

K.-H. Hellwege

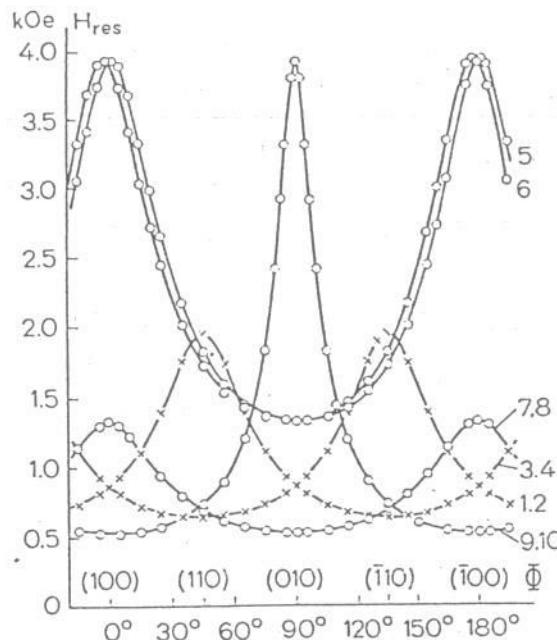


Abb. 18.10. Anisotropie des EPR-Spektrums des kubischen Er_2O_3 bei $T = 4,2 \text{ K}$. Resonanzfeldstärke über dem Drehwinkel in der (100)-Ebene. Bei dieser speziellen Orientierung sind 4 mal je 2 von den insgesamt 10 magnetisch verschiedenen Gitterplätzen magnetisch äquivalent (Ziffern rechts an den Kurven). (Nach Schäfer, 1968)

ist über dem Drehwinkel aufgetragen, sie geht reziprok zu $s(\vartheta, \varphi)$. Bei dem Experiment hatte die Ebene, in der \mathbf{H} liegt und der Kristall gedreht wurde, eine spezielle Lage im Gitter, bei der einige der 10 verschiedenen Gitterplätze (s. Ziffer 18.31) magnetisch äquivalent sind, einige der 10 EPR-Spektren also zusammenfallen (Orientierungsentartung).

Aufgabe 18.12. Kann man die Resonanzfeldstärke $H_{\text{res}}(\vartheta, \varphi)$ durch ein Ellipsoid darstellen?

K.-H. Hellwege, Einführung in die Festkörperphysik, 1981

Wir beschränken uns auf ein typisches Beispiel, nämlich den trigonalen Rubin, d.h. einen Mischkristall mit Cr^{3+} -Ionen auf Al^{3+} -Plätzen im diamagnetischen Korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Das Kristallfeld ist annähernd oktaedrisch, es wird durch die Überlagerung eines starken kubischen und eines schwachen trigonalen Feldes beschrieben. Spin und Bahn werden zunächst als entkoppelt betrachtet. Das kubische Feld spaltet die Bahnzustände in einfache ($^1\Gamma_L = A$), zweifache ($^2\Gamma_L = E$) und dreifache ($^3\Gamma_L = T$) Kristallfeldkomponenten auf⁸⁴ (Abb. 18.11, nach Tanabe u. Sugano). Wird noch die Symmetrie durch Hinzunahme des trigonalen Feldes verringert und gleichzeitig der Spin durch den Spin-Bahn-Operator \mathcal{H}_{LS} angekoppelt, so spalten die entarteten Terme weiter auf in lauter Kramers-Doublets $^2\Gamma$ ⁸⁵. Von diesen sind die A -Terme, wie z.B. der Grundzustand, Bahn-Singulets, so daß die Spinquantenzahl M_S hier gut definiert ist (Abb. 18.11 rechts und Abb. 23.10). Die Aufspaltung in Kramers-Doublets ist nicht gezeichnet für die drei 4T -Zustände, da diese zu Energiebändern verbreitert sind, in denen die weitere Aufspaltung untergeht. Lichtabsorption in diese Bänder führt zu breiten und sehr intensiven Absorptionsbanden X , Y , U (Abb. 18.12), denen der Rubin seine rote Farbe verdankt, und über die der Rubin-Laser⁸⁶ „optisch gepumpt“ wird. Die anschließenden strahlungslosen Übergänge (Abb. 18.11) bevölkern den metastabilen (mittlere Lebensdauer: $\tau = 4 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$) Term 2E , von dem strahlende Übergänge zum Grundzustand führen. Ihnen entsprechen bei normaler Anregung die beiden scharfen Fluoreszenzlinien R_1 und R_2 bei $\tilde{\nu}_1 = 14419 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 14448 \text{ cm}^{-1}$, die jede wieder aus zwei Komponenten im Abstand der Grundtermaufspaltung von nur $\delta/hc = \Delta\tilde{\nu} = 0,38 \text{ cm}^{-1}$ besteht. Im Laser-Betrieb werden aus diesen Emissionslinien noch schärfere Frequenzen durch die Eigenschwingungen des optischen Resonators ausgesiebt. Die R -Linien und andere scharfe Linien, z.B. die B -Linien, treten auch in Absorption auf (Abb. 18.12). Ihre Gesamtabsorption⁸⁷ ist aber wesentlich kleiner als die der Banden, d.h. die Über-

18.3.3. Spektren von Verbindungen mit offenen d-Schalen

D L-S-Kopplung
f (3)

⁸⁴ A , E , T sind aus der Molekelspektroskopie stammende Bezeichnungen für Bahnzustände. Es ist üblich, die Vielfachheit des noch entkoppelten Spinzustandes als „Spin-Multiplicität“ oben an diese Symbole heranzuschreiben.
(3)

⁸⁵ Aus Bahn und Spin gemischt. In Abb. 18.11 nicht gekennzeichnet.

⁸⁶ Siehe z.B. [E33]. *

⁸⁷ Die Fläche unter der Linienkontur.

* [E33]: E. Hollwa, W. Kaule : Maser und Laser. BI Mannheim 1966.

Abb. 18.11. Termschema des Cr^{3+} in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rubin). Das Kristalfeld ist trigonal mit einem überwiegenden kubischen Anteil (\mathcal{K}_{kub}). Alle Terme sind Kramers-Doublets. Der Grundzustand 4A_2 hat kein magnetisches Bahndrehmoment. Absorptionsbanden (Übergänge Ba) und scharfe Linien (Übergänge L). (Nach Tanabe und Sugano)

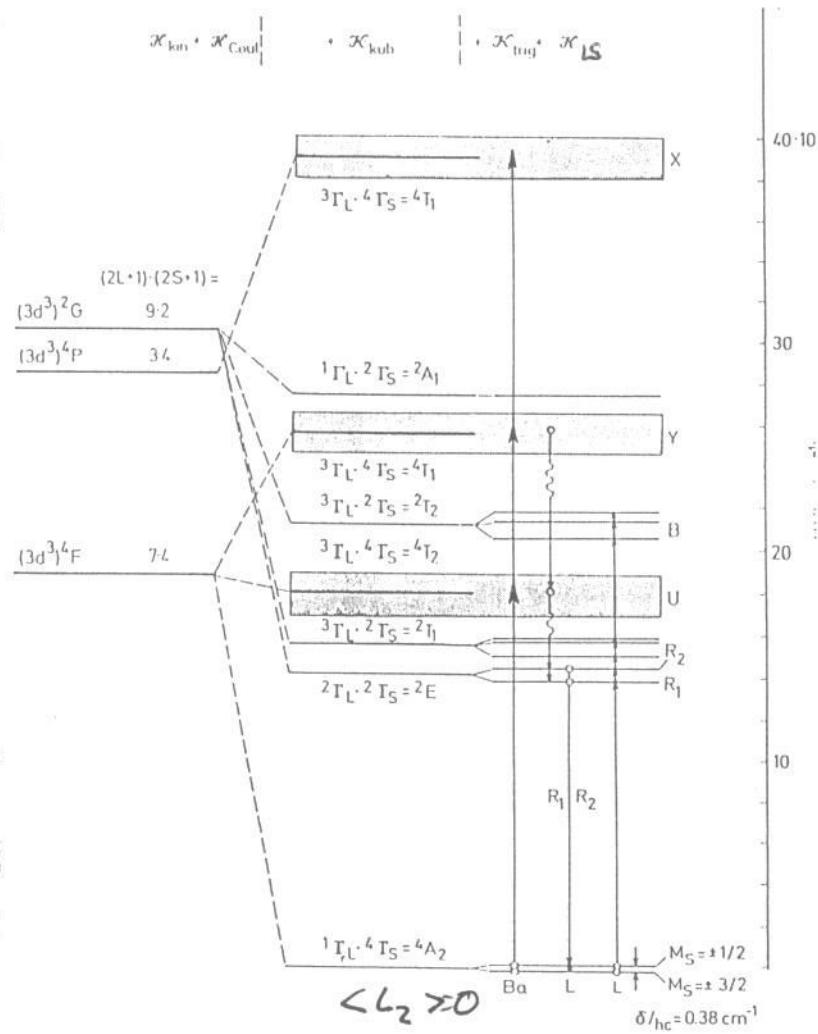
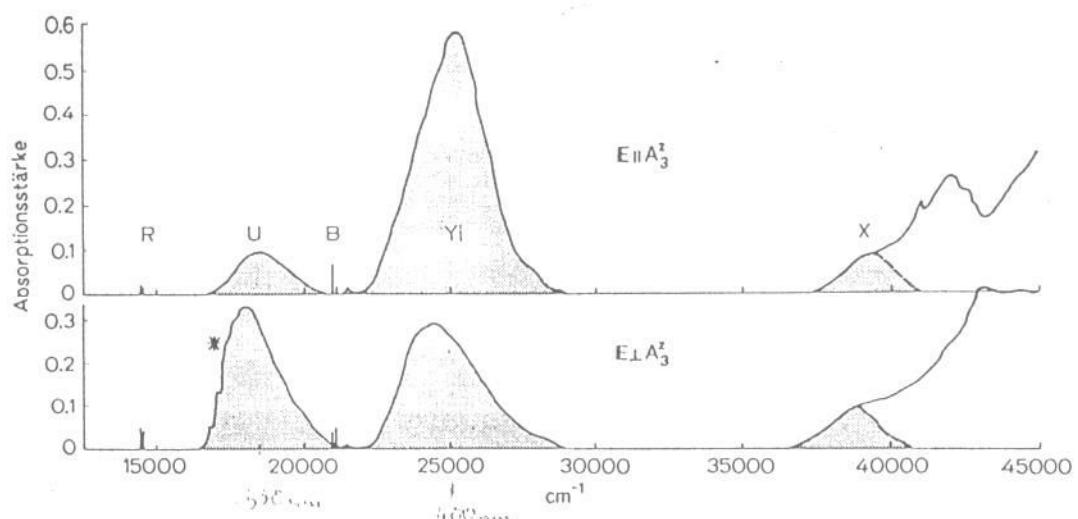


Abb. 18.12. Absorptionspektrum des trigonalen Rubins in beiden Polarisationsrichtungen: unten ordentliches, oben außerordentliches Spektrum. E = elektrischer Lichtvektor. Scharfe Linien R, B und breite Banden X, Y, U. Ein Rubin-Laser wird durch Einstrahlung in U, Y optisch gepumpt und emittiert in R. Bei * Andeutung von Schwingungslinien. Die Absorption bei $\tilde{\nu} > 40000 \text{ cm}^{-1}$ gehört nicht ins Termschema der Abb. 18.11, sondern zu Übergängen mit Konfigurationsänderung. Bezeichnungen wie in Abb. 18.11. (Nach McClure)



gangswahrscheinlichkeit ist sehr viel kleiner. Das führt einerseits zu der hohen Lebensdauer der metastabilen 2E -Terme R_1 und R_2 (Abb. 18.11) und andererseits zu der großen Pumpleistung in den Bändern U und Y . Beides zusammen macht den Rubin zu einer günstigen Laser-Substanz.

Offenbar sind die $3d$ -Elektronen in den schmalen Termen größtenteils schwächer vom Gitter gestört, als in den breiten Bändern. Auch im Termschema anderer $3d$ -Ionen (sowie $4d$ - und $5d$ -Ionen) in Kristallen kommen scharfe und breite Terme nebeneinander vor, so daß wir die Ergebnisse am Rubin als repräsentativ für alle Kristalle mit d -Ionen ansehen dürfen.

Hat ein Kristall angeregte elektronische Zustände, deren Energien jedoch nicht groß gegen kT sind, so tritt zu der thermischen Schwingungsenergie $U_G(T)$ des Gitters (Ziffer 10) thermische Elektronenenergie $U_e(T)$ hinzu, die von der Temperatur und wegen des Zeeman-Effekts der Terme auch von einem etwa eingeschalteten konstanten Magnetfeld abhängt:

$$U(H, T) = U_G(T) + U_e(H, T). \quad (18.38)$$

Demnach setzt sich auch die spezifische Wärme C_V bei konstantem Volum aus der spezifischen Schwingungswärme und der spezifischen elektronischen Wärme zusammen (M = Masse des Probekörpers):

$$C_V = C_{VG} + C_{Ve} = \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial T} [U_G(T) + U_e(H, T)]. \quad (18.39)$$

Letztere wird durch das Termschema bestimmt. Ist

$$Z(H, T) = \sum_j e^{-W_j(H)/kT} \quad (18.40)$$

die Zustandssumme eines Ions, wobei die $W_j(H)$ nach Gl. (16.24) von Richtung und Stärke des Magnetfeldes abhängen⁸⁸, so wird

$$U_e(H, T) = N k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Z(H, T),$$

$$C_{Ve} = \frac{N}{M} \left[2 k T \frac{\partial}{\partial T} \log Z + k T^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \log Z \right]. \quad (18.41)$$

Bei ist N/M die Anzahl der Ionen je Masseneinheit. Ist nun das Termschema mit Einschluß des Zeeman-Effektes spektroskopisch bekannt, so läßt sich $C_{Ve}(H, T)$ berechnen und mit direkt kalorimetrisch gemessenen Werten vergleichen⁸⁹.

Ein Beispiel gibt die Abb. 18.13 für das $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und zwar bei $H = 0$.

Von der gemessenen gesamten spezifischen Wärme dieses Salzes wurde die des isomorphen $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ abgezogen, nach einer kleinen Korrektur wegen des geänderten Atomgewichts. Da Lu^{3+} keine $4f$ -Elektronen und also keine niedrigen Elektronenterme, d. h. nur Schwingungswärme, besitzt, hat man auf diese Weise die elektronische Wärme des $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ experimentell isoliert (Meßpunkte in Abb. 18.13). Von den $2J+1 = 17$ einfachen Kristalfeldkomponenten des Grundterms 5I_8 sind nur die 4 tiefsten spektroskopisch bekannt⁹⁰, und zwar ist bei $H = 0$:

$$W_I = 0, \quad W_{II} = hc \cdot 8,69 \text{ cm}^{-1} = k \cdot 12,50 \text{ K},$$

$$W_{III} = hc \cdot 17,68 \text{ cm}^{-1} = k \cdot 25,44 \text{ K},$$

$$W_{IV} = hc \cdot 30,63 \text{ cm}^{-1} = k \cdot 44,1 \text{ K}.$$

Setzt man diese Werte in Gl. (18.41) ein, so wird das scharfe Maximum von C_{Ve} bei ~ 10 K richtig wiedergegeben (ausgezeichnete Kurve), jedoch tragen diese Termkomponenten zu dem breiten Maximum bei ~ 100 K praktisch nicht mehr bei. Aus der gesamten Kurve lassen sich umgekehrt aber ange-

18.4. Spektren und elektronische spezifische Wärme

⁸⁸ Wechselwirkungen der magnetischen Momente verschiedener Ionen untereinander werden hier nicht berücksichtigt. Vgl. (21.6').

⁸⁹ Die Abhängigkeit der $W_j(H)$ von T selbst wird dabei im allgemeinen vernachlässigt, da sie bei konstant gehaltenem Volum und tiefen Temperaturen klein ist.

⁹⁰ Die höheren Komponenten sind erst bei Temperaturen besetzt, bei denen die Absorptionslinien für genaue Messungen schon zu breit sind.