

B07 Magnetische Resonanz am Rubin

Durchführung am 17. September 2007

Zusammenfassung

Die ESR ist ein Verfahren zur Untersuchung von paramagnetischen Stoffen. Ziel dieses Versuches ist es den Landé g-Faktor und die Nullfeldaufspaltung D von den in Rubin vorhandenen Cr^{3+} -Ionen zu bestimmen und die benutzte Methode kennen zu lernen.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Physikalische Grundlagen des Versuchs | 2 |
| 1.1 | Rubin | 2 |
| 1.2 | d-Orbitale | 2 |
| 1.3 | Hundsche Regeln | 2 |
| 1.4 | Gesamtaufspaltung | 3 |
| 1.4.1 | Zeemaneffekt (Elektron im äußeren Magnetfeld \vec{B}) | 3 |
| 1.4.2 | Kern-Zeeman-Effekt | 4 |
| 1.4.3 | Nullfeldaufspaltung | 4 |
| 1.4.4 | Hyperfeinwechselwirkung | 4 |
| 1.4.5 | Spin-Bahn-Kopplung | 5 |
| 1.5 | Entkopplung von Kern- und Hüllenspin | 5 |
| 1.6 | Grundlagen der ESR-Spektroskopie | 5 |
| 1.7 | Weitere Überlegungen zum Verständnis | 5 |
| 1.7.1 | Termschema eines Cr^{3+} Ions | 5 |
| 1.7.2 | Transformation von Energieeigenwerten | 6 |
| 1.7.3 | Messen mit dem Lock-In-Verstärker | 7 |
| 1.7.4 | Auslöschung des Drehimpulses L | 9 |
| 1.7.5 | Das Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung | 11 |
| 1.7.6 | Besetzungsverhältnisse | 11 |
| 2 | Versuchsaufbau und Messprinzip | 12 |
| 2.1 | Klystron | 12 |
| 2.2 | Hohlraumresonator | 12 |
| 2.3 | NMR/Teslameter | 12 |
| 2.4 | Versuchsaufbau | 12 |
| 2.5 | Versuchsdurchführung | 12 |
| 3 | Auswertung | 13 |
| 3.1 | Bestimmung des g-Faktors und der Nullfeldaufspaltung D | 13 |
| 3.2 | Hyperfeinaufspaltung und Bestimmung von A_{\parallel} | 16 |
| 3.3 | Variation des Winkels | 17 |
| 3.4 | Messung bei $\theta = 90^\circ$ | 18 |
| 4 | Zusammenfassung und Diskussion | 20 |
| | Literatur | 21 |

1 Physikalische Grundlagen des Versuchs

1.1 Rubin

Wir betrachten Rubin mit der ESR-Methode. Hierbei ist darauf zu achten, dass Rubin aus mit 0.001% Cr^{3+} (anstatt Al^{3+}) verunreinigtem Al_2O_3 besteht. Betrachten wir die Elektronenkonfiguration der Ionen, so finden wir:

| Ion | Elektronenkonfiguration |
|------------------|-------------------------|
| Al^{3+} | $[\text{Ar}]$ |
| O^{2-} | $[\text{Ne}]$ |
| Cr^{3+} | $[\text{Ar}] 3d^3$ |

Nur Atome mit nicht abgeschlossener Valenzschale sind paramagnetisch. Zum ESR Spektrum tragen also nur die Cr^{3+} -Ionen bei.

1.2 d-Orbitale

Orbitale beschreiben die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen, bzw. die Elektronendichteverteilung. 3d-Orbitale sind Orbitale mit den Quantenzahlen $n = 3$ und $l = 2$. Es gibt fünf d-Orbitale welche jeweils mit 2 Elektronen besetzt werden können. Die zwei Elektronen in einem der d-Orbitale müssen jedoch jeweils unterschiedlichen Spin besitzen, dies folgt aus dem Pauli-Prinzip, das besagt, dass nicht alle Quantenzahlen von zwei Elektronen identisch sein dürfen. Im freien Zustand ohne äußere Felder sehen die d-Orbitale wie in Abb. 1 aus.

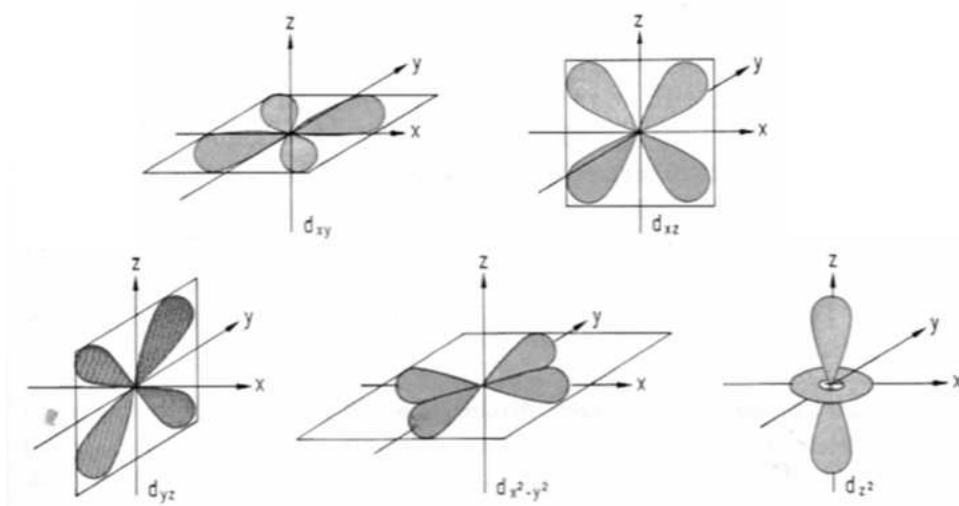


Abbildung 1: d-Orbitale [2]

1.3 Hundsche Regeln

1. Volle Schalen und Unterschalen haben den Gesamtdrehimpuls Null.

2. Der Gesamtspin \mathbf{S} nimmt den maximal möglichen Wert an, die Spins der einzelnen Elektronen \mathbf{s}_i stehen also möglichst parallel.
3. Erlaubt das Pauli-Prinzip mehrere Konstellationen mit maximalem Gesamtspin \mathbf{S} , dann werden die Unterzustände mit der Quantenzahl m_l so besetzt, dass der Gesamt-Bahndrehimpuls \mathbf{L} maximal wird.
4. Ist eine Unterschale höchstens zur Hälfte gefüllt, dann ist der Zustand mit minimaler Gesamtdrehimpulsquantenzahl J am stärksten gebunden. Bei mehr als halbvollen Unterschalen ist es umgekehrt.

$$J = \begin{cases} |L - S| & \text{Schale weniger als halbvoll} \\ L + S & \text{Schale mehr als halbvoll} \end{cases}$$

Für Cr^{3+} folgt hier $S = \frac{3}{2}$, $L = 3$ und $J = \frac{3}{2}$. Vergleiche auch 1.7.1.

1.4 Gesamtaufspaltung

Die Gesamtaufspaltung im Magnetfeld besteht aus vier Wechselwirkungseffekten:

$$H = H_z + H_k + H_{nf} + H_{hf},$$

dem Zeemaneffekt H_z , dem Kern-Zeeman-Effekt H_k , der Nullfeldaufspaltung H_{nf} und der Hyperfeinwechselwirkung H_{hf} .

Für den Fall $\theta = 0^\circ$ erhält man ohne Hyperfeinaufspaltung die Energieeigenwerte:

$$\begin{aligned} E_{\pm\frac{1}{2}} &= \pm\frac{1}{2}g_{\parallel}\mu_B B - D \\ E_{\pm\frac{3}{2}} &= \pm\frac{3}{2}g_{\parallel}\mu_B B + D \end{aligned}$$

was in den nachfolgenden Abschnitten 1.4.1-1.4.5 begründet wird.

1.4.1 Zeemaneffekt (Elektron im äußeren Magnetfeld \vec{B})

Der Zeemaneffekt bezeichnet die Aufspaltung von Elektronenniveaus in einem äußeren Magnetfeld \vec{B} in Abhängigkeit ihres Spins.

Für den Hamiltonoperator des Zeemaneffektes gilt:

$$H_z = \mu_B \vec{B} \hat{g} \vec{S}$$

mit dem Bohrschen Magneton μ_B , dem Magnetfeld \vec{B} , dem Tensor \hat{g} und dem Spin \vec{S} . In unserem Fall können wir die Symmetrie des Kristalls ausnutzen, hierdurch können wir den Tensor in zwei Komponenten zerlegen (mit $g_{\parallel} \parallel c$, wobei θ der Winkel zwischen der Symmetrieachse c und dem Magnetfeld \vec{B} ist) und es ergibt sich für den Hamiltonoperator:

$$H_z = \mu_B B (g_{\parallel} S_z \cos \theta + g_{\perp} S_x \sin \theta)$$

Für $\theta = 0^\circ$ folgt somit:

$$H_Z = \mu_B B g_{\parallel} S_Z$$

1.4.2 Kern-Zeeman-Effekt

Beim Kern-Zeeman-Effekt wird nicht der Elektronenspin, sondern der Kernspin betrachtet, der im Fall von ^{53}Cr $I = \frac{3}{2}$ beträgt. Der Hamiltonoperator ist gegeben mit:

$$H_k = g_k \mu_k B I_z$$

mit den Energieeigenwerten

$$E_k = g_k \mu_k B m_I$$

Für die ESR-Spektroskopie gilt die Auswahlregel $\Delta m_I = 0$, daher treten keine Übergänge für die ESR auf.

1.4.3 Nullfeldaufspaltung

Die Nullfeldaufspaltung charakterisiert die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Elektronen der Chromionen. Der Hamiltonoperator ist:

$$H_{nf} = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right)$$

Die Nullfeldaufspaltung ist unabhängig vom äußeren Magnetfeld und für die Cr^{3+} -Ionen besitzen die Spins die Einstellmöglichkeiten $m_s = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$. Hieraus folgen die Energieeigenwerte:

$$\begin{aligned} E_{nf} \left(m_s = \pm\frac{1}{2} \right) &= -D \\ E_{nf} \left(m_s = \pm\frac{3}{2} \right) &= D \end{aligned}$$

1.4.4 Hyperfeinwechselwirkung

Atomkerne können einen Spin (Kernspin) und somit magnetische Momente besitzen. Der Spin der Kerne ist jedoch nicht wie beim Elektron auf $\frac{1}{2}$ beschränkt, sondern die Kerne können ganz bzw. halbzahligen Spin haben mit $m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$. Die magnetischen Kernmomente haben einen Einfluss auf den Elektronenspin, da diese ein zusätzliches Magnetfeld erzeugen, welches der Elektronenspin sieht. Man unterscheidet die Wirkung nun in den Fall von flüssigen und festen Substanzen, wobei in festen Substanzen eine Winkelabhängigkeit und Positionsabhängigkeit auf Grund der Starrheit eines Festkörpers existiert, während in flüssigen Substanzen auf Grund der Möglichkeit der Translation und Rotation sich die Effekte herausmitteln, wobei nur der Anteil der Wellenfunktion des Elektrons übrigbleibt, der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Kerns beschreibt. Dies kann man mit Hilfe des Hamiltonians für feste Substanzen:

$$H_{hf} = \vec{S} \hat{A} \vec{I}$$

mit \hat{A} dem Hyperfeinwechselwirkungstensor beschreiben. Die Wechselwirkung beruht auf der Dipolwechselwirkung, welche die Wechselwirkung der magnetischen Momente von Kern und Elektron beschreibt. Der zweite Anteil der

Wechselwirkung ist die FERMI-Kontaktwechselwirkung, die aus einer nicht-verschwindenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort folgt.

1.4.5 Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung resultiert aus dem Vorhandensein des Spins und des Bahndrehimpulses, wobei die durch diese erzeugten magnetischen Momente wie äußere Magnetfelder füreinander aussehen. Sieht jetzt der Spin das äußere Feld, welches aus dem Bahndrehimpuls resultiert, so besitzt er in diesem zwei Einstellungsmöglichkeiten. Hieraus resultiert eine neue Resonanzbedingung, wobei in diese nicht das äußere Feld, sondern das tatsächliche Feld einfließen muss. Bei Molekülen und speziell Festkörpern tritt das sogenannte *orbital quenching* ein, welches die Effekte der Spin-Bahn-Kopplung fast vollständig aufhebt, indem es den Bahndrehimpuls aufhebt.

Der Effekt des *orbital quenching* vermag jedoch den Bahndrehimpuls nicht vollständig auszulöschen, da es noch eine Wechselwirkung der von den Bahndrehimpulsen hervorgerufenen magnetischen Momenten mit dem äußeren Magnetfeld gibt.

1.5 Entkopplung von Kern- und Hüllenspin

Für starke Magnetfelder entkoppeln Kern- und Hüllenspins, d.h. es existiert keine Hyperfeinwechselwirkung mehr.

1.6 Grundlagen der ESR-Spektroskopie

Es werden auf Grund von Photonen-/EM-Einstrahlung, Übergänge induziert, wobei wir bei der ESR folgende Auswahlregeln (für die erlaubten Übergänge) beachten müssen:

$$\begin{aligned}\Delta m_S &= \pm 1 \\ \Delta m_I &= 0\end{aligned}$$

Die verbotenen Übergänge $\Delta m_S = \pm 2$, treten nur für den Fall $\theta \neq 0^\circ$ auf, wobei in diesem Fall das Magnetfeld nicht parallel zur tetragonalen Achse ist.

Praktisch wird der Versuch durchgeführt, indem mit einer konstanten Frequenz, welche über einen Hohlraumresonator bereitgestellt wurde, eingestrahlt wird und dann die Magnetfeldstärke variiert wird. Für Resonanzen erhalten wir dann einen Ausschlag.

ESR-Spektroskopie setzt paramagnetische Moleküle voraus, d.h. ein Molekül, das ein Elektron mit ungepaartem Spin besitzt.

1.7 Weitere Überlegungen zum Verständnis des vorliegenden Versuchs

1.7.1 Termschema eines Cr^{3+} Ions

Der Gesamtdrehimpuls des Cr^{3+} Ions bildet ein Dublett mit den Einstellungsmöglichkeiten $S = \pm 3/2$ und $S = \pm 1/2$. Für ein Magnetfeld genau parallel zur

tetragonalen Symmetrieachse des Al_2O_3 Kristallgitters gilt die Auswahlregel:

$$\Delta m_s = \pm 1.$$

Die möglichen Übergänge sind Abbildung 2 zu entnehmen. Nach Übergangsenergie geordnet sind die möglichen Übergänge in Tabelle 1 ausgeschrieben. Der relative Abstand zwischen Energieniveaus nimmt mit zunehmender Aufspaltung ab. Mit Hilfe FERMI'S Goldener Regel

$$W_{M,M\pm 1} = \frac{4\pi^2 \mu_B^2 g^2}{\hbar^2} H_x \cdot \frac{\hbar}{4} [S(S+1) - M(M\pm 1)]$$

können wir die Übergangswahrscheinlichkeiten der 3 möglichen Übergänge berechnen:

$$W_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}} \propto \frac{15}{4} - \frac{3}{4} = 3$$

$$W_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \propto \frac{15}{4} + \frac{1}{4} = 4$$

$$W_{-\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \propto \frac{15}{4} - \frac{3}{4} = 3.$$

Demzufolge müsste der Übergang $-1/2 \rightarrow 1/2$ etwas deutlicher hervortreten, als die anderen Linien. Variiert man das äußere Magnetfeld, fährt man in Abbildung 2 sozusagen auf der Abszisse entlang. Beginnt man also mit $B = 0$ und steigert das Magnetfeld, beobachtet man die Absorptionslinien für die entsprechende Frequenz von links nach rechts.

Tabelle 1: Die zu beobachtenden Übergänge mit $\Delta E = 0.8, 1.4, 2.8$ D

| Energie | Übergänge | | |
|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0.8 D | $+1/2 \rightarrow -1/2$ | $-3/2 \rightarrow -1/2$ | $-1/2 \rightarrow -3/2$ |
| 1.4 D | $-3/2 \rightarrow -1/2$ | $+1/2 \rightarrow -1/2$ | $-1/2 \rightarrow -3/2$ |
| 2.8 D | $+3/2 \rightarrow +1/2$ | $+1/2 \rightarrow -1/2$ | $-1/2 \rightarrow -3/2$ |

1.7.2 Transformation von Energieeigenwerten

Die vorher beobachteten Energieniveaus verschieben sich, wenn man den Winkel der Symmetrieachse relativ zum Magnetfeld verändert, wie in Abbildung 3 dargestellt. Außerdem werden nun auch Übergänge mit

$$\Delta m_s = \pm 2$$

möglich, das heißt andere Linien treten hervor. Die bisher beobachteten werden weniger intensiv. Hier zeigt sich, dass der g-Faktor nicht isotrop ist, sondern sich in unserem Fall gemäß

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\parallel} \sin^2 \theta + g_{\perp} \cos^2 \theta}$$

verhält.

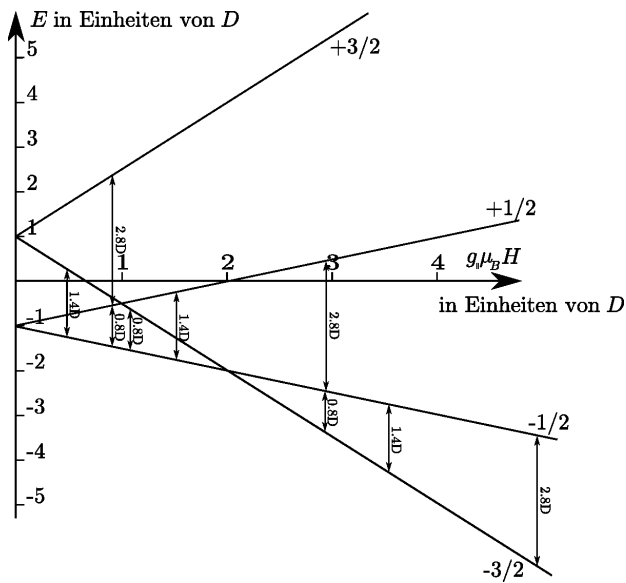
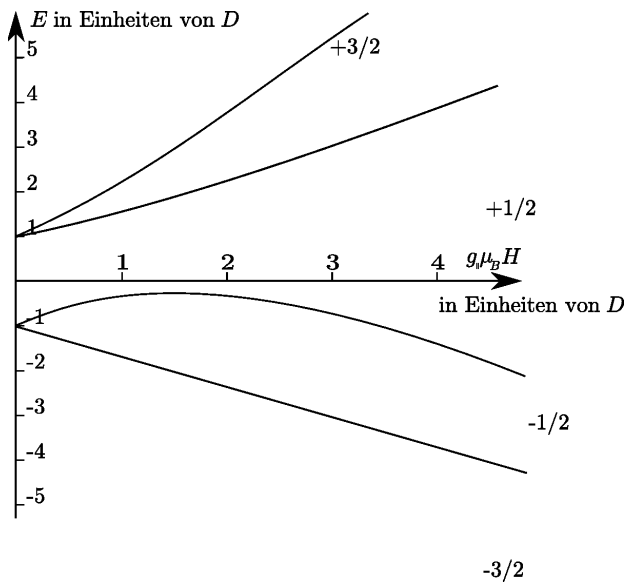


Abbildung 2: Termschema von Cr^{3+} im Rubinkristall



beibei

Abbildung 3: Verschiebung der Energieniveaus gemäß
 $g(\theta) = \sqrt{g_{\parallel} \sin^2 \theta + g_{\perp} \cos^2 \theta}$

1.7.3 Messen mit dem Lock-In-Verstärker.

Das Signal des Probestrahls $U_{\text{in}}(t)$ wird mittels Lock-In-Verstärker aufgenommen. Mit diesem können auch sehr schwache Signale bei starkem Rauschen

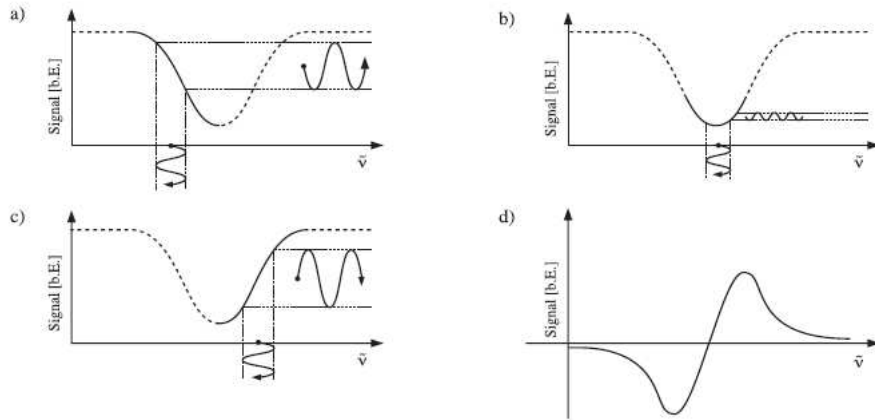


Abbildung 4: Anders als beim Amplitudenmodulierten Verfahren (chopper) wird beim Wellenlängen-Modulierten Lock-In Verfahren die erste Ableitung des Signales sichtbar.[3]

herausgefiltert und gemessen werden, wobei das Signal/Rausch-Verhältnis stark verbessert werden kann. Der Lock-In Verstärker korreliert das Signal mit einem Referenzsignal (z.B. Sinuskurve, Rechteckspannung) $U_{\text{ref}}(t)$ das wählbare Parameter, wie Frequenz und Phase, hat. Dabei wird das Signal mit dem Referenzsignal multipliziert und über eine feste Zeit T summiert. Damit ergibt sich das Ausgangssignal $U_{\text{out}}(t)$ als:

$$U_{\text{out}}(t) = \frac{1}{T} \int_{t-T}^t U_{\text{ref}}(\tau) U_{\text{in}}(\tau) d\tau.$$

Die Lock-In-Technik benötigt ein periodisches Signal, da das Referenzsignal periodisch ist, um bei der Korrelation des Signals mit dem Referenzsignals das statistisch verteilte Rauschen zu filtern.

Um explizit Extrema eines gesuchten Signales herauszufiltern, verwendet man den Lock-In Filter mit einer sogenannten Wellenlängen-Modulation (WM). Dazu wird das Signal mit einem schwachen periodischen Signal überlagert, so dass sich die gemessene Intensität als

$$I(\nu + m \sin \omega t)$$

ergibt. Wählt man $m \ll \nu$ kann man das Signal nach Ordnungen der Modulation entwickeln:

$$I(\nu + m \sin \omega t) = I(\nu) + m \sin \omega t \cdot I' + \frac{m^2 \sin^2 \omega t}{2} \cdot I'' + \dots$$

Mit Hilfe des Additionstheorems

$$\sin^2 \omega t = \frac{1}{2} - \frac{\cos 2\omega t}{2}$$

lässt sich diese Entwicklung nach ihrer ω -Abhängigkeit umstellen:

$$I(\nu + m \sin \omega t) = I(\nu) + \frac{m^2}{4} \cdot I'' + \sin \omega t (mI' + \dots) - \cos 2\omega t \left(\frac{m^2}{4} I'' + \dots \right).$$

Mit Hilfe eines phasenempfindlichen Detektors, kann das Signal bei ω aufgezeichnet werden. Dieses ist proportional zur ersten Ableitung. Demnach erhält man anstelle einer Gauss Kurve deren erste Ableitung, die bei dem gesuchten Maximum einen Nulldurchgang hat. Ein Nachteil ist, dass man absolute Intensitäten hiermit nicht sehr exakt bestimmen kann, für viele Zwecke ist aber auch nur die Frequenz gesucht.[3] Durch Integration über die Ausschläge ermöglicht jedoch eine ungefähre Intensitätsbestimmung.

1.7.4 Auslöschung des Drehimpulses L

Das quenching (*engl. für auslöschen, tilgen*) des Drehimpulses ist am elegantesten mittels Gruppentheorie zu erklären.

Ein wichtiger Satz aus der Gruppentheorie, den wir hier nicht beweisen wollen, lautet:

Wenn die Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$ invariant ist unter der Symmetrioperation T einer Punktgruppe, dann ist das Potential $V(\vec{r})$ auch invariant unter T .

Das Potential in der unmittelbaren Umgebung des Zentralatoms können wir entwickeln als:

$$V_H(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l K_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} r^l w_l(\theta, \varphi)$$

wobei wir gleich alle Terme weggeschmissen haben die für $\vec{r} \rightarrow 0$ divergieren. In der Sprache der Gruppentheorie heißt obige Invarianzbedingung:

$$\hat{P}(T) V_H(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} r^l \hat{P}(T) w_l(\theta, \varphi) \stackrel{!}{=} \sum_{l=0}^{\infty} r^l w_l(\theta, \varphi)$$

Das heißt also:

$$\hat{P}(T) w_l(\theta, \varphi) = w_l(\theta, \varphi).$$

Oder anders ausgedrückt: Für alle auftretenden Kugelflächenfunktion $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, die ja die w_l bilden, muss gelten:

$$\hat{P}(T) Y_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Das zentrale Cr^{3+} -Atom befindet sich im Gegensatz zum feldfreien Zustand (sphärische Symmetrie) in einer niedrigeren Symmetrie, die zu der kubischen O Punktgruppe gehört. Da die Kugelflächenfunktionen transformieren wie irreduzible Darstellungen der Rotationsgruppe können also gar nicht beliebige Felder auftreten \rightarrow niedrigere Symmetrie.

Um auszurechnen, welche Terme auftreten können muss man die Charaktertafel der O Gruppe betrachten (Tabelle 2)

Mit Hilfe der Formel

$$\chi^{(j)}(\theta) = \frac{\sin\left(\frac{2j+1}{2}\theta\right)}{\sin(\theta/2)}$$

kann man die korrespondierenden Charaktere der Rotationsgruppe ausrechnen (Tabelle 3) und diese Darstellung bezüglich der irreduziblen Darstellung ausreduzieren.

Tabelle 2: Charaktertafel der O-Punktgruppe

| O | E | $6C_4$ | $3C_4$ | $8C_3$ | $6C_2'$ |
|-------|---|--------|--------|--------|---------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| E | 2 | 0 | 2 | -1 | 0 |
| T_1 | 3 | 1 | -1 | 0 | -1 |
| T_2 | 3 | -1 | -1 | 0 | 1 |

Tabelle 3: Charaktere der Rotationsgruppe

| l | E | $6C_4$ | $3C_4$ | $8C_3$ | $6C_2'$ | Reduktion |
|---|---|--------|--------|--------|---------|--------------------------------------|
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| 1 | 3 | 1 | -1 | 0 | -1 | T_1 |
| 2 | 5 | -1 | 1 | -1 | 1 | $E \oplus T_2$ |
| 3 | 7 | -1 | -1 | 1 | -1 | $A_2 \oplus T_1 \oplus T_2$ |
| 4 | 9 | 1 | 1 | 0 | 1 | $A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$ |

Festzuhalten ist, dass die triviale Darstellung nur abgesehen von $l = 0$ erst wieder für $l = 4$ auftaucht. Daraus lässt sich durch ein paar weitere Symmetriebetrachtungen zeigen, dass das Potential in erster Näherung nur mit r^4 wächst und auf der anderen Seite der Drehimpuls für $l < 4$ verschwindet.

Alternativ (ohne Gruppentheorie):

Auf Grund der kubischen Symmetrie sind die d-Orbitale xy, xz, yz energetisch günstiger als x^2-y^2, z^2 , s. Abb. 1. Diese Orbitale sind gegeben mit

$$\begin{aligned} d_{xy} &= n_{xy} (|2, 2\rangle - |2, -2\rangle) \\ d_{xz} &= n_{xz} (|2, 1\rangle - |2, -1\rangle) \\ d_{yz} &= n_{yz} (|2, 1\rangle + |2, -1\rangle) \end{aligned}$$

mit den Normierungskonstanten n_{ij} . Man sieht mit Hilfe von $L_z|l, m\rangle = m\hbar|l, m\rangle$ leicht, dass $\langle L_z \rangle = 0$ für alle diese drei bevorzugt besetzten Orbitale ist, explizit für d_{xy} :

$$\begin{aligned} \langle L_z \rangle &= n_{xy}^2 (\langle 2, 2| - \langle 2, -2|) L_z (|2, 2\rangle - |2, -2\rangle) \\ &= n_{xy}^2 (\langle 2, 2| L_z |2, 2\rangle + \langle 2, -2| L_z |2, -2\rangle) \\ &= n_{xy}^2 \hbar (2 - 2) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Das heisst also für die drei besetzten Orbitale verschwindet der Drehimpuls, somit sind diese gequenchet.

1.7.5 Das Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung

Invertiert man das Vorzeichen von D würde das Termschema von Abbildung 2 genau an der x -Achse gespiegelt werden. Absorptionslinien rühren immer von Übergängen von einem unteren Niveau auf ein höheres her. Hat man das Termschema also korrekt gezeichnet, müssten Übergänge bei Variation der Temperatur entsprechend der Besetzungsverhältnisse häufiger oder seltener auftreten. Das heißt, die Intensitäten der Spektrallinien müssten sich entsprechend verändern.

1.7.6 Besetzungsverhältnisse

Wenn wir aufgrund der geringen Konzentration annehmen können, dass das Pauliverbot für das Besetzungsverhältnis der Spinzustände aufgehoben ist, gilt die Boltzmannverteilung:

$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}} = e^{-\frac{g_{\parallel} \mu_B B_0}{kT}}$$

Die übliche Einstrahlfrequenz um Spinniveauübergänge zu erhalten liegt im Mikrowellenbereich bei ca. 9 GHz, wenn man ein Magnetfeld von ≈ 0.3 T verwendet. Im Fall von Zimmertemperatur ergibt sich ein Besetzungszahlverhältnis von ca. $\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} \approx 0.9986$. Die Besetzungszahlen unterscheiden sich also nur sehr gering (0.15%), d.h. die Zustände, zwischen denen Übergänge erfolgen können sind fast gleich besetzt. Kommt es nun zur Absorption, so muss eine schnelle Relaxation eintreten, damit weitere Absorption stattfinden kann, da ein Übergang nur in freie Zustände möglich ist. Die wichtigsten Relaxationsmechanismen sind die Spin-Gitter-Relaxation mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 und die Spin-Spin-Relaxation mit der transversalen Relaxationszeit T_2 , die beides strahlungslose Prozesse (Energieabgabe in Form von Wärme) sind, die die Boltzmann-Verteilung wiederherstellen. Spin-Spin Relaxation hängt stark von der Konzentration ungepaarter Spins ab und tritt im Wesentlichen nur in Flüssigkeiten auf. Im Vorliegenden Versuch ist die Spin-Gitter Relaxation dominant. Auf Grund der Heisenbergschen Unschärferelation führen die Relaxationsprozesse zu einer Linienverbreiterung, so dass die Resonanzbedingung auch von leicht unterschiedlichen Frequenzen bzw. Magnetfeldern erfüllt werden kann. Eine weitere Linienverbreiterung folgt aus der Inhomogenität des Magnetfeldes, wobei dann der Wert des Feldes über das Volumen der Probe nicht konstant ist.

Wir betrachten nun die Besetzungszahlverhältnisse für den Fall $M = +\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ bei $T_1 = 300$ K und $T_2 = 4$ K. Unter der Annahme einer Frequenz von $\nu = 10$ GHz folgt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}}\right)_1 &= 0.9984 \\ \left(\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}}\right)_2 &= 0.8870 \end{aligned}$$

Somit sieht man bereits, dass die Temperatur einen starken Einfluss auf die Besetzungszahlverhältnisse und somit auch auf die Übergangswahrscheinlichkeit hat.

2 Versuchsaufbau und Messprinzip

2.1 Klystron

Das Klystron ist ein Hohlraumresonator, der als Quelle bzw. zur Verstärkung von Mikrowellen dient. Man unterscheidet Mehrkammerklystrone und Reflexklystrone. Die Erzeugung eines Elektronenstrahls geschieht über z.B. eine Glühkathode, was in beiden Fällen gleich ist. Jedoch besteht das Mehrkammerklystron aus mehreren aufeinanderfolgenden Kammern, während das Reflexklystron nur aus einer Kammer besteht. In diesen Kammern wird durch ein hochfrequentes Wechselfeld die Dichte der Elektronen moduliert, wodurch eine Bündelung auftritt. Diese können nun in einer weiteren Kammer eine, dem Inputsignal entsprechende, verstärkte Welle erzeugen. Im Fall des Reflexklystron geschieht dies alles in einer Kammer, wobei durch ein angelegtes Gegenfeld am Ende der Kammer die Elektronen zurückreflektiert werden. Das verwendete Klystron wurde mit einer Frequenz von $\nu_{\text{Klystron}} = (9.56 \pm 0.01)$ GHz betrieben.

2.2 Hohlraumresonator

Der Hohlraumresonator dient zur Verstärkung und Bereitstellung von Mikrowellen, welche im Klystron erzeugt wurden.

2.3 NMR/Teslameter

Die Messung des Magnetfeldes wird durch NMR ermöglicht mit der Resonanzbedingung $h\nu = \gamma_J B$, wobei somit der Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Frequenz über:

$$B = \frac{h\nu}{\gamma_J}$$

gegeben ist, mit γ_J dem gyromagnetischem Verhältnis.

Die Verwendung eines Teslameters ermöglicht eine direkte Messung des \vec{B} -Feldes durch eine Hall-Sonde.

2.4 Versuchsaufbau

Im Klystron, welches durch eine nicht eingezeichnete Stromversorgung gespeist wird, werden Mikrowellen erzeugt, welche über einen Hohlleiter in den Resonator mit der Probe geleitet werden. Das EPR-Signal, was am Lock-In-Detektor ankommt, wird als Bild auf dem X-Y-Schreiber ausgegeben. Das angelegte B-Feld, welches durch einen Elektromagneten erzeugt und über das Netzteil bzw. die Feldsteuerung eingestellt werden kann, wird über eine NMR Messung/Teslameter bestimmt. Siehe auch Abbildung 5.

2.5 Versuchsdurchführung

Da die Orientierung des Rubins zu Beginn der Messung willkürlich war, musste zuerst die 0° Stellung gesucht werden. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass

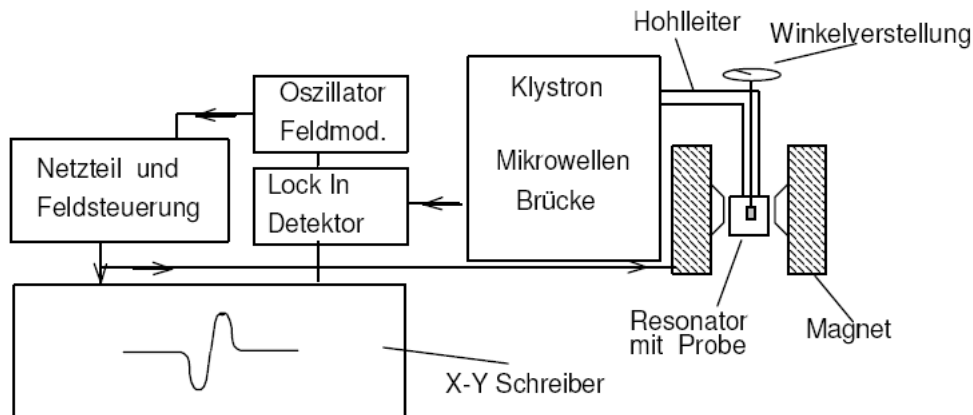


Abbildung 5: Versuchsaufbau [1]

nur drei Linien auftreten (Tiefeld-, Mittelfeld- und Hochfeldlinie). Diese Justierung war möglich indem über die Gesamtbandbreite schnell (eine Minute-Einstellung) durchgefahren wurde und Probespektren aufgezeichnet wurden. Der Winkel wurde solange variiert, bis nur noch drei Linien sichtbar waren, was dem Auffinden einer 0° -Stellung entspricht. Es wird eine horizontale Anbringung des Rubins vermutet, da nur eine Drehachse vorhanden war, was die Justierung stark vereinfachte. Nun konnten neben dem Gesamtspektrum die geforderten Teilspektren aufgenommen werden. Zudem wurde für die Mittelfeldlinie die Hyperfeinaufspaltung durch Variation der Intensität aufgenommen. Die Aufnahme der Übersichtsspektren für verschiedene Winkeleinstellungen wurde durch Variation des Winkels durchgeführt, wobei leider zuerst nicht beachtet wurde, das der Strichabstand 2° entsprach und nicht wie erwartet 1° . Daher wurde die Messung nochmals durchgeführt, wobei das "falsche" Spektrum jeweils doppelte Winkeleinstellungen besaß. Zum Schluss wurde noch ein Übersichtsspektrum für 90° aufgenommen.

3 Auswertung

3.1 Bestimmung des g-Faktors und der Nullfeldaufspaltung D

Wir können die Mittelfeldlinie nach 1.7.1 als $-1/2 \rightarrow 1/2$ -Übergang identifizieren, da die Intensität höher ist als die der anderen auftretenden Linien. Durch Integration der Fläche unter den Linien, erhalten wir ein Verhältnis von 1225 : 2350 : 1150, was in etwa dem Verhältnis 1 : 2 : 1 entspricht. Dies stimmt qualitativ mit der Erwartung überein, jedoch wurde ein Verhältnis von 3 : 4 : 3 erwartet. Dies konnte nicht bestätigt werden. Vermutlich spielt hier eine Temperaturabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten eine Rolle, die so das Intensitätsverhältnis verändert. Der Abstand der Tiefeldlinie zur Mittelfeldlinie beträgt etwa $3/4$ des Abstandes der Hochfeldlinie zur Mittelfeld-

linie. Wir gehen für die Übergänge der Tieffeldlinie davon aus, dass dies der $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$ Übergang ist, während der Übergang der Hochfeldlinie der $-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ Übergang ist. Es sind nur die Übergänge für $\Delta m_s = \pm 1$ erlaubt und für die Anregungsenergie ergibt sich $h\nu_{\text{Klystron}} = (3.9541 \pm 0.0042) \cdot 10^{-5} \text{ eV}$, wobei $2D = (4.7581 \pm 0.0013) \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ mit $D_{\text{Lit}} = hc \cdot (1917.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ist. Da für die Übergänge:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{TF}} &= E_{-\frac{3}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = 2D - g_{\parallel} \mu_B B \\ \Delta E_{\text{HF}} &= E_{-\frac{1}{2}} - E_{-\frac{3}{2}} = g_{\parallel} \mu_B B - 2D\end{aligned}$$

gilt, und daraus

$$\begin{aligned}2D - h\nu_{\text{Klystron}} &= g_{\parallel} \mu_B B_{-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}} \\ h\nu_{\text{Klystron}} + 2D &= g_{\parallel} \mu_B B_{-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

folgt, müssen die Übergänge wie oben vermutet sein. Das liegt daran, dass $2D - h\nu_{\text{Klystron}} < h\nu_{\text{Klystron}} + 2D$ und somit auch $B_{-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}} < B_{-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}}$, wobei die gemessenen Feldstärken dies zeigen. Die Positionen und die vermuteten Übergänge der Linien finden sich in Tab. 4, welche der Abb. 6 entnommen wurden.

Tabelle 4: Linienpositionen im Magnetfeld

| Linie | Magnetfeld in T | Übergang |
|------------|-----------------------|---|
| Tieffeld | (0.0696 ± 0.0006) | $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$ |
| Mittelfeld | (0.3448 ± 0.0006) | $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ |
| Hochfeld | (0.7632 ± 0.0006) | $-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ |

Für den Übergang von $-1/2 \rightarrow 1/2$ gilt:

$$\begin{aligned}h\nu &= E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} \\ &= +\frac{1}{2}g_{\parallel} \mu_B B - D - \left(-\frac{1}{2}g_{\parallel} \mu_B B - D\right) \\ &= g_{\parallel} \mu_B B\end{aligned}$$

Hieraus folgt nach umstellen für g_{\parallel} :

$$g_{\parallel} = \frac{h\nu_{\text{Klystron}}}{\mu_B B_{\text{MF}}} = (1.981 \pm 0.005)$$

Der Literaturwert $g_z = (1.9894 \pm 0.0006)$ aus [4] ist mit dem aus der Messung bestimmten Wert verträglich. Um die Nullfeldaufspaltung D zu bestimmen, können wir nun g_{\parallel} und die Hochfeld- und Tieffeldlinie verwenden. Für diese gilt:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{TF}} &= E_{-\frac{3}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = \left(-\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\right) g_{\parallel} \mu_B B + 2D \\ \Delta E_{\text{HF}} &= E_{-\frac{1}{2}} - E_{-\frac{3}{2}} = \left(-\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\right) g_{\parallel} \mu_B B - 2D\end{aligned}$$

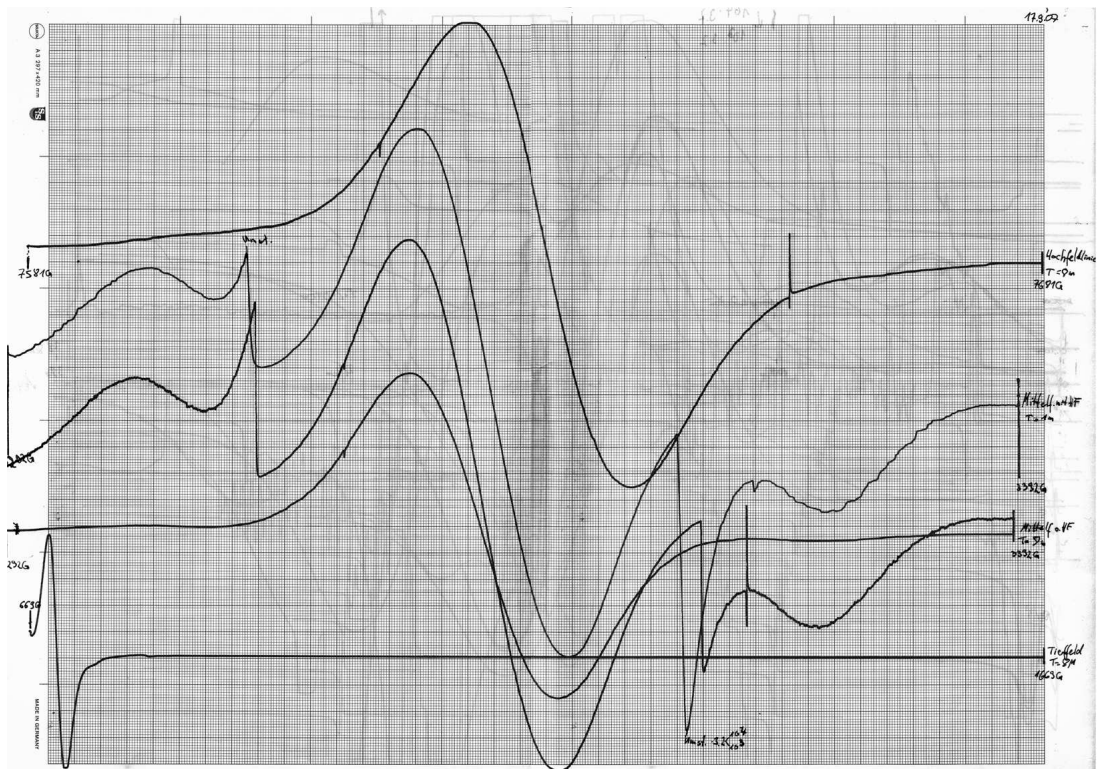


Abbildung 6: XY-Schreiberaufzeichnung der Feldlinien (oben: Hochfeldlinie, mitte: Mittelfeldlinie [1 min. und 8 min. {mit und ohne Variation der Intensität}], unten: Tieffeldlinie)

Die Nullfeldaufspaltung D in Termen von cm^{-1} ($D \rightarrow \frac{D}{hc}$) ergibt sich daher aus:

$$D_{\text{TF}} = \frac{g_{\parallel} \mu_B B_{\text{TF}} + h\nu}{2hc}$$

$$D_{\text{HF}} = \frac{g_{\parallel} \mu_B B_{\text{HF}} - h\nu}{2hc}$$

Einsetzen der Messwerte und des berechneten g_{\parallel} liefert für die Nullfeldaufspaltung:

$$D_{\text{TF}} = (1915 \pm 42) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$D_{\text{HF}} = (1934 \pm 25) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

welche mit dem Literaturwert $D = (1917.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ aus [4] übereinstimmt, jedoch einen viel höheren Fehler aufweist. Während der Messfehler für g_{\parallel} nur ca. eine Größenordnung höher als der Literaturwertfehler war, befinden wir uns jetzt fast 2 Größenordnungen über dem Literaturwertfehler.

3.2 Hyperfeinaufspaltung und Bestimmung von A_{\parallel}

Es wurden 4 Hyperfeinlinien erwartet. Es sind jedoch nur zwei Linien sichtbar (s. Abb. 7), wobei vermutlich die zwei anderen erwarteten Linien durch den großen Peak überlagert werden.

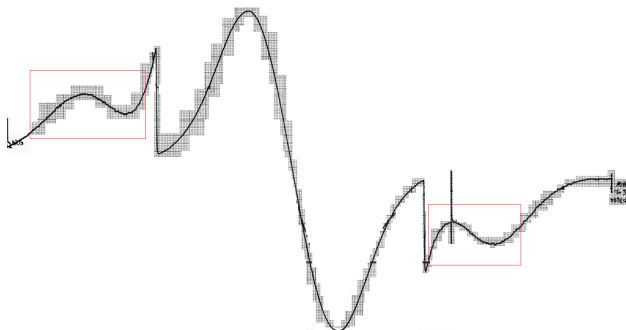


Abbildung 7: Mittelfeldlinie mit Hyperfeinaufspaltung (rot umrandet)

Dies zeigt bereits, dass die Intensität der Hyperfeinaufspaltung sehr klein ist, wobei während der Aufnahme der Hyperfeinaufspaltung die Intensität im Verhältnis zur eigentlichen Aufnahme des Hauptpeaks (Mittelfeldlinie) verzehnfacht wurde. Selbst bei verzehnfachter Intensität ist die Linie (Hyperfeinlinie) gerade mal ca. ein zehntel so intensiv wie der Hauptpeak, d.h. wir erwarten eine Intensität von einem 100tel der Mittelfeldlinie für die Hyperfeinaufspaltung.

Der Hauptpeak resultiert aus dem ^{52}Cr -Isotop, welches 90,5 % der Cr^{3+} -Ionen ausmacht. Diese besitzen keine Hyperfeinaufspaltung, da ihr Kernspin $I = 0$ ist. Die Hyperfeinaufspaltung resultiert aus dem ^{53}Cr -Isotop (9,5 % im Isotopengemisch), dessen Ionen einen Kernspin von $I = \frac{3}{2}$ besitzen (daher auch 4 erwartete Hyperfeinlinien, mit $m_I = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ gibt es $2 \cdot I + 1 = 4$ Übergänge mit der Auswahlregel $\Delta m_I = 0$ und $\Delta m_S = \pm 1$). Die Linienbreite der Hyperfein-Peaks ist gleich der Linienbreite des Hauptpeaks, da sie gleiche Lebensdauern, auf Grund der gleichen Relaxationskonstanten, und somit auch gleiche Linienbreiten besitzen. Wir können also von den Maxima der sichtbaren Hyperfeinpeaks (Schultern des Hauptpeaks) deren Nulldurchgang extrapolieren. Wir erhalten drei Linienbreiten der Hyperfeinpeaks im Hauptpeak.

Mit dem Hamiltonian $H_{hf} = \vec{S}\hat{A}\vec{I}$ der Hyperfeinaufspaltung, transformieren sich die Eigenwerte zu:

$$E_{m_s} = m_s g_{\parallel} \mu_B B - D + m_s m_I A_{\parallel}$$

Für unseren $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ Übergang (d.h. $m_s = \pm \frac{1}{2}$) erhalten wir also:

$$h\nu = E_{\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g_{\parallel} \mu_B B + A_{\parallel} m_I$$

Die von uns beobachtbaren Hyperfeinlinien (die Schultern) sind $m_I = -\frac{3}{2}$ und $m_I = \frac{3}{2}$, hieraus folgt für die Bestimmung von A_{\parallel} :

$$\begin{aligned}
h\nu &= g_{\parallel} \mu_B B_{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2} A_{\parallel} \\
h\nu &= g_{\parallel} \mu_B B_{-\frac{3}{2}} - \frac{3}{2} A_{\parallel}
\end{aligned}$$

umstellen liefert somit:

$$A_{\parallel} = \frac{1}{3} g_{\parallel} \mu_B \left(B_{-\frac{3}{2}} - B_{\frac{3}{2}} \right)$$

Mit unserem oben bestimmten

$$g_{\parallel} = (1.981 \pm 0.005)$$

$$B_{-\frac{3}{2}} = (0.3478 \pm 0.0006) T$$

$$B_{\frac{3}{2}} = (0.3418 \pm 0.0006) T$$

folgt für A_{\parallel} in cm^{-1} (d.h. $A_{\parallel} \rightarrow \frac{A_{\parallel}}{hc}$):

$$A_{\parallel} = (18.48 \pm 0.88) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Dies ist mit dem Literaturwert $A_{\parallel} = (16.18 \pm 0.03) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ verträglich, wobei unser Fehler über eine Größenordnung größer als der Fehler des Literaturwertes ist und mit fast 5 % sehr groß ausfällt. Dies resultiert aus der ungenauen Bestimmung von $\Delta B = B_{-\frac{3}{2}} - B_{\frac{3}{2}}$. Hierbei folgt aus der Bestimmung der Differenz der dominierende Fehler der Fehlerrechnung.

3.3 Variation des Winkels

Abbildung 9 zeigt die qualitative Verschiebung der Resonanzenergien. Dabei sind die Linien nur als Hilfen für das Auge anzusehen. Die roten Punkte stellen die tatsächlichen Messpunkte dar, wobei der Durchmesser der Punkte proportional zur Amplitude des Schreiberausschlages ist, und somit proportional zur gemessenen Intensität. Die Verbindung der Punkte bei 30° im Bereich von $\sim 4500 \text{ G}$ ist eher spekulativ. Die angegebenen Verbindungen schienen uns bei Betrachtung der Intensitätsverteilung am wahrscheinlichsten. Deutlich sichtbar ist aber, dass aus den 3 Linien bei senkrechter Kristallausrichtung 4 Linien werden, sobald der Winkel etwas von 0° abweicht. Die Hochfeld- und die Tieffeldlinie werden nur verschoben und nehmen in ihrer Intensität bei größer werdendem Winkel ab. Der in Abbildung 9 mit Mittelfeldlinie II bezeichnete Übergang, war bei sehr genauer Einstellung auf 0° überhaupt nicht zu sehen. In Abbildung 8 ist noch ein winziger Ausschlag zu erkennen, da der Winkel nicht ganz getroffen wurde. Wir schließen daraus, dass dieser Übergang bei senkrechter Einstellung des Kristalls verboten ist, wohingegen er bei abweichenden Winkeln, und damit reduzierter Symmetrie wahrscheinlicher wird.

Die Intensitäten sind am Rand teilweise nur schwach zu erkennen. Eine feinere Unterteilung der Messpunkte könnte hier mehr Sicherheit bringen.

Um die bei Winkeländerung beobachteten Veränderungen zu begründen, müssen wir beachten, dass die Energieniveaus winkelabhängig sind. Für den trivialen Fall von 0° , erhielten wir g_{\parallel} . Doch bei einem anderen Winkel folgt mit:

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\parallel} \sin^2 \theta + g_{\perp} \cos^2 \theta}$$

eine Verschiebung der Linien in Abhängigkeit des Winkels, da $g(\theta)$ geändert wird. Die Aufspaltung der Mittelfeldlinie folgt aus der Aufhebung des Verbotes für die Übergänge mit $\Delta m_s = \pm 2$. Die Intensitätsänderung lässt sich auch über die Winkelabhängigkeit begründen. Die Intensitäten der verbotenen Übergänge werden für $\theta = 90^\circ$ maximal, während die Intensität der erlaubten Übergänge sinkt. Dies folgt aus FERMI's Goldener Regel, welche die Übergangswahrscheinlichkeiten beschreibt.

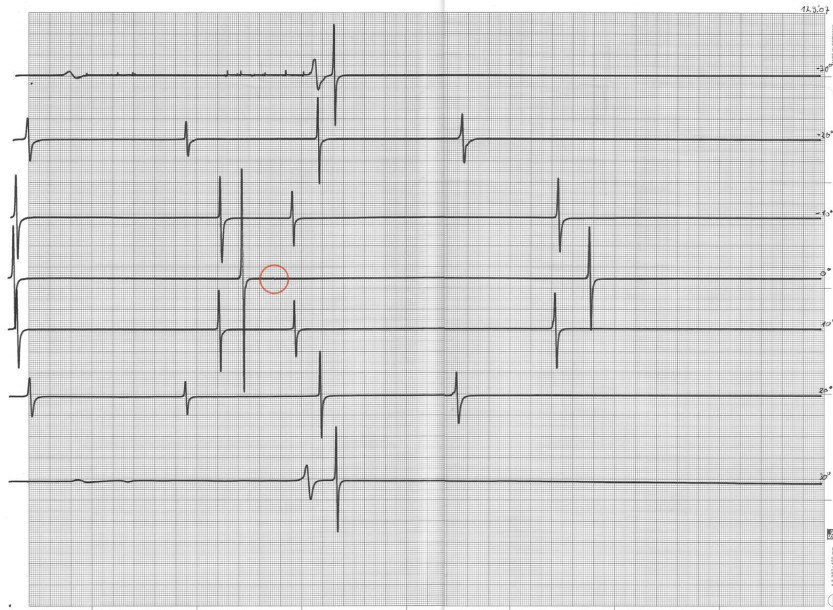


Abbildung 8: xy-Schreiberbilder von Gesamtspektren bei Winkelvariation mit sehr kleinem verbotenen Übergang rot eingekreist.

3.4 Messung bei $\theta = 90^\circ$

Das Übersichtsspektrum für $\theta = 90^\circ$ ist in Abb. 10 zu finden. Wir sehen nur noch deutliche zwei Peaks, wobei ein dritter erkennbar ist, der allerdings sehr flach ist. Die Ablesegenauigkeit ist bei diesem jedoch deutlich ungenauer. Unter $\theta = 90^\circ$, vereinfacht sich der winkelabhängige Hamiltonian des Zeemaneffektes zu:

$$H_z = \mu_B B g_{\perp} S_x$$

mit der Annahme $g_{\parallel} = g_{\perp}$ und unter Betrachtung der Nullfeldaufspaltung folgt für die Energieeigenwerte:

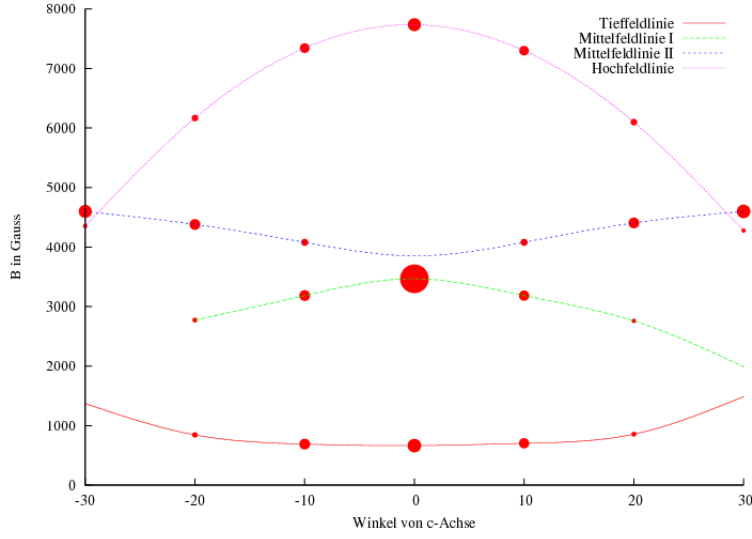


Abbildung 9: Die Aufspaltung und Verschiebung der Resonanzen bei Variation des Winkels

$$E_{\pm\frac{1}{2}} = \pm\frac{1}{2}g_{\parallel}\mu_B B - \sqrt{(g_{\parallel}\mu_B B)^2 \mp g_{\parallel}\mu_B B D + D^2}$$

$$E_{\pm\frac{3}{2}} = \pm\frac{3}{2}g_{\parallel}\mu_B B + \sqrt{(g_{\parallel}\mu_B B)^2 \mp g_{\parallel}\mu_B B D + D^2}$$

Die beobachteten drei Linien besitzen die in Tab. 5 beschriebenen Eigenschaften. Für die Übergänge ergeben sich also folgende numerisch bestimmbare Formeln für die B-Felder:

$$h\nu = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g_{\parallel}\mu_B B - \sqrt{(g_{\parallel}\mu_B B)^2 - g_{\parallel}\mu_B B D + D^2}$$

$$+ \sqrt{(g_{\parallel}\mu_B B)^2 + g_{\parallel}\mu_B B D + D^2}$$

$$h\nu = E_{+\frac{3}{2}} - E_{-\frac{3}{2}} = 3g_{\parallel}\mu_B B + \sqrt{(g_{\parallel}\mu_B B)^2 - g_{\parallel}\mu_B B D + D^2}$$

$$- \sqrt{(g_{\parallel}\mu_B B)^2 + g_{\parallel}\mu_B B D + D^2}$$

welche jeweils ein oder mehrere zum Teil auch komplexe Lösungen haben. Aufgrund des Fehler, kann der Übergang nicht eindeutig bestimmt werden. Die reellen Lösungen in Frage kommenden Übergänge lauten

$$B\left(-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}\right) = 0.1969 \text{ T}, 0.5413 \text{ T}$$

$$B\left(+\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}\right) = 0.1582 \text{ T}$$

Die Interpretation ergibt sich aus der betrachteten Winkelabhängigkeit. Die verbotenen Übergänge werden durch Drehung des Kristalls wahrscheinlicher. Diese Übergangswahrscheinlichkeitsänderung ist jedoch nicht so stark, dass die vorher erlaubten Übergänge in der Intensität so stark abnehmen, dass der zuvor stärkste Ausschlag (Mittelfeldlinie) nun kleiner wäre, als der Ausschlag des vorher verbotenen $-\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}$ Übergangs. Trotzdem sind die Übergänge jetzt in der gleichen Größenordnung und die anderen vorher erlaubten Übergänge sind nicht mehr auflösbar, bzw. sichtbar.

Am Wahrscheinlichsten ist es, dass wir verschiedene Lösungen des erlaubten Überganges gesehen haben, welche aus der nun existierenden Bandverbiegung folgen (siehe Abb. 11), und möglicherweise eine sehr schwache Anregung des verbotenen Überganges. Der große Fehler für den verbotenen Übergang ergibt sich aus der geringen Intensität und der großen Signalbreite des Ausschlages.

Tabelle 5: Linienpositionen im Magnetfeld

| Linie | Magnetfeld in T | Übergang |
|------------|---------------------|--|
| sehr klein | 0.136 ± 0.014 | $\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$ |
| klein | 0.1949 ± 0.0029 | $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ |
| groß | 0.5420 ± 0.0038 | $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ |

In Abb. 11 kann man qualitativ die Übergänge bei $\theta = 90^\circ$ sehen.

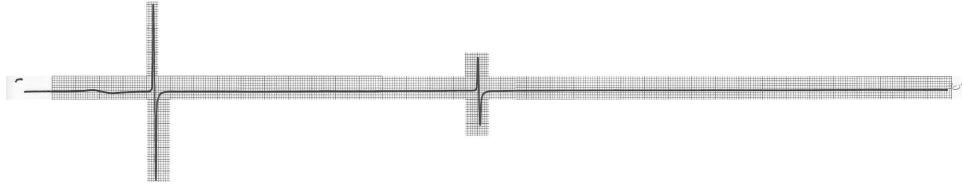


Abbildung 10: Übersichtsspektrum bei $\theta = 90^\circ$

4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Bestimmung von g_{\parallel} und D war mit dem Versuchsaufbau nur mit einem 1-2 Größenordnungen so großen Fehler wie der Literaturwertfehler möglich. Die Werte wurden bestimmt zu:

$$\begin{aligned}
 g_{\parallel} &= 1.981 \pm 0.005 \\
 D &= (1934 \pm 25) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

welche mit den Werten aus der Literatur $g_z = 1.9894 \pm 0.0006$ und $D = (1917.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ verträglich sind. Die Bestimmung von g_{\parallel} und D ist nicht beliebig genau, selbst unter der Annahme, dass das Magnetfeld und die Frequenz mit einer Genauigkeit von 10^{-8} messbar sind und somit der Fehler sehr

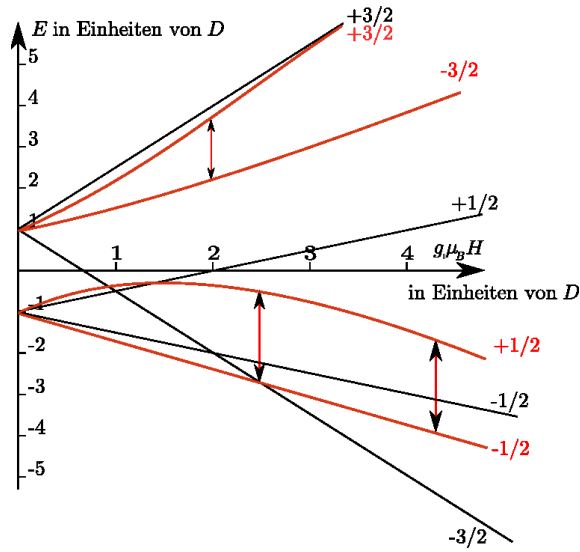


Abbildung 11: Energiediagramm bei $\theta = 90^\circ$ qualitativ in rot, im Vergleich zum schwarzen bei 0° . Die beobachteten Übergänge sind qualitativ in rot eingezeichnet.

gering ausfällt, hat man das Problem, dass die Linienbreite über die Energie-Zeit-Unschärferelation limitiert wird. Diese folgt aus der kurzen Lebensdauer der Zustände, womit die Energiewerte über $\Delta E \approx \frac{\hbar}{\Delta \tau}$ limitiert sind.

Jedoch sind diese Werte dennoch als brauchbar anzusehen, da eine Rechnung mit diesen uns die Vorraussage und Überprüfung der ungefähren Positionen von erwarteten Linien ermöglicht. Diese werden beobachtet, wenn man von der 0° Position wegdreht, wobei zusätzlich neben der winkelabhängigen Verschiebung und Intensitätsänderung, neue Übergänge auftreten. So spaltet die Mittelfeldlinie in zwei auf.

Die Bestimmung der Hyperfeinaufspaltung liefert einen sehr viel ungenaueren Wert als die vorherigen Bestimmungen:

$$A_{\parallel} = (18.48 \pm 0.88) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

mit dem Literaturwert $A_{\parallel} = (16.18 \pm 0.03) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ist dies verträglich, jedoch ist unser Fehler über eine Größenordnung größer als der Fehler des Literaturwertes und mit fast 5 % fällt er für diese Messung relativ groß aus.

Die Winkelabhängigkeit konnte sowohl bei Variation um einige 10° , als auch bei der Betrachtung einer Winkeldrehung um 90° beobachtet werden. Hierbei fällt auf, dass die Intensitäten der bei 0° erlaubten Übergänge abnimmt, während vorher nicht erlaubte $\Delta m_s = \pm 2$ Übergänge für $\theta \neq 0^\circ$ auftreten und ihre Intensität gegen $\theta = 90^\circ$ steigt. Der Vergleich der numerisch berechneten B-Feld Erwartungswerte im Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Werten im Übersichtsspektrum von 90° zeigt, dass die theoretische Erwartung befriedigend erfüllt werden kann.

Literatur

- [1] BERLIN, FACHBEREICH PHYSIK FREIE UNIVERSITÄT: *Fortgeschrittenen Praktikum Versuch B07 - Magnetische Resonanz am Rubin*, 2004.
- [2] RIEDEL, E.: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, 6. Auflage, 2004.
- [3] ROMANN, ALBERT: *Physikalisches Praktikum für Vorgerückte (VP) - Laserspektroskopischer Spurengasnachweis*, Juni 2002.
- [4] WIERINGEN VAN: *Paramagnetische Ionen als Verunreinigungen in Kristallen (und Gläsern)*.