

Theoretische Berechnung von EPR-Parametern

Hauptseminar SS 2008
von André Konopka

Übersicht

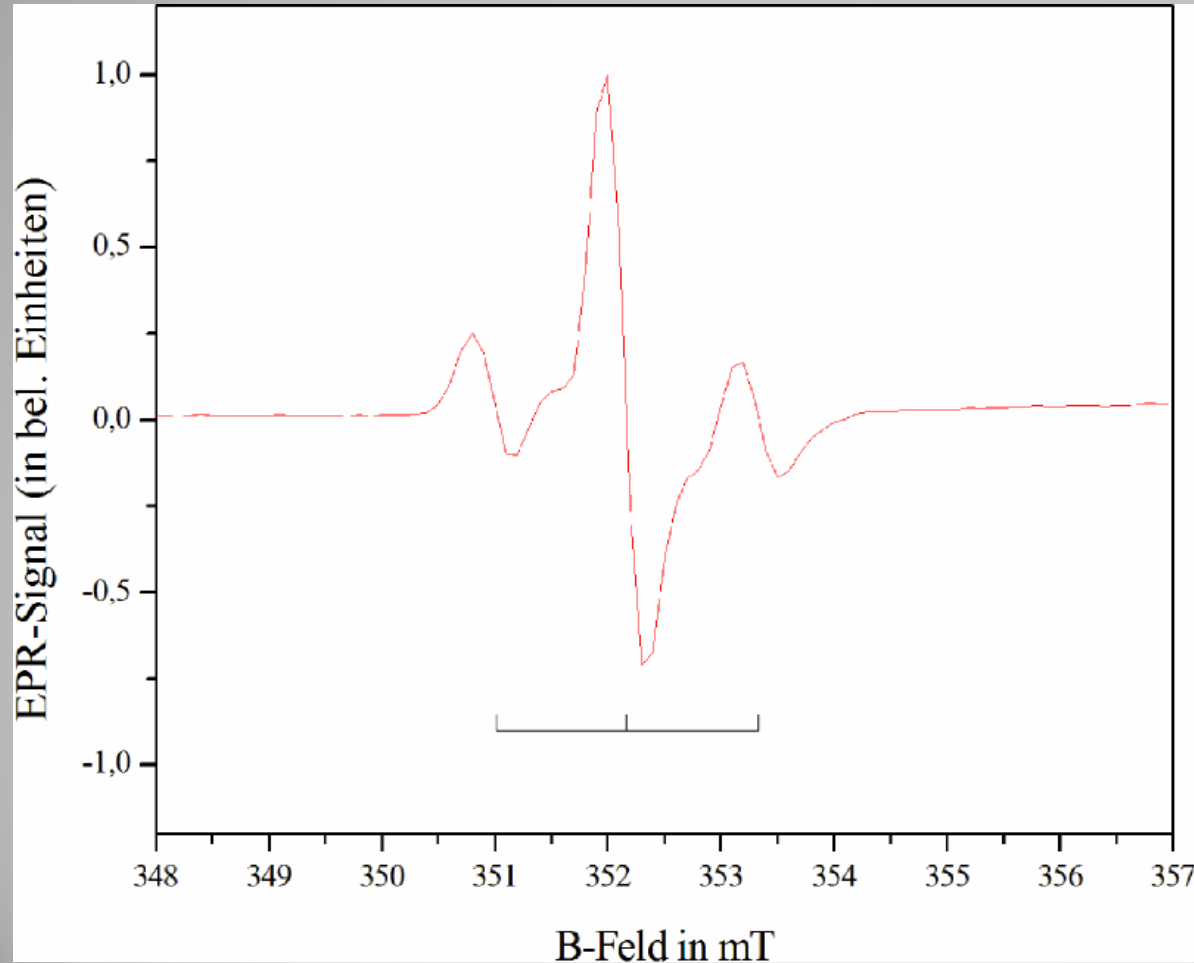
- Was ist EPR?
- Elemente relativistischer Quantenmechanik
- Berechnung des g -Tensors
- Berechnung der Hyperfein-Wechselwirkung
- Zusammenfassung

Was ist EPR?

Elektron Paramagnetische Resonanz

- Aufspaltung der Energieniveaus durch (externe) Magnetfelder
- Spinsystem im Grundzustand (tiefe Temperaturen)
- Resonante Absorption elektromagnetischer Strahlung (z.B. Mikrowellen)

Einfaches EPR-Spektrum



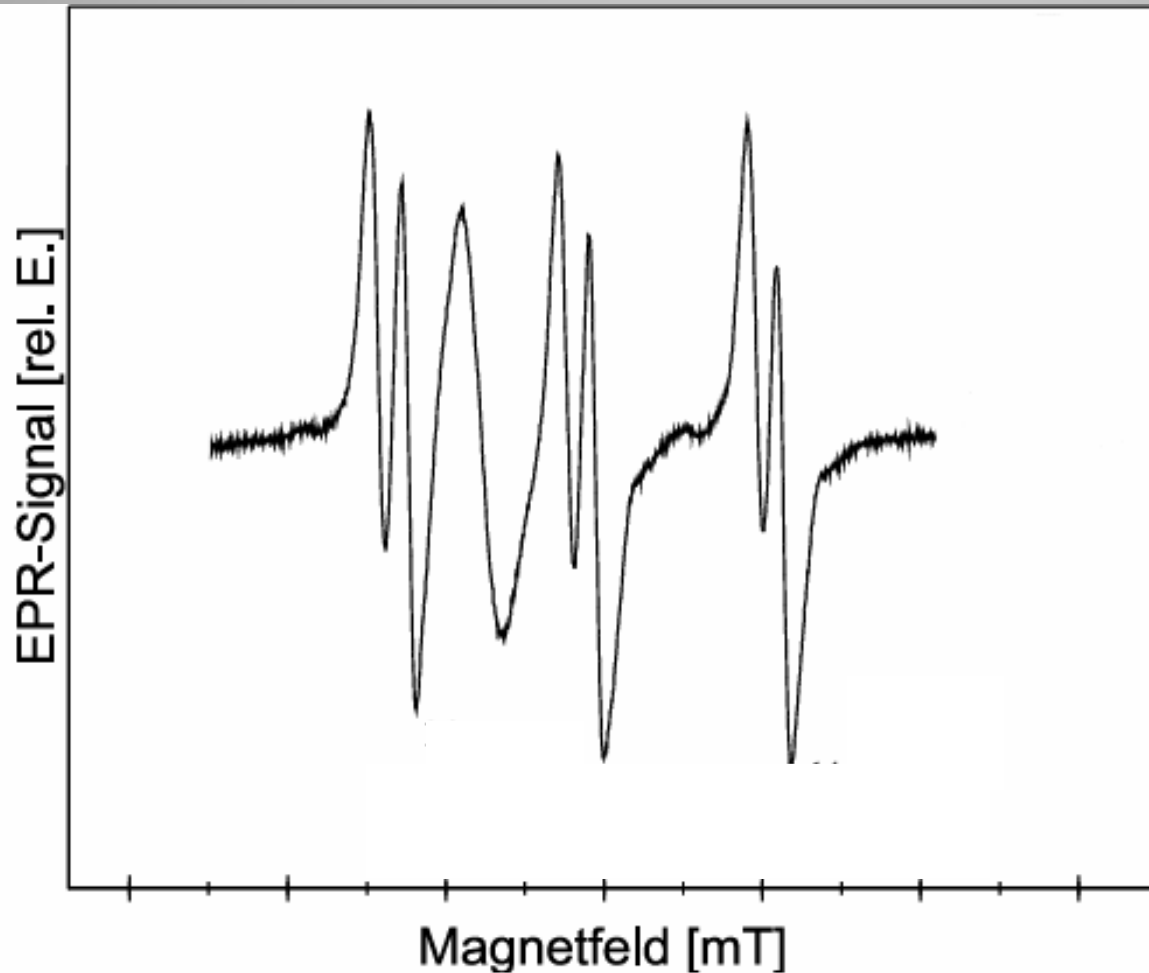
Spin-Hamilton-
Operator

$$H = \mu_B \vec{B} \underline{\underline{g}} \hat{S} + \sum_{i=1}^N \hat{I}_i \underline{\underline{A}}_i \hat{S}$$

Parameter:

- g-Tensor
- Hyperfein-WW

komplexeres EPR-Spektrum



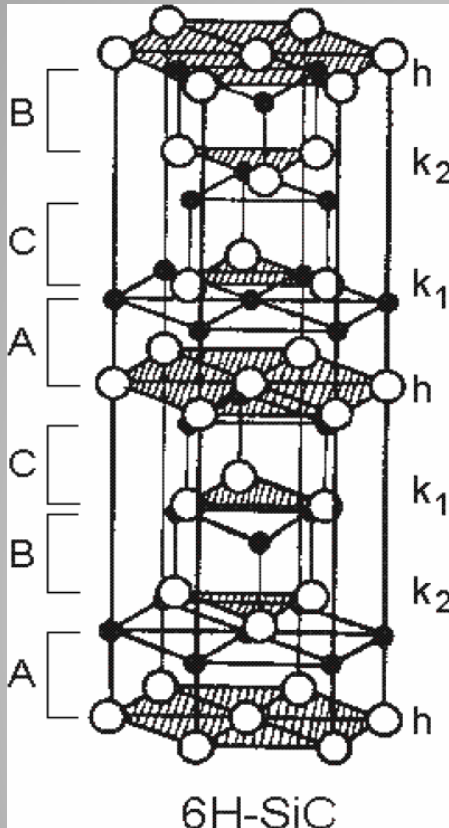
Drei (doppel-)
Linien

Eine weitere
Linie

Woher kommt
welche Linie ?

Greulich-Weber, Zur Struktur
von Punktdefekte in SiC

Gesucht ist der Zusammenhang zur mikroskopischen Struktur



Greulich-Weber, Zur Struktur von Punktdefekte in SiC

Drei verschiedenen Einbauplätze für N in SiC lassen sich identifizieren

- Zwei quasi-kubische (k_1 & k_2)
- Ein hexagonaler (h)



Stickstoff auf k_1 & k_2 liefert die 3 (Doppel-)Linien mit großer Aufspaltung und Stickstoff auf h die zusätzliche Linie

Elemente relativistischer QM

Notwendigkeit einer relativistischen Beschreibung, da viele Effekte die EPR beeinflussen relativistischer Natur sind

- Wechselwirkung der Elektronen mit Kernen auch in Kernnähe wichtig
- Spin-Bahn-Kopplung spielt entscheidende Rolle

Relativistische Grundgleichung ist Dirac-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \{c \vec{\alpha} \vec{\pi} + \beta mc^2 + V\} \Psi$$

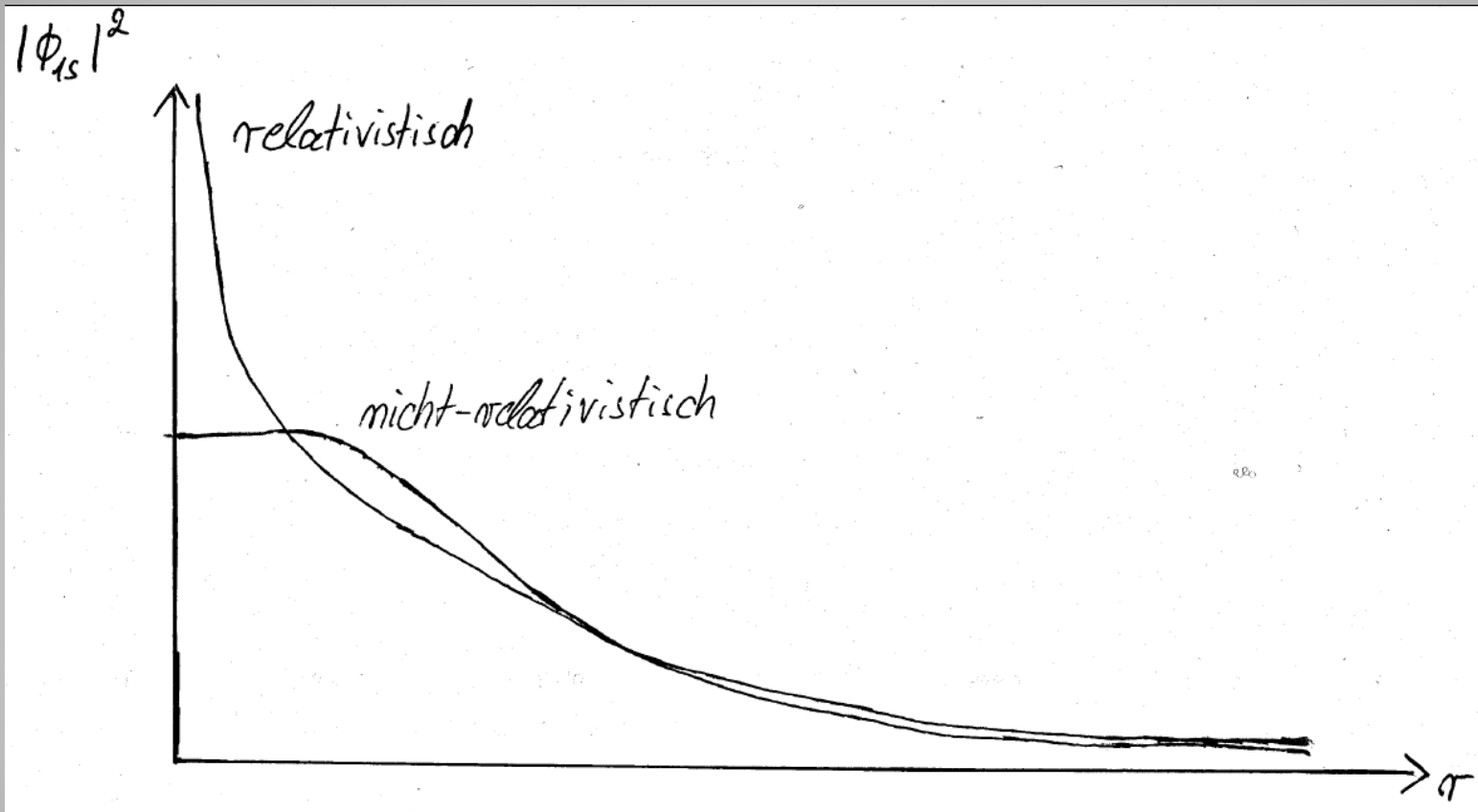
mit $\vec{\pi} = \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}$ (Minimale Kopplung)

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} E_2 & 0 \\ 0 & -E_2 \end{pmatrix}, \Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_L \\ \phi_S \end{pmatrix}$$

Kopplung groß &
kleine Komponente

$$\phi_S = S(\vec{r}) \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc} \phi_L \quad \text{mit} \quad S(\vec{r}) = \left[1 + \frac{E - V(\vec{r})}{2mc^2} \right]^{-1}$$

Relativistische und nicht-relativistische Elektronendichte für des 1s-Orbital



Berechnung des g-Tensors

Nach Foldy-Wouthuysen-Transformation erhält man

$$H = \frac{\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2}{2m} + g_e \frac{\mu_B}{2} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} + \frac{e}{8m^2c^2} (\nabla \cdot \vec{E}) + \frac{ic}{8m^2c^2} \vec{\sigma} (\nabla \times \vec{E}) + \frac{e}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{\pi})$$

$$g_{ij} = \frac{2}{\alpha} \frac{\partial^2 \langle H \rangle}{\partial S_j \partial B_i} \quad \longrightarrow \quad g_{ij}^{so} = \frac{\alpha}{2S_{eff}} \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma \int \left(\nabla V^\sigma \times \frac{\partial \vec{j}^\sigma(\vec{r}, \vec{B})}{\partial B_i} \right)_j d^3r$$

Berechnung der Hyperfein-WW

Kerne können magnetisches Moment haben $\vec{\mu}_I = g_N \mu_N \vec{I}$



Zusätzliche radialsymmetrische B-Felder (bzw. Vektorpotentiale)

$$\vec{A}(\vec{r}) = \vec{A}(|\vec{r}|) = \vec{A}(r)$$



$$\vec{A}(r) = \nabla \times \frac{\vec{\mu}_I}{|\vec{r}|} = -\vec{\mu}_I \times \nabla \left(\frac{1}{r} \right)$$

Störungsrechnung 1.Ordnung

Dirac-Gleichung und H_1 als Störung $H_1 = \left\{ H_D \left(\vec{\pi} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) - H_D(\vec{\pi}) \right\}$

Da Dirac-Gleichung linear in \vec{p} ,

$$\begin{aligned} H_1 &= H_D \left(\vec{\pi} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) - H_D(\vec{\pi}) \\ &= \left\{ c \vec{\alpha} \vec{\pi} - c \vec{\alpha} \frac{e}{c} \vec{A} + \beta m c^2 + e \phi \right\} - \left\{ c \vec{\alpha} \vec{\pi} + \beta m c^2 + e \phi \right\} \\ &= -\vec{\alpha} \vec{A} \end{aligned}$$



$$\Delta E_{HF} = -e \langle \Psi | \vec{\alpha} \cdot \vec{A} | \Psi \rangle$$

Oder mit großer und kleiner Komponente:

$$\Delta E_{HF} = -e \left\{ \left\langle \phi_L \left| \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \right| \phi_S \right\rangle + \left\langle \phi_S \left| \vec{\sigma} \cdot \vec{A} \right| \phi_L \right\rangle \right\}$$



Kopplung von großer und kleiner Komponente zeigt
Hyperfein-WW als relativistischen Effekt !

Entkopplung

$$\phi_S = S(\vec{r}) \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}}{2mc} \phi_L \quad \text{mit} \quad S(\vec{r}) = \left[1 + \frac{E - V(\vec{r})}{2mc^2} \right]^{-1}$$



$$\Delta E_{HF} = -\frac{e}{2mc} \left\langle \phi_L \left| (\vec{\sigma} \cdot \vec{A}) S(\vec{r}) (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}) + (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}) (\vec{\sigma} \cdot \vec{A}) S(\vec{r}) \right| \phi_L \right\rangle$$

$$\text{mit } (\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + i\vec{\sigma} \cdot \vec{a} \times \vec{b}$$

$$\Delta E_{HF} = -\frac{e}{2mc} \left(\underbrace{\left\langle \phi_L \left| 2S(\vec{r}) \vec{A} \cdot \vec{\pi} \right| \phi_L \right\rangle}_{\text{Bahnanteil}} + \underbrace{\left\langle \phi_L \left| iS(\vec{r}) \vec{\sigma} (\vec{A} \times \vec{\pi}) + i\vec{\sigma} \{ \vec{\pi} \times (\vec{A} S(\vec{r})) \} \right| \phi_L \right\rangle}_{\text{Spinanteil}} \right)$$

Bahnanteil

Spinanteil

Bahnanteil

$$\Delta E_{HF}^{Orbit} = -\frac{e}{mc} \left\langle \phi_L \left| S(\vec{r}) \vec{A} \cdot \vec{p} \right| \phi_L \right\rangle \quad \text{mit} \quad \vec{A} \cdot \vec{p} = \dots = \frac{\vec{\mu}_I}{r^3} \vec{L}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{HF}^{Orbit} = -\frac{e}{mc} \vec{\mu}_I \left\langle \phi_L \left| \frac{S(\vec{r})}{r^3} \vec{L} \right| \phi_L \right\rangle$$

Bedeutung nimmt über S mit Stärke der Spin-Bahn zu



Für leichte Kerne weniger relevant als für schwere

Spinanteil

$$\Delta E_{HF}^{Spin} = -\frac{\hbar e}{2mc} \left\langle \phi_L \left| \vec{\sigma} S(\vec{r}) \vec{A} \times \nabla + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \times \left(\vec{A} S(\vec{r}) \right) \right| \phi_L \right\rangle$$

$$= -\mu_B \left\langle \phi_L \left| \vec{\sigma} \left[S(\vec{r}) (\nabla \times \vec{A}) + \nabla S(\vec{r}) \cdot \vec{A} \right] \right| \phi_L \right\rangle$$

mit $\nabla \times \vec{A} = \nabla \times \left(\nabla \times \frac{\vec{\mu}_I}{r} \right)$

$$= \frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_I \delta(\vec{r}) - \frac{1}{r^5} \left(\vec{\mu}_B r^2 - 3\vec{r} (\vec{\mu}_I \cdot \vec{r}) \right)$$

→ $\Delta E_{HF}^{Spin} = \Delta E_{HF}^{contact} + \Delta E_{HF}^{dipol}$

Spinanteil

$$\Delta E_{HF}^{Spin} = \Delta E_{HF}^{contact} + \Delta E_{HF}^{dipol}$$

$$\Delta E_{HF}^{dipol} = \mu_B \left\langle \phi_L \left| \frac{S(\vec{r})}{r^5} \left\{ \vec{\mu}_I \vec{\sigma} r^2 - 3(\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r}) \right\} \right| \phi_L \right\rangle$$

Dieser Term beschreibt die Dipol-Dipol-WW von Kern- & Elektronenspin (typische r^{-3} -Abhängigkeit)

Ist der anisotrope Anteil der HF-WW und im Experiment bei Drehung der Probe zu beobachten

Spinanteil

$$\Delta E_{HF}^{Spin} = \Delta E_{HF}^{contact} + \Delta E_{HF}^{dipol}$$

$$\Delta E_{HF}^{contact} = \underbrace{-\frac{8\pi}{3} \mu_B \langle \phi_L | S(\vec{r}) \vec{\mu}_I \cdot \vec{\sigma} \delta(\vec{r}) | \phi_L \rangle}_{\text{Term I}} - \underbrace{\mu_B \left\langle \phi_L \left| \frac{1}{r^4} \frac{\partial S}{\partial r} \left[\vec{\sigma} \cdot \vec{\mu}_I r^2 - (\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r}) \right] \right| \phi_L \right\rangle}_{\text{Term II}}$$

Der **Term II** verschwindet im nicht relativistischen Grenzfall, während **Term I** gerade im bei relativistischer Rechnung wegfällt

Spinanteil

nichtrelativistischer Grenzfall $S(\vec{r}) = 1 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial r} = 0$

$$\Delta E_{HF}^{contact} = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \langle \phi_L | S(\vec{r}) \vec{\mu}_I \cdot \vec{\sigma} \delta(\vec{r}) | \phi_L \rangle - \mu_B \left\langle \phi_L \left| \frac{1}{r^4} \frac{\partial S}{\partial r} \left[\vec{\sigma} \cdot \vec{\mu}_I r^2 - (\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r}) \right] \right| \phi_L \right\rangle$$

$$\Delta E_{HF}^{contact, n.rel.} = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \vec{\mu}_I \vec{m}_{n.rel.}(0)$$

mit $\vec{m}_{n.rel.}(0) = \langle \phi_{n.rel.} | \vec{\sigma} \delta(\vec{r}) | \phi_{n.rel.} \rangle$ Magnetisierungsdichte

Falls diese nur in eine Richtung

$$m_z(0) = \langle \phi_{n.rel.} | \sigma_z \delta(\vec{r}) | \phi_{n.rel.} \rangle = n^\uparrow(0) - n^\downarrow(0)$$

Spinanteil

relativistisch

$$\Delta E_{HF}^{contact} = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \langle \phi_L | S(\vec{r}) \vec{\mu}_I \cdot \vec{\sigma} \delta(\vec{r}) | \phi_L \rangle - \mu_B \left\langle \phi_L \left| \frac{1}{r^4} \frac{\partial S}{\partial r} [\vec{\sigma} \cdot \vec{\mu}_I r^2 - (\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r})] \right| \phi_L \right\rangle$$

Für kleine r divergieren die rel. s-artigen Wellenfunktionen

$$\phi(r) \propto r^{\lambda-1} \text{ mit } \lambda = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}$$

In Kernnähe gilt dann mit $V(\vec{r}) \approx \frac{Ze^2}{r}$

$$S(\vec{r}) = \frac{2mc^2}{2mc^2 + E - \frac{Ze^2}{r}} \Rightarrow S(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{2mc^2}{Ze^2} r$$

$$S(\vec{r}) |\phi_L|^2 \propto r^{2(\lambda-1)} r \propto r^{2\lambda-1} \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0$$

Spinanteil

relativistisch

$$\Delta E_{HF}^{contact} = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \langle \phi_L | S(\vec{r}) \vec{\mu}_I \cdot \vec{\sigma} \delta(\vec{r}) | \phi_L \rangle - \mu_B \left\langle \phi_L \left| \frac{1}{r^4} \frac{\partial S}{\partial r} [\vec{\sigma} \cdot \vec{\mu}_I r^2 - (\vec{\sigma} \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r})] \right| \phi_L \right\rangle$$

$$\frac{\partial S}{\partial r} = \frac{r_{th}/2}{\left[\left(1 + \frac{E}{mc^2}\right) r + r_{th}/2 \right]^2} \text{ mit } r_{th} = \frac{Ze^2}{mc^2} \text{ (Thomas - Radius)} \Rightarrow \delta_{th}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{\partial S}{\partial r}$$

$$\Delta E_{HF}^{contact, rel.} = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \vec{\mu}_I \vec{m}_{av}$$

$$\text{mit } \vec{m}_{av} = \int \delta_{th}(\vec{r}') \vec{m}(\vec{r}') d^3 r'$$

Spinanteil

Vergleich der beiden Fälle liefert $k_{rel.} = \frac{\Delta E^{contact,rel.}}{\Delta E^{contact,n.rel.}}$

Atom	Z	k_{rel}
Si	14	1,022
Ge	22	1,144
Sn	50	1,421
Pb	82	3,000

Eine (skalar-)relativistische Rechnung wird also schon bei „relativ leichten“ Elementen nötig!

Zusammenfassung

- EPR ist geeignet Defekte in Festkörpern zu identifizieren
- Berechnung von g-Tensor & HF-WW von modellierten Defekten erleichtert dieses
- Hyperfein-WW „relativ leicht“ durch Störungsrechnung zu bestimmen
- Relativistische Effekte sind von entscheidender Bedeutung

Danke für die Aufmerksamkeit