Hyperfeinwechselwirkung.

2. Theoretische Grundlagen [1] [2] [3]

Rubin besteht aus Al_2O_3 (Korund), bei dem einige Al-Ionen (hier 10^{-5}) durch Cr^{3+} -Ionen ersetzt sind. Im natürlichen Isotopengemisch von Cr kommt das Isotop ^{53}Cr mit **Kernspin $I = 3/2$** zu 9,5 % vor. Folgende Gedankengänge sind zum Verständnis wichtig:

a. **Das Kristallelektrische Feld (KF)**, das von den Nachbarn eines Cr^{3+} -Ions erzeugt wird, beeinflusst die Form der atomaren **3d-Orbitale***. Für das freie Ion würde man wegen der **Hund'schen Regeln*** $L = 3$ und $S = 3/2$ erwarten. Das Kristallfeld besitzt in erster Ordnung **kubische Symmetrie**, was zur **Auslöschung des Bahndrehimpulses** führt (Quenching), oder anders ausgedrückt, L ist keine gute Quantenzahl mehr, wie bei sphärischer Symmetrie [3]. Für die **Gesamtaufspaltung*** ist jedoch nur der Grundzustand von Interesse, der jetzt nur noch durch einen effektiven Spin $3/2$ beschrieben wird. Ein sehr kleiner **tetragonaler** Anteil des KF bewirkt nun vermittels der **Spin-Bahn-Kopplung*** eine **Nullfeldaufspaltung*** D in zwei Dubletts $S = \pm 3/2$ und $S = \pm 1/2$, die von einem angelegten Magnetfeld \vec{H} weiter aufgespalten werden. In der ESR werden nun **Übergänge zwischen den Niveaus** induziert. Dabei gilt die Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$ streng nur für $\vec{H} //$ tetragonale Achse ($\theta = 0^\circ$). Für $\theta \neq 0^\circ$ werden auch "verbotene" Übergänge mit $\Delta m_s = \pm 2$ beobachtbar.

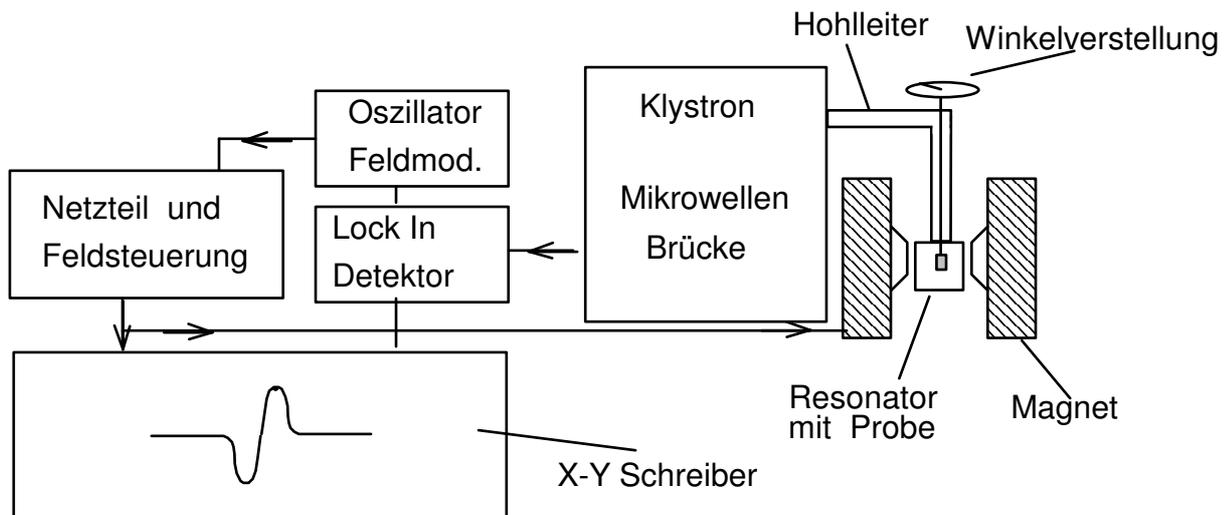
b. Die Hyperfeinwechselwirkung* beschreibt die WW zwischen Kern und Hülle. Die beiden Anteile (**Dipol- und Fermi-Kontaktwechselwirkung***) werden durch eine **Hyperfeinkopplungskonstante** A mit $\vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$ beschrieben. Für große Magnetfelder sind Kern- und Hüllenspin **entkoppelt***, und der Kernspin hat $(2I+1)$ Einstellungsmöglichkeiten bezüglich des Hüllenspins.

3. Technik der benutzten Geräte

Es wird ein kommerzielles ESR-Spektrometer der Firma Varian benutzt. Zum Prinzip der Technik siehe [4].

* soll vor Versuchsbeginn beherrscht werden

4. Versuchsaufbau



5. Hinweise zur Versuchsdurchführung

Der Magnet muss während des Versuchs mit Wasser gekühlt werden. Das maximale Feld, das mit dem Magneten erreicht werden kann, beträgt 8 kG. Es kann zwar höher eingestellt werden, dann tritt aber eine Strombegrenzung in Kraft.

Zu Beginn des Versuches wird das Klystron auf die Resonatorfrequenz abgestimmt ('Sweep Mode'). Danach wird die Leistung des Klystrons im 'Operate Mode' so weit erhöht, bis die Stromanzeige im grünen Bereich ist. Das Gerät ist jetzt messbereit. Die Modulationsamplitude sollte auf 1 G eingestellt sein.

6. Fragen zum Verständnis des Versuchs

Diese Fragen sollen vor Beginn des Praktikums beantwortet sein:

- Zeichnen Sie ein Energieschema $E(H_0)$ für $D \neq 0$ und $H_0 // c$ -Achse (c = tetragonale Symmetrieachse). Wieviele magnetische Dipolübergänge gibt es für: $h\nu = 1,4 D$; $h\nu = 2,8 D$; $h\nu = 0,8 D$? Zeichnen Sie diese ein. Wie ist die Reihenfolge für die verschiedenen Fälle und der relative Abstand der Linien? Um die einzelnen Übergänge leichter identifizieren zu können, berechnen Sie die Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{M, M \pm 1}$. Die Signalintensität ist dazu proportional (siehe Hinweise zu Auswertung).
- Warum ist als Signal die Ableitung einer Gaußlinie zu sehen?
- Wie transformieren sich die Eigenwerte $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ bei Drehung des Winkels zwischen der H-Achse und der Kristall-c-Achse? Was erwartet man daher für die Intensitäten der Linien?
- Zeigen Sie, dass der Bahndrehimpuls in einem kubischen Feld gequenchet ist ($\langle L_z \rangle = 0$)!
- Wie kann das Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung D bestimmt werden?
- Wie groß ist das Verhältnis der Besetzungszahlen der Zustände $M=+1/2$ und $-1/2$ bei 300K, bei 4K?

7. Aufgaben

- a) Messen Sie das Spektrum (Gesamt- und Teilspektren) für $\theta = 0^\circ$ und bestimmen Sie g_{\parallel} und D . Der Winkel $\theta = 0^\circ$ befindet sich in der Nähe der Skalenmarkierung "0" und lässt sich dadurch genau einstellen, dass nur die drei starken erlaubten Übergänge mit $\Delta m_s = \pm 1$ auftreten.
Berechnen Sie auch die relativen Intensitäten der einzelnen Übergänge.
- b) Messen Sie am Übergang $M = 1/2$ nach $M = -1/2$ die Hyperfeinaufspaltung. Bestimmen Sie A_{\parallel} . Diskutieren Sie Anzahl und Intensität der Linien!
- c) Messen Sie Übersichtsspektren für $\theta = \pm 10^\circ, \pm 20^\circ, \pm 30^\circ$, wobei θ der Winkel zwischen H_0 und der c -Achse ist. Spektren werden am besten auf ein Blatt vertikal versetzt aufgenommen. Diskutieren Sie qualitativ, weshalb sich die Linienposition, -anzahl und -intensität verändert. Was ändert sich bei einer Achsendrehung, wie werden die neuen Zustände beschrieben?
- d) Messen Sie ein Übersichtsspektrum für $\theta = +90^\circ$ und geben Sie eine Interpretation mit Hilfe der in [1] angegebenen Formeln für die Energie-Eigenwerte in Abhängigkeit von $\mu_B g_{\perp} H$, wobei $g_{\perp} = g_{\parallel}$ angenommen werden kann.

Hinweise zur Auswertung:

Sie sollen ermitteln, **welche** Übergänge den einzelnen Linien im Fall H parallel zur c -Achse zuzuordnen sind. Hierzu müssen die Übergangswahrscheinlichkeiten unter Zuhilfenahme von Fermis Goldener Regel berechnet werden.

Übergangswahrscheinlichkeit: Die pro Volumen absorbierte Mikrowellenleistung ist

$$P_{\max} = W_{MM'} n h \nu \quad (\nu: \text{Frequenz})$$

Übergangswahrscheinlichkeit: $W_{MM'} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \left| \langle M | \mathcal{H}_{\text{stör}} | M' \rangle \right|^2$ mit $\hbar = h/2\pi$

Das Störfeld ist das senkrecht zu H_0 (= z -Achse) oszillierende Mikrowellen-H-Feld
 $= H_{\approx} \sin \omega t$

$$\mathcal{H}_{\text{stör}} = H_{\approx} \cdot \hat{\mu} = H_{\approx} \cdot \hat{S} \mu_B \cdot g,$$

so dass

$$W_{MM'} = \frac{4\pi^2 \cdot \mu_B^2 \cdot g^2}{\hbar^2} \left| \langle M | H_x \hat{S}_x | M' \rangle \right|^2$$

für $H_{\approx} = H_x$.

Erinnerung an die Quantenmechanik:

$$\hat{S}^2 |S, M\rangle = \hbar^2 \cdot S(S+1) |S, M\rangle$$

$$\hat{S}_z |M\rangle = \hbar \cdot M |M\rangle$$

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-)$$

$$S_{\pm} |S, M\rangle = \hbar [S(S+1) - M(M \pm 1)]^{1/2} |S, M \pm 1\rangle$$

Hinweise zur Fehlerdiskussion

Wie genau lassen sich $g_{//}$ und D bestimmen?

Nehmen Sie hierzu an, dass sich Magnetfeld und Frequenz im Prinzip beliebig genau messen lassen. (Beides kann auf Frequenzmessungen zurückgeführt werden, die leicht auf 10^{-8} genau möglich sind). Welche Größe bestimmt dann den Fehler?

8. Literatur

- [1] J.W.Orton, Electron Paramagnetic Resonance, London 1968, Kapitel 4.3 behandelt den Fall $S = 3/2$, Formel 4.12 dient zur Auswertung der Spektren. Die Energiediagramme sind in Fig.2.3 a und b dargestellt. Kapitel 4.6 behandelt die Hyperfeinwechselwirkung in 2^{ter} Ordnung, hier ist es nur nötig, die Zusatzenergie in erster Ordnung anzunehmen : $\Delta E = \langle m, M | A S_z I_z | m, M \rangle$. Der Fall $\theta = 90^\circ$ lässt sich mit der Formel 4.14 durch Substitution $g_z \rightarrow g_{\perp}$, $D \rightarrow -1/2D$, $E^2 \rightarrow 1/4D^2$ behandeln.
- [2] Pake, Paramagnetic Resonance, New York 1962 Kapitel 3.2 behandelt ein "instruktives Beispiel" für Kristallfeldaufspaltung.
- [3] Versuch B6 (Kristallfeldaufspaltung) und K.H. Hellwege, "Einführung in die Festkörperphysik", Springer Verlag, 1981, S. 191 ff.
- [4] Versuch A8
- [5] Landolt-Börnstein, 1962, II. Band, 9. Teil, Magnetische Eigenschaften I, S. 4-22

Weiterführende, neue Literatur und Links zur ESR:

- [6] A. Schweiger, G. Jeschke, Principles of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance, Oxford University Press, 2001. Dieses Buch gibt einen Überblick über die in den letzten Jahren neu entwickelten Puls-ESR-Verfahren und ihre Anwendung.
- [7] Einen Überblick und Links zum Thema ESR findet man auf der Homepage der Gruppe von A. Schweiger <http://www.esr.ethz.ch/>