

**DISKUSSION DER PARAMAGNETISCHEN UND
FERROELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN DES
ALAUNS $\text{CH}_3\text{NH}_3 (\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x) (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ UND
SEINER ANWENDUNG ZUR KONSTRUKTION
ELEKTRISCH ABSTIMMBARER MASERS**

ABHANDLUNG

zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

HERBERT KRAMER

Dipl. Phys. ETH

geboren am 3. Mai 1937

Leibstadt, Kanton Aargau

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. G. Epprecht, Referent
Prof. Dr. W. Känzig, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1972

Leer - Vide - Empty

Meinen Eltern, meiner Frau und meiner Tochter gewidmet.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.	10
I. Kristallographische und paramagnetische Eigenschaften der Alaune.	14
I.1 Kristallographische Eigenschaften.	14
I.1.1 Chemischer Aufbau der Alaune.	14
I.1.2 Struktur der Alaune in der kubischen Phase.	16
I.1.2.1 Bindungsverhältnisse und Atomlagen in $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ und $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$.	16
I.1.2.2 Raum- und Punktgruppe für Methylammonium-Alaune.	22
I.1.2.3 Die verschiedenen Strukturtypen bei den Alaunen.	23
I.1.3 Die Struktur von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ unterhalb des Phasenumwandlungspunktes T_U .	26
I.1.3.1 Raumgruppe und Punktgruppe von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ für $T < T_U$.	26
I.1.3.2 Lage der orthorhombischen Kristallachsen und Gitterparameter.	26
I.1.3.3 Bindungsverhältnisse und Atomlagen für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ für $T < T_U$.	28
I.2 Paramagnetische Eigenschaften.	31
I.2.1 Das elektrische Kristallfeld bei den Alaunen.	31
I.2.1.1 Die Terme des freien Ions Cr^{3+} .	31
I.2.1.2 Die Kristallfelder in Alaunen oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur.	32
I.2.1.3 Die Kristallfelder in den Alaunen unterhalb des Phasenumwandlungspunktes T_U .	51
I.2.2 Der Spin-Hamilton-Operator.	57
I.2.2.1 Allgemeines.	57
I.2.2.2 Beziehung zwischen den Tensoren D_{pq} und G_{pq} und den Kristallfeldparametern für trigonale Symmetrie.	60
I.2.2.3 Die Eigenwerte des Spin-Hamilton-Operators für Cr^{3+} .	65
I.3 Literatur zu Kapitel I.	87

2. Ferroelektrische Eigenschaften der Alaune.	93
2.1 Ueberblick über die ferroelektrischen Alaune.	93
2.2 Stellung der Alaune innerhalb der ferroelektrischen Stoffe.	95
2.3 Symmetrie-Aspekte des Phasenüberganges bei den ferroelektrischen Alaunen.	97
2.4 Ueberblick über molekulare Erscheinungen, die mit der Ferroelektrizität von Methylammonium-Alaunen verbunden sind.	98
2.5 Die Thermodynamische Theorie der Alaune.	101
2.5.1 Experimentelle Befunde zur Ordnung des Phasenüberganges.	101
2.5.2 Allgemeine Eigenschaften eines Phasenüberganges 1. Ordnung.	101
2.5.3 Die Entwicklung des Gibbs'schen Potentials nach Potenzen der Polarisation P .	102
2.5.4 Diskussion der Funktion $G(P, T)$.	104
2.5.4.1 Temperaturbereich $T < T_0$.	104
2.5.4.2 $T \approx T_0$	105
2.5.4.3 $T_0 < T < T_u$	106
2.5.4.4 Temperatur T_u	107
2.5.4.5 Temperaturbereich $T_u < T < T_1$.	108
2.5.4.6 Temperatur T_1	110
2.5.4.7 Temperaturbereich $T_1 \leq T < T_0$.	110
2.5.5 Bereich der thermischen Hysterese von physikalischen Grössen für $\vec{E} = 0$.	112
2.5.6 Entropie-Änderung und latente Wärme.	113
2.5.7 Die Abhängigkeit der Temperatur von T_u von einem extern angelegten elektrischen Feld.	114
2.5.8 Die Abhängigkeit der Polarisation \vec{P} von einem extern angelegten elektrischen Feld \vec{E} .	115
2.6 Die dielektrische Relaxation in den Alaunen.	124
2.6.1 Allgemeines zur Debye-Relaxation.	124
2.6.2 Die dielektrische Relaxation in $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$.	127
2.7 Literatur zu Kapitel 2.	131

3. Die Spannungsverstärkung für einen Maser mit Hohlraum-Resonator.	134
3.1 Allgemeines.	134
3.2 Die magnetische Güte Q_m .	134
3.3 Die Spannungsverstärkung $\underline{y}(\omega)$ für einen Reflexionsmaser.	141
3.3.1 Spannungsverstärkung für einen Reflexionsmaser mit verlustlosem Resonator.	141
3.3.2 Spannungsverstärkung für einen Reflexionsmaser mit verlustbehaftetem Resonator.	147
3.4 Das Inversionsverhältnis I_i für den Signalübergang.	152
3.4.1 Die Bilanzgleichungen für vier Niveaux.	153
3.4.2 Der im Gegentakt gepumpte Maser.	156
3.4.2.1 Spezialfall $f_{p1} = f_{p2} = f_p$; $W_{13} = W_{24} = W_p$.	158
3.4.2.2 Spezialfall $W_{13} T_1 \gg 1$, $W_{24} T_1 \gg 1$ für den Push-Pull - Maser.	162
3.5 Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 .	165
3.5.1 Allgemeines.	165
3.5.2 Numerische Werte für die Spin-Gitter-Relaxationszeit.	169
3.5.3 Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit für indirekte Prozesse vom statischen Magnetfeld.	175
3.6 Die für Populationsinversion beim Gegentaktmaser benötigte Pumpleistung.	176
3.6.1 Berechnung der Pumpleistung für Inversion des Signalüberganges beim Gegentakt - Maser.	176
3.6.2 Die an das Gitter abgegebene Leistung P_G .	178
3.6.3 Erwärmung des Kristalles durch die Leistungen P_G und $P_{G,S}$.	179
3.7 Die Wahrscheinlichkeit für stimulierte Uebergänge.	182
3.7.1 Allgemeine Form der Uebergangswahrscheinlichkeiten W_{ke} .	182
3.7.2 Die Matricelemente M_{ke} .	184
3.7.2.1 Maximalisierung von M_{ke} bezüglich der Richtung von $\vec{H}(r)$.	184
3.7.2.2 Zahlenwerte für das maximale M_{ke} und die Polarisationsrichtung von $\vec{H}(r)$.	187
3.7.3 Berechnung der Grösse des Pumpfeldes für stimulierte Emission bei der Signalfrequenz.	191
3.7.3.1 Form der Uebergangswahrscheinlichkeiten W_{13} , W_{24} bei den Pumpfrequenzen f_{13} resp. f_{24} .	191

3.7.3.2 Die Breite der Resonanzlinien.	193
3.7.3.3 Abschätzung von W_{13} und W_{24} für stimulierte Emission bei der Signalfrequenz f_{23} .	200
3.8 Der Hohlraum-Resonator für den Maser.	203
3.8.1 Allgemeine Gesichtspunkte zur Wahl des Resonators und des Schwingungsmodus.	203
3.8.2 Die Dimensionierung des zylindrischen Resonators im $TE_{0np} = H_{0np}$ -Modus.	207
3.8.2.1 Allgemeines zur Auswahl dieses Schwingungstyps.	207
3.8.2.2 Die Felder im zylindrischen Resonator im TE_{0np} -Modus.	209
3.8.2.3 Die Abmessungen des Resonators für vorgeschriebene Signal- und Pumpfrequenzen.	210
3.8.2.4 Anregung der Modi $TE_{011}(f_s)$ und $TE_{014}(f_p)$.	214
3.8.2.5 Die Güte Q_0 für die Modi TE_{011} und TE_{014} .	219
3.8.3 Die Eigenschaften des mit einem Dielektrikum gefüllten Resonators.	220
3.8.3.1 Allgemeines.	221
3.8.3.2 Die dielektrische Güte Q_d .	222
3.8.3.3 Die relative Verschiebung der Resonanzfrequenz des Resonators durch den Kristall.	225
3.9 Der Effekt eines elektrostatischen Feldes auf die Elektrospin-Resonanz.	228
3.9.1 Allgemeines.	228
3.9.2 Wirkungen eines extern angelegten Feldes auf die Elektronen des paramagnetischen Ions.	230
3.9.3 Die Zusatzterme des externen elektrostatischen Feldes zum Spin-Hamilton-Operator.	232
3.9.4 Der Spin-Hamilton-Operator mit externem elektrischen Feld E_0 für $CH_3NH_3 - (Al, Cr) - S - Dh$ in der orthorhombischen Phase.	233
3.9.5 Diskussion der Eigenwerte und Ubergangsfrequenzen im magneto- und elektrostatischen Feld.	242
3.9.5.1 Die Nullfeld-Aufspaltung unter Wirkung eines elektrostatischen Feldes.	242
3.9.5.2 Der lineare elektrische Feldeffekt für $\vec{H}_0 \parallel a$.	245
3.10 Das Rauschen eines Reflexionsmasers.	254
3.10.1 Die Berechnung der äquivalenten Rauschtemperatur des Reflexions-Masers.	254
3.10.2 Die Spin-Temperatur für den Signalübergang.	258

3.II Literatur zu Kapitel 3.	261
4. Diskussion und Schlussfolgerungen.	265
Zusammenfassung .	271
Summary.	274

EINLEITUNG

Bei einem Maser mit Hohlraum-Resonator befindet sich das verstärkende Element, ein Kristall mit paramagnetischen Ionen, in diesem Mikrowellen-Resonanzkreis.

Mit Pumpquellen wird eine Inversion der Besetzungszahlen von denjenigen Niveaux erreicht, zwischen denen das zu verstärkende Signal Uebergänge bei der Signalfrequenz induziert. Der Hohlraum ist bei den Signal- und Pumpfrequenzen auf Resonanz abgestimmt.

Der Abstand der Niveaux und damit die beiden erwähnten Frequenzen sind durch die Eigenschaften des Kristalles und des paramagnetischen Ions, durch die Grösse des extern angelegten statischen Magnetfeldes und durch seine Richtung bezüglich der Achsen des magnetischen Komplexes gegeben.

Für verschiedene Anwendungen wird ein Maser benötigt, dessen Signalfrequenz sich in einem gewissen Bereich verändern lässt. Dazu muss man die Energieniveaux verschieben, wobei sich aber nicht nur die Signal- sondern auch die Pumpfrequenz ändert. Der Resonator muss auf diese beiden neuen Frequenzen nachgestimmt werden, falls man die Verstärkung nicht durch Zusatzelemente zum Hohlraum breitbandiger macht oder einen Wanderfeld-Maser konstruiert. Die Energieniveaux können verschoben werden, indem man die Grösse des Magnetfeldes oder seine Richtung variiert, wobei man aber bei der letzteren Möglichkeit meistens zu einem andern Pumpschema gelangt, was nicht erwünscht ist.

Bei allen Kristallen mit paramagnetischen Ionen verschiebt ein extern angelegtes elektrisches Feld die Energieniveaux, wobei dieser Effekt klein und proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes ist. Wenn sich aber das paramagnetische Ion an einem Gitterplatz befindet, der kein Inversionszentrum ist, so tritt ein grösserer linearer Feldeffekt auf, der zur Konstruktion elektrisch abstimmbarer Maser benützt werden kann. Dies soll in vorliegender Arbeit untersucht werden.

Bei ferroelektrischen Stoffen tritt unterhalb einer bestimmten Temperatur eine spontane Polarisation auf. Sie kann nur dann erscheinen, wenn der ferroelektrische Kristall kein Inversionszentrum hat. Wenn solche Materialien mit paramagnetischen Ionen dotiert werden, erwartet man deshalb einen linearen elektrischen Feldeffekt auf das Spektrum der Elektronenspin-Resonanz. Das gesamte auf das magnetische Ion wirkende elektrostatische Feld, das sogenannte lokale Feld, setzt sich aus dem Beitrag des externen und demjenigen der spontanen Polarisation zusammen. Letzterer Anteil ist viel grösser und seinerseits vom externen Feld abhängig, da die spontane Polarisation oder die dielektrische Verschiebung in Funktion des äusseren Feldes in einem gewissen Temperaturbereich Hysteresisschleifen bildet. Bei einer kleinen Veränderung des externen elektrischen Feldes tritt somit bei geeigneter gewählter Temperatur eine grosse Variation des lokalen Feldes und damit ein grosser linearer elektrischer Feldeffekt in der paramagnetischen Resonanz ein.

Einige Verbindungen aus der Gruppe der Alaune sind ferroelektrisch. Ihr Umwandlungspunkt von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase liegt relativ hoch, sodass der Aufwand an Tieftemperaturtechnik bei den Experimenten klein ist und gleichzeitig ist die Uebergangstemperatur doch so tief, dass wegen der Spingitter-Relaxationszeiten der Betrieb eines Masers in der Umgebung dieses Punktes nicht von vornherein ausgeschlossen ist. Die Alaunkristalle lassen sich leicht aus wässriger Lösung züchten und über ihre verschiedenen Eigenschaften findet man umfangreiche Angaben in der Literatur. Die dreiwertigen diamagnetischen Ionen in den Alaunen lassen sich durch paramagnetische Ionen entsprechender Valenz ersetzen, so dass sie die Lage der ersten Ionen einnehmen und diese Substitutionen zu keinen grossen Verzerrungen des Gitters führt. Die ferroelektrischen Alaune haben ihre dielektrische Relaxation bereits unterhalb des Mikrowellengebietes, so dass die Dielektrizitätskonstante im Gigahertz-Bereich nur noch schwach von der Temperatur und vom extern angelegten elektromagnetischen Feld abhängt, weshalb der Resonator bei Variation dieser beiden Grössen nur wenig verstimmt wird.

Da die spontane Polarisation bei den Alaunen unterhalb des Umwandlungspunktes rasch sättigt, wenn die Temperatur abnimmt, so ist der Maser in der Umgebung des Phasen-

Überganges zu betreiben, damit die Polarisation und die Lage der Energieniveaux durch ein externes Feld gesteuert werden kann. Bei den Alaunen scheint aber in der Umgebung der Umwandlungstemperatur die Spin-Gitter-Relaxationszeit anormal kurz zu werden, so dass eine unzuverlässig hohe Pumpleistung erforderlich ist, um eine Populationsinversion des Signalüberganges zu erreichen. Wird der Kristall etwas oberhalb der Umwandlungstemperatur betrieben, so kann die Ferroelektrizität durch ein äusseres elektrisches Feld induziert werden und die Polarisation und damit auch das lokale Feld hängen dann zwar stark vom externen Feld ab, aber es treten Alterungseffekte auf, die bewirken, dass der Kristall in die paraelektrische Phase übergeht.

Die meisten paramagnetischen Alaune haben mehrere, nichtequivalente magnetische Komplexe in der Einheitszelle. Bei den Ammonium- und Methylammonium-Alaunen kann in beiden Phasen die Richtung des statischen Magnetfeldes so gewählt werden, dass die Spektren der Elektronenspin-Resonanz der verschiedenen Komplexe zusammenfallen und - falls im Gegentakt gepumpt wird - man nur eine einzige Pumpquelle benötigt. Wird dagegen noch ein elektrostatisches Feld angelegt, so lässt sich keine Richtung des Magnetfeldes mehr finden für die die magnetischen Komplexe äquivalent sind. Die Resonanzlinien der verschiedenen Komplexe für entsprechende Uebergänge sind verbreitert oder sogar von einander getrennt, sodass man noch mehr Pumpleistung bei einer Frequenz resp. v. verschiedene Pumpquellen benötigt.

Die ferroelektrischen Alaune haben relativ hohe dielektrische Verluste im Mikrowellengebiet. Sie dämpfen des Resonator und verschlechtern die sog. magnetische Güte, von welcher die Verstärkung des Masers und die minimal erforderliche Pumpleistung abhängen. Wird ein zylinderförmiger Resonator mit einem geeigneten Schwingungsmodus gewählt und der Resonator nicht ganz mit dem aktiven Material gefüllt, so lassen sich die dielektrischen Verluste vermindern; gleichzeitig nimmt aber der Füllfaktor des Resonators ab.

Wenn man das externe elektrostatische Feld verändert, so zeigen Signal- und Pumpfrequenz im allgemeinen eine verschiedene Abhängigkeit von diesem Feld. Der Resonator muss auf die beiden neuen Frequenzen nachgestimmt werden, indem zwei Parameter des Hohlraumes geändert werden, was technisch schwierig durchzuführen ist.

Dasselbe Problem tritt auch bei einem Maser auf, der durch eine Änderung des externen Magnetfeldes neu abgestimmt wird.

I. KRISTALLOGRAPHISCHE UND PARAMAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN DER ALAUNE.

I.1. Kristallographische Eigenschaften.

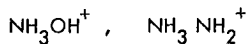
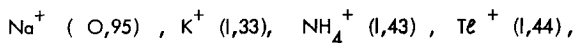
Im folgenden soll ein Ueberblick über den chemischen Aufbau und die Kristallstruktur der Alaune gegeben werden. Dabei werden besonders die Methylammonium-Alaune berücksichtigt, die nach Kapitel 2 ferroelektrisch sind. Die Bindungsverhältnisse und der chemische Aufbau der Alaune ergeben Anhaltspunkte über die Ursache und die Symmetrie des elektrischen Kristallfeldes, das auf das dreiwertige Ion wirkt, vergl. Abschnitt 1.2., sowie darüber, welche ein- und dreiwertige Ionen teilweise oder ganz durch andere Ionen entsprechender Valenz ersetzt werden können und ob bei diesen Substitutionen Verzerrungen des Kristallgitters auftreten. Aus der Angabe der Raum- und Punktgruppen in der para- und ferroelektrischen Phase folgen die Eigenschaften des Phasenüberganges, vergl. Abschnitt 2.3.

I.1.1. Der chemische Aufbau der Alaune.

Die Alaune haben die chemische Formel $AB(XO_4)_2 \cdot 12 H_2O$

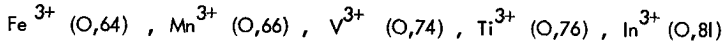
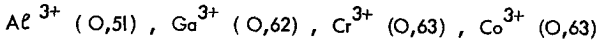
Es bedeuten:

A: einwertiges Ion oder Molekül.



In der Klammer stehen die Ionen- oder Molekülradien in Angström soweit sie bekannt sind.

B: dreiwertiges Ion:



X: sechswertiges Ion:

S oder Se

Anstelle der Wasserstoffatome im Wassermolekül und in den einwertigen Molekülen kann Deuterium substituiert werden.

Die Atome A, B, X können fast beliebig miteinander kombiniert werden, sodass eine sehr grosse Anzahl Alaunverbindungen existiert. Einen Ueberblick über bereits untersuchte Alaune geben z.B. Groth [1] , Wyckoff [2] .

Die Alaune können aus wässriger Lösung gezüchtet werden, in der die Sulfate oder Selenate des ein- und dreiwertigen Ions stöchiometrisch gelöst sind. Es ist auch möglich Mischalaune der Form $A' B' (XO_4)_2 / A'' B'' (XO_4)_2 \cdot 12 H_2 O$ zu bilden. Ihre Eigenschaften werden vor allem in den Arbeiten von Klug et al. [3] , [4] untersucht. Man kann deshalb diamagnetische Alaune, die z.B. die Atome Al, Ga In enthalten, mit paramagnetischen Atomen wie Cr, Co, Fe etc. dotieren, sodass letztere Ionen die Gitterplätze der ersteren einnehmen und keine grossen Störungen der Kristallstruktur erfolgen. Diese Dotierung von diamagnetischen Alaunen mit paramagnetischen Ionen ist besonders wichtig, wenn man mit Alaunkristallen Maser konstruieren will.

In den folgenden Abschnitten wird der Alaun mit der Formel $A B (XO_4)_2 \cdot 12 H_2 O$ mit $A - B - X - Dh$ oder $A - B - X - Dd$ abgekürzt, wobei Dh für Duodecahydrat, Dd für Duodecadeuterat steht.

1.1.2 Struktur der Alaune in der kubischen Phase.

Bei allen bekannten Alaunen sind in jeder Einheitszelle 4 Formeleinheiten

$A \cdot B (XO_4)_2 \cdot 12 H_2 O$ enthalten. Nach Wyckoff [2] lassen sich die Alaune als Superstruktur des kubisch raumzentrierten $CsCl$ - Gitters auffassen, wenn man keine Unterscheidung zwischen den ein- und dreiwertigen Ionen A resp B und das Ion $(XO_4)^{--}$ den gleichen Platz einnimmt wie Cl^- . Alle Alaune gehören zwar bei Zimmertemperatur zum kubischen System, sie lassen sich aber nach Abschnitt 1.1.2.3 in die Klassen α, β, γ einteilen mit etwas verschiedener Struktur.

In den folgenden Abschnitten wird nur der Alaun $CH_3 NH_3 - Al - S - Dh$ bezüglich der Struktur und der Bindungsverhältnisse etwas eingehender behandelt, da er wegen seiner paramagnetischen und ferroelektrischen Eigenschaften für Anwendungen bei Masern interessant sein könnte.

1.1.2.1. Bindungsverhältnisse und Atomlagen in $CH_3 NH_3 - Al - S - Dh$ und $CH_3 NH_3 - Cr - S - Dh$.

Nach Jona et al. [5] nehmen die Atome der Verbindung $CH_3 NH_3 - Al - S - Dh$ in einem Oktanten der Einheitszelle folgende Lage ein:

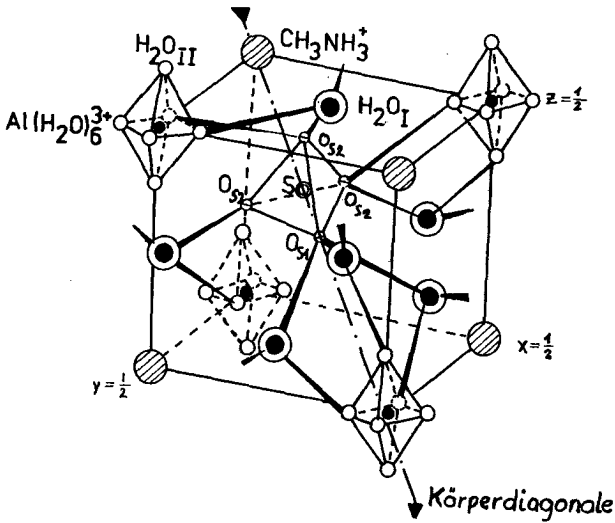


Fig. 1.1.1. Ein Oktant der Einheitszelle von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$
nach Jona et al. [1] .

a) Struktur und Umgebung von CH_3NH_3^+

Nach Lipson [6] folgt aus der Bestimmung der Kristallstruktur, dass CH_3NH_3^+ fast sphärisch ist. Dasselbe ergibt auch die Kernresonanz der Protonen dieser Gruppe, vgl. Hoshino [7], Zaitseva et al. [8]. Nach Baker [9] ist die CH_3NH_3^+ Gruppe axialsymmetrisch und hat nach Venkatesh et al. [10] wenigstens die Symmetrie C_{3v} , wie aus der Bestimmung der Infrarot und Raman - Spektren folgt. Die sphärische Symmetrie wird durch Rotationen der $\text{CH}_3\text{NH}_3 -$ Gruppe vorgetäuscht, wie die NMR - Daten dieser Gruppen ergeben. Nach Lipson [6] und Vinogradova [11] ist die Bindung C - N parallel zu [111], d.h. zur Körperdiagonale des Würfels angeordnet. Die Strukturbestimmung von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{A} - \text{S} - \text{Dh}$ ergibt dagegen nach Okaya et al. [12], dass wegen der Wärmebewegung die Methylammonium-Gruppe

statistisch um die Richtung [111] angeordnet ist oder sogar unabhängig von der thermischen Bewegung eine statistische Anordnung besteht.

Im 2. Fall wäre eine einzelne Einheitszelle nicht kubisch. Eine statistische Anordnung ist auch deshalb wahrscheinlich, weil nach O'Reilly et al. [13] die Protonenresonanz von CH_3^+ 12 sich überlagernde Spektren ergibt.

Nach Lipson [6], Strukturbericht [14], Kay et al. [15] befinden sich in der Umgebung von $\text{CH}_3 \text{NH}_3^+ 6 \text{H}_2\text{O}_I$ und 6O_{S2} , vergl. Fig. 1.1.1.

Die Koordination um das einwertige Molekül ist also 12, was für die sogenannten β -Alaune charakteristisch ist, vergl. Abschnitt 1.1.2. Die Symmetrie um diese Gruppe ist nach [14] C_{3i}^{-3} .

b) Struktur und Umgebung von $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Nach Lipson [6] und dem Strukturbericht [14] bilden die $6 \text{H}_2\text{O}_{II}$, vergl.

Fig. 1.1.1, um das Al^{3+} ein völlig regelmässiges Oktaeder mit $\text{Al} - \text{O}_{II} = 1,87 \text{ \AA}$, wobei die Achsen dieses Oktaeders parallel zu den Achsen der Einheitszelle stehen.

Die Kristallstruktur-Bestimmung von Okaya et al. [12] ergibt dagegen, dass $\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_{II})_6^{3+}$

leicht abgeplattet ist, was sich durch eine trigonale Verzerrung dieses Oktaeders beschreiben lässt, wobei die längste Distanz $\text{O}_{II} - \text{O}_{II} = 2,671 \text{ \AA}$, die kürzeste $2,666 \text{ \AA}$

beträgt. Die Bestimmung des NMR-Spektrums von Al^{27} in $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ ergibt dass die 4 Al-Atome pro Einheitszelle äquivalent sind, vergl. Vinogradova et al. [11].

Das EPR-Spektrum von Cr^{3+} in $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ ergibt, dass pro Einheitszelle 4 nicht äquivalente Komplexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ existieren, vergl. Bagguley [16],

O'Reilly et al. [13]. Dies kann darauf beruhen, dass $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$

kein ganz regelmässiges Oktaeder der H_2O_{II} um Al^{3+} hat oder / und dass der Einbau von Cr^{3+} das Wasseroktaeder weiter verzerrt. Burns [17] hat die Werte des Parameters D im Spin-Hamilton-Operator für $\text{NH}_4 - (\text{X}_1, \text{X}_2) - \text{S} - \text{Dh}$ mit $\text{X}_1 = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$

und $\text{X}_2 = \text{Cr}$ gemessen und festgestellt, dass nur für die Zusammensetzung $\text{X}_1 = \text{Ga}, \text{X}_2 = \text{Cr}$ die Werte von D für dieses Gemisch und den reinen Chrom-Alaun fast übereinstimmen,

weil Ga^{3+} und Cr^{3+} fast gleichen Ionenradius haben, nämlich $0,62 \text{ \AA}$ resp. $0,63 \text{ \AA}$,
vergl. Abschnitt 1.1.1.

Nach dem Strukturbericht [14] befindet sich das Al^{3+} in einer Umgebung mit der
Symmetrie $C_{3i} - \bar{3}$. Neben den $6 \text{ H}_2\text{O}_{\text{II}}$ in der Koordinationsphäre 1. Ordnung
findet man in derjenigen 2. Ordnung 6 SO_4 , die in Form eines trigonal ver-
zerrten Oktaeders mit der Symmetrieachse parallel zu [111] um Al^{3+} angeordnet sind.

Diese Sulfat-Ionen liefern einen wesentlichen Beitrag zum Kristallfeld, vergl. Abschnitt 1.2.1.2.

In der Koordinationsphäre 3. Ordnung befinden sich 6 in Form eines regelmässigen
Oktaeders angeordnete CH_3NH_3^+ im Abstand von ungefähr 6 \AA vom Al^{3+} .

c) Die SO_4^{--} -Gruppe

Nach Lipson [6], Okaya et al. [12] bildet das Sulfat-Ion eine tetraedrische
Gruppe, die aber trigonal verzerrt ist, denn nach [12] betragen die 3 Abstände
 $\text{S} - \text{O}_{\text{S2}}$ $1,49_4 \text{ \AA}$, und $\text{S} - \text{O}_{\text{S1}}$ ist $1,47_3 \text{ \AA}$. Nach Venkatesh et al. [10]
hat SO_4 Symmetrie C_3 . Die Sauerstoff-Atome O_{S1} liegen zusammen mit den Schwefel-
atomen auf der Körperdiagonalen der Einheitszelle, die Atome O_{S2} sind in Form eines
Dreiecks um diese herum angeordnet, vergl. Fig. 1.1.1.

Bei den α - und β -Alaunen liegt das Atom O_{S1} näher beim Komplex $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
bei den γ -Alaunen dagegen in der Nähe des einwertigen Ions, vergl. Abschnitt 1.1.2.

Lipson [6], [18], Hausühl [19] haben gefunden, dass bei $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$
und anderen β -Alaunen mit grossem einwertigen Ion die Sulfat-Gruppe etwas längs [111]
verschoben ist, damit das einwertige Ion Platz hat.

Die Atome CH_3NH_3^+ , O_{S1} und O_{S2} haben nach Okaya et al. [12] einen viel
grösseren Temperaturfaktor der Röntgenstrahl-Streuung als die Atome S und Al , was
auf eine extreme thermische Bewegung der ersteren 3 Atome hinweist. Dasselbe wurde
von Cromer et al. [20] in $\text{Cs} - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ gefunden. Die maximale Bewegung
von O_{S1} ist in diesem Kristall senkrecht zur $\text{S}-\text{O}_{\text{S1}}$ -Bindung gerichtet. Vielleicht be-
steht eine Beziehung zwischen den anormal grossen thermischen Bewegungen von CH_3NH_3^+ ,
 O_{S1} , O_{S2} und der Ferroelektrizität der Methylammonium-Alaune, da die Phasen-

Übergangstemperatur stark davon abhängt, ob ein Sulfat- oder ein Selenat-Alaun vorliegt, vergl. Abschnitt 2.

Nach Ledsham et al. [21] sind die Sulfat-Gruppen in $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ zum Teil ähnlich angeordnet wie bei den γ -Alaunen (vergl. Abschnitt 1.1.2), d.h. das Atom O_{S1} befindet sich näher beim einwertigen Ion als beim dreiwertigen. Dasselbe wurde von Larson et al. [22] in $\text{NH}_4 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ und von Cromer et al. [23] in $\text{ND}_4 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ gefunden. Ledsham et al. [24] weisen aber darauf hin, dass die oben erwähnte grosse thermische Bewegung der Atome O_{S1} , O_{S2} eine Inversion der Sulfatgruppen vortäuschen könnte. Diese zwei Atome verhalten sich auch unterhalb der Phasenumwandlungs-Temperatur der obigen Alaune anormal.

d) Die $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ um CH_3NH_3^+ .

Die 6 $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ um CH_3NH_3^+ bilden ein stark verzerrtes Oktaeder, wobei der Abstand $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}} - \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ungefähr $2,8 \text{ \AA}$ ist, vergl. Okaya et al. [12]. Es gibt pro Einheitszelle 24 solche $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$. Nach a) sind die $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ wegen des grossen Ionenradius von CH_3NH_3^+ gegen andere Gruppen verschoben und es gehören noch 6 O_{S2} zur gleichen Koordinationssphäre wie die 6 $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$. Nach Lipson [6], Strukturbericht [14] und Vinogradova et al. [11] bindet jedes $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ mit einem CH_3NH_3^+ , einem O_{S1} und einem O_{S1} und einem O_{S2} . Die Bindungen sind in Form eines verzerrten Tetraeders angeordnet. Gleiche Verhältnisse herrschen nach Gardner et al. [25] in $\text{K} - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$, sowie nach Cromer et al. [20] in $\text{Cs} - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$.

e) Die $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$ um Al^{3+} .

Nach b) sind 6 $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$ in Form eines mehr oder weniger regelmässigen Oktaeders um Al^{3+} angeordnet. Nach Lipson [6], Okaya et al. [12], Strukturbericht [14] und Vinogradova et al. [11] hat jedes $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$ Wasserstoffbrücken-Bindungen zu einem $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ und einem O_{S2} und ist ausserdem mit dem Al -Atom verbunden.

Diese 3 Bindungen bilden ein fast ebenes Dreieck. $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$ befindet sich in einer Lage mit der Symmetrie $C_1 - 1$.

f) Wasserstoff-Brückenbindungen im $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$.

Das System der Wasserstoff-Brückenbindungen ist in anderen Alauen ungefähr gleich. Die Arbeiten von Vinogradova et al. [11] und Cromer et al. [20] ergeben folgendes System von Wasserstoff-Brückenbindungen :

1) $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ koordiniert mit CH_3NH_3^+

Jedes $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ ist mit einem $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$, einem O_{S1} einer Sulfat-Gruppe und einem O_{S2} einer andern SO_4^{--} -Gruppe verbunden.

2) $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$ koordiniert mit CH_3NH_3^+ .

Jedes $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$ ist mit Wasserstoffbrückenbindungen mit einem O_{S2} und einem $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ verbunden.

3) O_{S1} einer SO_4^{--} -Gruppe.

Dieses Sauerstoff-Atom, das auf der Raumdiagonale liegt, bindet mit 3 $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ von 3 verschiedenen CH_3NH_3^+ Gruppen.

4) O_{S2} einer SO_4^{--} -Gruppe.

Diese Sauerstoff-Atome liegen um die Raumdiagonale der Einheitszelle verteilt und binden mit einem $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ und einem $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$.

Die Verteilung der Wasserstoff-Brückenbindungen und ihre Längen sind aus Fig. 1.1.1 ersichtlich.

g) Atomlagen für die Methylammonium-Alaune.

Für die β -Form von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Al-S-Dh}$ finden sich Daten bei Lipson [18], Okaya et al. [12], Strukturbericht [14], Wyckoff [2], für die α -Form dieses Alauns bei Wyckoff [2] und für die α -Form von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Cr-S-Dh}$ bei Ledsham et al. [21].

Es werden folgende Gitterkonstanten gemessen:

α - CH_3NH_3 - Al - S - Dh	12, 17 Å [2]
β - CH_3NH_3 - Al - S - Dh	12,479 Å [2], [12]
α - CH_3NH_3 - Cr - S - Dh	12,44 Å [21]
$(\alpha\beta)$ - CH_3NH_3 - Al - S - Dh	12,28 Å [35]

Die Klassifikation nach α -, β -, γ -Alaunen wird im Abschnitt 1.1.2.3 erwähnt.

1.1.2.2 Raum und Punktgruppe für Methylammonium-Alaune oberhalb der Phasenumwandlung.

Die meisten Arbeiten geben für die Struktur von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Al-S-Dh}$ und allen übrigen Alaune die Raumgruppe $P2_1/a\bar{3}-T_h^6$ und die Punktgruppe $m\bar{3}-T_h$ an, vergl. z.B. Wyckoff [2], Strukturbericht [14], Hausühl [19], Ledsham [21], Lipson et al. [26]. Die Punktgruppe $m\bar{3}$ ist nicht piezoelektrisch, da sie ein Inversionszentrum hat. Nach Jona et al. [5] wurde ein Piezoeffekt in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Al-S-Dh}$ nicht nachgewiesen. Okaya et al. [12] und Sonin et al. [27] geben die Raumgruppen $P2_1/a\bar{3}-T^4$ und die Punktgruppe 23 für $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Al-S-Dh}$ an. Diese Gruppe ist piezoelektrisch.

Nach Kap. 2.3 sind die Punkt- oder Raumgruppen der para- und ferroelektrischen Phase

nicht von einander unabhängig, wenn die Richtung der spontanen Polarisation bezüglich der Achsen der paraelektrischen Phase sowie die Struktur der einen Phase gegeben sind. Geht man von der Punktgruppe 23 der paraelektrischen Phase aus so erhält man nach Abschnitt 2.3 die monokline Punktgruppe 2 unterhalb des Phasenumwandlungspunktes; für T_U dagegen die orthorhombische Punktgruppe $mm2$ für $T < T_U$ in Uebereinstimmung mit Fletcher et al. [28], welche die Struktur von $CH_3NH_3 - Al - S - Dh$ bei $113^\circ K$ ermittelt haben.

1.1.2.3 Die verschiedenen Strukturtypen bei den Alauen.

Lipson [6], [29] hat gefunden, dass es 3 Typen von Alauen gibt, die bei Raumtemperatur alle kubisch sind und zwar zur gleichen Punkt- und Raumgruppe gehören, sich aber durch die Anordnung der Atome in der Einheitszelle unterscheiden. Man bezeichnet diese Strukturen als α -, β - oder γ -Typ.

Nach Lipson [18] hängt der Typ von der Grösse des Ionenradius des einwertigen Atoms ab. Die Typen α , β , γ werden in dieser Reihenfolge verwirklicht, wenn dieser Ionenradius zu nimmt. Nach Hausühl [19] sind aber noch folgende zusätzliche Kriterien wichtig, damit ein bestimmter Strukturtyp entsteht: Grösse der Strukturbrücken im Kristallgitter, die durch die Sulfat- oder Selenat-Ionen besetzt werden können, die Bindungsfestigkeit der H_2O_{II} an das dreiwertige Kation, die Elektronenkonfiguration des dreiwertigen Kations sowie die Symmetrie der einwertigen Ionen. Auch die Kombination des einwertigen und dreiwertigen Ions ist nach Ledsham et al. [30] von Belang. $NH_4 - Al - S - Dh$ gehört z.B. zum α -Typ, $NH_4 - V - S - Dh$ dagegen zum β -Typ, vergl. Abschnitt 2.1.

a) α -Alaune.

Die einwertigen Kationen haben eine mittlere Grösse und ihre Koordination ist 6. Das H_2O - Oktaeder um das dreiwertige Ion ist parallel zur Raumdiagonale (Richtung

[III]) leicht trigonal verzerrt und nach Manooigion et al. um [III] um $9,5^\circ$ verdreht, sodass die Achsen dieses Oktaeders nicht parallel zu den Achsen der Einheitszelle sind.

b) β - Alaune.

Sie enthalten ein grosses oder asymmetrisches einwertiges Ion oder Molekül wie z.B.

Cs^+ resp. CH_3NH_3^+ , NH_3NH_2^+ etc. Wenn ein grosses einwertiges Ion in das Kristallgitter eingebaut wird, dann verschieben sich die H_2O_I um dieses Ion, wie auch die Sulfat- oder Selenat-Gruppe. Dadurch bekommt der β -Alaun die Koordination 12, gebildet aus 6 H_2O_I und 6 O_{S2} vergl. Abschnitt 1.1.2.1a).

Beim idealen β -Alaun ist das H_2O_{II} -Oktaeder um das dreiwertige Kation völlig regelmässig und nicht um die Raumdiagonale verdreht, vergl. Bagguley [16], Manooigion et al. [31], Vinogradova et al. [11]. Nach Abschnitt 1.1.2.1b) scheint dieser ideale β -Typ mit regulärem Oktaeder beim $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ -Alaun nicht verwirklicht zu sein sondern nur die Koordination 12 um das einwertige Kation.

c) γ - Alaune.

Wenn das einwertige Ion sehr klein wird, dann befinden sich die H_2O_I viel näher bei diesem Ion als bei der α - und β -Struktur. Nach Lipson [18], Hausühl [19] sind dann die SO_4 -Gruppen umgekehrt gerichtet als bei den andern 2 Typen α , β . Das Sauerstoff-Atom O_{S1} auf der Raumdiagonale [III] befindet sich beim γ -Typ in der Nähe des einwertigen Ions statt beim Oktaeder $\text{B}(\text{H}_2\text{O})_{II}^{3+}$. Nach Cromer et al. [32], Manooigion [31] ist im Alaun $\text{Na} - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ das Oktaeder $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{II})^{3+}$ um $39,5^\circ$ um [III] verdreht. Bis jetzt konnte einzig dieser Alaun dem γ -Typ zugeordnet werden.

d) Der Struktur-Typ von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ und $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$.

Auf Grund von b.) ist zu vermuten, dass $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ zum β -Typ ge-

hört. Das wird von Lipson [18], [29], Klug [3], Strukturbericht [14], Hausühl [33] bestätigt. Nach Bagguley [16], Klug [3] werden auch $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ und $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Al}, \text{Cr}) - \text{S} - \text{Dh}$ zum β -Typ gerechnet.

Wickoff [2], Fletcher et al. [28], Ledsham et al. [21] haben dagegen gefunden, dass $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ und $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ auch die α -Struktur bilden können; sie entsteht nach Ledsham et al. [34] dann, wenn diese Kristalle aus alkoholischer statt aus wässriger Lösung gezüchtet werden.

Nach Moseley et al. [35] existiert sogar eine ($\alpha\beta$)-Struktur, und Fletcher et al. [36] haben gefunden, dass im gleichen Kristall die α - und β -Form vorkommen kann.

Welcher Typ vorliegt kann nach Abschnitt 1.1.2.1.g) mit der Grösse der Gitterkonstanten beurteilt werden.

I.1.3 Die Struktur von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al}^\ell - \text{S} - \text{Dh}$ unterhalb des Phasenumwandlungspunktes T_U .

Nach der Tabelle im Kapitel 2.1 machen die Ammonium- und Methylammonium- sowie einige andere Alaune bei einer Temperatur $T_U < 300^\circ \text{K}$ einen Phasenübergang von der kubischen Struktur in eine solche von kleinerer Symmetrie.

I.1.3.1 Raumgruppe und Punktgruppe von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al}^\ell - \text{S} - \text{Dh}$ für $T < T_U = 176,6^\circ \text{K}$.

Nach Fletcher et al. [28], Grünthaler [37], Kozhin et al. [38], Zaitseva et al. [39] ist die Raumgruppe dieses Alauns $\text{Pca}2_1 - C_{2v}^5$ und die Punktgruppe $mm2 - C_{2v}$. Jona et al. [5], Okaya et al. [12] erhalten dagegen die monokline Raumgruppe $P2_1 - C_2^2$ und die Punktgruppe $C_2 - 2$.

In Kapitel I.1.2.2 und 2.3 wird erwähnt, dass die Struktur in der paraelektrischen und in der ferroelektrischen Phase voneinander abhängig sind. Da ein Piezoeffekt in der paraelektrischen Phase nicht nachzuweisen ist und da nach Michael [40] sich die piezooptischen Konstanten gemäss der Punktgruppe $m3$ verhalten sind die Raum- und Punktgruppen in der ferroelektrischen Phase $\text{Pca}2_1 - C_{2v}^5$ resp. $mm2 - C_{2v}$.

Ledsham et al. [24] haben gefunden, dass auch $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ unterhalb 160°K die orthorhombische Raumgruppe $\text{Pca}2_1$ hat.

I.1.3.2 Lage der orthorhombischen Kristallachsen, Gitterparameter.

Die orthorhombischen Achsen korrespondieren mit den kubischen Achsen und der Kristall bleibt beim Kühlen ein Einkristall, vergl. Fletcher et al. [28]. Nach D.E. O'Reilly et al. [13] existiert im Kristall nur dann eine einheitliche orthorhombische c -Achse, wenn man langsam kühlt, sonst kann diese Achse 3 verschiedene Lagen längs der ursprünglichen kubischen Richtungen einnehmen und die Anzahl Linien des EPR-Spektrums von Cr^{3+} in diesem Kristall ist dreimal so hoch wie bei einem Kristall, der langsam abgekühlt wird.

Nach Ashworth et al. [41] nimmt die c-Achse auch bei langsamem Kühlen in der Nähe von $T_U = 176,6^\circ\text{K}$ vorerst drei verschiedene Lagen ein und erst bei 150°K sind alle Einheitszellen gleich orientiert. Fletcher et al. [42] haben festgestellt, dass bei 162°K simultan zwei verschiedene nicht kubische Phasen existieren, die beim Aufwärmen in zwei kubische Phasen mit $a_0 = 12,50 \text{ \AA}$ und $12,17 \text{ \AA}$ übergehen, die den Gitterparametern des β - resp. α - Typs von CH_3NH_3 - Al^ℓ - S - Dh entsprechen, vergl. Abschnitt i.1.2.1g).

Von Kozhin et al. [38] und Zhrebtsova [43] wurden die Gitterparameter von CH_3NH_3 - Al^ℓ - S - Dh in Funktion der Temperatur gemessen. Bis $T_U = 177^\circ\text{K}$ hinunter ist $a_0 = b_0 = c_0$ und die Gitterkonstanten nehmen ab. Bei T_U springen a_0 auf einen höheren Wert und b_0 und c_0 auf einen kleineren. Fällt die Temperatur weiter, so nehmen b_0 und c_0 zu, a_0 ab und bei 78°K gilt $a_0 = b_0 = c_0 = 12,242 \text{ \AA}$, was dem Wert der Gitterkonstanten bei 291°K entspricht.

Dasselbe wurde von Ledsham et al. [24] bei CH_3NH_3 - Cr - S - Dh festgestellt; bei 85°K ist $a_0 = b_0 = c_0 = 12,48 \text{ \AA}$ und die Einheitszelle orthorhombisch.

Die Verkleinerung der Gitterkonstanten für $T \leq T_U$ ist nicht nur der Änderung der Kristallstruktur bei der Temperatur T_U zuzuschreiben, sondern mit dem Erscheinen der spontanen Polarisation ist nach Abschnitt 2.3 eine spontane Deformation verknüpft, die elektrostriktiven Charakter hat, wenn die kubische Struktur die zentrosymmetrische Punktgruppe $m\bar{3}$ hat. Nach Zhrebtsova [43] folgt auf Grund der Vorzeichen der Koeffizienten der Elektrostriktion, dass längs der Achsen b und c eine Kompression längs a aber eine Dilatation des Kristalles erfolgt, in Uebereinstimmung mit den Messungen von Kozhin et al. [38].

1.1.3.3. Bindungsverhältnisse und Atomlagen für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ für

$T < T_U$.

a) Allgemeines

Nach Fletcher et al. [28] treten bei der Umwandlungstemperatur T_U keine grossen Verschiebungen von Atomen ein gegenüber der Lage, die sie bei $T > T_U$ einnehmen. Es verschwinden die dreizähligen Achsen und ein Satz von Gleitebenen.

b) Das Molekül CH_3NH_3^+ .

Dieses Molekül hat kein Symmetriezentrum mehr, vergl. Fletcher et al. [28]. Das folgt auch aus der Aufnahme der Raman- und Infrarot-Spektren nach Krishnan et al. [44].

Das Molekül hat die Symmetrie C_1 statt C_{3v} .

Bei Raumtemperatur gruppieren sich 6 H_2O_I um CH_3NH_3^+ vergl. 1.1.2.1 a) und d). Für $T < T_U$ zerfallen diese 6 H_2O_I in 2 Gruppen mit 3 H_2O_I mit verschiedenen Abständen $\text{H}_2\text{O}_I - \text{CH}_3\text{NH}_3^+$. Mit dem CH_3NH_3^+ Molekül sind noch 6 O_{S2} koordiniert, die für $T < T_U$ 6 verschiedene Kontakte mit den Gruppen CH_3 und NH_3 machen und nicht mehr mit dem CH_3NH_3^+ - Molekül als Ganzem. Wie bei Raumtemperatur stammen die 6 O_{S2} aus zwei verschiedenen Sulfatgruppen.

c) Die Gruppe $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Nach Fletcher et al. [28] sind auch in der orthorhombischen Phase immer noch 6 H_2O_{II} mit dem Aluminium - Ion koordiniert. Die mittlere Distanz $\text{Al} - \text{H}_2\text{O}_{II}$ ist 1,86 Å statt 1,87 Å; diese Abstände variieren aber zwischen 1,76 und 1,96 Å, d.h. das Oktaeder der Wassermoleküle H_2O_{II} um Al^{3+} ist deformiert. Aus den gemessenen Atomlagen von Fletcher et al. [28] folgt, dass sich das Aluminium-Ion nicht im Schwerpunkt des

$\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$ - Oktaeders befindet. Das erzeugt nach Vinogradova et al. [11], [45] einen grossen Dipol-Beitrag zum elektrischen Feldgradient-Tensor am Orte des Al^{3+} und die beiden verschiedenen Feldgradient-Tensoren bei der Kernresonanz von ^{27}Al in $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ sind erklärbar. Die molekulare Rotation des CH_3NH_3 -Moleküls ist in Abschnitt 2.4. erwähnt.

Wird der Methylammonium-Alaun mit Chrom dotiert, so sind die $4 \text{Cr} (\text{H}_2\text{O}_{\text{II}})_6$ - Komplexe pro Einheitszelle nicht äquivalent und der Spin-Hamilton-Operator hat rhombische Symmetrie nach O'Reilly et al. [13], vergl. Abschnitt 1.2.2.

d) Die Sulfat- oder Selenat-Gruppe.

Das Raman - und Infrarot-Spektrum ergibt, dass diese Gruppen unterhalb dem Phasenumwandlungspunkt die Symmetrie C_1 statt C_{3v} haben, vergl. Venkatesh et al. [10], Krishnan et al. [44]. Die beiden Gruppen sind aber in der orthorhombischen Phase nicht nennenswert verzerrt, wenn man die Infrarot-Spektren für $T < T_U$ und $T > T_U$ vergleicht.

e) Die $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$ um Al^{3+} .

Unter b) wurde erwähnt, dass das Oktaeder der Wassermoleküle um Al^{3+} stärker verzerrt ist als in der kubischen Phase. Dies folgt auch aus den Raman- und Infrarot-Spektren nach Venkatesh et al. [10]. Es entstehen 2 neue Banden, was darauf hinweist, dass nicht alle $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$ um Al^{3+} äquivalent sind.

f) Die Wasserstoff-Brückenbindungen.

Nach Fletcher et al. [28] werden in der orthorhombischen Phase die gleichen Atome durch Wasserstoff-Brückenbindungen verknüpft wie in der kubischen Phase, vergl. Abschnitt 1.1.2.1 f).

g) Die Atomlagen von CH_3NH_3 - Al - S - Dh

Sie sind bei 113°K von Fletcher et al. [28] angegeben worden.

I.2 PARAMAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN.

I.2.1 Das elektrische Kristallfeld beider Alaunen.

I.2.1.1 Die Terme des freien Ions .

Die energetische Lage des freien Ions Cr^{3+} ist z.B. aus Finklenstein et al. [46], Schläfer et al. [47], H. Watanabe [48] oder aus Ballhausen [49] zu entnehmen. Für die Terme, die aus der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ von Cr^{3+} folgen, ergeben sich die Energien:

$$\begin{aligned}
 {}^4F &= 3A - 15B &= 3F_0 - 15F_2 - 72F_4 \\
 {}^4P &= 3A &= 3F_0 - 147F_4 \\
 {}^2H, {}^2P &= 3A - 6B + 3C &= 3F_0 - 6F_2 - 12F_4 \\
 {}^2G &= 3A - 11B + 3C &= 3F_0 - 11F_2 + 13F_4 \\
 {}^2F &= 3A + 9B + 3C &= 3F_0 + 9F_2 - 87F_4
 \end{aligned}$$

Dabei ist: $A = F_0 - 49F_4$

$B = F_2 - 5F_4$

$C = 35F_4$

Die Grössen A, B, C resp. F_0, F_2, F_4 beschreiben die Coulomb-Abstossung der Elektronen. F_0, F_2, F_4 sind durch Condon et al. [50] definiert worden.

Aus dem obigen Termschema, sowie aus der Regel von Hund folgt, dass das gasförmige Cr^{3+} - Ion den Grundzustand $4F$ hat.

Werden die dreiwertigen Chrom-Ionen in Kristallgitter eingebaut und ihr optisches Spektrum untersucht, so ergibt sich, dass die Konstanten A, B, C kleiner sind als beim freien Ion, d.h. die obigen Termdistanzen sind reduziert, und dass unter Wirkung des elektrischen Kristallfeldes die obigen Terme aufspalten.

1.2.1.2 Die Kristallfelder in Alaunen oberhalb der Phasenübergangstemperatur.

a) Stärke des Kristallfeldes in den Alaunen.

Im folgenden sei angenommen, dass die Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Elektronen auf der 3d - Schale grösser ist als ihre Wechselwirkung mit dem elektrischen Kristallfeld und letztere grösser ist als Spin - Bahn - Kopplung. Man hat dann mittelstarke Kristallfelder und kann dann die Aufspaltung der Terme des freien Ions nach 1.2.1.1 untersuchen. Bei schwachen Kristallfeldern sind die Coulomb-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplungsenergie grösser als die Wechselwirkungsenergie mit dem Kristallfeld und man betrachtet die Aufspaltung der Multipletts unter der Wirkung des Kristallfeldes.

b) Die Kristallfeld-Komponente der Symmetrie O_h .

Das optische Spektrum von Cr^{3+} in Alaunen kann z.B. nach Hartmann et al. [51], Tanabe et al. [52], Sugano [53], Finklenstein et al. [46] in groben Zügen erklärt werden, wenn man annimmt, dass auf das Chromion ein elektrisches Kristallfeld von oktaedrischer Symmetrie O_h wirkt. Zahlreiche Messungen der Elektronen-Spin-Resonanz von Chromalaunen führen zum gleichen Ergebnis, vergl. z.B. Eisenstein [54], Bowers et al. [55], Beany et al. [56], O'Reilly et al. [13], Bagguley [16], Manoojian et al. [31], Witmer et al. [57], Davis et al. [58], Weiss [59].

Dieses oktaedrische Kristallfeld um das Cr^{3+} ist auf Grund der Kristallstruktur zu erwarten. Nach Abschnitt 1.1.2.1 e) umgehen 6 Wassermoleküle das Chromion in fast oktaedrischer Anordnung.

Die Gruppentheorie ergibt einen qualitativen Ueberblick über die Aufspaltung der Terme 4F , 4P , etc. des freien Ions unter Wirkung des elektrischen Kristallfeldes der Symmetrie O_h und der Spin-Bahnkopplung. Im folgenden wird nur der Term 4F , d.h. der Grundterm, betrachtet. Zur Erklärung der optischen Spektren müssten auch die höheren Terme verwendet werden, vgl. z.B. Finkenstein et al. [46], Schäfer et al. [47].

Die Terme des freien Ions Cr^{3+} haben eine definitive Parität, welche sich beim Anlegen des Kristallfeldes nicht ändert. Deshalb kann statt der Gruppe $O_h = O \times C_i$, die Gruppe O betrachtet werden. Der F-Term mit dem totalen Bahndrehimpuls $L = 3$ transformiert sich gemäss der Darstellung $D^{(3)}$ der Rotationsgruppe; die Zerlegung nach irreduziblen Darstellungen der Gruppe O ergibt nach Koster et al. [60]:

$$D^{(3)} = {}^{(1)}\Gamma_2 + {}^{(3)}\Gamma_4 + {}^{(3)}\Gamma_5 = A_1 + T_1 + T_2$$

$D^{(3)}$ zerfällt also in eine eindimensionale und zwei dreidimensionale irreduzible Darstellungen der Gruppe O , wobei für Cr^{3+} mit der Konfiguration $3d^3$ und in oktaedrischer Umgebung der Term 4T_2 d.h. ein Bahnsingulett am tiefsten liegt.

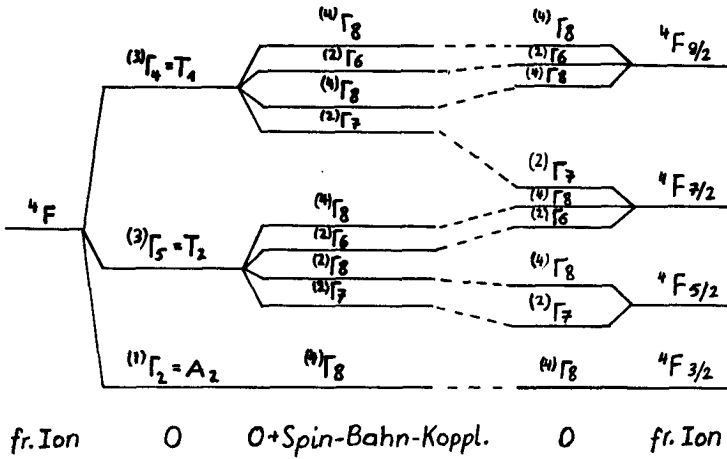


Fig. 1.2.1 Aufspaltung des Terms $4F$ resp. der Multipletts $4F_J$ unter dem oktaedrischen Kristallfeld O und der Spin-Bahn-Kopplung.

Unter Wirkung der Spin-Bahnkopplung tritt eine weitere Aufspaltung ein. Das Ion Cr^{3+} hat im $4F$ - Zustand den Spin $S = 3/2$, dessen Eigen-F unktionen sich gemäss der Darstellung $D^{(3/2)}$ transformieren, die der Darstellung $(4)\Gamma_8$ der Doppelgruppe von O entspricht. Die einzelnen Niveaux $\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$ spalten wie folgt auf:

$$\begin{aligned}
 (1)\Gamma_2 \times (4)\Gamma_8 &= (4)\Gamma_8 \\
 (3)\Gamma_4 \times (4)\Gamma_8 &= (2)\Gamma_6 + (2)\Gamma_7 + 2(4)\Gamma_8 \\
 (3)\Gamma_5 \times (4)\Gamma_8 &= (2)\Gamma_6 + (2)\Gamma_7 + 2(4)\Gamma_8
 \end{aligned}$$

Diese zusätzliche Aufspaltung ist in Fig. 1.2.1 eingetragen. Jedes Niveaux bleibt mindestens zweifach entartet nach dem Theorem von Kramers.

Auf der rechten Seite der Figur 1.2.1 sind die Multipllett-Aufspaltungen für den Fall eines schwachen Kristallfeldes der Symmetrie O aufgezeichnet.

Der Grundzustand Γ_2 im Kristallfeld der Symmetrie O ist ein Bahnsingulett und bei Berücksichtigung des Spins ein Spin-Quartett $(4)\Gamma_8$. Das Bahnmoment im

Zustand Γ_2 ist unterdrückt und die magnetischen Eigenschaften von Γ_2 werden vor allem durch den Spin bestimmt. Die g-Faktoren in einem zusätzlichen Zeeman-Term sind annähernd $g_e = 2,0023$.

Abgesehen von der unter c) besprochenen trigonalen Verzerrung des oktaedrischen Kristallfeldes ergeben beim rein oktaedrischen Kristallfeld folgende Effekte kleine Abweichungen der g-Faktoren von g_e :

- 1) Die Spin-Bahnkopplung verbindet die Zustände $\Gamma_4(F)$ und $\Gamma_5(F)$ sowie $\Gamma_2(F)$ und $\Gamma_5(F)$, wodurch der Grundzustand $\Gamma_2(F)$ auch Wellenfunktionen aus $\Gamma_4(F)$ und $\Gamma_5(F)$ beigemischt erhält und das Bahnmoment in $\Gamma_2(F)$ nicht exakt Null ist. Unter der Gruppe O transformiert sich nämlich der Bahndrehimpuls \vec{L} gemäss Γ_4 . Das Matrixelement der Spin-Bahnkopplung zwischen 2 Zuständen Γ_i, Γ_k ist dann von Null verschieden, wenn das dreifache direkte Produkt $\Gamma_i \times \Gamma_4 \times \Gamma_k$ die Einheitsdarstellung Γ_1 enthält. Das trifft für $i = 4, k = 5$ und $i = 2, k = 5$ zu.
- 2) Die optische Spektroskopie zeigt, dass elektrische Dipolübergänge zwischen dem Grundzustand mit der Spin-Multiplizität 4 und den Niveaux $\Gamma_4(G), \Gamma_3(G)$ mit der Spin-Multiplizität 2 vorkommen. Diese Uebergänge sind verboten, treten aber mit einer gewissen Intensität auf, wenn höhere Zustände mit der Multiplizität 2 in den Grundzustand $\Gamma_2(F)$ gemischt werden. Die Niveaux $\Gamma_4(G), \Gamma_3(G)$ sind die Komponenten im Kristallfeld O vom Term G des freien Ions. Bei Komplexen $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ liegen $\Gamma_4(G), \Gamma_3(G)$ unterhalb von $\Gamma_5(F)$.

c) Die trigonale Komponente des elektrischen Kristallfeldes.

Nach Abschnitt 1.1.2.1.b) befindet sich das Ion Cr^{3+} bei Alaunen in einer Lage mit Symmetrie $C_{3i} - \bar{3}$. Das Oktaeder der H_2O -Moleküle um Cr^{3+} ist längs $[111]$ leicht trigonal deformiert. In der Koordinationssphäre 2. Ordnung liegen 6 SO_4^{--} in Form eines parallel zu $[111]$ trigonal verzerrten Oktaeders und ausserhalb des letzteren Oktaeders auf der Achse $[111]$ weitere zwei SO_4^{--} .

Nach Van Vleck [61] ergeben diese Sulfat-Gruppen durch den "direkten" und "indirekten" Effekt ein zusätzliches trigonales Kristallfeld. Der direkte Effekt schliesst das von den Sulfat-Gruppen am Orte des Chromions erzeugte Kristallfeld ein, der indirekte Effekt führt zu einer Verschiebung der H_2O um Cr^{3+} , die umso wahrscheinlicher ist, da nach Abschnitt 1.1.2.1 e) diese H_2O mit Wasserstoff-Brückenbindungen mit den Sulfat-Gruppen zusammenhängen.

Nach 1.1.2.1 b) scheint auch die Substitution von Aluminium-Ionen durch Chromionen die Umgebung von Cr^{3+} zu verzerren.

Nach Van Vleck [61] tragen die Sulfat-Gruppen mit $400 cm^{-1}$ zum Kristallfeldaufspaltungsparameter Dq von $1075 cm^{-4}$ bei, (vergl. Abschnitt d). Die Kernresonanzmessungen an ^{27}Al in $CH_3NH_3 - Al - S - Dh$ von Vinogradova et al. [11] ergeben, dass die Sulfat-Gruppen einen beträchtlichen Beitrag zum elektrischen Feldgradient-Tensor am Orte des Al^{3+} liefern.

Die Symmetrie des trigonalen Kristallfeldes ist nach Van Vleck [61], Manogian et al. [31], Sugano [53], Gladney et al. [62], Tanabe et al. [63], Meijer [64], $C_{3i} - \bar{3}$.

Dies entspricht nach Strukturbericht [14] und der lokalen Symmetrie von Al^{3+} in $CH_3NH_3 - Al - S - Dh$. Für ein parallel zur Richtung [111] verzerrtes Oktaeder erhält man die Punktgruppe $D_{3d} = D_3 \times C_i$.

Das dreiwertige Ion besetzt also im Kristall eine Lage mit Inversionssymmetrie. Das folgt auch aus Messungen des Absorptionsspektrums von Chromalaunen im optischen Bereich.

Es wurden elektrische Dipolübergänge zwischen Niveaux im Kristallfeld von gleicher Parität festgestellt, wie etwa $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_5$ und $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$ in Fig. 1.2.1, die nach der Regel von Laporte verboten sind. Solche Uebergänge treten dann mit von Null verschiedener Intensität auf, wenn entweder das Kristallfeld nicht inversionssymmetrisch ist oder Schwingungen des H_2O -Oktaeders von ungerader Parität mit den elektronischen Zuständen im Kristallfeld koppeln. Im letzteren Falle muss die Intensität der "verbotenen" elektrischen Dipolübergängen bei fallender Temperatur abnehmen. Das zeigt sich in der Tat bei $K - Cr - S - Dh$, (vergl. Holmes et al. [65], Sugano [53], vergl. auch 1.2.13c).

Gruppentheoretische Behandlung der Aufspaltung unter dem trigonalen Felde der Symmetrie D_3 .

Im Sinne einer Vereinfachung werde angenommen, dass sich der Hamilton-Operator der Elektronen im Kristallfeld gemäss der Gruppe $D_{3d} = D_3 \times C_i$ transformiert statt gemäss $C_{3i} = C_3 \times C_i$. Da der Zustand F eine definierte Parität hat und damit auch alle Niveaus im Kristallfeld, wird die Aufspaltung unter D_3 untersucht und dann die Spin-Bahnkopplung zugefügt. Das zusätzliche trigonale Kristallfeld und die Spin-Bahnkopplung werden als Störung zum oktaedrischen Feld O aufgefasst und deshalb die Zerlegung von $\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$, untersucht.

Nach Koster et al. [60] besteht zwischen Darstellungen $\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$ von O und den Darstellungen Γ_{kT} der Gruppe D_3 folgende Kompatibilität :

$$\begin{aligned} (1) \Gamma_2 &= (1) \Gamma_{2T} \\ (3) \Gamma_4 &= (1) \Gamma_{2T} + (2) \Gamma_{3T} \\ (2) \Gamma_5 &= (1) \Gamma_{1T} + (2) \Gamma_{2T} \end{aligned}$$

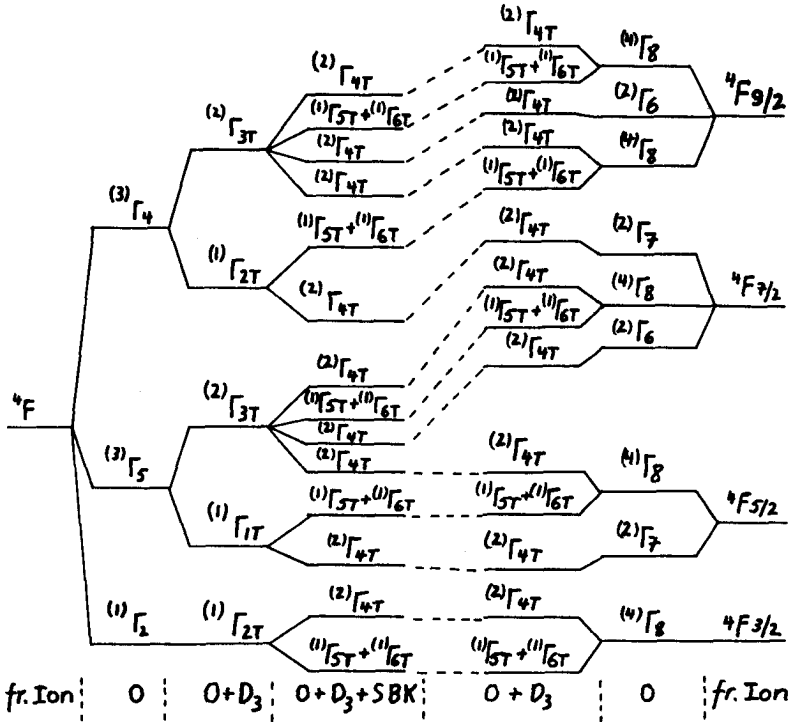


Fig. 1.2.2. Aufspaltung des Termes 4F resp. der Multipletts 4F_J unter Wirkung der oktaedrischen und trigonalen Kristallfelder O und D_3 und der Spin-Bahn-Kopplung.

In einem weiteren Schritt wird die Spin-Bahnkopplung berücksichtigt. Die Spin-Funktionen transformieren sich gemäss $D^{(3/2)}$ oder entsprechend :

$$D^{(3/2)} = {}^{(2)}\Gamma_{4T} + {}^{(1)}\Gamma_{5T} + {}^{(1)}\Gamma_{6T}$$

Die einzelnen Niveaux im Kristallfeld D_3 spalten sich wie folgt auf:

$${}^{(1)}\Gamma_{2T} \times D^{(3/2)} = {}^{(2)}\Gamma_{4T} + {}^{(1)}\Gamma_{6T} + {}^{(1)}\Gamma_{5T}$$

$${}^{(2)}\Gamma_{3T} \times D^{(3/2)} = 3 {}^{(2)}\Gamma_{4T} + {}^{(1)}\Gamma_{5T} + {}^{(1)}\Gamma_{6T}$$

$${}^{(1)}\Gamma_{1T} \times D^{(3/2)} = {}^{(2)}\Gamma_{4T} + {}^{(1)}\Gamma_{5T} + {}^{(1)}\Gamma_{6T}$$

Die Bahnsingulette ${}^{(1)}\Gamma_{2T}$ und ${}^{(1)}\Gamma_{1T}$ scheinen also in die Spin-Doublette ${}^{(2)}\Gamma_{4T}$ und Spin- Bahnsingulette ${}^{(1)}\Gamma_{5T}$ und ${}^{(1)}\Gamma_{6T}$ aufzuspalten. Beim Ion Cr^{3+} liegt aber ein System mit drei 3d-Elektronen vor, d.h. die Zahl der Elektronen ist ungerade. Ausserdem ist der Hamilton-Operator invariant bezüglich Zeitumkehr. Aus dem Theorem von Kramers folgt deshalb, dass jedes Niveaux mindestens 2-fach entartet sein muss. Die Eigenfunktionen U_5 und U_6 , die sich gemäss Γ_{5T} resp. Γ_{6T} transformieren, haben den gleichen Eigenwert. Dies folgt auch daraus, dass Γ_{5T} und Γ_{5T}^* nicht äquivalent sind. Für eine ungerade Anzahl Elektronen hat der Zeitumkehroperator die Eigenschaft $K^2 = -1$. Ku_5 und u_5 sind linear unabhängig. u_5 ist eine Basis zu Γ_{5T} , Ku_5 eine solche zu Γ_{5T}^* und es ist $\Gamma_{5T}^* = \Gamma_{6T}$ es besteht also eine zweifache Entartung.

Die unter Wirkung der Kristallfelder O , D_3 und der Spin-Bahnkopplung entstehenden Aufspaltungen des 4F -Termes sind in Fig. 1.2.2 links für mittelstarke und rechts für schwache Felder angegeben.

Wenn ein externes Magnetfeld angelegt wird, dann spalten die Terme ${}^{(2)}\Gamma_{4T}$ und $({}^{(1)}\Gamma_{5T} + {}^{(1)}\Gamma_{6T})$ auf, da der Zeeman - Term nicht invariant ist bezüglich Zeitumkehr.

d) Mathematische Behandlung des elektrischen Kristallfeldes.

Das freie Ion habe die Schrödingergleichung:

$$\mathcal{H}_0 \Psi_{0n} = E_{0n} \Psi_{0n} \quad (1.2.1)$$

Befindet sich das Ion in einem elektrischen Kristallfeld, so lautet die Schrödingergleichung für die Elektronen dieses Ions:

$$\mathcal{H} \Psi_\ell = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_c) \Psi_\ell = E_\ell \Psi_\ell \quad (1.2.2)$$

\mathcal{H}_c ist der Hamilton-Operator des Kristallfeldes. Im folgenden werden mittelstarke Kristallfelder betrachtet. \mathcal{H}_0 enthält deshalb die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen und die Eigenfunktionen Ψ_{0n} beschreiben die Terme F, P etc. beim Chromion. Die Funktionen Ψ_{0n} sind Linearkombinationen von Slater-Determinanten, welche sich aus den Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen des Ions aufbauen, und bilden ein vollständiges orthonormiertes System. Deshalb können die Funktionen Ψ_ℓ des gestörten Problems nach den Ψ_{0n} entwickelt werden:

$$\Psi_\ell = \sum_k \Psi_{0k} a_{k\ell} \quad (1.2.3)$$

Man erhält für die Eigenwerte E_ℓ und die Entwicklungskoeffizienten $a_{k\ell}$ die Gleichung:

$$\sum_k \{ \langle m | \mathcal{H}_c | k \rangle - \delta_{mk} (E_\ell - E_{0m}) \} a_{k\ell} = 0 \quad (1.2.4)$$

wobei:

$$\langle m | \mathcal{H}_c | k \rangle = H_{mk} = \int \Psi_{0m}^* \mathcal{H}_c \Psi_{0k} d\tau \quad (1.2.5)$$

Damit $a_{kl} \neq 0$ ist, muss die Determinante des Gleichungssystems (1.2.4) verschwinden und es ergeben sich daraus die Eigenwerte E_l .

Im allgemeinen sind die Energiewerte E_{0n} von H_0 zum Teil entartet; es ist also z.B.

$$E_{01} = E_{02} = E_{03} ; E_{04} = E_{05} \text{ usf.}$$

Die Eigenwert-Gleichung hat die Gestalt:

$$\begin{array}{c} \Psi_{01} \\ \Psi_{02} \\ \Psi_{03} \\ \Psi_{04} \\ \Psi_{05} \end{array} \begin{array}{cccccc} \Psi_{01} & \Psi_{02} & \Psi_{03} & \Psi_{04} & \Psi_{05} & \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \left| \begin{array}{cccccc} H_{11} + E_{01} - E & & & & & \\ & H_{22} + E_{01} - E & & & & \\ & & H_{33} + E_{01} - E & & & \\ \hline & & & H_{44} + E_{04} - E & & \\ & & & & H_{55} - E_{05} - E & \\ \hline & & & & & \end{array} \right. = 0 \quad (1.2.6)$$

Bei der Berechnung der Eigenwerte E werden folgende Approximationen gemacht:

1) Es werden nur die Matrixelemente innerhalb der umrandeten Gebiete benutzt, d.h. diejenigen, die mit den n Eigenfunktionen Ψ_{0k} gebildet werden, die zum gleichen Eigenwert $E_{0k} = E_{0k+1} = \dots = E_{0n-1}$ gehören. Der 4F - Term von Cr^{3+} ist bezüglich der Bahn siebenfach entartet ($-3 \leq M_L \leq +3$). Man berücksichtigt also in dieser Approximation nur die Matrixelemente innerhalb des F-Terms.

2) Es werden die Matrixelemente ausserhalb der umrandeten Gebiete benutzt; sie verbinden verschiedene Terme. In dieser Näherung wird somit die Termwechselwirkung berücksichtigt.

Die Gruppentheorie liefert nicht nur qualitative Aussagen über die Aufspaltung eines Termes in einem Kristallfeld gegebener Symmetrie, (vergl. b) und c), sondern ergibt, welche Matrixelemente H_{ik} von Null verschieden sind und erleichtert ihre Berechnung.

Allgemeine Gestalt des Kristallfeldes.

Um ein Ion sei eine Anzahl Liganden verteilt, z.B. 6 Wassermoleküle in Form eines Oktaeders um Cr^{3+} . Diese Liganden tragen die Ladung e_L und erzeugen im Punkte P mit den Koordinaten (x_i, y_i, z_i) resp. $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ das Potential

$$V = V(r_i, \theta_i, \varphi_i) = \sum_{n,m} A_{nm} r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (1.2.7)$$

wobei $-n \leq m \leq n$

V genügt folgenden Bedingungen:

- 1) V erfüllt die Laplace-Gleichung $\Delta V = 0$
- 2) Die Funktionen Y_n^m sind die normierten Kugelfunktionen

$$Y_n^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[\frac{(2n+1)(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \right]^{1/2} P_n^{|m|}(\cos \theta) e^{jm\varphi} \quad (1.2.8)$$

- 3) V ist reell, deshalb gilt:

$$A_{nm} = A_{n-m}^* \quad (1.2.9)$$

- 4) Die Konstanten A_{nm} sind durch die Randbedingungen d.h. durch die Verteilung der Liganden gegeben.

- 5) Die Anzahl der in (1.2.7) vorkommenden Terme ist durch die Symmetrie der Anordnung der Liganden gegeben.

Inversionssymmetrie von V.

Mit dem Inversionsoperator I gilt:

$$IV(x_i, y_i, z_i) = V(-x_i, -y_i, -z_i) = \pm V(x_i, y_i, z_i)$$

oder

$$IV(r_i, \theta_i, \varphi_i) = V(r_i, \pi - \theta_i, \varphi_i + \pi) = \pm V(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (1.2.10)$$

das positive Vorzeichen gilt für Inversionssymmetrie.

Für die in (1.2.7) enthaltenen Kugelfunktionen gilt:

$$I Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) = Y_n^m(\pi - \theta_i, \varphi_i + \pi) (-1)^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (1.2.11)$$

Bei Invarianz gegenüber Inversion treten im Kristallfeld-Potential V nur Terme mit geradem n auf.

Wenn die Anordnung der Liganden bezüglich der Symmetrietransformationen der Gruppe G invariant ist, so wird die Zahl der Terme in V nach (1.2.7) weiter reduziert. Das Potential V transformiert sich gemäss der Einheits-Darstellung Γ_1 dieser Gruppe, die Funktionen Y_n^m gemäss der Darstellung $D^{(n)}$ der dreidimensionalen Rotationsgruppe.

$D^{(n)}$ lässt sich zerlegen in irreduzible Darstellungen Γ_k von G :

$$D^{(n)} = \sum_i a_i \Gamma_i \quad (1.2.12)$$

Wenn in der Zerlegung rechts Γ_1 enthalten ist bei gegebenem n resp. Y_n^m , dann ist dieses Y_n^m in der Entwicklung von V nach (1.2.7) enthalten.

Beispiel

Die Liganden bilden ein vollkommenes Oktaeder, das bezüglich der Gruppe

$O_h = O \times C_i$ invariant ist. Wegen der Inversionssymmetrie kommen nur gerade n vor.

Mit (1.2.12) lässt sich zeigen, dass (1.2.7) die Terme mit Y_0^m, Y_4^m, Y_6^m etc. enthält.

Das trigonal verzernte Oktaeder mit der Symmetriegruppe D_{3d} , (vergl. c), enthält ebenfalls $Y_0^m, Y_2^m, Y_4^m, Y_6^m$ etc.

Bei gegebenem n treten in Y_n^m mit $-n \leq m \leq n$ nicht alle möglichen $(2n+1)$ Werte von m auf. Wegen des Faktors $e^{jm\varphi}$ in Y_n^m nach (1.2.8) sind für axiale Symmetrie nur Werte mit $m = 0$, für rhombische mit $m = \pm 2$, für trigonale mit $m = \pm 3$, für tetragonale mit $m = \pm 4$ für hexagonale mit $m = \pm 6$ möglich.

Wenn beim Oktaeder die vierzählige Achse die Symmetrieachse ist, ergibt sich:

$$V = A_4^0 r_i^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{2}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (1.2.13)$$

+ Terme mit $Y_6^0, Y_6^{\pm 4}$

Werden die 6 Liganden durch Punktladungen approximiert, so ist:

$$A_4^0 = \frac{7\sqrt{10} e_L}{3 d^5} \quad (1.2.14)$$

d ist der Abstand Ligand - Koordinatenursprung.

Wählt man als z-Achse die dreizählige Achse $[111]$ des Oktaeders, was im Hinblick auf die trigonalen Verzerrungen längs $[111]$ günstig ist, so erhält man:

$$V(r_i, \theta_i, \varphi_i) = D_4 r_i^4 \left[Y_4^0(\theta_i, \varphi_i) + \sqrt{\frac{10}{7}} (Y_4^3(\theta_i, \varphi_i) + Y_4^{-3}(\theta_i, \varphi_i)) \right] \quad (1.2.15)$$

+ Terme $Y_6^0, Y_6^{\pm 3}, Y_6^{\pm 6}$

$$D_4 = - \frac{14\sqrt{10}}{9} \frac{e_L}{d^5} \quad (1.2.16)$$

Hutchings [66] gibt an, wie man obige Kristallfeld-Potentiale mit anderen Methoden erhalten kann, sowie die Potentiale für andere Anordnungen der Liganden, siehe auch Altschuler [67], Low [68].

Berechnung der Matrixelemente des Kristallfeldes.

In den Punkten P mit $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ befinden sich p Elektronen, $i = 1, 2 \dots p$ des paramagnetischen Ions im Koordinatenursprung. Der Hamilton-Operator der die Wechselwirkung zwischen dem Kristallfeld V nach (1.2.7) und den p Elektronen beschreibt ist:

$$\mathcal{H}_c = -|e| \sum_{i=1}^p V(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (1.2.17)$$

Um die Energieeigenwerte der Elektronen im Kristallfeld zu bestimmen muss man die Matrixelemente

$$H_{mk} = \int \Psi_{0m}^* \mathcal{H}_c \Psi_{0k} d\tau \quad (1.2.5)$$

berechnen. Wie erwähnt, setzen sich die Eigenfunktionen Ψ_{0k} aus Wellenfunktionen der Einzelelektronen zusammen, die ihrerseits gefüllte und teilweise gefüllte Schalen beschreiben. Nach dem Theorem von Unsoeld, vergl. Tinkham [69], sind gefüllte Schalen sphärisch symmetrisch und nur Matrixelemente zwischen 2 teilweise gefüllten Schalen sind verschieden von Null.

Die Zahl der Terme in der Entwicklung des Kristallfeld-Potentials (1.2.7) nach Kugelfunktionen wird weiter eingeschränkt, wenn man zur Berechnung der Matrixelemente des Kristallfeldes übergeht. Die Einzelwellenfunktionen für $n\ell$ -Elektronen haben die Form

$$\varphi_{n\ell m_\ell} = R_{n\ell}(r_i) Y_\ell^{m_\ell}(\theta_i, \varphi_i) \quad (1.2.18)$$

Bei der Berechnung der Matrixelemente (1.2.5) treten Integrale von folgender Gestalt auf, wenn man über $d\tau_i$ integriert:

$$J = \int \left| \frac{R_{n\ell}(r_i)}{r_i} \right|^2 r_i^3 Y_\ell^{m_\ell} Y_\ell^{m_\ell^*} Y_\ell^{m_\ell'} Y_\ell^{m_\ell'^*} r_i^2 \sin\theta_i d\theta_i d\varphi_i dr_i \quad (1.2.19)$$

Es sind nur Terme mit $m = m_\ell + m'_\ell$ ungleich Null.

Y_q^m und $Y_\ell^{m_\ell}$, $Y_\ell^{m'_\ell}$ transformieren sich gemäss $D^{(q)}$ resp. $D^{(\ell)}$ und $Y_q^m Y_\ell^{m_\ell}$ gemäss $D^{(q)} \times D^{(\ell)}$ wobei:

$$D^{(q)} \times D^{(\ell)} = \sum_{j=|q-\ell|}^{q+\ell} D^{(j)} \quad (1.2.20)$$

Wenn die Zerlegung rechts $D^{(\ell)}$ enthält, dann tritt das betreffende Y_q^m in der Entwicklung von V nach Kugelfunktionen auf. Nach (1.2.20) ist $q \leq 2\ell$.

Für die 3d-Elektronen ist $\ell = 2$ und damit $q \leq 4$.

Deshalb wurden in (1.2.13) und (1.2.15) die Terme Y_6^m etc. weggelassen.

Die Berechnung der Matrixelemente von \mathcal{H}_c vereinfacht sich stark, wenn \mathcal{H}_c nicht direkt mit Einzelwellenfunktionen ausgewertet werden, sondern \mathcal{H}_c in äquivalente Drehimpulsoperatoren umgeschrieben wird und die Matrixelemente von \mathcal{H}_c innerhalb eines Termes mit festem L und M_L berechnet werden.

\mathcal{H}_c lautet in äquivalenten Operatoren für das oktaedrische Potential nach (1.2.15) mit der z-Achse parallel $[111]$:

$$\mathcal{H}_c = -\frac{2}{3} B_4 [O_4^0 + 20\sqrt{2} O_4^3] \quad (1.2.21)$$

wobei
$$B_4 = \frac{1}{360} \frac{e e_L}{d^5} \langle r^4 \rangle \quad (1.2.22)$$

Die Formel für B_4 gilt für den Fall, dass die Liganden durch Punktladungen dargestellt sind.

$\langle r^4 \rangle$ ist wie folgt definiert:

$$\langle r^4 \rangle = \int_0^\infty \left| \frac{R_{3d}(r)}{r^2} \right|^2 r^4 dr \quad (1.2.24)$$

$$O_4^0 = 35L_z^4 - 30L(L+1)L_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2 \quad (1.2.25)$$

$$O_4^3 = \frac{1}{2} [L_z(L_+^3 + L_-^3) + (L_+^3 + L_-^3)L_z] \quad (1.2.26)$$

$$L_+ = L_x + jL_y \quad L_- = L_x - jL_y \quad (1.2.27)$$

Berechnung der Kristallfeld-Aufspaltung des Terms 4F .

Das Chromion sei einem oktaedrischen Kristallfeld O_h unterworfen. Die Termwechselwirkung wird vernachlässigt, vergl. (1.2.6). Wegen $L = 3$, $-3 \leq M_L \leq 3$ ergeben sich die Eigenwerte aus einer 7×7 Determinante. Es müssen Matrixelemente der Form

$$H_{M_L M_L'} = (\Psi_{3, M_L}, \mathcal{H}_C \Psi_{3, M_L'})$$

gebildet werden, wobei \mathcal{H}_C nach (1.2.21) einzusetzen ist. Diese Matrixelemente sind in Low [68], Abragam et al. [70] für die Operatoren O_4^0 , O_4^3 und viele andere für verschiedene L berechnet worden.

Es ergeben sich, wenn man die Energie des freien Ions im Grundzustand auf Null normiert, folgende Eigenwerte und Eigenfunktionen:

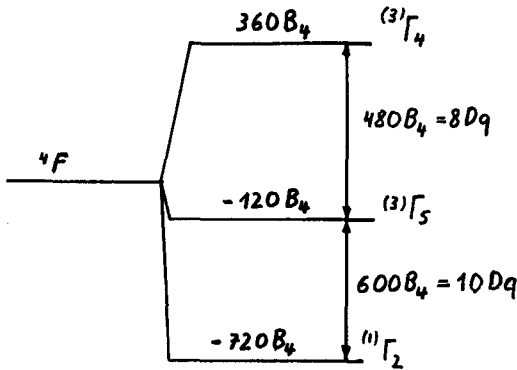


Fig. 1.2.3 Aufspaltung des 4F -Termes im oktaedrischen Kristallfeld.

Eigenfunktionen

$$|\Gamma_4, 0\rangle = -\sqrt{\frac{4}{9}} \Psi_{30} + \sqrt{\frac{5}{9}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{33} - \Psi_{3-3})$$

$$|\Gamma_4, \pm 1\rangle = \pm \sqrt{\frac{5}{6}} \Psi_{3\mp 2} + \sqrt{\frac{1}{6}} \Psi_{3\pm 1}$$

$$|\Gamma_5, 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (\Psi_{33} - \Psi_{3-3})$$

1.2.28)

$$|\Gamma_5, \pm 1\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}} \Psi_{3\mp 2} + \sqrt{\frac{5}{6}} \Psi_{3\pm 1}$$

$$|\Gamma_2, 0\rangle = \sqrt{\frac{5}{9}} \Psi_{30} + \sqrt{\frac{4}{9}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{33} - \Psi_{3-3})$$

Wird die vierzählige Achse zur z-Achse gemacht, so haben die Eigenfunktionen eine etwas andere Form.

In der älteren Literatur über die Kristallfeld-Aufspaltungen, vergl. z.B. Penney et al. [71], Van Vleck [61] wird der Abstand $E(\Gamma_5) - E(\Gamma_2)$ im oktaedrischen Feld mit $10 Dq$ bezeichnet. Nach der Figur 1.2.3 ist:

$$Dq = 60 B_4 \quad (1.2.29)$$

Aus (1.2.22) erhält man für ein Punktladungsmodell für die Liganden:

$$Dq = \frac{1}{6} \frac{e e_L}{d^5} \langle r^4 \rangle \quad (1.2.30)$$

Nach Penney et al. [71] ist: $D = \frac{35}{4 d^5} e e_L$; $q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle$ (1.2.31)

wobei nach (1.2.24): $\langle r^4 \rangle = \int_0^\infty \left| \frac{R_{3d}(r)}{r^2} \right|^2 r^4 dr$

Die Absorptionsspektren von Chromalaunen im optischen Bereich ergeben $Dq = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

Im Prinzip kann die Konstante Dq aus einem Modell für die Liganden und bei bekanntem Radialteil $R_{3d}(r)$ der 3d-Wellenfunktion berechnet werden; hierüber sind zahlreiche Arbeiten erschienen. Wenn man das Punktladungsmodell für die Liganden und für $R_{3d}(r)$ die Wellenfunktion der freien Cr^{3+} verwendet, ergibt sich eine sehr schlechte Übereinstimmung von Dq mit dem Experiment. Im Komplex $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O}_6)^{3+}$ sind sowohl die Elektronenbahnen der Ligandenatome wie diejenigen des Zentralions ausgedehnter als beim freien Ion, so dass die Liganden nicht durch Punktladungen approximiert werden können und nicht die $R_{3d}(r)$ - Wellenfunktion des freien Cr^{3+} verwendet werden darf. Diese Effekte führen zu einer Reduktion der Konstanten A , B , C der Coulomb - Wechselwirkung und der Spin - Bahnkopplungskonstante λ gegenüber den Werten beim freien Ion, vergl. Jørgensen [72] resp. Owen [73], Dunn [74].

Nach Freeman et al. [75], Garvey [76] müssen zur Berechnung von Dq und der g -Faktoren die Atomwellenfunktionen von Cr^{3+} durch Molecular-Orbitals ersetzt werden, wobei σ - und π -Bindungen nach den Liganden zu berücksichtigen sind, sowie die Konfigurationswechselwirkung, vergl. Garvey [76].

Trigonal verzerrtes Oktaeder.

Das Oktaeder transformiert sich dann gemäss der Gruppe D_{3d} und das Kristallfeld V nach (1.2.7) enthält einen Zusatzterm Y_2^m wie früher erwähnt. Der Hamilton-Operator \mathcal{H}_c hat die Form (z-Achse parallel zu $[111]$):

$$\mathcal{H}_c = -\frac{2}{3} B_4 [O_4^0 + 20\sqrt{3} O_4^3] + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 \quad (1.2.32)$$

Nach Störungsrechnung 1. Ordnung erhält man für die Eigenwerte von \mathcal{H}_c nach Abragam et al. [70]:

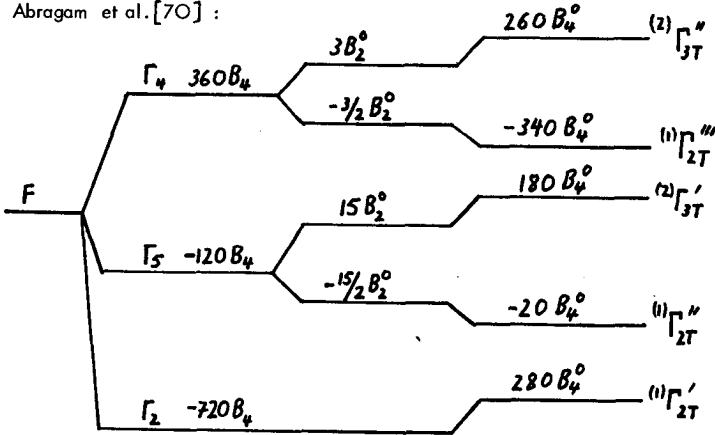


Fig. 1.2.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen für das trigonal verzerrte Oktaeder.

In Störungsrechnung 2. Ordnung müsste man die von Null verschiedenen Matrixelemente des Kristallfeldes zwischen Γ_{3T}'' und Γ_{2T}' sowie zwischen Γ_{2T}''' und Γ_{2T}'' und die Spin-Bahnkopplung berücksichtigen, welche nach Abschnitt b) verschiedene Terme Γ_{KT} in den Grundterm $(1) \Gamma_{2T}'$ mischt.

1.2.1.3 Die Kristallfelder in den Alaunen unterhalb des Phasenumwandlungspunktes T_U .

a) Symmetrie des Kristallfeldes für $T < T_U$.

In Abschnitt 1.1.3 wurde erwähnt, dass verschiedene Alaune unterhalb einer Temperatur T_U orthorhombisch sind.

Nach Kemp [77] hat das EPR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Fe} - \text{S} - \text{Dh}$ rhombische Symmetrie wie auch dasjenige von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ nach O'Reilly [13], Baker [9], Dionne et al. [78] unterhalb des Phasenumwandlungspunktes. Dasselbe trifft für verschiedene Titanalaune zu, die mit dem entsprechenden Aluminium-Alaun verdünnt wurden, vergl. z.B. Manoojian et al. [31], Dionne et al. [78].

Bei der Diskussion der optischen Absorptionsspektren in Chromalaunen durch Sugano [53], [79], wird ebenfalls ein orthorhombisches Kristallfeld vermutet.

b) Mögliche Ursachen des orthorhombischen Kristallfeldes.

Im Abschnitt 1.1.3.3 c) wurde darauf hingewiesen, dass sich beim $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ das Ion Al^{3+} nicht im Zentrum des Oktaeders der H_2O -Moleküle befindet.

Nach Dionne et al. [78] verschieben sich die Gruppen $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ in Titanalaunen in drei möglichen Richtungen senkrecht zu [111] sodass 12 sich überlagernde Spektren entstehen. Diese Autoren vermuten, dass dieselbe Verschiebung bei $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ eintreten könnte. Das Raman- und Infrarot-Spektrum dieses Alauns ergibt, dass die Wassermoleküle um das dreiwertige Ion nicht äquivalent sind, vergl. 1.1.3.3e).

c) Symmetrie des orthorhombischen Kristallfeldes.

Dionne et al. [78] nehmen an, dass sich in Titan-Alaunen das Ion Ti^{3+} in einem Kristallfeld der Symmetrie $D_{2h} = D_2 \times C_i$ befindet, d.h. es ist zentrosymmetrisch bei tiefen Temperaturen.

Die Frage, ob ein zentrosymmetrisches Kristallfeld vorliegt ist wesentlich bei der Behandlung der Linienverschiebungen im EPR-Spektrum durch ein extern angelegtes elektrostatisches Feld \vec{E} , vergl. Kap. 3.9.

Liegt ein inversionssymmetrisches Kristallfeld vor, dann sind die Linienverschiebungen proportional zu E^2 und der Effekt ist klein; ist es dagegen nicht zentrosymmetrisch, so sind die Verschiebungen linear in \vec{E} und grösser und es treten nach (1.2.11) Terme Y_ℓ^m mit ungeradem ℓ im Kristallfeld - Potential auf, vergl. Abschnitt 3.9.

Es ist fraglich, ob das dreiwertige Ion in den Alaunen unterhalb des Strukturüberganges einem zentrosymmetrischen Kristallfeld unterworfen ist; aus folgenden Gründen:

- 1) Nach 1.1.3.1 ist die Raumgruppe für $T < T_U$ $Pca 2_1 - C_{2v}^5$ und das dreiwertige Ion befindet sich damit in einer Umgebung mit der Punktsymmetrie 1.
- 2) Bei den ferroelektrischen Alaunen, wie z.B. beim $CH_3NH_3 - (Cr, Al) - S - Dh$, darf der Kristall für $T < T_U$ kein Symmetriezentrum haben, vergl. Kap. 1.2.3.

Die optischen Uebergänge in den Alaunen können Anhaltspunkte geben, ob das Kristallfeld zentrosymmetrisch ist oder nicht. Die Terme des freien Chromions haben gerade Parität, wenn sie aus der Konfiguration $3d^3$ hervorgehen und deshalb auch die Kristallfeldniveaux, die aus dieser Konfiguration folgen. Die optischen Uebergänge sind elektrische Dipolübergänge; das zugehörige elektrische Dipolmoment hat ungerade Parität. Deshalb sind diese Uebergänge zwischen den Niveaux im Kristallfeld verboten nach der Regel von Laporte. Im Experiment beobachtet man aber die Uebergänge $\Gamma_2(4F) \rightarrow \Gamma_5(4F)$; $\Gamma_2(4F) \rightarrow \Gamma_4(4F)$, $\Gamma_2(4F) \rightarrow \Gamma_4(4P)$ sowie die paritäts- und spinverbotenen Uebergänge $\Gamma_2(4F) \rightarrow \Gamma_4(2G)$, $\Gamma_2(4F) \rightarrow \Gamma_3(2G)$, vergl. Fig.1.2.1 und Abschnitt 1.2.1.2.b). Die durch die Regel von Laporte verbotenen Uebergänge können aus folgenden Gründen eine von Null verschiedene Intensität erhalten:

- 1) Die Zustände Γ_{kg} der Elektronen im Kristallfeld koppeln mit Schwingungen ungerader Parität, zum Beispiel mit der Normalschwingung $\Gamma_{4u} = T_{1u}$, des Oktaeders

der Wassermoleküle um das dreiwertige Ion. Durch einfallendes Licht beliebiger Polarisationsrichtung werden alle obigen Uebergänge induziert. Da die Schwingung Γ_{4u} bei fallender Temperatur einzufrieren beginnt, hängt die Intensität und Breite der Linien stark von der Temperatur ab. Das wurde bei vielen Alaunen beobachtet, vergl. z.B. Holmes et al. [65] und Couture [80], die das optische Absorptionsspektrum von $K - Cr - S - Dh$ untersucht haben. In diesem Alaun nimmt die Intensität einzelner Linien mit der Temperatur tatsächlich stark ab und sie scheint nach den Messungen von Holmes et al. [65] für $T < T_U = 60^\circ K$ fast unabhängig von T zu werden. Andere Linien nehmen dagegen bei fallender Temperatur an Intensität stark zu, wenn T_U unterschritten wird.

- 2) Wenn das Kristallfeld keine Inversionssymmetrie hat, dann enthalten die Niveaux im Kristallfeld ein Gemisch von Zuständen gerader und ungerader Parität, so dass elektrische Dipolübergänge möglich werden. Die Intensität dieser Absorptionslinien variiert mit der Temperatur nicht, wenn man die thermische Ausdehnung des Kristalles vernachlässigt. Jeder Uebergang wird nur durch eine bestimmte Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes angeregt und man beobachtet im polarisierten Licht nicht alle Absorptionslinien wie unter 1). Kristallfelder ungerader Symmetrie treten bei Rubin auf; sie können aber vielleicht auch erklären, weshalb bei einigen Alaunen unterhalb des Phasenumwandlungspunktes T_U mehr Linien erscheinen und ein Teil der Linien an Intensität zunimmt, wenn T_U unterschritten wird.

d) Gruppentheoretische Behandlung der Kristallfeld-Aufspaltung unter Gruppe $D_2 - 222$ oder $C_{2v} - mm2$.

Die beiden Gruppen $222 - D_2$ und $mm2 - C_{2v}$ sind isomorph und haben damit gleiche Charaktertafeln und erzeugen gleiche Term-aufspaltungen. Die Kristallfelder der Symmetrie D_2 oder C_{2v} werden als Störung zu den Niveaux betrachtet, die unter Wirkung des Feldes O und der Spin-Bahnkopplung entstehen, vergl. Fig. 1.2.1. Wenn zuerst die Kristallfelder der Symmetrie D_2 und dann die Spin-Bahnkopplung berücksichtigt werden, so ergeben sich natürlich die gleichen Niveaux - Aufspaltungen. Nach Koster et al.

[60] bestehen zwischen den Darstellungen der Gruppe O und den orthorhombischen Gruppen D_2 oder C_{2v} folgende Korrespondenzen :

$${}^{(2)}\Gamma_6 \rightarrow {}^{(2)}\Gamma_{SR}$$

$${}^{(2)}\Gamma_7 \rightarrow {}^{(2)}\Gamma_{SR}$$

$${}^4\Gamma_8 \rightarrow 2{}^{(2)}\Gamma_{SR}$$

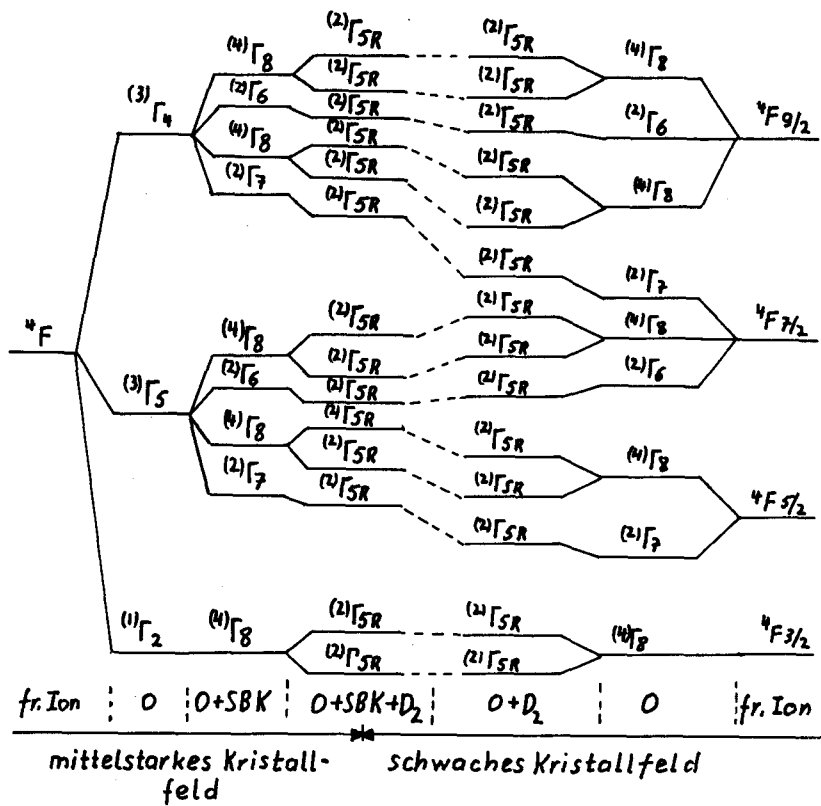


Fig. 1.2.5 Aufspaltung des Terms 4F resp. der Multipletts 4F_J des freien Ions Cr^{3+} unter Wirkung der Kristallfelder O und D_2 .

Jedes Niveaux bleibt zweifach entartet im Einklang mit dem Theorem von Kramers.

e) Das Kristallfeld in orthorhombischer Symmetrie

Wie in (1.2.7) hat das Kristallfeld-Potential die allgemeine Form

$$V = \sum_{n,m} A_n^m r^n Y_n^m \quad -n \leq m \leq n$$

Da sich 3d-Elektronen in diesem Zusatzpotential bewegen, erstreckt sich die Summe nur bis $n \leq 4$, (vgl. Abschnitt 1.2.1.2 d). Nach diesem Kapitel wird die Zahl der Terme in V weiter eingeschränkt durch die Forderung, dass die Zerlegung der Darstellung $D^{(n)}$

der Rotationsgruppe in die betreffende orthorhombische Punktgruppe die Einheitsdarstellung

Γ_{IR} dieser Gruppe enthalten muss, damit die zu $D^{(n)}$ gehörende Basisfunktion Y_n^m in V vorkommt. Deshalb können bei der Punktgruppe $C_{2v} - mm2$ nur $Y_0^0, Y_4^m, Y_2^m,$

Y_3^m, Y_4^m und bei der Gruppe $D_2 - 222$ nur $Y_0^0, Y_2^m, Y_3^m, Y_4^m$

aufzutreten. Es kommen Y_n^m mit ungeradem n vor, da die beiden Gruppen die Inversion nicht

enthalten. Transformiert sich dagegen V gemäss $mmm - D_{2h} = D_2 \times C_i$ so kommen in

V folgende Kugelfunktionen vor: Y_0^0, Y_2^m, Y_4^m .

Je nachdem welches Achsensystem gewählt wird, treten verschiedene Werte von m auf.

1.2.2 Der Spin - Hamilton - Operator.

1.2.2.1 Allgemeines

Die paramagnetische Resonanz betrifft nur die untersten Niveaux der Ionen im Kristallfeld, da aus energetischen Gründen bei Mikrowellenfrequenzen nur Uebergänge zwischen diesen Termen angeregt werden. Bei den Chromalaunen spielt z.B. nur der Term Γ_2 im K-Feld der Symmetrie O_h eine Rolle, vergl. Fig. 1.2.1, resp. die aus Γ_2 folgenden Niveaux, wenn noch ein Kristallfeld kleinerer Symmetrie und die Spin- Bahnkopplung berücksichtigt werden. Nach Pryce [81], Abragam et al. [82] wird ein Hamilton-Operator mit Spin abgeleitet, der die paramagnetischen Eigenschaften dieser Niveaux beschreibt und den Einfluss der höheren Terme im Sinne einer Störung behandelt.

Diese Störungsrechnung wird mit folgenden Beiträgen durchgeführt.

Spin-Bahn-Kopplung :
$$\mathcal{H}_{SO} = \lambda (\vec{L}, \vec{S}) \quad (1.2.33)$$

Spin-Spin-Wechselwirkung:

$$\mathcal{H}_{SS} = -\rho [(\vec{L}, \vec{S})^2 + \frac{1}{2}(\vec{L}, \vec{S}) - \frac{1}{3}L(L+1)S(S+1)] \quad (1.2.34)$$

Zeeman-Term :

$$\mathcal{H}_z = \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_s \vec{S}) \quad (1.2.35)$$

$$g_s = 2,0023$$

Es wird vorausgesetzt, dass mittelstarke Kristallfelder vorhanden sind, sodass L - S - Kopplung besteht, und dass sich die Störungsrechnung über einen L - S - Term, z.B. den F - Term beim freien Ion Cr^{3+} , erstreckt.

Beim Chromion ist der Grundzustand im Kristallfeld O_h ein Bahnsingulett Γ_2 .

Die Bahndrehimpulsoperatoren L_i transformieren sich wie Γ_4 , sodass die Matrixelemente $\langle \Gamma_2 | L_i | \Gamma_2 \rangle$ in Störungsrechnung 1. Ordnung keinen Beitrag liefern, da $\Gamma_2 \times \Gamma_4 \times \Gamma_2$ die Darstellung Γ_1 nicht enthält. Es scheint somit, dass das

magnetische Verhalten des Grundniveau allein durch den Spin bestimmt ist. In 2. Ordnung werden aber durch die Spin-Bahnkopplung höhere Zustände in den Grundterm gemischt, sodass sein magnetisches Moment einen Spin- und einen Bahnanteil enthält, vergl. 1.2.1.2 b). Die Störungsrechnung nach Pryce [81] ergibt, wenn man die Spin-Spin-Wechselwirkung vernachlässigt. ($\mathcal{Q} = 0$ in (1.2.34)):

$$\mathcal{H} = \beta (\vec{H} \underline{G} \vec{S}) + (\vec{S} \underline{D} \vec{S}) \quad (1.2.36)$$

\underline{G} und \underline{D} sind folgende Tensoren 2. Ranges:

$$G_{pq} = g_s \delta_{pq} - \lambda \Lambda_{pq} \quad (1.2.37)$$

$$D_{pq} = -\lambda^2 \Lambda_{pq}$$

wobei:

$$\begin{aligned} \delta_{pq} &= 0 \text{ für } p \neq q \\ &= 1 \text{ für } p = q \end{aligned}$$

$$\Lambda_{pq} = \Lambda_{qp} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_p | n \rangle \langle n | L_q | 0 \rangle}{W_n - W_0} \quad (1.2.38)$$

$\langle 0 |$, $\langle n |$ sind die Eigenfunktionen des Grundtermes resp. der höheren Terme im Kristallfeld, W_0 , W_n resp. die zugehörigen Eigenwerte.

Im allgemeinen treten zu obigen Spin-Hamilton-Operator noch Terme, die den Kernspin des paramagnetischen Ions enthalten:

$$\mathcal{H}_N = \vec{S} \underline{A} \vec{I} + \vec{I} \underline{P} \vec{I} + g_N \beta_N \vec{H} \vec{I} \quad (1.2.39)$$

Da das Chromisotop ^{53}Cr mit dem Kernspin $3/2$ nur mit der Häufigkeit von 9,5 % in natürlichem Chrom auftritt, seien diese Beiträge vernachlässigt.

Die Tensoren \underline{G} und \underline{D} haben die Symmetrieeigenschaften des Kristallfeldes. In allen Kristallsystemen mit 3 orthogonalen Achsen sind sie diagonal.

$$g_{ik} = g_i \delta_{ik} \quad (1.2.40)$$

$$D_{pq} = D_p \delta_{pq} \quad (1.2.41)$$

Im kubischen System ist $g_p = g_q = g_r = g$, im hexagonalen, tetragonalen, trigonalen und rhombohedralen System ist $g_p = g_q = g_{\perp}$, $g_r = g_{\parallel}$, im orthorhombischen $g_p \neq g_q \neq g_r$.

Die Achsen p, q, r sind die Hauptachsen der Tensoren $\underline{\underline{G}}$ und $\underline{\underline{D}}$, die nach bisherigen experimentellen Befunden bei $\underline{\underline{D}}$ und $\underline{\underline{G}}$ übereinstimmen.

Der Term $(\vec{S} \underline{\underline{D}} \vec{S})$ kann wegen $D_p + D_q + D_r = 0$ auf folgende Form gebracht werden:

$$(\vec{S} \underline{\underline{D}} \vec{S}) = D[S_r^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_p^2 - S_q^2) \quad (1.2.42)$$

oder mit

$$S_+ = S_p + j S_q \quad S_- = S_p - j S_q \quad (1.2.43)$$

$$(\vec{S} \underline{\underline{D}} \vec{S}) = D[S_r^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + \frac{E}{2}(S_+^2 + S_-^2) \quad (1.2.44)$$

Im Term $(\vec{S} \underline{\underline{D}} \vec{S})$ oder im Tensor D_{pq} sind also nur 2 unabhängige Grössen vorhanden, da die Spur von D_{pq} Null gemacht werden kann. In (1.2.44) bedeuten:

$$D = \frac{3}{2} D_r \quad (1.2.45)$$

$$E = \frac{1}{2} (D_p - D_q) \quad (1.2.46)$$

Für kubische Symmetrie ist $D_p = D_q = D_r$, d.h. $E = 0$, für hexagonale, trigonale, tetragonale und rhombohedrale $D_p = D_q \neq D_r$ und $E \neq 0$, für orthorhombische dagegen $D_p \neq D_q \neq D_r$ und $E \neq 0$.

1.2.2.2 Beziehung zwischen den Tensoren D_{pq} und G_{pq} und den Kristallfeld-Parametern
für trigonale Symmetrie.

a) g - Faktoren

Nach Abragam et al. [70] gilt wegen :

$$\begin{aligned} g_p &= g_q = g_{\perp} \\ g_r &= g_{\parallel} \\ g_{\parallel} &= g_s - \frac{8\lambda}{\Delta_0} \end{aligned} \quad (1.2.47)$$

$$g_{\perp} = g_s - \frac{8\lambda}{\Delta_1} \quad (1.2.48)$$

wobei nach den Figuren 1.2.3 und 1.2.4 gilt :

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= E(\Gamma_5, \pm 1) - E(\Gamma_2) = E(\Gamma_5') - E(\Gamma_2) \\ \Delta_0 &= E(\Gamma_5, \pm 0) - E(\Gamma_2) = E(\Gamma_5'') - E(\Gamma_2) \end{aligned} \quad (1.2.49)$$

$\Delta_1 - \Delta_0$ ist die trigonale Aufspaltung des Niveaus Γ_5 . Es ist angenommen worden, dass die Spin-Bahnkopplung nur die Zustände Γ_2 und Γ_5 verbindet, die Kopplung zwischen Γ_4 und Γ_5 sowie diejenige von den 4F - Termen zu den 4P - Termen ist vernachlässigt worden, vergl. Abschnitt 1.2.1.2. b).

Δ_0 und Δ_1 lassen sich nach Fig. 1.2.4 durch die Energieeigenwerte der Störungsrechnung 1. Ordnung ausdrücken:

$$\Delta_1 - \Delta_0 = \frac{15}{2} B_2^0 + 200 B_4^0 \quad (1.2.50)$$

Für ein kubisches Kristallfeld ist $B_2^0 = B_4^0 = 0$ und deshalb :

$$\Delta_1 = \Delta_0 = 600 B_4^0 = 10 Dq \quad (1.2.51)$$

woraus :

$$g_{\parallel} = g_{\perp} = g_s - \frac{8\lambda}{\Delta_0} = g_s - \frac{8\lambda}{10Dq} \quad (1.2.52)$$

Für positive Dq resp. B_4 , wie sie für Ionen mit d^3 oder d^8 - Elektronen in oktaedralear Koordination auftreten, vermindert sich wegen des Bahnbeitrages der g-Faktor auf

$$g_{||} = g_{\perp} < g_s = 2,0023.$$

b) Komponenten des Tensors D_{pq} .

Nach (1.2.46) ist im oktaedrischen Kristallfeld mit trigonaler Verzerrung:

$$\begin{aligned} E &= O \\ D &= 4 \left(\frac{\lambda^2}{\Delta_4} - \frac{\lambda^2}{\Delta_6} \right) \end{aligned} \quad (1.2.53)$$

Für ein perfekt oktaedrisches Kristallfeld ist $\Delta_4 = \Delta_6$ nach (1.2.51) und damit $D = 0$. D.h. es tritt keine Aufspaltung des Niveaux Γ_2 resp. Γ_8 auf, ein Ergebnis, das bereits gruppentheoretisch abgeleitet wurde, vergl. Fig. 1.2.1.

c) Experimentelle Werte für G_{pq} und D_{pq} .

Für $CH_3NH_3 - (Al, Cr) - S - Dh$ gilt nach Altschuler et al. [67], O'Reilly [13] sowie eigenen Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Chromkonzentrationen im $Al - Alaun$:

Cr:Al	T °K	g	D cm ⁻¹	E cm ⁻¹	Bemerkungen Literatur
1:0	290	1,98	0,0825±0,003		[67]
	90	1,975±0,01	0,087 ±0,002	0,009±0,001	
	20	1,976±0,007	-0,0871±0,0007	-0,0092 ±0,0008	
1:100	90	1,975±0,01	0,095, ±0,0	0,009 ±0,001	
	20	1,977±0,03	-0,0958±0,0004	-0,0092±0,008	
	290		0,0960		
	243		0,0945		
	193		0,0960		
	171,5		0,1020	0,00857	
5:10 ⁴	290	1,977±0,001	0,0844±0,0005		1)
	290	1,975	0,086		2)

- 1) Werte für D und g aus exakt lösbaren Energiewergleichungen für $\Theta = 54^\circ 44' 8''$ berechnet, vergl. Abschnitt 1.2.2.2.
- 2) Exakte Eigenwertgleichung für Resonanz-Magnetfelder bei gegebenem Θ und gegebener Frequenz gelöst und Konstanten D und g solange variiert, bis Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Magnetfeld minimal, vergl. Abschnitt 1.2.2.2 f).

d) Diskussion der experimentellen Werte von g, D und E.

1) Kovalente Effekte.

Die optische Spektroskopie ergibt in Komplexen $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $\Delta = 10 \text{ Dq} = 17\,500 \text{ cm}^{-1}$. Aus der Elektronenspin-Resonanz folgt $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1.98$. Mit (1.2.52) erhält man für die Spin-Bahnkopplungskonstante λ :

$$\lambda = 44 \text{ cm}^{-1}$$

Der Wert λ beim freien Ion Cr^{3+} ist 91 cm^{-1} . λ ist also im Chromkomplex reduziert. Dies ist einer teilweise kovalenten Bindung zwischen Cr^{3+} und den 6 H_2O zuzuschreiben. Schon im Abschnitt 1.2.1.2 d) wurde erwähnt, dass man für den Komplex $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ nur dann vernünftige Werte von Dq erhält, wenn kovalente Effekte berücksichtigt werden, vergl. auch Freeman et al. [75] , Garvey [76] . Die Konstante λ geht über in $\alpha^2 \lambda$ mit $\alpha^2 < 1$. Die Elektronen von Cr^{3+} befinden sich mit der Wahrscheinlichkeit α^2 beim Chromion und mit $(1 - \alpha^2)/6$ an jedem H_2O . Nach Garvey [76] ist für $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $0,66 < \alpha^2 < 0,76$. Für $\alpha^2 = 1$ ist die Bindung rein ionisch.

2) Die Isotropie des gemessenen G-Tensors.

Der gemessene g-Tensor ist im trigonal verzerrten Kristallfeld und im orthorhombischen isotrop, was nicht mit der allgemeinen Struktur der G-Tensoren für diese beiden Symmetrien übereinstimmt, vergl. (1.2.41).

Für isotrope G-Faktoren folgt aus (1.2.47), (1.2.48) $\Delta_{\parallel} = \Delta_{\circ}$ und wegen (1.2.53) $D = 0$, was im Gegensatz zu den experimentellen Daten steht.

Abraham et al. [70] schlagen vor, dass man anisotrope Spin-Bahnkopplungskonstanten annehmen muss, sodass :

$$g_{\parallel} = g_s - \frac{8\lambda_{\parallel}}{\Delta_{\circ}} \quad g_{\perp} = g_s - \frac{8\lambda_{\perp}}{\Delta_{\perp}} \quad (1.2.54)$$

$$D = 4 \left(\frac{\lambda_{\parallel}^2}{\Delta_{\circ}} - \frac{\lambda_{\perp}^2}{\Delta_{\perp}} \right) \quad (1.2.55)$$

Wenn $g_{11} = g_{\perp}$ ist so folgt :

$$D = 4 \left(\frac{\lambda_{\perp}}{\Delta_1} \right)^2 (\Delta_0 - \Delta_1) \quad (1.2.56)$$

Für trigonale Verzerrung des Kristallfeldes, $\Delta_0 \neq \Delta_1$, und isotrope g -Faktoren ist damit $D \neq 0$ in Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Einführung der anisotropen Spin-Bahnkopplung berücksichtigt, dass die 3 Orbitals γ_5 für einzelne 3d-Elektronen im Kristallfeld O_h unter der Wirkung eines axialen Zusatzfeldes nicht nur verschiedene Energie erhalten, sondern dass die Orbitals d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} verschieden deformiert werden. Macfarelane [83], Rimmer et al. [84] haben aber für Cr^{3+} in Rubin gezeigt, dass man für D den richtigen Wert erhält, wenn λ isotrop ist und man die Wechselwirkungen mit höheren Termen korrekt berücksichtigt, die bei der Herleitung von (1.2.47), (1.2.48), (1.2.53) vernachlässigt wurden.

Nach Altschuler [67] lassen sich solche isotrope g -Faktoren in Kristallen mit nicht kubischen Kristallfeldern auch auf Grund des dynamischen Jahn-Teller-Effektes verstehen. Cu^{2+} -Salze mit trigonalem Kristallfeld haben isotrope g -Faktoren. Cu^{2+} hat allerdings als Grundzustand im Kristallfeld O_h ein Bahndoublett Γ_3 , Cr^{3+} dagegen ein Bahnsingulett, resp. ein Spin-Quartett Γ_8 , vergl. Fig. 1.2.2. Nach Van Vleck [61] bezieht sich in letzterem Fall der Jahn-Teller-Effekt auf die höher gelegenen Bahntripletts Γ_4 , Γ_5 . Avakumov [85] hat die Aufspaltung des Grundzustandes Γ_8 in O_h unter der Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung und des dynamischen Jahn-Teller-Effektes für die Komplexe $Cr(H_2O)_6^{3+}$ berechnet und $0,01 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Der Beitrag zur gemessenen Nullfeld-Aufspaltung $2D$ durch diesen Effekt ist also merklich und auch die g -Faktoren dürften durch ihn beeinflusst werden. Für den Chromkomplex sind die Normalschwingungen vom Typus Q_2 , Q_3 wesentlich. Die oben erwähnte Aufspaltung hängt von $Q_2^2 + Q_3^2$ ab, so dass sich alle möglichen mit den Normalschwingungen Q_2 , Q_3 verträglichen Deformationen des Oktaeders der H_2O -Moleküle einstellen und sich die Anisotropie des g -Tensors teilweise oder ganz ausmittelt.

3) Abhängigkeit der Konstanten D, E und g von der Konzentration an Chromionen im Kristall.

Die Tabelle der experimentellen Werte für diese Konstanten zeigt, dass D bei konstanter Temperatur von der Konzentration $C_r : A\ell$ abhängt. Durch den Einbau von Chromionen scheint also die Umgebung des paramagnetischen Zentrums verzerrt zu werden, worauf schon im Abschnitt I.1.2.1b) hingewiesen wurde. Bei gleicher Konzentration variieren D und E mit der Temperatur, was abgesehen vom Phasenübergang mit der thermischen Ausdehnung des Gitters zusammenhängt.

Der g-Faktor zeigt dagegen nur eine geringe Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur.

Die Berechnung von g für Cr^{3+} -Komplexe nach der Molecular-Orbital-Methode, vergl. Garvey [76], ergeben, dass g stark von den Bindungsverhältnissen zwischen Cr^{3+} und den Liganden abhängt.

I.2.2.3 Die Eigenwerte des Spin-Hamilton-Operators für Cr^{3+} .

a) Diagonalisierung des Zeeman-Termes.

Nach (1.2.36) und (1.2.44) lautet der Hamilton-Operator für orthorhombische Symmetrie:

$$\mathcal{H} = \beta [g_p S_p H_p + g_q S_q H_q + g_r S_r H_r] + D(S_r^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_p^2 - S_q^2) \quad (1.2.57)$$

Besonders im Hinblick auf die Störungsrechnung für den Fall, dass der Zeeman-Term grösser ist als die Kristallfeld-Terme in \mathcal{H} , führt man ein neues Koordinatensystem p' , q' , r' ein, sodass der Zeeman-Term diagonal wird:

$$\mathcal{H}_2 = g\beta H' S_{r'} \quad (1.2.58)$$

Im folgenden werden vier verschiedene Koordinatensysteme benützt, nämlich das System (p, q, r) der Hauptachsen des G-Tensors, ein dazu gedrehtes (p', q', r') , wie oben erwähnt, das Laborsystem (x, y, z) , das im Raum fest ist und in dem $H_0 // z$ liegt, sowie das System der Kristallachsen (a, b, c) . Die Koordinatensysteme (p, q, r) und (p', q', r') sind mit (a, b, c) fest verbunden, deren gegenseitige Beziehung ist unter b) angegeben. Dagegen ist die Orientierung des Kristalles gegenüber dem Laborsystem variabel.

Die Transformation des Operators H nach (1.2.57) ins neue System (p, q, r) ergibt :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta H_0 S_r + a S_r^2 + b S(S+1) + \underline{c} (S_+)^2 + \underline{c}^* (S_-)^2 \\ & + \underline{d} (S_r S_+ + S_+ S_r) + \underline{d}^* (S_r S_- + S_- S_r) \\ a = & \frac{1}{2} D (3 \cos^2 \Psi - 1) + \frac{3}{4} E \sin^2 \Psi \cos(2\gamma) \\ b = & -\frac{1}{6} D (3 \cos^2 \Psi - 1) - \frac{1}{4} E \sin^2 \Psi \cos(2\gamma) \\ \underline{c} = & \frac{1}{4} D \sin^2 \Psi + \frac{1}{4} E \cos(2\gamma) (1 + \cos^2 \Psi) + \frac{1}{2} E \sin(2\gamma) \cos \Psi \\ \underline{d} = & \frac{1}{2} D \sin \Psi \cos \Psi - \frac{1}{2} E \sin \Psi \cos \Psi \cos(2\gamma) - \frac{1}{2} E \sin(2\gamma) \sin \Psi \end{aligned} \quad (1.2.60)$$

$$\sin \Psi = \sin \theta \frac{\sqrt{g_p^2 \cos^2 \gamma + g_q^2 \sin^2 \gamma}}{g} \quad (1.2.61)$$

$$\cos \Psi = \cos \theta \frac{g_r}{g} \quad (1.2.62)$$

$$g = \sqrt{g_r^2 \cos^2 \theta + (g_p^2 \cos^2 \gamma + g_q^2 \sin^2 \gamma) \sin^2 \theta} \quad (1.2.63)$$

$$\sin \Psi = \sin \theta \quad \cos \Psi = \cos \theta \quad (1.2.64)$$

Die Bedeutung der Winkel geht aus der folgenden Figur 1.2.6 hervor.

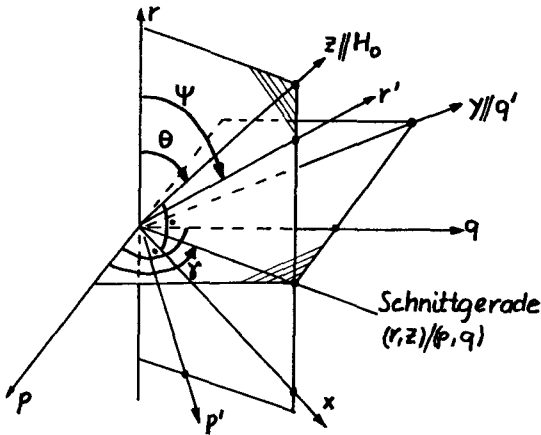


Fig. 1.2.6 Beziehung zwischen den Koordinatensystemen (p, q, r) , (p', q', r') und dem Laborsystem (x, y, z) .

b) Anzahl Komplexe bei $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Cr}, \text{Al}) - \text{S} - \text{Dh}$.

Nach 1.1.2.1b) und 1.1.3.3c) hat man pro Einheitszelle vier magnetisch nicht äquivalente Komplexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Zu jedem Komplex k gehört ein Achsensystem (p_k, q_k, r_k) , $k = 1, 2, 3, 4$, welches durch sukzessive Rotation des Achsensystems (p_1, q_1, r_1) des Komplexes 1 um die C-Achse des Kristalles um je 90° erzeugt wird. Der Zusammenhang zwischen (a, b, c) und (p_1, q_1, r_1) ist:

kubische Phase des Kristalls.

$$\begin{bmatrix} \vec{e}_{p_1} \\ \vec{e}_{q_1} \\ \vec{e}_{r_1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & 2/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{e}_a \\ \vec{e}_b \\ \vec{e}_c \end{bmatrix} \quad (1.2.65)$$

Der Winkel $\angle(r_k, c)$ ist $54^\circ 44' 8,197''$ für alle Komplexe k .

orthorhombische Phase des Kristalls.

$$\begin{bmatrix} \vec{e}_{p_1} \\ \vec{e}_{q_1} \\ \vec{e}_{r_1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0,35 & -0,35 & 0,87 \\ 0,71 & -0,71 & 0 \\ 0,61 & 0,61 & 0,50 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{e}_a \\ \vec{e}_b \\ \vec{e}_c \end{bmatrix} \quad (1.2.66)$$

$$\chi(r_k, c) = 60^\circ \text{ f\"ur alle } k.$$

In der Figur 1.2.7 sind die Lagen von p_1, q_1, r_1 bez\"uglich den Kristallachsen (a, b, c) sowie dem Laborsystem (x, y, z) dargestellt f\"ur den Spezialfall, dass der Kristall um die y -Achse so gedreht wird, dass die c -Achse in der (r_1, z) -Ebene bleibt, d.h. es ist $\gamma = 0^\circ$. ω ist der Drehwinkel von c bez\"uglich $z // H_0$.

Entsprechend den vier Komplexen und vier Achssystemen (p_k, q_k, r_k) hat man im allgemeinen Fall je vier verschiedene Winkel $\theta_k, \psi_k, \gamma_k$ und deshalb vier verschiedene Hamilton-Operatoren (1.2.59).

c) Die Eigenwertgleichung zum Spin-Hamilton-Operator f\"ur Chromalaune.

Nach Abschnitt 1.2.1.2 b) ist der Grundzustand des Chromions ein Spin-Quartett, d.h. effektive Spin ist $3/2$; er stimmt hier mit dem wirklichen \u00fcberein. Da der Zeeman-Term diagonal gemacht wurde, hat er die Eigenfunktionen $u_i, i = \pm 3/2, \pm 1/2$.

Die Eigenfunktionen des gesamten Spin-Hamilton-Operators sind dann:

$$v_k = \sum_{i=1}^4 a_{ki} u_i \quad (1.2.67)$$

Die zum Hamilton-Operator (1.2.59) geh\"orende Matrix hat die Dimension 4 und ergibt folgende Gleichung 4. Grades:

$$E^4 + a_2 E^2 + a_3 E + a_4 = 0 \quad (1.2.68)$$

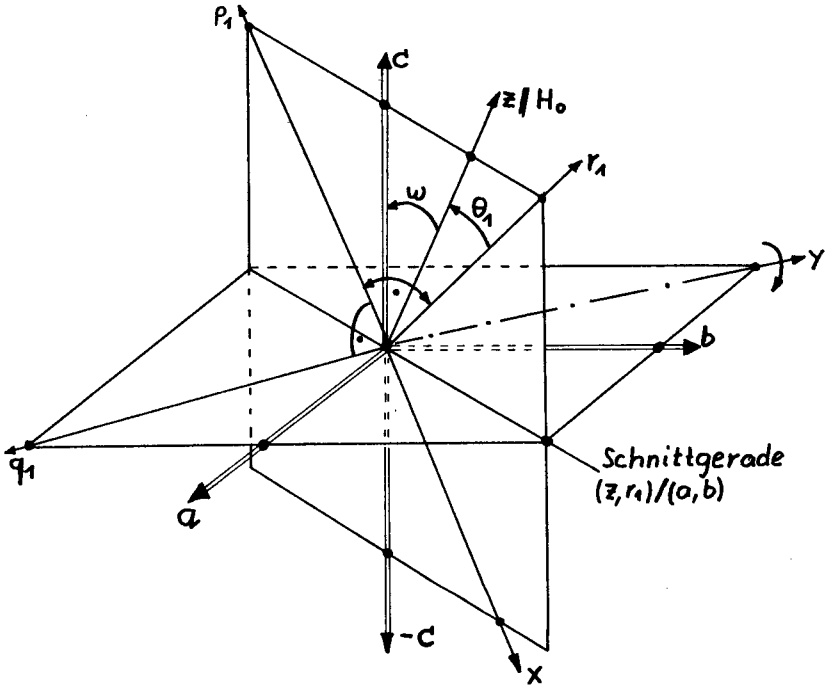


Fig. I.2.7 Beziehung zwischen den Kristallachsen (a, b, c), dem Laborsystem (x, y, z) und den Achsen (p_1, q_1, r_1) des magnetischen Komplexes $k = 1$.

Da bei den Alauen vier verschiedene magnetische Komplexe vorhanden sind, gibt es vier solche Gleichungen. Die Konstanten a_i sind gegeben durch :

$$\begin{aligned} a_2 &= -2[5h^2 + a^2 + 12(|c|^2 + |d|^2)] \\ a_3 &= -16ah^2 \\ a_4 &= [a^2 - 3h^2 + 12(|c|^2 + |d|^2)] - 4a^2h^2 \end{aligned} \quad (1.2.69)$$

wobei:
$$h = \frac{1}{2} g\beta H_0 \quad (1.2.70)$$

g ist nach (1.2.63) einzusetzen, a , b , c , d wurden in (1.2.60) definiert.

Für einige Spezialfälle erhält man die zu (1.2.68) gehörenden Eigenwerte leicht :

1) $H_0 = 0$

$$E_{\pm 3/2} = E_4 = \sqrt{D^2 + 3E^2} \quad (1.2.71)$$

$$E_{\pm 1/2} = E_3 = -\sqrt{D^2 + 3E^2} \quad (1.2.72)$$

Die Nullfeldaufspaltung ist also :

$$\Delta E = E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2} = 2\sqrt{D^2 + 3E^2} \quad (1.2.73)$$

2) Keine Kristallfeld-Aufspaltung : $D = E = 0$

$$\begin{aligned} E_4 &= E_{3/2} = \frac{3}{2} g\beta H_0 \\ E_3 &= E_{1/2} = \frac{1}{2} g\beta H_0 \\ E_2 &= E_{-1/2} = -\frac{1}{2} g\beta H_0 \\ E_1 &= E_{-3/2} = -\frac{3}{2} g\beta H_0 \end{aligned} \quad (1.2.74)$$

Diese Ausdrücke sind approximative Lösungen der Gleichung (1.2.68), wenn H_0 sehr gross ist, das heisst im Hamilton-Operator (1.2.59) der Zeeman-Term gegenüber dem Kristallfeld-Termen überwiegt. Dann sind die Niveaux E_i von H_0 linear abhängig und für die Eigenfunktionen nach (1.2.67) gilt dann $\psi_k \approx a_{kk} u_k$, wenn u_k die Eigenfunktion des Zeeman-Terms ist. Die Matrixelemente der Form $\langle \psi_k | S_+ | \psi_j \rangle$ und $\langle \psi_k | S_- | \psi_l \rangle$, die für induzierte Emission und Absorption wichtig sind, vergl. Kapitel 3, sind dann beträchtlich grösser als Null, wenn $j = k - 1$ resp.

$l = k + 1$ ist, d.h. in hohen Feldern H_0 treten bevorzugt Uebergänge mit $\Delta M_s = 1$ auf.

d) Ueberlagerung der Spektren der vier magnetischen Komplexe.

Nach Abschnitt b) gibt es bei $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ und andern Alaunen vier im allgemeinen magnetisch nicht äquivalente Komplexe. Zu jedem Komplex gehört eine Eigenwertgleichung (1.2.68). Im allgemeinen Fall existieren also 16 verschiedene Energieeigenwerte. Durch spezielle Wahl der Winkel $\theta_k, \psi_k, \gamma_k$ kann erreicht werden, dass einander entsprechende Energieeigenwerte zusammenfallen, sodass statt 16 nur noch vier verschiedene vorhanden sind, so, als ob ein einziger magnetischer Komplex vorläge. Diese Betriebsart ist bei Masern anzustreben, da dann mit wenigen verschiedenen Pumpfrequenzen alle Chromionen im Kristall ausgenutzt werden.

Die vier Komplexe haben dann gleiche Eigenwerte, wenn die Konstanten a_2, a_3, a_4 in der Eigenwertgleichung (1.2.68) übereinstimmen; dies wiederum bedingt, dass die Grössen $h^2, a^2, |\underline{c}|^2, |\underline{d}|^2$ nach (1.2.69) für jeden magnetischen Komplex identisch sind. Die Forderung für gleiche h^2 lautet für $k = 1, 2, 3, 4$:

$$g^{(k)2} = g_r^2 \cos^2 \theta_k + (g_p^2 \cos^2 \gamma_k + g_q^2 \sin^2 \gamma_k) \sin^2 \theta_k \equiv g^2$$

Die Winkel θ_k, γ_k müssen also für alle k modulo π gleich sein. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, dann sind auch $a^2, |\underline{c}|^2$ und $|\underline{d}|^2$ für alle k identisch und damit die vier Eigenwertgleichungen. Im folgenden soll für das axiale und orthorhombische Spektrum untersucht werden, für welche Lage von $H_0 // \underline{z}$ relativ zu den Kristallachsen modulo π gleiche Winkel θ_k und γ_k für alle Werte von k auftreten.

1) axiales Spektrum

Wie unter b) erwähnt wurde, ist der Winkel $\chi(r_k, c) = 54^\circ 44' 8''$ für alle k. Deshalb muss $H_o \parallel z \parallel c$ liegen, damit alle Komplexe äquivalent sind. Das folgt auch aus der Figur 1.2.7. Dabei spielt es keine Rolle ob H_o parallel zu a, b oder c liegt, da beim Kristall in der kubischen Phase ($T > T_u$) die Achsen a, b, c gleichberechtigt sind.

2) orthorhombisches Spektrum.

Wie unter b) erwähnt wurde ist $\chi(r_k, c_r) = 60^\circ$ für alle k.

Liegt also $H_o \parallel z \parallel c_r$ so sind die vier Komplexe äquivalent, und es ist $\theta_k = 60^\circ$, $\gamma_k = 0^\circ, 180^\circ$.

Liegt wie in 1) $H_o \parallel z \parallel c_k$ in der kubischen Phase des Kristalles ($T > T_u$) und kühlt man nun ab, ohne die Richtung von H_o zu verändern, so kann beim Unterschreiten der Phasenumwandlungstemperatur T_u die orthorhombische c-Achse c_r längs c_k, a_k oder b_k liegen oder es kann sich keine dem ganzen Kristall gemeinsam c_r -Achse ausbilden, sondern sie liegt in einzelnen Bereichen parallel zu a_k, b_k und c_k . Darauf wurde schon im Abschnitt I.1.3.2 hingewiesen. Unter der Annahme, dass für $T > T_u, H_o \parallel z \parallel c_k$ liegt treten folgende Fälle auf:

c_r parallel zu :	c_k	a_k	b_k
Eine einheitliche c_r -Achse im ganzen Kristall ?			
ja	4 Komplexe äquiv. $\theta_k = 60^\circ, \gamma_k = 0^\circ$ 6 Linien	4 Komplexe äquiv. $\theta_k = 52^\circ 25'$ 6 Linien	4 Komplexe äquiv. $\theta_k = 52^\circ 25'$ 6 Linien
nein	Überlagerung von 2 verschiedenen Spektren, eines für Fall $c_r \parallel c_k$ und ein anderes für $c_r \parallel a_k, c_r \parallel b_k$ 12 Linien.		

Drei Linien kommen von Uebergängen mit $\Delta M_S = 1$, zwei von solchen mit $\Delta M_S = 2$ und eine von $M_S = 3$.

Für eine allgemeine Richtung von H_0 , d.h. $H_0 \nparallel c_k$, hat jeder magnetische Komplex 6 Linien und man beobachtet $4 \times 6 = 24$ verschiedene Resonanzen. Wird noch berücksichtigt, dass die rhombische Achse c_r im Kristall drei mögliche Orientierungen haben kann, so entstehen $3 \times 24 = 72$ Resonanzlinien, nämlich für $\Delta M_S = 3$ 3×4 , für $\Delta M_S = 2$, $2 \times 4 \times 3 = 24$ für $\Delta M_S = 1$, $3 \times 4 \times 3 = 36$. Nach Abschnitt I.1.3.2 tritt dann eine einheitliche orthorhombische c_r -Achse auf, wenn der Kristall langsam abgekühlt wird. In den Experimenten wurden für die Uebergänge mit $\Delta M_S = 1$ 12 überlappende Linien gefunden, was für eine einheitliche Achse c_r spricht.

Im Abschnitt f) wird gezeigt, dass die Fälle $c_r \parallel a_k$, $c_r \parallel b_k$ mit $H_0 \parallel a_r$ resp. $H_0 \parallel b_r$ und mit $\theta_k = 52^\circ 25'$ für Maser etwas günstiger sind als der Fall $c_r \parallel c_k \parallel H_0$ mit $\theta_k = 60^\circ$.

e) Symmetrisch zur H_0 -Achse liegende Energieniveaux im Diagramm $E_i(H_0)$.

Im Diagramm $E_i(H_0)$ werden die Energie-Eigenwerte in Funktion des Magnetfeldes H_0 für feste Winkel θ_k und γ_k abgetragen, $i = 1, 2, 3, 4$ für die vier Niveaux.

Wenn die Niveaux symmetrisch zur Abszisse H_0 liegen gilt:

$$\begin{aligned} E_4 &= -E_1 \\ E_3 &= -E_2 \end{aligned} \quad (1.2.75)$$

woraus :

$$E_1 - E_3 = E_2 - E_4 \quad (1.2.76)$$

oder wegen :

$$f_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h}$$

$$f_{13} = f_{24} \quad (1.2.77)$$

Bei einem Gegentaktmaser, der im Kapitel 3.4.2 besprochen ist, wird zwischen zwei Paaren von Niveaux gepumpt, zum Beispiel zwischen 1 und 3 und 2 und 4. Der Uebergang $2 \leftrightarrow 3$ wird als Signalübergang verwendet, wie die Figur 1.2.8 zeigt. Ist die Bedingung (1.2.75) erfüllt, dann braucht man nach (1.2.77) nur eine Pumpfrequenz, was die Konstruktion des Resonators erleichtert.

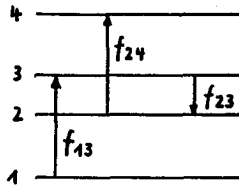


Fig. 1.2.8

Schema für Gegentaktumpfen mit den Frequenzen f_{13} , f_{24} . Die Signalfrequenz ist f_{23} .

Da die E_i , $i = 1, 2, 3, 4$, Lösungen der Eigenwert-Gleichung (1.2.68) sind, gilt:

$$(E - E_1)(E + E_1)(E - E_2)(E + E_2) = 0$$

$$E^4 - E^2(E_1^2 + E_2^2) - (E_1 E_2)^2 = 0$$

Damit die Niveaux symmetrisch zur Abszisse H_0 liegen, muss somit in (1.2.68) der Term $a_3 = 0$ sein. Die Eigenwertgleichung ist dann biquadratisch. Nach (1.2.69) gilt, da $h \neq 0$ ist:

$$2D(3 \cos^2 \Psi_k - 1) + 3E \sin^2 \Psi_k \cos(2\gamma_k) = 0$$

oder:

$$\cos^2 \Psi_k = \frac{1}{3} \frac{g^{(h)^2}}{g_f^2} \frac{2D - 3E \cos(2\gamma_k)}{2D - E \cos(2\gamma_k)} \quad (1.2.78)$$

Wegen (1.2.62) gilt auch:

$$\cos^2 \theta_k = \frac{1}{3} \frac{g^{(k)2}}{g_r^2} \frac{2D - 3E \cos(2\gamma_k^*)}{2D - E \cos(2\gamma_k^*)} \quad (1.2.79)$$

mit:

$$g^{(k)2} = g_r^2 \cos^2 \theta_k + (g_p^2 \cos^2 \gamma_k^* + g_q^2 \sin^2 \gamma_k^*) \sin^2 \theta_k \quad (1.2.80)$$

1) axialer Spin-Hamiltonoperator, $T > T_u$, $E = 0$

(1.2.79) wird:

$$\cos^2 \theta_k = \left(\frac{g_p}{g_r} \right)^2 \frac{1}{2 + \left(\frac{g_p}{g_r} \right)^2} \quad (1.2.81)$$

Wegen der speziellen Wahl des Koordinatensystems nach Fig. 1.2.7 ist $\gamma_k^* = 0^\circ$ oder 180° für $k = 1, 2, 3, 4$. Wenn der Komplex k der Bedingung (1.2.79) genügt, so liegen seine Energieniveaux $E_i(H_0)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) symmetrisch zur Abszisse H_0 . Für beliebige Werte g_p, g_q, g_r ist dann aber $\cos^2 \theta_k \neq 1/3$ für $k = 1, 2, 3, 4$, so dass bei den vier magnetischen Komplexen der Uebergang zwischen den Niveaux i und j bei gegebenem Magnetfeld H_0 nicht bei der gleichen Frequenz stattfindet. Fordert man andererseits nach Abschnitt d) $\cos^2 \theta_k \equiv 1/3$ für alle k , so ist i.a. die Gleichung (1.2.79) nicht erfüllt. Die Energieniveaux $E_i(H_0)$ liegen nicht symmetrisch zur Abszisse H_0 und die Pumpfrequenzen f_{13}, f_{24} sind verschieden. Für isotrope g -Faktoren $g_p = g_q = g_r$ gilt nach (1.2.79) $\cos^2 \theta_k \equiv 1/3$, sodass für $\theta_k = 54^\circ 44' 8''$ alle vier Komplexe äquivalent sind, (vergl. d) 1), und die Niveaux symmetrisch zur H_0 -Achse liegen.

2) orthorhombischer Spin-Hamilton-Operator $T < T_u, E = 0$

Nach (1.2.79) lautet die Bedingung für symmetrisch zur Abszisse liegende Energieniveaux:

$$\cos^2 \theta_k = \frac{1}{3} \frac{g^{(k)2}}{g_r^2} \frac{2D - 3E \cos(2\gamma_k)}{2D - E \cos(2\gamma_k)} \quad (1.2.82)$$

Abschnitt 1.2.2.2d) ergibt, dass auch beim orthorhombischen Spektrum die g-Faktoren isotrop sind, d.h.

$$\cos^2 \theta_k = \frac{1}{3} \frac{2D - 3E \cos(2\gamma_k)}{2D - E \cos(2\gamma_k)} \quad (1.2.83)$$

Nach d) ist bei Masern eine Betriebsart anzustreben, bei der die vier Komplexe äquivalent sind, d.h. H_0 muss relativ zu den Achsen (p_k, q_k, r_k) die in d) angegebenen Winkel haben. Andererseits ist es erwünscht, wenn die Niveaux symmetrisch zur Abszisse H_0 liegen, d.h. θ_k auch der Bedingung (1.2.83) genügt. Die erste Forderung ist aber wichtiger, aus den in d) dargelegten Gründen. Nach d) hat man dann vier äquivalente Komplexe, wenn $H_0 // c_r, H_0 // a_r$ oder $H_0 // b_r$ liegt oder gleichbedeutend, wenn $H_0 // c_k$ und $c_r // a_k, c_r // a_k, c_r // b_k$ resp. liegt.

1. Fall $H_0 // c_r // c_k$

Dann ist $\theta_k = 60^\circ; \gamma_k = 0^\circ, 180^\circ$.

Mit diesem Winkel γ_k wird (1.2.81) für $D = 0,095 \text{ cm}^{-1}, E = 0,009 \text{ cm}^{-1}$.

$$\cos^2 \theta_k = 0,3001$$

$$\theta_k \cong 56^\circ 40'$$

θ_k muss also dieser Bedingung genügen, damit die Niveaux des Komplexes k symmetrisch zur Abszisse H_0 liegen. Dieser Winkel lässt sich nur für einen magnetischen Komplex einstellen, die andern drei Komplexe sind nicht äquivalent, da $\theta_k \neq 60^\circ$.

In Fig. 1.2.14, vergl. auch f), sind die Uebergangsfrequenzen f_{ik} in Funktion von H_0 aufgetragen. Daraus ergibt sich, dass für eine Wahl von $\theta_k = 60^\circ$, d.h. für äquivalente Komplexe, sich f_{13}^c und f_{24}^c bei Feldern von 2000 Gauss um ungefähr 165 MHz unterscheiden oder bei einer festen Frequenz von 12 GHz die Resonanzmagnetfelder H_{13}^c und H_{24}^c um etwa 30 G abweichen. Die Linienbreite für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Cr}, \text{Al}) - \text{S} - \text{Dh}$ mit $\text{Cr} : \text{A} = 1 : 100$ ist aber etwa 30 Gauss, vergl. Kapitel 3.7.3.2, sodass für die Pumpübergänge mit $\Delta M_S = 2$ zwei sich teilweise überlappende Linien erscheinen und man 2 verschiedene, um 165 MHz getrennte Pumpfrequenzen verwenden muss. Damit wäre ein Resonator zu konstruieren, der auf den 3 Frequenzen $f_{23}^c, f_{13}^c, f_{24}^c$ schwingt.

2. Fall : $c_r // a_k$ oder $c_r // b_k$ und $H_0 // c_k // a_r$ resp. $H_0 // c_r // b_r$.

Nach d) sind in diesem Fall die vier Komplexe ebenfalls äquivalent und es ist $\theta_k \equiv 52^\circ 25'$.

Die Matrix (1.2.66) ergibt, dass $\cos(2\gamma_k) = -0,607$ ist.

Wiederum wird geprüft, ob mit diesem Winkel auch die Bedingung (1.2.83) für symmetrisch

liegende Niveaux erfüllt ist. Man erhält aus (1.2.83) mit $D = 0,095 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0,009 \text{ cm}^{-1}$

$$\begin{aligned} \cos \theta_k &= 0,5916 \\ \theta_k &= 53^\circ 44' \end{aligned}$$

Die Abweichung zwischen dem Winkel für äquivalente Komplexe $\theta_k = 52^\circ 25'$, und dem Winkel für symmetrisch liegende Niveaux ist klein.

Die Figur 1.2.14 ergibt, dass $f_{13}^{a,b}$ und $f_{24}^{a,b}$ praktisch zusammenfallen für alle Magnetfelder für $\theta_k \equiv 52^\circ 25'$. Der Unterschied zwischen $f_{13}^{a,b}$ und $f_{24}^{a,b}$ ist ungefähr 5,5 MHz.

Bei fester Frequenz und gegebenem $\theta_k \equiv 52^\circ 25'$ ist die Differenz zwischen $H_{13}^{a,b}$ und $H_{24}^{a,b}$ nur 1 G, also beträchtlich kleiner als die Linienbreite. Es erweist sich damit als vorteilhaft die Orientierung mit $H_0 // a_r$ oder $H_0 // b_r$ und $\theta_k \equiv 52^\circ 25'$ zu wählen, da dann die vier Komplexe äquivalent sind und die Energieniveaux fast symmetrisch zur Abszisse H_0 liegen, sodass man nur eine Pumpfrequenz benötigt.

f) Numerische Bestimmung der Eigenwerte, Eigenfunktionen und der Resonanzmagnetfelder.

l) Eigenwerte, Eigenfunktionen und Matrixelemente.

Die Berechnung der Nullstellen der Gleichung (1.2.68) liefert die Energieeigenwerte. Mit ihnen können die Eigenfunktionen v_k resp. die Entwicklungskoeffizienten a_{ki} in (1.2.67) ermittelt werden. Aus den Grössen a_{ki} folgen die Matrixelemente der Operatoren S_p, S_q, S_r und die in Kapitel 3 definierten Uebergangswahrscheinlichkeiten W_{ik} für stimulierte Emission und Absorption. Das Computer-Programm ergibt auch die Polarisationsrichtungen der Mikrowellen-Magnetfelder für maximale W_{ik} .

Die Figur 1.2.9 zeigt die Energieniveaux des axialen Spin-Hamilton-Operators ($T > T_U$) für $\Theta_k = 54^\circ 44' 8''$. Wie in d) und e) erwähnt, haben dann die vier Komplexe gleiche Energieeigenwerte und sie liegen symmetrisch zur Abszisse H_0 . Fig. 1.2.10 gibt die Verhältnisse für eine allgemeinere Orientierung von H_0 . Die Figuren 1.2.11 und 1.2.12 beziehen sich auf den orthorhombischen Hamilton - Operator. Für $\Theta_k \cong 60^\circ$ liegen die Niveaux nicht exakt symmetrisch zur Abszisse H_0 , vergl. auch Fig. 1.2.14. Die Figur 1.2.12 stellt die Energieniveaux für $T < T_U$ mit $H_0 // r_1$ dar. Man hat 3 nicht äquivalent magnetische Komplexe und deshalb bei gegebener Frequenz (9 GHz) insgesamt 15 verschiedene Resonanzen, wenn H_0 zwischen 0 und 4 kG variiert.

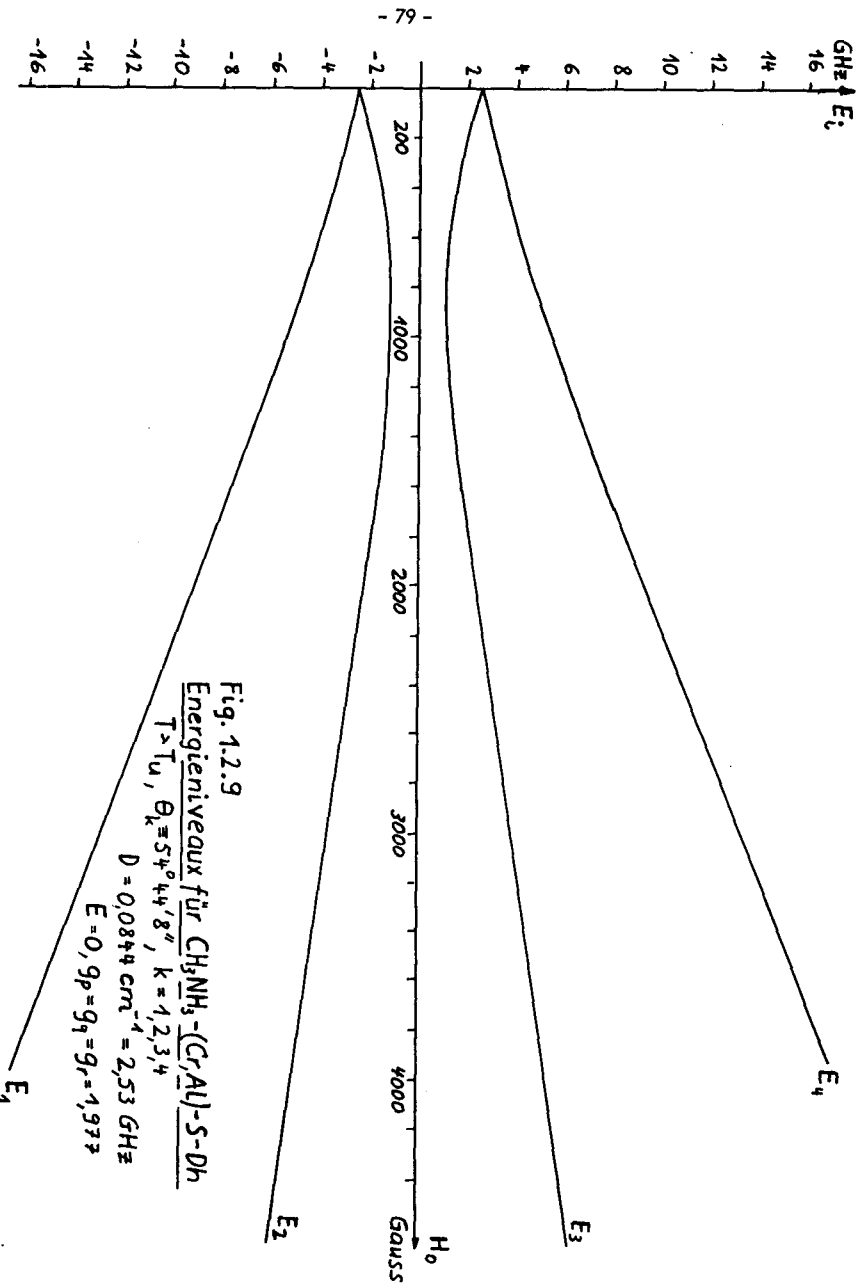


Fig. 1.2.10 Energieiveaux für $T > T_u$

$\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = 70^\circ 34' 43,6''$
 $D = 0,0844 \text{ cm}^{-1} = 2,53 \text{ GHz}$
 $E = 0$
 $g_p - g_q = g_r = 1,977$

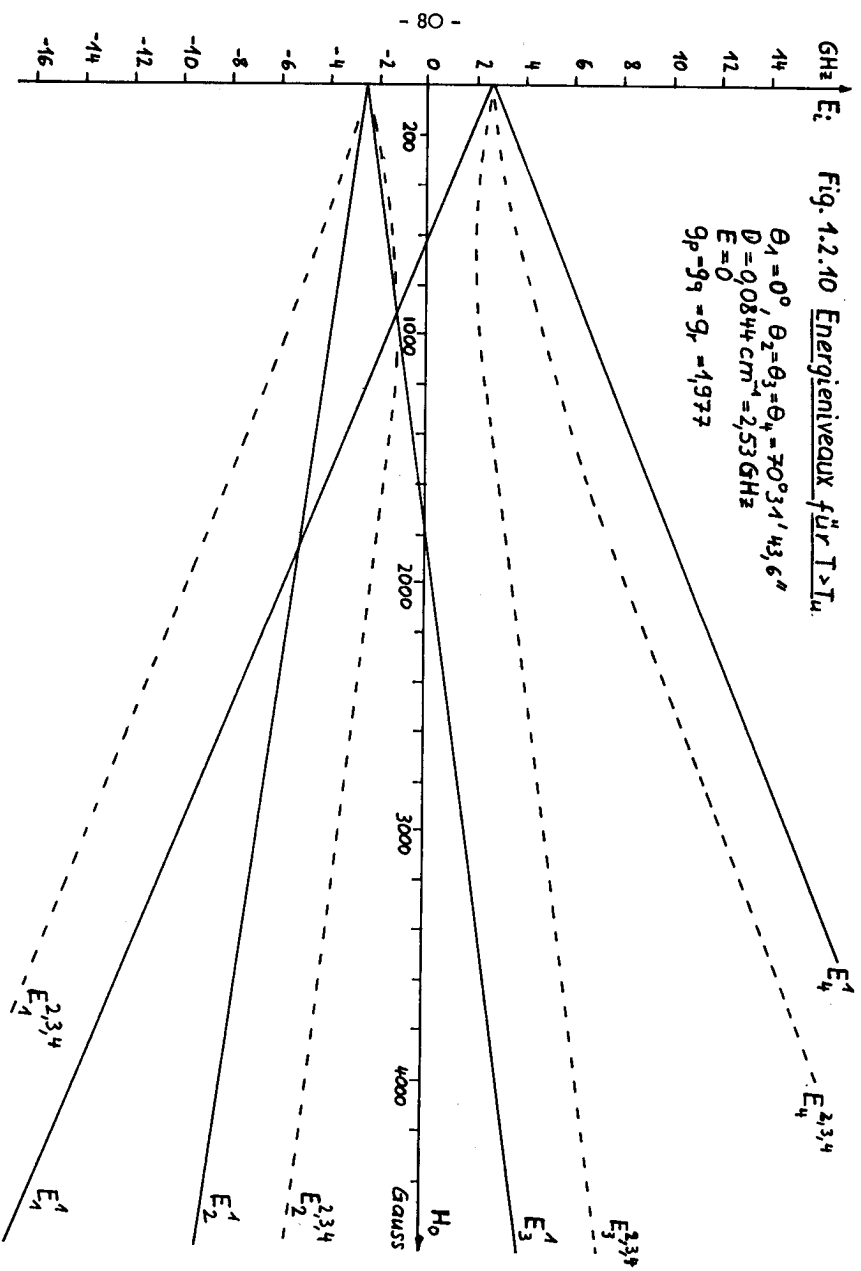
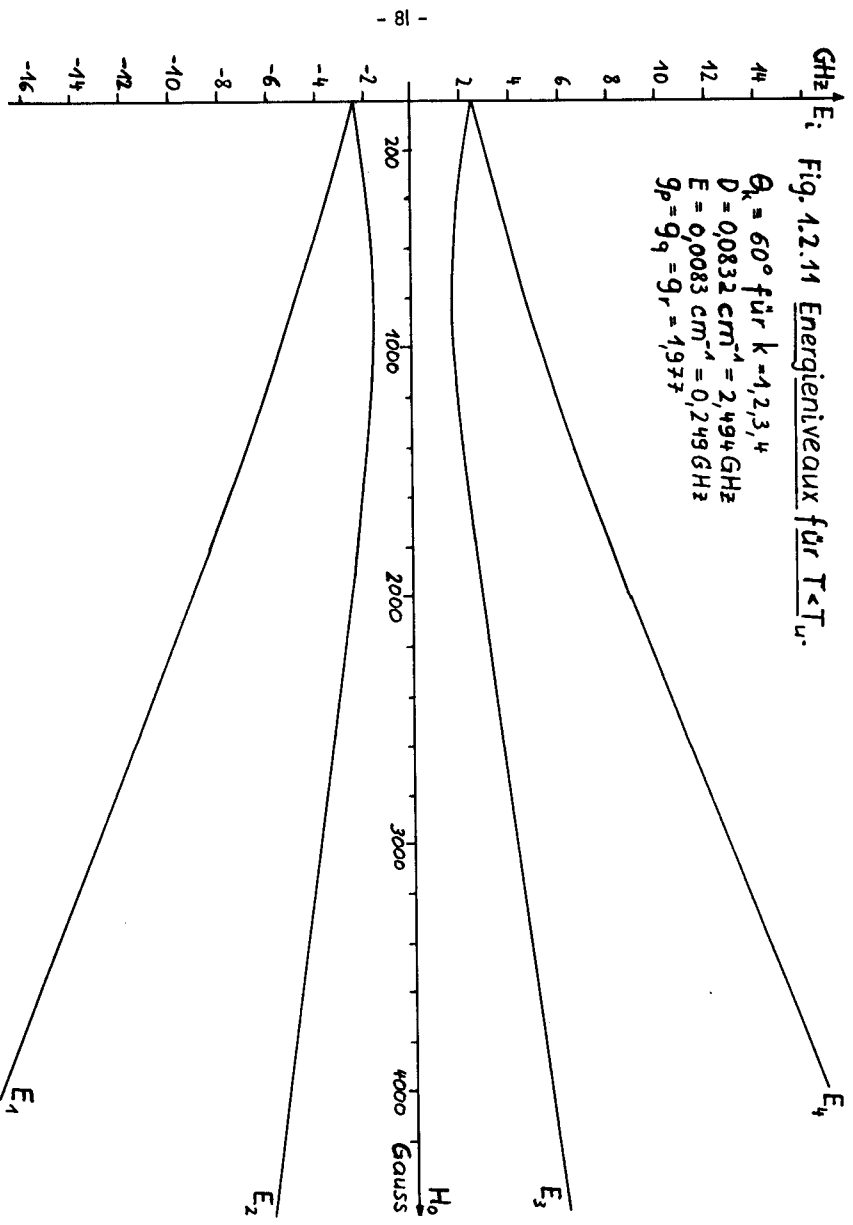
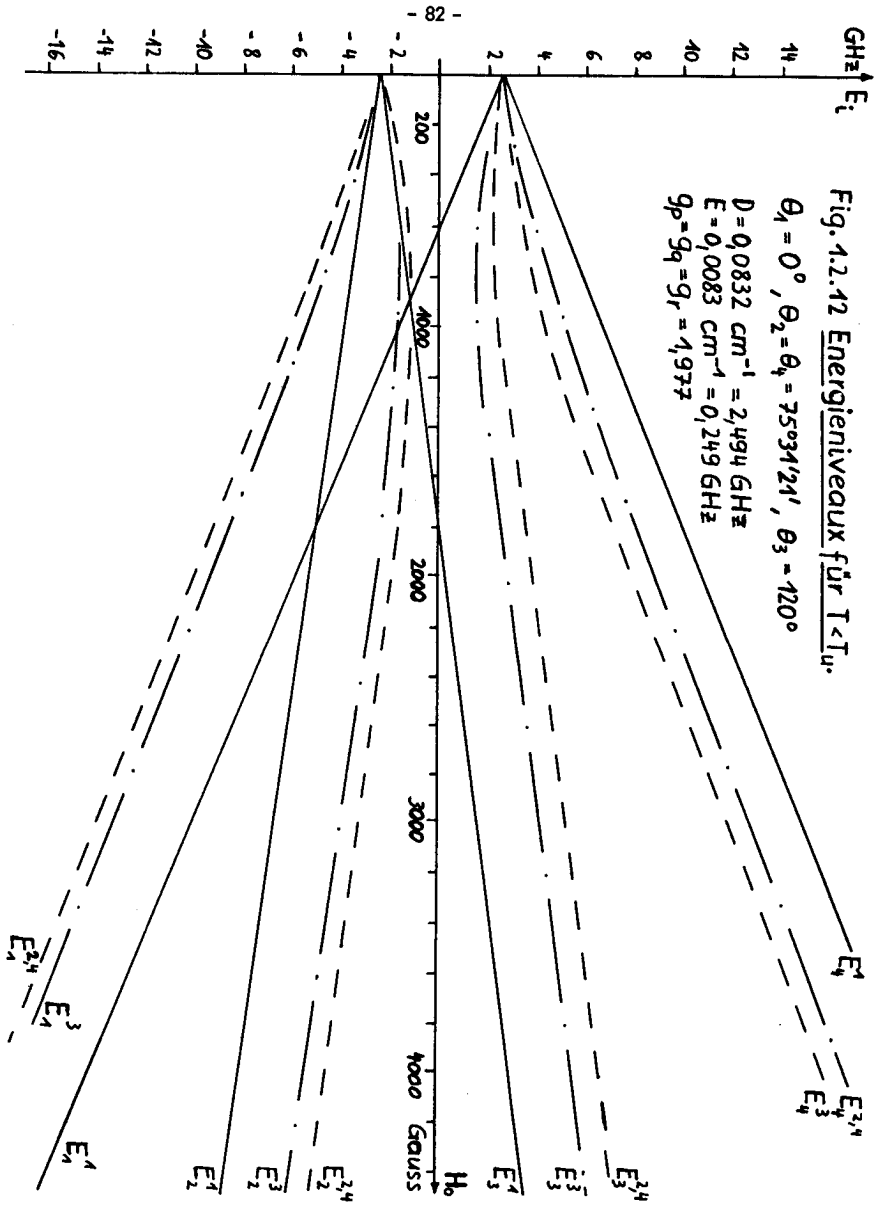


Fig. 1.2.11 Energieniveaux für $T < T_u$.

$\theta_k = 60^\circ$ für $k = 1, 2, 3, 4$
 $D = 0,0832 \text{ cm}^{-1} = 2,494 \text{ GHz}$
 $E = 0,0083 \text{ cm}^{-1} = 0,249 \text{ GHz}$
 $g_p = g_q = g_r = 1,977$





2) Resonanzmagnetfelder bei gegebener Frequenz.

In der paramagnetischen Resonanz wird der Resonator auf eine feste Frequenz abgestimmt und das Magnetfeld H_0 variiert. Deshalb wurde ein Programm entwickelt, das bei gegebener Frequenz f und gegebenen Konstanten Θ_k, γ_k, D, E direkt die Magnetfelder für Resonanz für die einzelnen Uebergänge liefert, sodass man nicht durch Interpolation in den Diagrammen $E(H_0)$ die zu einer Frequenz f gehörenden Resonanzmagnetfelder bestimmen muss. Das Programm könnte noch in der Hinsicht erweitert werden, dass die für bestimmte Grössen $f, \Theta_k, g_p, g_q, g_r, D, E$ berechneten Magnetfelder mit den gemessenen verglichen werden und dann die Konstanten g_p, g_q, g_r, D, E so variiert werden, bis die Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Magnetfelder ein Minimum geworden ist.

Nach Coope [86] kann die Eigenwert-Gleichung (1.2.68) in eine Gleichung umgeschrieben werden, die direkt die Eigenwertdifferenzen, d.h. die Uebergangsfrequenzen f_{ik} liefert. Diese neue Gleichung ist vom 6. Grad in f_{ik} und ihre Koeffizienten enthalten $\Theta_k, \gamma_k, D, E, g_p, g_q, g_r$ und H_0 in Form von Polynomen. Ordnet man nach Potenzen von H_0 und setzt $f \equiv f_{ik}$ für alle i und k , so erhält man eine Gleichung 6. Grades in H_0^2 . Wenn f klein gewählt wird, dann sind einzelne Resonanzmagnetfelder H_{ik} komplex, wie aus den Figuren 1.2.13 und 1.2.14 ersichtlich ist.

Die Fig. 1.2.13 gibt den Verlauf von f_{ik} bei $\Theta_k = 54^\circ 44,8''$ und $T > T_U$ für die verschiedenen Uebergänge in Funktion von H_0 . Wie schon in d) und e) bemerkt, sind dann die vier Komplexe äquivalent und die Energieniveaux liegen symmetrisch zur H_0 -Achse im $E(H_0)$ -Diagramm, d.h. es ist $f_{13} = f_{24}$ und $f_{34} = f_{12}$. Für $f_{23} < 2D = 5,064$ GHz hat $f_{23}(H_0)$ 2 verschiedene Resonanzmagnetfelder wegen der Krümmung von $E_2(H_0)$ und $E_3(H_0)$ im Bereiche kleiner Magnetfelder.

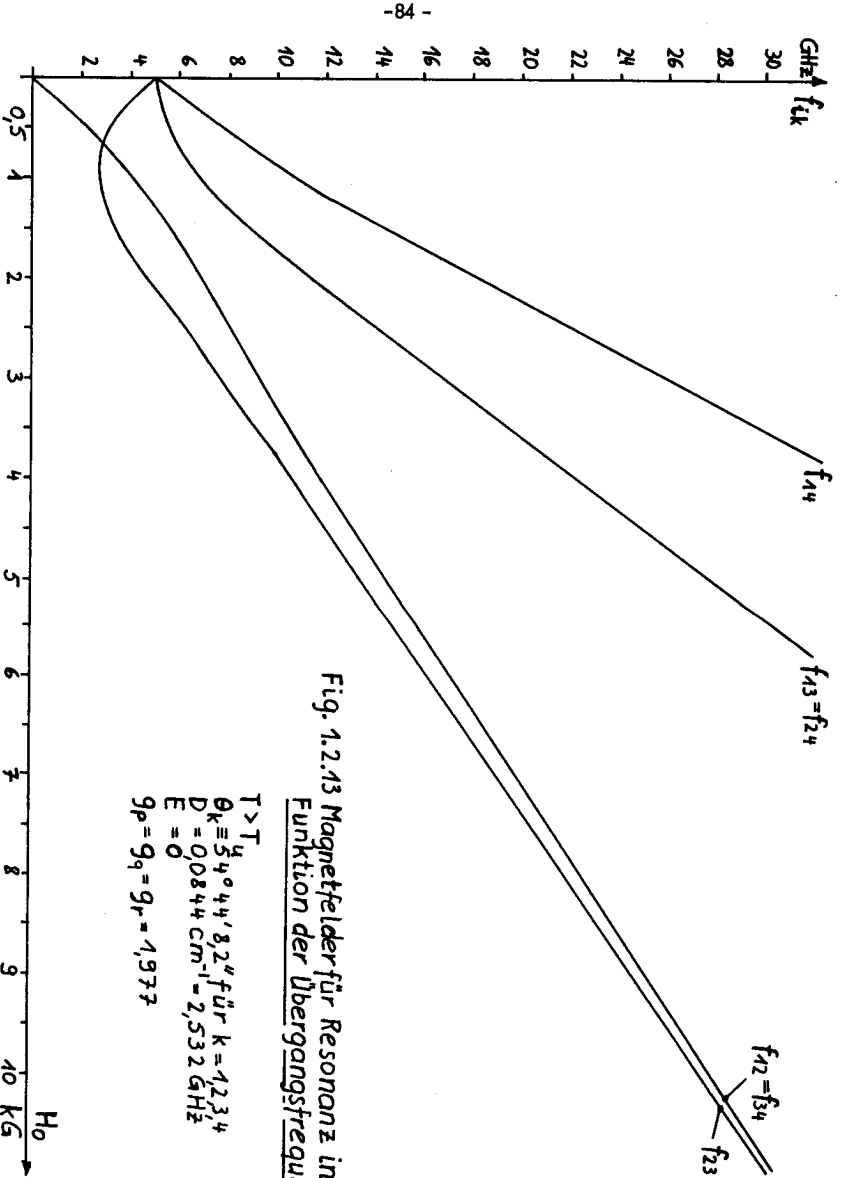


Fig. 1.2.13 Magnetfelder für Resonanz in
Funktion der Übergangsfrequenzen f_k .

$T > T_4$
 $\theta_k = 54^\circ 44' 8,2''$ für $k = 1, 2, 3, 4$
 $D = 0,0844 \text{ cm}^{-1} = 2,532 \text{ GHz}$
 $E = 0$
 $g_p = g_q = g_r = 1,977$

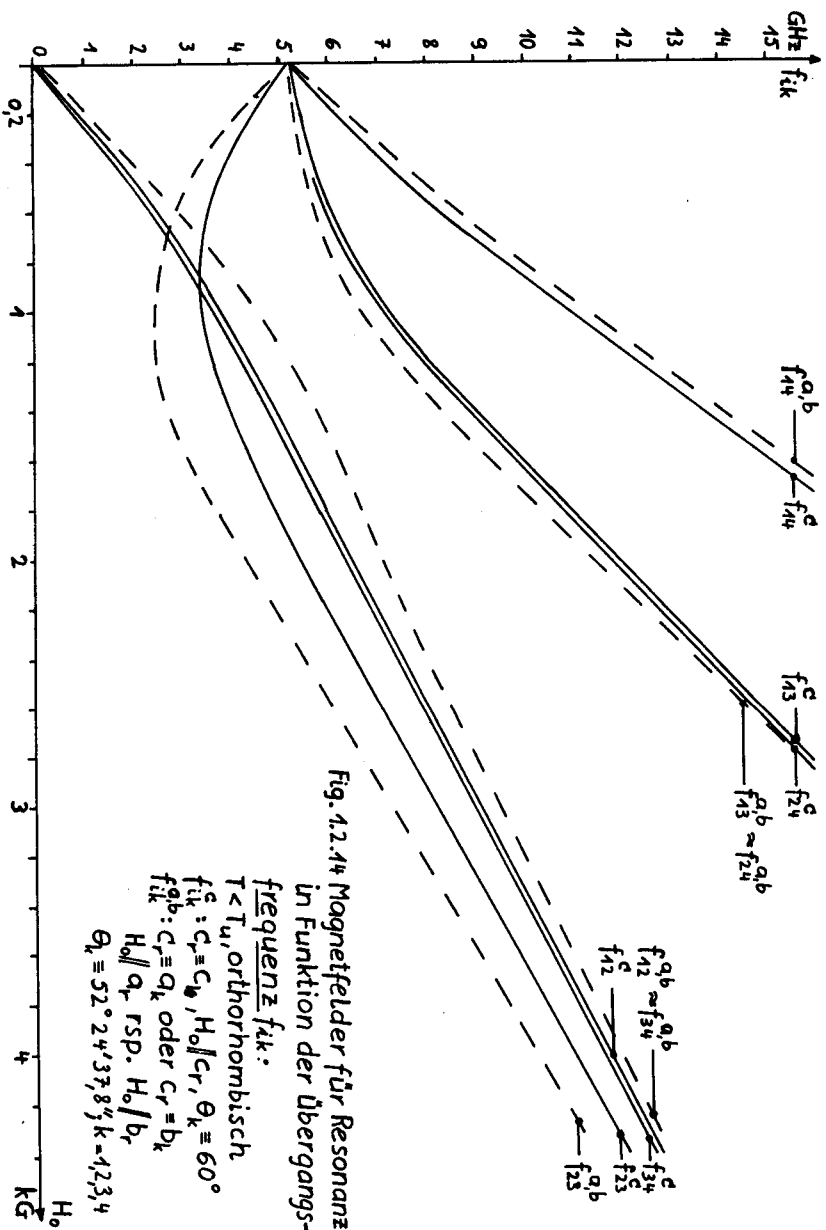


Fig. 12.44 Magnetfelder für Resonanz in Funktion der Übergangsfrequenz fik:

$T < T_u$, orthorhombisch.
 für $c_r = c_u, H_0 \perp c_r, \theta_k = 60^\circ$
 $f_{ik}^{a,b}: c_r = a_k$ oder $c_r = b_k$
 $H_0 \parallel a_r$ resp. $H_0 \parallel b_r$
 $\theta_k = 52^\circ 24' 37,8''; k = 1, 2, 3, 4$

In Figur 1.2.14 ist $f_{ik}(H_o)$ für das orthorhombische Spektrum angegeben, für die Fälle $H_o // c_k$ wobei $c_k // a_r, b_r, c_r$, vergl. Abschnitt d) und e). Für die letzteren beiden Fälle ist mit einem Fehler von ca. 1 G, $H_{13}^{a,b} \cong H_{24}^{a,b}$ oder mit einem Fehler von ca. 5,5 MHz $f_{13}^{a,b} \cong f_{24}^{a,b}$, vergl. e).

1.3. Literatur zu Kapitel I.

- [1] P. Groth, Kristallographie, Teil 2, S. 553 u. 564.
- [2] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, 3, S. 872, X, g 26
- [3] H.P.Klug, J.Am.Chem. Soc. 62, 1940, 2992.
- [4] H.P. Klug, G.L.Kieffer, J. Am. Chem. Soc. 65, 1943, 2071.
- [5] F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric Crystals, (Pergamon Press London, 1962).
- [6] H. Lipson, Phil.Mag. 14, 1935, 887
- [7] R. Hoshino, J. Ph. Soc. Jap. 16, 1961, 835.
- [8] M.P. Zaitseva, L.I. Zherebtsova, I.S.Vinogradova, Bull. Acad.Sci. USSR, Phys. Ser. 29, 1965, 920.
- [9] J.M. Baker, Proc. Phys. Soc. B 69, 1956, 633.
- [10] G.M. Venkatesh, P.S. Narayanan, J. Ind. Inst.Sci. 52, 1970, 209
- [11] I.S. Vinogradova, L.G. Falaleeva, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 33, 1969, 231
- [12] G. Okaya, M.S. Ahmed, R. Pepinsky, V.Vand, Zeitschr. für Kristallographie 109, 1957, 367.
- [13] D.E. O'Reilly, Tung Tsang, Phys. Rev. 157, 1967, 417

- [14] Strukturbericht 3, 1933 - 1935, 108
- [15] M.I. Kay, A.C. Larson, Acta Cryst. 21, 1966, 383.
- [16] D.M.S. Bagguley, Proc. Roy. Soc. 204, 1951, 188.
- [17] G. Burns, Proc. of the 11th Coll. Ampere, Eindhoven, 1962, 461
- [18] H. Lipson, Proc. Roy. Soc. A 151, 1935, 347.
- [19] S. Hausühl, Zeitschrift. für Kristallographie 116, 1961, 371.
- [20] D.T. Cromer, M.I. Kay, A.C. Larson, Acta Cryst. 21, 1966, 383
- [21] A.H.C. Ledsham, H. Steeple, Acta Cryst. B 24, 1968, 320.
- [22] A.C. Larson, D.T. Cromer, Acta Cryst. 22, 1967, 793.
- [23] D.T. Cromer, M.I. Kay, Acta Cryst. 22, 1967, 800.
- [24] A.H. Ledsham, H. Steeple, W. Huges, Acta Cryst. B 26, 1970, 1240
- [25] W.E. Gardner, G.E. Bacon, Proc. Roy. Soc. A 246, 1958, 78
- [26] H. Lipson et al., Proc. Roy. Soc. A 148, 1935, 664
- [27] A.S. Sonin, I.S. Zheludev, Soc. Phys. Cryst. 4, 1959, 460
- [28] R.O.W. Fletcher, H. Steeple, Acta Cryst. 17, 1964, 290.

- [29] H. Lipson, *Nature* 135, 1935, 912.
- [30] A.H.C. Ledsham, H. Steeple, *Acta Cryst.* B 24, 1968, 1287.
- [31] A. Manoogian, A.G. Danilov, *Can. J. Phys.* 48, 1970, 1448.
- [32] D.T. Cromer, M.I. Kay, A.C. Larson, *Acta Cryst.* 22, 1967, 112.
- [33] S. Hausühl, *Optik* 24, 1966/67, 146.
- [34] A.C.H. Ledsham, H. Steeple, *Acta Cryst.* B 25, 1969, 398.
- [35] L.L. Moseley, R.O.W. Fletcher, *Acta Cryst.* A 25, 1969, Supplement, S. 230, XVIII - 23.
- [36] R.O.W. Fletcher, H. Steeple, *Acta Cryst.* 15, 1962, 960.
- [37] K.H. Grünthaler, *Kristallphysikalische Untersuchungen über das Verhalten der Alaune bei tiefen Temperaturen*, Dissertation 1965, Eberhard-Karls-Univ. Tübingen.
- [38] V.M. Kozhin, M.P. Zaitseva, *Sov. Phys. Cryst.* 14, 1969, 277.
- [39] M.P. Zaitseva, L. Zherebtsova, I.S. Vinogradova, *Proc. of the Int. Meet. on Ferroelectricity, Prague, 1966*, 1, 341.
- [40] A.J. Michael, *Zeitschrift für Krist.* 129, 1969, 351.
- [41] T. Ashworth, H. Steeple, *Cryogenics* 8, 1968, 225.
- [42] R.O.W. Fletcher, H. Steeple, *Acta Cryst.* 14, 1961, 891.

- [43] M.P. Zaitseva, L. I. Zherebtsova, , Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 31, 1961, 1188
- [44] R.S. Krishnan, P.S. Narayanan, G. M. Venkatesh, P. Schmitt, J.Phys. Soc. Jap. 28, 1970, Supplement Proc. 2nd Meet on Ferroelectricity, Tokyo, 1969
- [45] I.S. Vinogradova, L. G. Falaleeva, Sov. Phys. Solid State, 10 , 1969, 1727.
- [46] R. Finklenstein, J.H. Van Vleck, J. Chem. Physics 8, 1940, 790.
- [47] H.L. Schäfer, G. Gliemann, Principles of Ligand field theory, 1961, S. 21.
- [48] H. Watanabe , Operator methods in ligandfield theory, 1966.
- [49] C.J. Ballhausen, Introduct. to ligand field theory, Mac Graw Hill, 1962.
- [50] E.U. Condon, G.H. Shortly, The Theory of Atomic spectra, 2nd ed. Cambr.Univ. Press, 1953.
- [51] H. Hartmann, H.L. Schäfer, Zeitschrift f. Naturforsch. 6a, 1951, 760.
- [52] J. Tanabe, S. Sugano, Disc. Faraday Soc. 26, 1958, 43.
- [53] S. Sugano, Suppl. of Progress Theor. Physics Japan No. 14, 1960, 66.
- [54] J. Eisenstein, Rev. Mod. Physics, 24, 1952, 74.
- [55] K.D. Bowers, J. Owen, Rept. Progr. Physics, 18, 1955, 304.
- [56] B. Bleany, K.W.H. Stevens, Rept. Progr. Physics, 16, 1953, 108.

- [57] C.A. Witmer, R.T. Weidner, J.S. Hisang, P.R. Weiss, *Phys. Rev.* 74, 1948, 1478.
- [58] C.F. Davis, M.W.P. Strandberg, *Phys. Rev.* 105, 1957, 447.
- [59] P.R. Weiss, *Phys. Rev.* 73, 1948, 470.
- [60] G.F. Koster, J.O. Dimmoch, R.G. Wheeler, H. Statz, *Properties of the thirty-two point groups*, MIT-Press, Cambr. 1963.
- [61] J.H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 7, 1939, 61, 72.
- [62] H.M. Gladney, J.D. Swalen, *J. Chem. Phys.* 42, 1965, 1999.
- [63] Y.Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jap.* 13, 1958, 880.
- [64] P.H.E. Meijer, *Physica* 17, 1951, 899.
- [65] O.G. Holmes, D.S. Mc Clure, *J. Chem.Ph.* 26, 1957, 1686.
- [66] M.T. Hutschings, *Solid State Physics*, 16, 1964, 227.
- [67] S.A. Altschuler, B.M. Kosyrev, *Paramagnetische Elektronenresonanz*
Teubner, Leibzig 1963, S 36 ff.
- [68] W. Low, *Paramagnetic resonance, Solid State Physics, Suppl. 2*, 1959.
- [69] M. Tinkham, *Advanced quantum mechanics of atoms, molecules and solids*,
Dept. Physics Univ. of California, Berkeley, Physics 223 A.
- [70] A. Abragam, B. Bleany, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*,
Clarendon Press 1970.

- [71] W.G. Penney, R. Schlapp, Phys. Rev. 41, 1932, 194.
- [72] C.K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. 11 , 1957, 53, 1223.
- [73] J. Owen, Disc. Faraday Soc. 19, 1955, 127.
- [74] T.M. Dunn, J. Chem. Soc. 1959, 623.
- [75] A.J. Freeman, R.E. Watson, Phys. Rev. 120, 1960, 1254.
- [76] B.R. Garvey, J. Chem. Phys. 41, 1964, 3743.
- [77] R.C. Kemp, J. of Physics C1, 1968, 1228.
- [78] G.F. Dionne, J.A. Mc Kinnon, Phys. Rev. 172, 1968, 325.
- [79] S. Sugano, J. Tanabe, Disc. Faraday Soc. 26, 1958, 43.
- [80] L. Couture, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 1956, 516
- [81] M.H.L. Pryce, Proc. Phys. Soc. A 63, 1950, 25.
- [82] A. Abragam, M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. A 205, 1951, 135
- [83] R.M. Macfarelane, J. Chem. Phys. 39, 1963, 3118.
- [84] D.E. Rimmer, D.F. Johnston, Proc. Phys. Soc. 89, 1966, 943, 953.
- [85] V.I. Avakumov, Optics and Spectroscopy 13, 1962, 332.
- [86] J.A.R. Coope, J. Chem. Phys. 44, 1966, 4431.

2. FERROELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN DER ALAUNE

2.1. Uebersicht über die ferroelektrischen Alaune.

Nach Jona et al. [1] und Grünthaler [2] haben die ferroelektrischen Alaune folgende Umwandlungstemperaturen T_U , Sättigungswerte der spontanen Polarisation P_s und Koerzitiv -Felder E_c :

Alaun	Strukturtyp bei 300°K [3],[4],[5]	T_U °K [1]	T_U °K [2]	P_s mC/m ² [4]	E_c kV/m [4]	Ferroelektrisch?
NH ₄ - Al - S - Dh	α	71	75	-	-	-
NH ₄ - Ga - S - Dh	α	110	111	-	-	-
NH ₄ - Fe - S - Dh	?	88	104	4	3300	F
NH ₄ - Cr - S - Dh	α	85	96	-	-	-
NH ₄ - V - S - Dh	β	116	120	10	1200	F
NH ₄ - In - S - Dh	α	127	130	12	1000	F
NH ₄ - Al - Se - Dh	α		100	-	-	-
NH ₄ - Ga - Se - Dh	α		153	-	-	-
NH ₄ - Cr - Se - Dh	?		158	-	-	-
CH ₃ NH ₃ - Al - S - Dh	$\alpha, \beta, \alpha\beta$	177	178	10	600	F
CH ₃ NH ₃ - Ga - S - Dh	?	171	176	?	?	F
CH ₃ NH ₃ - Fe - S - Dh	β	167	173	13	600	F
CH ₃ NH ₃ - Cr - S - Dh	β, α	164	171	10	600	F
CH ₃ NH ₃ - V - S - Dh	?	157	167	9	600	F
CH ₃ NH ₃ - In - S - Dh	?	170	168	12	600	F
CH ₃ NH ₃ - Al - Se - Dh	β	216	217	12	900	F
ND ₄ - Fe - S - Dd	?	88		4	3000	F
CH ₃ ND ₃ - Al - S - Dd	?	177		10	600	F

F : Ferroelektrisch
Dh : Duodekahydrat
Dd : Duodekadeuterat

Diskussion dieser Tabelle.

1) Ferroelektrizität und Radien der ein- und dreiwertigen Ionen.

Bei den Ammonium-Alaunen tritt erst Ferroelektrizität ein, wenn der Radius des dreiwertigen Ions eine gewisse Grösse erreicht hat, dagegen sind alle Methylammonium-Alaune ferroelektrisch. Die Uebergangstemperaturen liegen bei gleichem dreiwertigen Ion bei ersteren Alaunen höher als bei letzteren. Werden in den Methylammonium-Alaunen dreiwertige Ionen mit grösserem Radius eingebaut dann nimmt T_U ab, bei den Ammonium-Alaunen dagegen nimmt T_U eher zu. Die Radien der ein- und dreiwertigen Ionen finden sich im Abschnitt 1.1.1.

2) Deuterierung in den ferroelektrischen Alaunen.

Die Deuterierung hat weder beim $NH_4 - Fe - S - Dh$ noch beim $CH_3NH_3 - Al^{II} - S - Dh$ einen Einfluss auf T_U , P_s und E_c . Die bei den Alaunen vorhandenen Wasserstoff-Brückenbindungen, vergl. Abschnitte 1.1.2, 1.1.3 haben also keinen direkten Einfluss auf das ferroelektrische Verhalten. Dies steht z.B. im Gegensatz zu KH_2PO_4 und andern Ferroelektrika mit Wasserstoff-Brückenbindungen.

3) Substitution von SeO_4^{--} statt SO_4^{--} .

Bei den Ammonium- und bei den Methylammonium-Alaunen beeinflusst diese Substitution die Uebergangstemperatur T_U . Sie nimmt zu. Bei den ferroelektrischen Alaunen steigen P_s und E_c .

2.2. Stellung der Alaune innerhalb der ferroelektrischen Stoffe.

Im folgenden wird versucht die ferroelektrischen Alaune nach dem durch Jona et al. [1] gegebenen Schema einzuordnen.

1) Ferroelektrische Kristalle mit Wasserstoff-Bindungen.

Nach den Abschnitten 1.1.2 und 1.3.3 haben die Alaune Wasserstoff-Brückenbindungen, die nach Abschnitt 2.1 allerdings keinen direkten Einfluss auf die Ferroelektrizität haben.

2) Anzahl erlaubter Richtungen für die spontane Polarisation.

Die Alaune haben in der paraelektrischen Phase kubische Symmetrie mit Punktgruppen 23 oder m3. Es gibt 3 äquivalente Richtungen $[100]$ längs denen die spontane Polarisation in der ferroelektrischen Phase liegen kann.

3) Zentrosymmetrische Punktgruppe in der paraelektrischen Phase.

In der Literatur über Kristallstrukturbestimmungen an Alaunen, vergl. Kap. 1.1 werden die Punktgruppen 23 und m3 für die paraelektrische Phase erwähnt. Nach Jona et al. [1] wurde bei den ferroelektrischen Alaunen in der paraelektrischen Phase kein Piezoeffekt festgestellt, sodass die Punktgruppe eher m3, d.h. zentrosymmetrisch ist. Die mit dem Erscheinen der spontanen Polarisation verknüpfte spontane Deformation ist deshalb elektrostrikativ und proportional zu P_s^2 . Es tritt dabei eine Verkürzung oder Streckung der 3 Achsen der Einheitszelle ein, sodass sie orthorhombisch wird. Im Falle der Punktgruppe 23 ist die spontane Deformation piezoelektrisch und proportional zu P_s und sie führt zu einer Scherung, d.h. die Einheitszelle wird monoklin deformiert, vergl. auch Abschnitt 2.3.

4) Klassifikation nach der Grösse der Curie-Konstanten.

Die ferroelektrischen Alaune haben eine Curie-Konstante von 10^3 °K, Barium-Titanat dagegen eine solche von 10^5 °K.

Nach Jona et. al. [1] folgt für Ferroelektrika, die Dipole enthalten, welche zwei stabile Lagen einnehmen können, $C \approx 1000$ °K. Dieser Wert von C wird von Seignette-Salz, KDP und den Alaunen angenommen.

Schwingen dagegen Ionen in einem anharmonischen Potential und erzeugen dadurch ein Dipolmoment, so wird $C \approx 10^5$ °K, was für BaTiO₃ der Fall ist.

Diese Klassifikation der Alaune nach dem Wert von C fällt mit der Art des Ueberganges zusammen:

$C \approx 10^3$ Uebergang von Ordnungs-Unordnungs-Typus

$C \approx 10^5$ Uebergang vom Verschiebungs-Typus

Die Alaune gehören also demnach zum ersten Uebergangstypus. Nach Gleason [6] ergeben Messungen mit dem Mössbauer-Effekt im ferroelektrischen NH₄ - Fe - S - Dh aber, dass ein Uebergang 1. Ordnung vom Verschiebungstypus vorliegt.

2.3. Symmetrie - Aspekte des Phasenüberganges bei den ferroelektrischen Alaunen.

Wenn die Symmetriegruppe G_p der paraelektrischen Phase sowie die Richtung der spontanen Polarisation P_s bezüglich der Kristallachsen dieser Phase gegeben sind, so ist nach dem Curie-Prinzip auch die Gruppe G_f der ferroelektrischen Phase gegeben und umgekehrt, vergl. Blinc [8], Shuvalov [9].

Nach Abschnitt 2.2 finden sich in der Literatur für die ferroelektrischen Alaune die Punktgruppe 23 oder m3 für die paraelektrische Phase. Beide Punktgruppen gehören zum kubischen System und es gibt nach dem Experiment $2 \times 3 = 6$ äquivalente Richtungen $[100]$ längs denen die spontane Polarisation gerichtet sein kann. Nach Shuvalov [9] und Zheludev [10] erhält man für die bei den Punktgruppen 23 und m3 folgende Punktgruppen und Eigenschaften der ferroelektrischen Phase:

1) Punktgruppe 23.

Die ferroelektrische Punktgruppe ist 2 und gehört zum monoklinen System. Neuere Kristallstrukturbestimmungen ergeben aber die orthorhombische Punktgruppe $mm2$ in der ferroelektrischen Phase, vergl. Abschnitt 1.1 sowie 2.) unten. Die Anzahl möglicher Domänenorientierungen ist durch den Quotienten der Ordnungen N_p, N_f der Gruppen G_p resp. G_f gegeben, d.h. mit $N_p = 12, N_f = 2$ folgt $N_p/N_f = 6$. Wegen der tiefen Symmetrie der Punktgruppe 2 sind aber praktisch nicht alle möglichen Domänenrichtungen verwirklicht.

Die Punktgruppe 23 ist nicht zentrosymmetrisch. Deshalb treten in der Entwicklung des Gibbs'schen Potential G nach Potenzen der spontanen Polarisation Terme der Form $(P_1 \cdot P_2 \cdot P_3)$ auf. Nach der Theorie von Landau für Phasenübergänge 2. Ordnung ist dann nur ein Phasenübergang 1. Ordnung möglich, vergl. Blinc [8].

2) Punktgruppe $m\bar{3}$.

Nach Shuvalev [9] und Zheludev [10] ist die Punktgruppe der ferroelektrischen Phase $mm2$, d.h. orthorhombisch. Diese Punktgruppe wurde bei neueren Kristallstruktur-Bestimmungen durchwegs gefunden, vergl. Kapitel 1.1. Die Anzahl möglicher Domänen-Orientierungen ist wiederum 6. Die spontane Polarisation ist nach [9] parallel zu einer zweizähligen Achse der Gruppe $m\bar{3}$, d.h. parallel zu einer $[100]$ -Richtung, orientiert was mit den experimentellen Befunden übereinstimmt, vergl. [1].

Die Entwicklung des Gibbs'schen Potentials G nach Potenzen von P_s enthält wegen der Inversionssymmetrie der Gruppe $m\bar{3}$ keine Terme der Form $(P_1 \cdot P_2 \cdot P_3)$. Nach der Theorie von Landau für Phasenübergänge 2. Ordnung ist dann ein Phasenübergang 2. Ordnung zulässig. Die Messungen ergeben aber, dass der Koeffizient γ im Term $\frac{1}{4} \gamma P^4$ in der Entwicklung von G nach Potenzen von P_s negativ ist, sodass nach Blinc [8] ein Phasenübergang 1. Ordnung vorliegt.

2.4 Ueberblick über molekulare Erscheinungen, die mit der Ferroelektrizität von Methylammonium-Alaunen verbunden sind.

Die Alaune haben die chemische Formel $A^{1+} B^{3+} (XO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. Nach Abschnitt 2.1. werden die Phasenumwandlungstemperatur und die ferroelektrischen Eigenschaften durch die Art der Ionen A^{1+} , B^{3+} und X bestimmt.

Im folgenden soll für den Methylammonium-Alaun ein Ueberblick über das Verhalten der einzelnen Ionen bei einer Variation der Temperatur gegeben werden.

1) $CH_3NH_3^+$ - Gruppe.

Nach R. Hoshino [11] und Zaitseva [12] ergibt das NMR-Spektrum dieser Gruppe für $T > 160^\circ K$ resp. $T > 167^\circ K$ eine schmale Linie, d.h. das Molekül beginnt ab dieser Temperatur zu rotieren. Diese Temperaturen liegen beträchtlich unter der Phasenumwandlungs-

temperatur von 177° K. In der Arbeit von Kohin [13] wurde $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al-S} - \text{Dh}$ bestrahlt und die CH_3NH_3^+ - Radikale mit EPR nachgewiesen. Das Radikal beginnt zwischen 140° K und 170° K zu rotieren und ist unterhalb 140° K blockiert. Auch Burns [14] findet, dass Rotation dieser Gruppe unterhalb 177° K vorkommt. Auch im nichtferroelektrischen $\text{NH}_4 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ hört die Rotation von NH_4^+ erst beträchtlich unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur von 77° K auf, vergl. Grande [15] und Burns [14].

O' Reilly et al. [16] haben die Relaxationszeiten die Protonenresonanz von CH_3 in $\text{CH}_3\text{ND}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ gemessen. Die Temperaturen, bei denen die Minima und Maxima der Relaxationszeiten im festen und rotierenden Koordinatensystem auftreten, hängen nicht vom Grad der Deuterierung ab, wohl aber die Werte dieser Extrema. Der Verlauf der Relaxationszeiten in Funktion der Temperatur lässt sich erklären, wenn angenommen wird, dass bei 105° K eine Relaxation der Rotation der CH_3^+ um die dreizählige Achse [111], die parallel zur C-N-Bindung liegt, eintritt und bei 120° K ein Umklappprozess um 180° um eine Achse senkrecht zur C-N-Bindung stattfindet.

Die Bestimmung des Infrarot- und Raman-Spektrums in $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ und einigen anderen Methylammonium-Aluminium-Alaunen durch Krishnan [17], Venkatesh et al. [18] ergibt, dass CH_3NH_3^+ in der paraelektrischen Phase die Symmetrie C_{3v} in der ferroelektrischen dagegen C_1 hat. Die Umgebung des Moleküls ist in beiden Phasen ungefähr gleich.

Messungen der spezifischen Wärme von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ in Funktion der Temperatur ergeben Anomalien bei 176° K und $175,706^{\circ}$ K. Die erste Anomalie wird auf den Beginn der freien Rotation des Moleküls CH_3NH_3^+ zurückgeführt, die zweite ist vielleicht einem Ordnungsprozess dieses Moleküls zuzuschreiben, bei dem es sich parallel zu drei zueinander senkrechten Achsen in der orthorhombischen Phase anordnet, vergl. Ashworth et al. [21].

Auch in anderen Verbindungen, die CH_3 -Gruppen enthalten werden dielektrische Anomalien sowie eine Verengung der Kernresonanz-Linie dieser Gruppe oberhalb einer kritischen Temperatur beobachtet. Nach Powles [19] trifft das z.B. auf die Verbindungen CH_3CCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CClNO}_2$ zu, bei denen oberhalb einer gewissen Temperatur

die CH_3^+ Gruppe rotiert. Unterhalb $264,5^\circ \text{K}$ ist $\text{Ca}_2 \text{Sr} (\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{COO})_6$ ferroelektrisch. Die Methylgruppe rotiert aber nach Kernresonanz-Messungen bis 103°K hinunter und friert erst dort ein, vergl. Aleksandrov et al. [19].

2) Die SO_4^{--} - oder SeO_4^{--} -Gruppe.

Nach Larson et al. [22] ist bei α -Alaunen ein Teil der SO_4^{--} -Gruppen angeordnet wie in den γ -Alaunen, vergl. 1.1.2.3. Diese Inversion der Sulfat-Ionen tritt nach Ledsham et al. [23] auch bei den β -Alaunen auf. Der ferroelektrische Phasenübergang ist aber nicht mit einem Ordnungsprozess von diesen invertierten Sulfat-Gruppen verbunden, da die von Ashworth [21] gemessene Entropiedifferenz beim Uebergang $9,7 \text{ J} / (\text{mol } ^\circ \text{K})$ beträgt, wovon $9,14 \text{ J} / (\text{mol } ^\circ \text{K})$ dem Beginn der Rotation der $\text{CH}_3 \text{NH}_3^+$ -Gruppe zuzuschreiben sind. Eine Umorientierung der invertierten Sulfat-Gruppen ergäbe weitere $6 \text{ J} / (\text{mol } ^\circ \text{K})$. Ausserdem ist die anomale Lage dieser Gruppe auch bei tiefen Temperaturen vorhanden. Nach Ledsham [23] scheint das Sauerstoff-Atom der SO_4 -Gruppe, das zusammen mit dem Schwefelatom auf der dreizähligen Achse [111] sitzt extreme thermische Bewegungen auszuführen, die einen grossen Temperaturfaktor des Strukturfaktors hervorrufen.

3) Die $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ - und $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Gruppen.

Nach Dionne et al. [24] wird das orthorhombische EPR-Spektrum bei Rb-, Tl-, K-, Al-, Ti-, S-, Dh auf eine Verschiebung der $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Gruppe längs drei zur Körperdiagonale der Einheitszelle senkrecht stehenden Richtungen zurückgeführt.

Dionne et al. [24] weisen darauf hin, dass dies auch bei $\text{CH}_3 \text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ zutreffen könnte.

Aus den Struktur-Daten für tiefe Temperaturen für $\text{CH}_3 \text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ nach Fletcher et al. [25] ist zu entnehmen, dass sich das Aluminium-Ion nicht im Schwerpunkt des aus 6 H_2O gebildeten Oktaeders befindet, sondern um ca. $0,123 \text{ \AA}$ verschoben ist. Vinogradova et al. [26] haben die Kernresonanz von Al^{27} in $\text{CH}_3 \text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ gemessen und sie erhalten annähernd Uebereinstimmung zwischen dem berechneten und ge-

messenen elektrischen Feldgradient-Tensor, wenn diese Verschiebung des Aluminium-Ions berücksichtigt wird, denn der Dipol-Beitrag der H_2O -Moleküle zum Feld-Gradient-Tensor wird durch diese Verschiebung stark vergrößert.

2.5. Thermodynamische Theorie der Alaune.

2.5.1 Experimentelle Befunde zur Ordnung des Phasenüberganges.

Messungen an $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ zeigen, dass bei der Phasenumwandlungstemperatur T_u die spontane Polarisation P_s vom Wert 0 aus einen Sprung macht, vgl. Iona et al. [1], Zaitseva et al. [27]. Nach Kozhin et al. [28] ändern sich bei T_u die Gitterkonstanten und die Dichte des Kristalles sprunghaft. Bei der Messung der Doppelbrechung in Funktion der Temperatur tritt eine thermische Hysterese auf, vgl. Grünthaler [2]. Die Umwandlungstemperatur T_u und die Curie-Weiss-Temperatur T_o fallen nicht zusammen, es ist $T_u = 177^\circ\text{K}$ und $T_o = 168,5^\circ\text{K}$ nach [1]. Die Konstante γ im Term $\frac{1}{4}\gamma P^4$ der Entwicklung von G nach Potenzen von P ist negativ. Nach Ashworth et al. [21] sowie Hoshino [11] tritt beim Uebergang eine latente Wärme auf. Diese experimentellen Befunde deuten auf einen Phasenübergang 1. Ordnung.

2.5.2 Allgemeine Eigenschaften eines Phasenüberganges 1. Ordnung.

Im folgenden soll der Phasenübergang mit dem Gibbs'schen Potential G diskutiert werden.

$$G(p, T) = U + pV - TS \quad (2.5.1)$$

$$U = U(V, S) \text{ innere Energie}$$

p, V, T, S bedeuten Druck, Volumen, Temperatur und Entropie respektive.

Zwischen den Phasen 1) und 2) finde ein Phasenübergang 1. Ordnung statt. An der Grenze zwischen diesen Phasen, d.h. bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur müssen die Gibbs'schen Potentiale der beiden Phasen stetig sein, während die 1. und die

höheren Ableitungen unstetig verlaufen.

$$G_1 = G_2 \quad (2.5.2)$$

Diese Bedingung führt auf die Gleichung von Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T \Delta V} \quad (2.5.3)$$

L ist die latente Wärme:

$$L = T \cdot \Delta S \quad (2.5.4)$$

Ein Uebergang 1. Ordnung ist also, wie im Abschnitt 2.5.1 behauptet wurde, mit einer latenten Wärme verbunden.

Wegen

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad \text{und} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (2.5.5)$$

und da diese Ableitungen bei einem Uebergang 1. Ordnung unstetig sind, ist $V_1 \neq V_2$ und $S_1 \neq S_2$, d.h. bei der Umwandlungstemperatur T_U ändern das Volumen und die Dichte sprunghaft, vergl. Abschnitt 2.5.1. $S_1 \neq S_2$ bewirkt eine latente Wärme.

2.5.3 Die Entwicklung des Gibbs'schen Potentials nach Potenzen der Polarisation P.

Im Falle, dass die spontane Polarisation parallel zur z-Achse liegt, kann gesetzt werden $P_z = P$, $P_x = P_y = 0$. Ein externes elektrisches Feld \vec{E} werde parallel zu z angelegt und der Kristall habe entweder ein Inversionszentrum oder eine Symmetrieebene senkrecht zur z-Achse. Unter diesen Voraussetzungen, die für die ferroelektrischen Alaune erfüllt sind, kann nach Fatuzzo et al. [29] gesetzt werden :

$$G(P, T) = G_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \gamma P^4 + \frac{1}{6} \delta P^6 \quad (2.5.6)$$

$$G_0 = G(0, T)$$

Der Einfluss mechanischer Spannungen auf G ist vernachlässigt worden.

Das Differential von (2.5.6) ist:

$$dG = -SdT + EdP \quad (2.5.7)$$

Nach der Theorie der Ferroelektrika von Devonshire gilt :

$$\alpha = \beta (T - T_0) \quad (2.5.8)$$

Diese Beziehung führt auf ein Curie-Weiss-Gesetz für die Dielektrizitätskonstante ,
vergl. (2.5.25). Es gilt also mit T_0 als Curie-Temperatur:

$$G(P, T) = G_0 + \frac{1}{2} \beta (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} \gamma P^4 + \frac{1}{6} \delta P^6 \quad (2.5.9)$$

Aus (2.5.7) erhält man:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = E = \beta (T - T_0) P + \gamma P^3 + \delta P^5 \quad (2.5.10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\chi_T} = \beta (T - T_0) + 3\gamma P^2 + 5\delta P^4 \quad (2.5.11)$$

Der letztere Zusammenhang folgt aus:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.5.12)$$

$$P = \chi \vec{E} \quad (2.5.13)$$

$$\chi = \chi_T = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) = \chi_r \epsilon_0 \quad (2.5.14)$$

$$\chi_r = \epsilon_r - 1 \quad (2.5.15)$$

Daraus:

$$\chi_T = \chi = \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_T \quad (2.5.16)$$

In der folgenden Gleichung werden die Einheiten des Giorgi-Systems benützt.

2.5.4 Diskussion der Funktion $G(P, T)$.

Die Funktion $G(P, T)$ wird im folgenden in verschiedenen Temperaturbereichen diskutiert.

2.5.4.1 Temperaturbereich $T < T_0$.

Die Extremalwerte des Gibbs'schen Potentials ergeben sich aus :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (2.5.17)$$

Das bedeutet nach (2.5.10) $E = 0$, d.h. kein externes Feld und :

$$\beta(T - T_0)P + \gamma P^3 + \delta P^5 = 0 \quad (2.5.18)$$

Diese Gleichung hat folgende Lösungen:

$$P_{s1} = 0 \quad (2.5.19)$$

$$P_{s2,3} = \mp \sqrt{-\left(\frac{\gamma}{2\delta}\right) \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4\delta\beta}{\gamma^2} (T - T_0)}\right]} \quad (2.5.20)$$

$$P_{s4,5} = \pm \sqrt{-\left(\frac{\gamma}{2\delta}\right) \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4\delta\beta}{\gamma^2} (T - T_0)}\right]} \quad (2.5.21)$$

Für $T < T_0$ und $\gamma < 0$ sind P_{s4} und P_{s5} imaginär, P_{s2} , P_{s3} dagegen reell, d.h. es tritt eine spontane Polarisation auf. Für eine Temperatur $T_1 > T_0$ werden alle Lösungen mit Ausnahme von $P_{s1} = 0$ imaginär. Dann tritt ohne externes elektrisches Feld keine Polarisation mehr auf, vergl. Abschnitt 2.5.4.6.

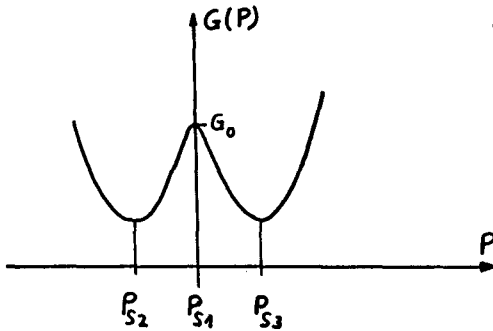


Fig. 2.5.1 Gibbs'sches Potential in Abhängigkeit von der Polarisation \vec{P} .

Für χ_T^{-1} erhält man mit (2.5.20) und (2.5.11):

$$\frac{1}{\chi_T} = -4\beta(T-T_0) + \frac{\delta^2}{\delta} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4\delta\beta}{\delta^2}(T-T_0)} \right] \quad (2.5.22)$$

Für kleine $(T - T_0)$ ist:

$$\frac{1}{\chi_T} = -4\beta(T-T_0) \quad (2.5.23)$$

Diese Funktion ist in Fig. 2.5.5 dargestellt.

2.5.4.2 $T \cong T_0$

Gemäss (2.5.20), (2.5.21), (2.5.23) gilt dann:

$$P_{S2,3}(T=T_0) = \pm \sqrt{\frac{\delta}{\delta}} \quad (2.5.24)$$

$$\chi_T = \frac{1}{-4\beta(T-T_0)} \quad (2.5.25)$$

Mit (2.5.14) wird wegen $E_{rT} \gg 1$ bei $T \approx T_0$:

$$\epsilon_{rT} = \frac{1}{\beta \epsilon_0 (T - T_0)} = \frac{C}{T - T_0} \quad (2.5.26)$$

Mit der Curie-Konstanten : $C = \frac{1}{\beta \epsilon_0} \quad (2.5.27)$

Zahlenwerte für CH_3NH_3 - Al - S - Dh.

Experimentell ergibt sich :

$$\begin{aligned} C &= 500 \text{ }^\circ\text{K} \\ \gamma &= -7,2 \cdot 10^{13} \text{ Jm}^5/\text{C}^4 \\ \delta &= 5,4 \cdot 10^{17} \text{ Jm}^9/\text{C}^6 \\ T_0 &= 168,5 \text{ }^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Daraus erhält man :

$$\begin{aligned} P_{S23}(T=T_0) &= \pm 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ C/m}^3 \\ \beta &= 2,255 \cdot 10^8 \text{ J} \cdot \text{m} / (\text{K} \cdot \text{C}^2) \end{aligned}$$

2.5.4.3 Bereich $T_0 < T < T_u$.

Nach Abschnitt 2.5.4.1 werden $P_{S4,5}$ in (2.5.21) wegen $T > T_0$ reell. Diese Werte beschreiben Maxima von $G(P)$.

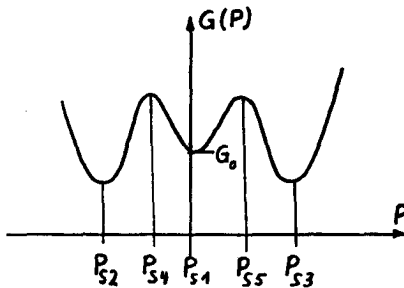


Fig. 2.5.2 Gibbs'sches Potential oberhalb der Curie-Temperatur T_0 .

2.5.4.4 Temperatur T_U .

Bei dieser Temperatur, der Phasenumwandlungstemperatur, sind nach Abschnitt 2.5.2, Gleichung (2.5.2), die para- und ferroelektrische Phase im Gleichgewicht. Somit gilt bei $T = T_U$:

$$G_0 = G_0 + \frac{1}{2} \beta (T_U - T_0) P_{Su}^2 + \frac{1}{4} \gamma P_{Su}^4 + \frac{1}{6} \delta P_{Su}^6 \quad (2.5.28)$$

P_{Su} ist die spontane Polarisation bei der Temperatur T_U .

Die Gleichung (2.5.10) ergibt für $E = 0$, $T = T_U$, $P_{Su} = P$:

$$\beta (T_U - T_0) P_{Su} + \gamma P_{Su}^3 + \delta P_{Su}^5 = 0 \quad (2.5.29)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt:

$$P_{Su2,3} = \pm \sqrt{-\frac{3}{4} \frac{\gamma}{\delta}} \quad (2.5.30)$$

$$T_U = T_0 + \frac{3}{16} \frac{\gamma^2}{\beta \delta} \quad (2.5.31)$$

Daneben folgt aus (2.5.29) noch $P_{Su1} = 0$. Bei $T = T_U$ springt also bei einem Uebergang 1. Ordnung ($\gamma < 0$) die spontane Polarisation. Die Gleichung (2.5.28) bedeutet, dass für P_{Su1} , P_{Su2} , P_{Su3} die Minima von $G(P)$ gleich tief sind:

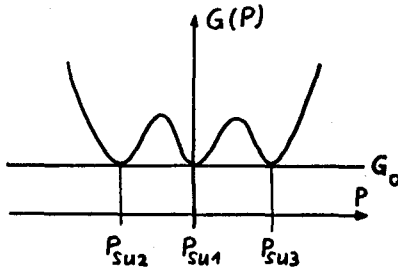


Fig. 2.5.3 Gibbs'sches Potential bei der Umwandlungstemperatur T_U .

Zahlenwerte für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh.}$

$$P_{S_{u2,3}} = \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$T_u = T_o + 7,9 \text{ }^\circ\text{K} = 176,4 \text{ }^\circ\text{K}$$

Der Phasenumwandlungspunkt T_u liegt um $7,9^\circ\text{K}$ über der Curie-Weiss-Temperatur T_o .

Die Messungen ergeben, vgl. Jona et al. [1], $T_u = 177^\circ\text{K}$, $T_o = 168,5^\circ\text{K}$,

$$T_u - T_o = 8,5^\circ\text{K}.$$

Da bei $T = T_u$ $G(P_{S_{u1}}) = G(P_{S_{u2}}) = G(P_{S_{u3}})$ ist, sind in der Umgebung der Temperatur T_u Fluktuationen zwischen $P_s = 0$ und $P_s \neq 0$ zu erwarten. Sie bewirken nach Abschnitt 3.5.2 u.U. eine Verkürzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit.

2.5.4.5 Temperaturbereich $T_u < T < T_1$.

Die Funktion $G(P)$ verläuft für diesen Temperaturbereich wie folgt:

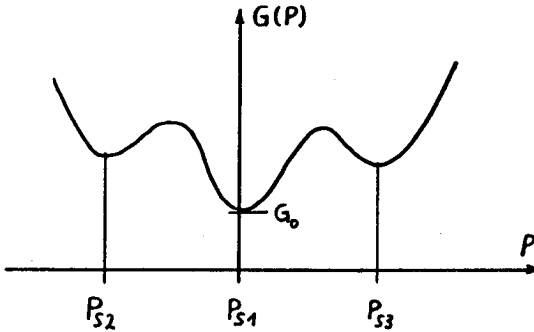


Fig. 2.5.4 Gibbs'sches Potential oberhalb der Uebergangstemperatur T_u .

Es ist also nur noch die Lösung $P_{S1} = 0$ stabil, die Lösungen P_{S2}, P_{S3} sind metastabil.

Eine Polarisation kann aber mit einem externen elektrischen Feld induziert werden.

Wegen $P = 0$ für $E = 0$ folgt aus (2.5.11) für $T > T_u$:

$$\chi_T^{-1} = \beta (T - T_o) \quad (2.5.32)$$

Mit (2.5.23) erhält man folgende Figur für $(\chi_T)^{-1}$:

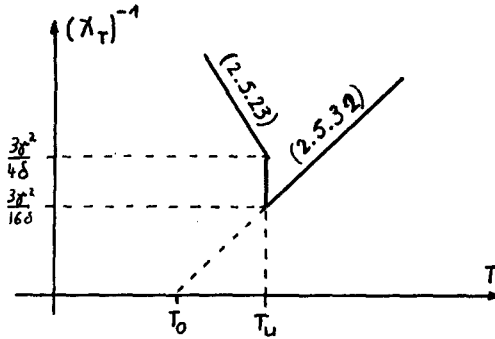


Fig. 2.5.5 Verlauf der reziproken Suszeptibilität mit der Temperatur.

Der Verlauf der spontanen Polarisation in Funktion der Temperatur ist mit den Zahlenwerten von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$:

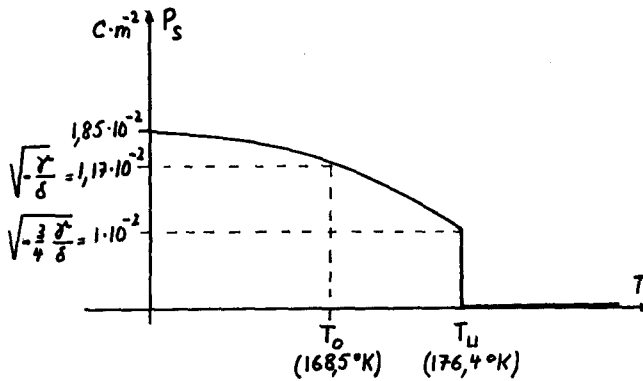


Fig. 2.5.6 Verlauf der spontanen Polarisation in Funktion der Temperatur für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$.

Unterhalb T_U sättigt P_s bei $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ rasch.

2.5.4.6 Temperatur T_1 :

Nach Abschnitt 2.5.4.1 werden für $T > T_1$, $P_{5,2,3}$ aber auch $P_{5,4,5}$ imaginär. Es gibt für $T > T_1$ kein Minimum oder Maximum von $G(P)$ mit $P \neq 0$, sondern nur noch dasjenige mit $P_{5,1} = 0$.

T_1 ergibt sich nach (2.5.20) aus der Bedingung:

$$1 - \frac{4\delta\beta}{\gamma^2} (T_1 - T_0) > 0 \quad (2.5.33)$$

woraus:

$$T_1 = T_0 + \frac{\gamma^2}{4\delta\beta} \quad (2.5.34)$$

Mit (2.5.21) ist:

$$\chi_T(T=T_1) = \frac{4\delta}{\gamma^2} \quad (2.5.35)$$

Für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ gilt:

$$T_1 = T_0 + 10,5^\circ \text{K} = 179^\circ \text{K}$$

2.5.4.7 Temperaturbereich $T_1 \leq T < T_2$:

Nach 2.5.4.6 hat $G(P)$ oberhalb T_1 keine Extremalwerte mehr, aber unter gewissen Voraussetzungen bis zur Temperatur T_2 noch Wendepunkte.

Nach (2.5.11) gilt für diese Punkte:

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\chi_T} = 0 = \beta(T - T_0) + 3\gamma P^2 + 5\delta P^4 \quad (2.5.36)$$

Für P erhält man aus dieser Gleichung:

$$P = \pm \sqrt{-\frac{3\gamma}{10\delta} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{20\delta\beta}{9\gamma^2} (T - T_0)} \right]} \quad (2.5.37)$$

Dieser Ausdruck ergibt nur dann reelle Lösungen, wenn :

$$1 - \frac{20\delta\beta}{9\gamma^2} (T - T_0) > 0 \quad (2.5.38)$$

Das ist für alle $T < T_2$ erfüllt, wobei:

$$T_2 = \frac{9\gamma^2}{20\delta\beta} + T_0 \quad (2.5.39)$$

Die $T = T_2$ ist: $P_{2,3} = \pm \sqrt{-\frac{3\delta}{10\delta}}$ (2.5.40)

Interpretation der Gleichung (2.5.36) für die Wendepunkte von $G(P, T)$.

Nach dieser Gleichung ist $\frac{dP}{dE} = \infty$, d.h. die Funktion $P = f(E)$, die im Abschnitt 2.5.8 genauer diskutiert wird, hat für die durch Gleichung (2.5.37) gegebenen Werte der Polarisation vertikale Tangenten, die physikalisch ein Umklappen der Polarisation durch das externe Feld bedeuten. Je nach der Temperatur folgen aus (2.5.37) eine verschiedene Anzahl reeller Lösungen:

1) $T < T_0$.

Nur zwei reelle Lösungen von P aus (2.5.37). Die Funktion $P = f(E)$ bildet eine gewöhnliche Hysteresisschleife.

2) $T_0 \leq T \leq T_2$.

Vier reelle Lösungen von P aus (2.5.37). Die Funktion $P = f(E)$ bildet doppelte Hysteresisschleifen.

Bis zur Temperatur $T = T_1$, entsprechend der Temperatur bis zu der die ferroelektrische Phase metastabil ist, beobachtet man allerdings nur dann doppelte Hysteresisschleifen, wenn die Funktion $P = f(E)$ zum ersten Mal durchlaufen wird, für $T_1 < T \leq T_2$ dagegen bei jeder Variation von E zwischen $\pm \infty$, da in diesem Temperaturbereich nur dann eine

Polarisation entsteht, wenn sie durch ein externes Feld induziert wird.

Für $T_1 < T < T_2$ und $T > T_2$ hat $G(P, T)$ folgende Gestalt:

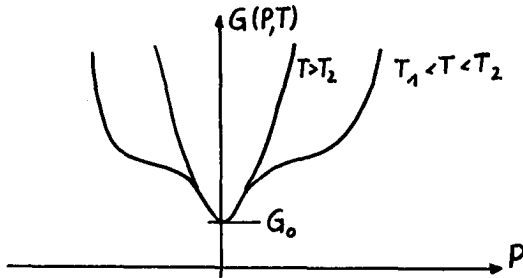


Fig. 2.5.7 Gibbs'sches Potential für $T_1 < T < T_2$ und $T \geq T_2$.

Numerische Werte für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$.

$$T_2 = T_0 + 19,3^\circ \text{K} \approx 188^\circ \text{K}$$

$$P_{2,3} = + 6,33 \cdot 10^{-3} \text{C} \cdot \text{m}^{-2} \text{ bei } T = T_2$$

Zu den Werten $T_2, P_{2,3}$ gehört nach (2.5.10) eine elektrische Feldstärke $E_{2,3}$, bei der gerade noch die Polarisation induziert werden kann. Sie beträgt für obigen Alaun + 14,6 MV/m. Die elektrischen Feldstärken E_2 und E_3 sind so hoch, dass vermutlich ein Durchschlag stattfindet.

2.5.5 Bereich der thermischen Hysterese von physikalischen Größen für $\vec{E} = 0$.

Aus der Kurvendiskussion von $G(P, T)$ im Abschnitt 2.5.4 folgt: Geht man von hohen Temperaturen ($T \gg T_u$) aus und kühlt ab, so ändern die physikalischen Eigenschaften nicht bei der Umwandlungstemperatur T_u sondern zwischen T_u und T_0 , da für $T_0 < T < T_u$ der Zustand $P = 0$ metastabil ist. Geht man von tiefen Temperaturen ($T \ll T_0$), d.h. von der ferroelektrischen Phase aus, und erwärmt den Kristall, so wandelt er sich erst zwischen

T_U und T_I um, da der Zustand $P \neq O$ für $T_U < T < T_I$ metastabil ist.

Die maximal mögliche thermische Hysterese physikalischer Grössen ist damit:

$$\Delta T_H = T_I - T_U = \frac{\gamma^2}{4\beta\delta} \quad (2.5.41)$$

Für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ ist $\Delta T_H = 10,5^\circ \text{K}$. Diese thermische Hysterese ist ebenfalls charakteristisch für einen Uebergang 1. Ordnung und sie wurde bei der Messung der optischen Doppelbrechung, vergl. Grünthaler [2] und der Dielektrizitätskonstanten, vergl. Jona et al. [1] beobachtet und beträgt einige $^\circ \text{K}$. Im ferroelektrischen $\text{NH}_4 - \text{Fe} - \text{S} - \text{Dh}$ ist dagegen $\Delta T_H = 0^\circ \text{K}$, vergl. Guillien [30], im nicht ferroelektrischen $\text{NH}_4 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ ist $\Delta T_H = 10^\circ \text{K}$ oder 18°K nach Wokofsky [31] resp. Guillien [30]. Die gemessene thermische Hysterese von physikalischen Grössen ist meist kleiner als die berechnete, da sich an lokalisierten Stellen des Kristalles die metastabile in die stabile Phase zu transformieren beginnt, bevor die Temperatur erreicht ist, bei der die erste Phase nicht mehr existieren kann. Das bedeutet, dass lokal verschiedene elektrische Kristallfelder auftreten bei Temperaturen die etwas oberhalb T_U liegen, sodass die Linien der Elektronenspin-Resonanz verbreitert werden, vergl. Abschnitt 3.7.3.2.

2.5.6 Entropie-Änderung und latente Wärme bei T_U .

a) Entropieänderung bei T_U .

Nach (2.5.7) ist :

$$S' = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (2.5.42)$$

Aus (2.5.9) gewinnt man unter der Voraussetzung, dass γ und δ nicht von der Temperatur abhängen bei $T = T_U$, d.h. für $P_s = P_{su}$:

$$\Delta S = \frac{1}{2} \beta P_{su}^2 \quad (2.5.43)$$

Für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ folgt mit $P_{sc} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, $S = 1,128 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} (\text{°K})^{-1} = 3,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{°K})^{-1}$. Nach Ashworth [21] und Makita [32] ist $S = (9,7 \pm 0,15)$ resp. $(4,8 \pm 0,4) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{°K})^{-1}$. Die gemessenen und berechneten Entropieänderungen beim Uebergang stimmen schlecht überein. Das ist nach Fatuzzo et al. [29] auch für BaTiO_3 der Fall und wird der vernachlässigten Temperaturabhängigkeit von γ und δ zuzuschreiben.

b) Latente Wärme beim Curiepunkt $T = T_u$.

Nach (2.5.4) ist:

$$L = T_u \Delta S = \frac{1}{2} \beta T_u P_{su}^2 \quad (2.5.44)$$

Für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ folgt mit $T_u = 177 \text{ °K}$:

$$L = 5,87 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nach Ashworth et al. [21] ist $L = 1,680 \pm 0,030) \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, nach Makita [32] $L = (740 \pm 60) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Eine latente Wärme ist ebenfalls charakteristisch für einen Uebergang 1. Ordnung.

2.5.7 Abhängigkeit der Temperatur T_u von einem extern angelegten elektrischen Feld.

Man erhält einen Ausdruck für $\frac{dT_u}{dE}$, wenn man entgegen Gleichung (2.5.7) T und E als unabhängige Variablen benutzt und berücksichtigt, dass bei $T = T_u$ die para- und die ferroelektrische Phase im Gleichgewicht sind:

$$dG_p = dG_f$$

Dann folgt:

$$\frac{dT}{dE} = - \frac{P_p - P_f}{S_p - S_f} \quad (2.5.45)$$

Für $T = T_u$ ist:

$$P_p - P_f = -P_{su} = -\sqrt{-\frac{3\delta}{4\delta}}$$

$$S_p - S_f = \frac{1}{2} \beta P_{su}^2$$

und mit (2.5.43), (2.5.30) folgt:

$$\frac{dT_u}{dE} = \frac{4}{\beta} \sqrt{-\frac{\delta}{3\delta}} \quad (2.5.46)$$

Für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ ist:

$$\frac{dT_u}{dE} = 8.86 \cdot 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{K)} / (\text{kV/m})$$

Mit wachsendem Feld steigt also T_u etwas an.

2.5.8 Die Abhängigkeit der Polarisation \vec{P} von einem extern angelegten elektrischen Feld \vec{E} .

Der Zusammenhang zwischen Polarisation \vec{P} und dem externen elektrischen Feld \vec{E} ist deshalb wichtig, weil das lokale elektrische Feld \vec{E}_l am Orte des paramagnetischen Ions, das eine Verschiebung oder Aufspaltung der EPR-Linien bewirkt, gegeben ist durch:

$$\vec{E}_l = \vec{E} + \frac{\vec{P}(E)}{\epsilon_0} \left(\frac{1}{3} - N \right) \quad (2.5.47)$$

Diese Formel ist dann gültig, wenn sich das paramagnetische Zentrum in kubischer Umgebung befindet. N ist der Depolarisationsfaktor, der von der Form des Kristalles abhängt. Für einen kugelförmigen oder kreisförmig-zylindrischen Kristall ist $N = 0$ und damit

$$\vec{E}_l = \vec{E} + \frac{\vec{P}(E)}{3\epsilon_0} \quad (2.5.48)$$

Ausdrücke für \vec{E}_e für Kristalle von kleinerer Symmetrie als kubischer finden sich bei Mueller [33], Werte für N für andere Kristallformen bei Kittel [34].

Die Beziehung zwischen der Polarisation \vec{P} und dem extern angelegten elektrischen Feld \vec{E} gilt die Gleichung:

$$E = \beta (T - T_0) + \gamma P^3 + \delta P^5 \quad (2.5.10)$$

Zur Diskussion dieser Gleichung ist es vorteilhaft folgende normierte und dimensionslose Grössen einzuführen.

$$p = -\sqrt{\frac{2\delta}{17\beta}} P \quad (2.5.49)$$

$$e = -8\sqrt{\frac{2\delta^3}{17\beta^3}} \quad (2.5.50)$$

$$t = \frac{4\beta\delta}{\gamma^2} (T - T_0) \quad (2.5.51)$$

Aus (2.5.10) entsteht dann die Gleichung:

$$e = 2p^5 - 4p^3 + 2pt \quad (2.5.52)$$

Diese Gleichung gilt für alle ferroelektrischen Stoffe, die einen Uebergang 1. Ordnung machen.

Für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ ergeben sich folgende Zahlenwerte:

$$p = -1,2248 \cdot 10^2 P \quad P = -8,16497 \cdot 10^{-3} p$$

$$e = -1,0206 \cdot 10^3 E \quad E = -9,79796 \cdot 10^6 e$$

$$t = 9,3958 \cdot 10^{-2} (T - T_0) \quad (T - T_0) = 10,64302 t$$

In der Figur 2.5.8 wird die Funktion $p = f(e)$ aufgezeichnet für folgende spezielle t resp. T als Parameter :

$t =$	-1	0	0,25	0,50	0,75	1	1,8	2
$T =$		T_0			T_u	T_1	T_2	
$^{\circ}\text{K}$	157,9	168,5	171,2	173,8	176,4	179	188	189,8

Die Bedeutung der Temperaturen T_0 , T_u , T_1 , T_2 ergibt sich aus den früheren Abschnitten.

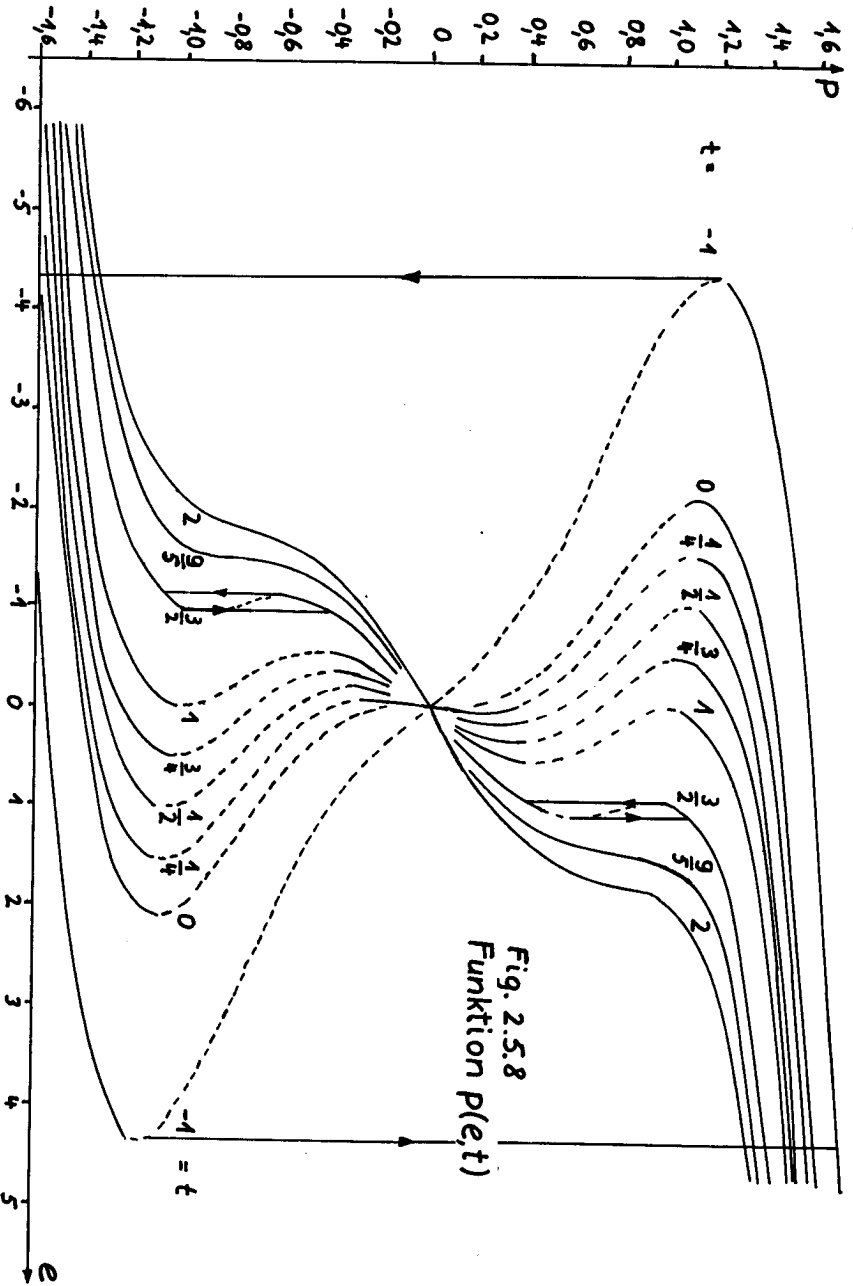


Fig. 2.5.8
Funktion $p(\epsilon, t)$

Diskussion der Kurven $p = f(e, t)$.

1) Hysteresisschleifen.

Die gestrichelt gezeichneten Kurventeile von $p(e, t)$ mit $(\frac{dp}{de})_t < 0$ werden nicht durchlaufen, sondern die Kurve geht, sobald $(\frac{dp}{de})_t = \infty$ erreicht ist, in die Vertikale über, bis der zum betreffenden t gehörende Kurvenast mit $(\frac{dp}{de})_t > 0$ erreicht wird. Dies ist in der Figur 2.5.8 für $t = 1$ und $t = 3/2$ eingezeichnet worden; für $t = 1$ ($T = T_1$) entsteht eine einfache Hysteresis, für $t = 3/2$ ($T > T_1$) eine doppelte.

Für $(\frac{dp}{de})_t < 0$ würde die Polarisation \vec{P} fallen, obwohl \vec{E} zunimmt. χ_T wird dann negativ, was physikalisch nicht sinn voll ist.

$(\frac{dp}{de})_t = \infty$ bedeutet $(\frac{dE}{dP})_T = (\frac{\partial^2 G}{\partial P^2})_T = 0$, d.h. die Funktion $G(P)$ hat für diese Polarisationen P Wendepunkte. Die Anzahl der Wendepunkte von $G(P)$ für die verschiedenen Temperaturbereiche wurde im Abschnitt 2.5.4.7 diskutiert.

2) Das Koerzitivfeld.

Der Schnittpunkt der Vertikalen mit $(\frac{dp}{de})_t = \infty$ mit der Abszisse e ist das sogenannte Koerzitivfeld E_c . Es lässt sich mit der Lösung von P für die Wendepunkte (2.5.35) und dem Ausdruck für E nach (2.5.10) ausrechnen. Unterhalb von T_u ($t < 0,75$) wächst E_c mit fallender Temperatur rasch auf hohe Werte bei den Alaunen. Die Koerzitivfelder übersteigen dann die Durchschlagsfestigkeit des Kristalles und man kann keine gestättigten Hysteresisschleifen beobachten. Nach Jona et al. [1] kann an Alaun - Kristallen ein elektrisches Feld von maximal $20 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ gelegt werden ($e \approx 0,20$).

Das oben berechnete Koerzitivfeld E_c stimmt schlecht mit den gemessenen überein, (vergl. 4).

3) Arbeitspunkt des Kristalles im Diagramm $p(e, t)$.

Welcher Punkt im $p(e, t)$ -Diagramm auf den verschiedenen Kurven erreicht wird, und damit gemäss Gleichung (2.5.48), welches Lokalfeld \vec{E}_e , hängt von den Werten für e und t ab, für gewisse Werte von t aber auch davon, ob zuerst abgekühlt und dann das elektrische Feld angelegt wird (Fall a) in der folgenden Tabelle) oder umgekehrt (Fall b)). Wir bezeichnen die Kurven $p(e, t)$ für $p > |1|$ als Ast 1, diejenigen um den Nullpunkt für $t > 0$, ($T > T_0$) als Ast 2.

Wie erwähnt, können an die Alaun-Kristalle nur Felder von maximal 20 kV/cm ($e \approx 0,2$) angelegt werden. In der Tabelle werden die Fälle a) und b) für $e \leq 0,2$ in verschiedenen Temperaturbereichen betrachtet. e_w ist dasjenige e , für welches $\left(\frac{dp}{de}\right)_t = \infty$ ist.

Entsprechend dem Verhalten von $p(e)$ und $\left(\frac{dp}{de}\right)_t$ für die verschiedenen Fälle, variiert auch das in (2.5.48) gegebene Lokalfeld \vec{E}_e . Der Ausdruck (2.5.48) ist allerdings nur für kubische Symmetrie exakt richtig, d.h. für $T > T_u$ ($t > \frac{3}{4}$).

Aus obiger Tabelle ergibt sich, dass für eine grosse Variation des lokalen Feldes \vec{E}_e in Funktion des externen Feldes \vec{E} , diejenigen Fälle interessant sind, bei denen $\left(\frac{dp}{de}\right)_t$ gross ist. Das ist dann erfüllt, wenn $T \approx T_0$ ist und der Arbeitspunkt sich auf dem Ast 2 befindet. p und e sind dann klein (e ist an und für sich klein wegen der Einschränkung $e \leq 0,2$).

Temperatur-Bereich	Fall a) Abkühlen, dann \vec{E} anlegen	Fall b) \vec{E} anlegen, dann abkühlen
1) $T < T_0$ ($t < 0$)	$p(e)$ auf Ast 1. (dp/de) klein.	wie 1a).
2) $T_0 < T < T_0 + 5,3^\circ$ ($0 < t < 0,5$)	$p(e)$ auf Ast 1 (dp/de) grösser als in 1a).	1) Für $e < e_w < 0,2$ auf Ast 2 p klein und \approx linear in e . (dp/de) grösser als in 2a). 2) Für $e > e_w < 0,2$ auf Ast 1 (dp/de) wie in 2a). Wird e_w durch e überschritten, so springt p vom Ast 2 auf den Ast 1.
3) $T_0 + 5,3^\circ < T < T_u$ ($0,5 < t < 0,75$)	$p(e)$ auf Ast 1. (dp/de) etwas kleiner als in 2a).	1) $p(e)$ auf Ast 2 für $e < 0,2$ (dp/de) kleiner als in 2b). 2) Zum Erreichen von Ast 1 ist $e > 0,2$ erforderlich.
4) $T_u < T$ ($0,75 < t$)	$p(e)$ auf Ast 2. (dp/de) kleiner als in 3a). $p(e) \approx$ linear in e . Ast 1 für $e < 0,2$ nicht erreichbar.	wie 4a).

Wenn \vec{E}_e mit dem externen Feld \vec{E} stark variiert, so verschieben sich die Linien der Elektronen-Spin-Resonanz stark, was für elektrisch abstimmbare Maser von Bedeutung ist, vergl. Kapitel 3.9.

Für $t > 0$ d.h. $T > T_0$ und $e < e_w$ gilt:

$$e \approx 2pt \quad (2.5.53)$$

Mit (2.5.49), (2.5.50), (2.5.51) ist:

$$p \approx \frac{E}{\beta(T-T_0)} = \frac{\epsilon_0 C E}{T-T_0} \quad (2.5.54)$$

und :
$$\vec{E}_e \approx \vec{E} \left(1 + \frac{C}{3(T-T_0)} \right) \approx \vec{E} \frac{C}{3(T-T_0)} \quad (2.5.55)$$

Mit $C = 500^\circ \text{K}$ für $\text{CH}_3 \text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ gilt :

$$\vec{E}_e \approx \vec{E} \frac{166,66}{T-T_0} \quad (2.5.56)$$

Nach der früheren Tabelle ist auch noch der Fall 2b) interessant. Wenn in einem elektrostatischen Feld abgekühlt wird, so erhält man z.B. für $t = \frac{1}{2}$ ($T = T_0 + 5,3 = 173,8^\circ \text{K}$) für $e = 0,2$ und $e = 0,25$:

$$\begin{aligned} e = 0,2 \quad E &\approx 20 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1} \quad p = 0,2 \quad P = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \quad E_e = 6,4 \cdot 10^2 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1} \\ e = 0,25 \quad E &\approx 25 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1} \quad p = 1,35 \quad P = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \quad E_e = 4,2 \cdot 10^2 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Im Prinzip kann auch für Temperaturen $T_1 < T < T_2$ ($1 < t < \frac{9}{5}$) zwischen zwei verschiedenen Werten der Polarisation durch ein extern angelegtes Feld umgeschaltet werden. Die dazu benötigten Feldstärken liegen aber über der dielektrischen Festigkeit des Materials und es spielen in diesem Temperaturbereich Alterungseffekte eine Rolle, vergl. 4).

4) Alterungseffekte.

Um ein elektrostatisches Feld an den Kristall anzulegen, werden zwei Flächen mit Elektroden versehen. Befindet sich der Kristall im Temperaturbereich $T_U < T < T_2$, so wird bei genügend hohem Feld eine Polarisation induziert. Nach Fatuzzo et al. [1], Zheludev [10] machen dann aber die zentralen Teile des Kristalles einen Phasenübergang von der induzierten, ferroelektrischen Phase in die paraelektrische. Dieser Effekt wird Ladungen zugeschrieben, die im Laufe der Zeit an die positiven und negativen Elektroden wandern und im Innern des Kristalles ein Feld erzeugen, das dem extern angelegten entgegenwirkt, sodass das effektive Feld im Innern des Kristalles kleiner wird, als das für die induzierte Polarisation benötigte und der Kristall in diesem Bereich paraelektrisch wird. Deshalb stimmen die berechneten und gemessenen Kurven $p(e, t)$ und Dielektrizitätskonstanten in Funktion des Feldes für $T > T_U$ nicht miteinander überein.

2.6. Die dielektrische Relaxation in den Alaunen.

Nach Kapitel 3.8.2 und Figur 3.8.1 befindet sich der Alaun-Kristall in einem Hohlraum-Resonator. Seine Eigenfrequenzen und Verluste sind durch die komplexe Dielektrizitätskonstante $\underline{\epsilon}$ des Materials mitbestimmt. Im folgenden soll deshalb ausgehend von den Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_s(T)$ und ϵ_∞ bei $\omega = 0$ und $\omega = \infty$ resp. der Verlauf von $\underline{\epsilon}(\omega, T)$ mit der Theorie von Debye gegeben werden.

2.6.1 Allgemeines zur Debye - Relaxation.

Nach Makita [35] kann die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten $\underline{\epsilon}(\omega, T)$ im ferroelektrischen Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ sowie von $\text{NH}_4 - \text{Fe} - \text{S} - \text{Dh}$ durch eine Relaxation vom Debye-Typus mit einer einzigen Relaxationszeit τ beschrieben werden. Es gelten somit die Gleichungen:

$$\epsilon'(\omega, T) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.6.1)$$

$$\epsilon''(\omega, T) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.6.2)$$

wobei :

$$\underline{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.6.3)$$

Im folgenden nehmen wir an, dass ϵ_∞ von der Temperatur T unabhängig ist. τ ist die Relaxationszeit. Kennt man $\epsilon_s(T)$ und ϵ_∞ sowie $\tau(T)$, so kann man $\epsilon'(T, \omega)$ und $\epsilon''(T, \omega)$ für beliebige Frequenzen berechnen.

Die Relaxationszeit τ ist von der Temperatur gemäss folgendem Gesetz abhängig:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}} \quad (2.6.4)$$

U ist die Potentialbarriere zwischen 2 möglichen Orientierungen des elektrischen Dipols.

Die Gleichung (2.6.4) kann auch wie folgt geschrieben werden:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{U}{k} T = a + \frac{b}{T} \quad (2.6.5)$$

wobei :

$$\begin{aligned} a &= \ln \tau_0 \\ b &= \frac{U}{k} \end{aligned} \quad (2.6.6)$$

Werte für a und b sind für verschiedene Alane durch Griffiths et al. [36] sowie von Guillian [37] bestimmt worden, vergl. Abschnitt 2.6.2.

Die Relaxationszeit τ in den Formeln für ϵ' und ϵ'' stellt die Relaxationszeit für einen Dipol dar, welche nicht immer mit der gemessenen Relaxationszeit τ' übereinstimmt. τ' ist grösser als τ , wenn die elektrischen Dipole miteinander wechselwirken, es gilt dann :

$$\tau' = \tau \cdot \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_{\infty} + 2} \quad (2.6.7)$$

In ferroelektrischen Stoffen und in der Nähe der Curietemperatur T_0 ist ϵ_s hoch und τ' wird gegenüber τ beträchtlich verlängert. In den Formeln (2.6.1), (2.6.2) für ϵ' resp. ϵ'' ist damit τ durch τ' zu ersetzen.

Für den Tangens des Verlustwinkels δ erhält man:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\omega \tau}{\epsilon_s} \cdot \frac{1 - \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_s}}{1 + \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_s} (\omega \tau)^2} \quad (2.6.8)$$

Für den Fall, dass $\frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_s} \ll 1$ und $\frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_s} (\omega \tau)^2 \ll 1$, d.h. $(\omega \tau) \ll 1$, gilt :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega \tau}{\epsilon_s} \quad (2.6.9)$$

Die Bedingung für dielektrische Relaxation lautet:

$$\omega_R \tau = 2\pi f_R \tau = 1 \quad (2.6.10)$$

oder

$$\omega'_R \tau' = 2\pi f'_R \tau' = 1$$

ϵ'' hat dann ein Maximum gegeben durch :

$$\epsilon''_{max} = \frac{1}{2} (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \quad (2.6.11)$$

$$\epsilon'(\omega_R) = \frac{1}{2} (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \quad (2.6.12)$$

Mit (2.6.10) gilt noch :

$$\frac{f'_R}{f_R} = \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\gamma}'} = \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{\epsilon_s + 2} < 1 \quad (2.6.13)$$

Durch die Wechselwirkung der Dipole wird die Relaxationsfrequenz f_R besonders in der Nähe des Curie-Punktes beträchtlich erniedrigt auf f'_R vergl. Abschnitt 2.6.2.

$\tan \delta$ nimmt das Maximum nicht bei f_R resp. f'_R an sondern bei f_T resp. f'_T gegeben durch :

$$f_T = \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_{\infty}}} f_R \quad (2.6.14)$$

$$f'_T = \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_{\infty}}} f'_R = \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{\epsilon_s + 2} f_R \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_{\infty}}} \quad (2.6.15)$$

Es ist somit wegen $\epsilon_s > \epsilon_{\infty}$ $f_T > f_R$, und $f'_T > f'_R$, dagegen $f'_T < f_R$.

Nach (2.6.11) wird ϵ'' maximal für $(\omega_R \tilde{\gamma}) = 1$ resp. für $(\omega'_R \tilde{\gamma}') = 1$.

Da $\tilde{\gamma}$ und $\tilde{\gamma}'$ von der Temperatur abhängen, vergl. (2.6.4) und (2.6.7), sind auch f_R und f'_R Funktionen der Temperatur. f_R und f'_R nehmen zu, wenn T steigt.

2.6.2 Die dielektrische Relaxation in $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$.

Makita et al. [35] haben die Dielektrizitätskonstante von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ und $\text{NH}_4 - \text{Fe} - \text{S} - \text{Dh}$ im Temperaturbereich zwischen 293°K und 123°K gemessen bei Frequenzen bis 1 GHz. Mit diesen Daten werden im folgenden $\epsilon'(\omega, T)$, $\epsilon''(\omega, T)$ für andere Frequenzen und Temperaturen berechnet, insbesondere für $f = 9\text{ GHz}$ und 19 GHz , welche der Signal- resp. der Pumpfrequenz des Masers entsprechen.

Nach (2.6.1) gilt :

$$\frac{\epsilon'(\omega, T) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s(T) - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \left(\frac{f}{f_R}\right)^2} \quad (2.6.1)'$$

Wird diese Funktion in Abhängigkeit von f mit der Temperatur als Parameter abgetragen, so wird sie für $f = f'_R$ gleich 0,5 und man kann f'_R oder τ' in Funktion der Temperatur bestimmen.

Griffiths et al. [36] haben andererseits bei verschiedenen Alaunen die Relaxationszeit für $f = 10, 25,4$ und $35,5\text{ GHz}$ gemessen, wobei die Temperaturen, bei denen $\epsilon''(\omega, T)$ maximal wird für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ bei 262°K , $> 300^\circ\text{K}$, $> 300^\circ\text{K}$ liegen und sich τ in der Umgebung dieser Temperaturen in folgender Form darstellen lässt:

$$\ln \tau = a + \frac{b}{T} = -30 + \frac{1300}{T} \quad (2.6.16)$$

a hängt etwas von der Art des einwertigen Ions ab, b und nach Gleichung (2.6.6) die Aktivierungsenergie U dagegen stark davon, ob ein Sulfat- oder Selenat-Alaun vorliegt. Schon im Abschnitt 2.1 wurde gezeigt, dass die Vertauschung der beiden Ionen auch die Phasenumwandlungstemperatur, die spontane Polarisation und das Koerzitivfeld beeinflusst.

In der folgenden Tabelle werden die Werte von f_R nach den Daten von Makita [35] und nach der Formel (2.6.16) von Griffiths [36] verglichen.

T °K	f'_R GHz Makita [35]	f'_R GHz Griffiths [36]
181,8	0,080	1,28
187,7	0,150	1,64
196,5	0,450	2,30
209,8	0,650	3,46
300	?	25,8

Bei Temperaturen unterhalb 210°K weichen die Werte f'_R nach Griffiths und Makita stark von einander ab. Offenbar sind die Konstanten a und b bei diesen Temperaturen anders als die von Griffiths angegebenen ($a = -30$, $b = 1300$), welche für $T > 260^\circ \text{K}$ gelten. Diese Temperaturen liegen relativ weit vom Curiepunkt entfernt ($T_0 = 169^\circ \text{K}$) und man kann annehmen, dass die elektrischen Dipole keine Wechselwirkung haben und gilt $\tau = \tau'$, $f_R = f'_R$. Bei $T < 210^\circ \text{K}$ dagegen misst man τ' oder f'_R gegeben durch:

$$f'_R = f_R \frac{\epsilon_\infty + 2}{\epsilon_s + 2} \quad (2.6.13)$$

Für $\epsilon_\infty = 2,111$ und $T = 187,7^\circ \text{K}$, $\epsilon'_s(T) \approx 50$, $f'_R = 0,150 \text{ GHz}$ erhält man:

$$f_R = 1,9 \text{ GHz}$$

Diese Relaxationsfrequenz stimmt ziemlich gut mit derjenigen von Griffiths überein, vergl. die Tabelle. Bei Temperaturen in der Umgebung von T_0 muss also die Dipolwechselwirkung berücksichtigt werden.

Die Werte für f'_R nach den Daten von Makita [35] zeigen, dass bei tiefen Temperaturen und für $f = 9; 19 \text{ GHz}$ $f \gg f'_R$ ist, d.h. man befindet sich oberhalb der Relaxation. Wegen $\epsilon_s \gg \epsilon_\infty$ gilt:

$$\epsilon'(T, \omega) \approx \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\left(\frac{f}{f'_R}\right)^2} \approx \epsilon_\infty + \epsilon_s \left(\frac{f'_R}{f}\right)^2 \quad (2.6.17)$$

$$\epsilon''(T, \omega) \approx \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\left(\frac{f}{f'_R}\right)} \approx \epsilon_s \left(\frac{f'_R}{f}\right) \quad (2.6.18)$$

$$\text{tg } \delta \approx \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \approx \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \left(\frac{f'_R}{f}\right) \quad (2.6.19)$$

Der letzte Ausdruck gilt, wenn zusätzlich $\left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}\right)\left(\frac{f'_R}{f}\right) \ll 1$ ist.

Mit diesen Ausdrücken werden für verschiedene Temperaturen und die Frequenz $f = 9 \text{ GHz}, 19 \text{ GHz}$ $\epsilon', \epsilon'', \text{tg } \delta$ sowie f'_R , die Frequenz, bei der $\text{tg } \delta$ maximal wird, berechnet:

T °K	$\epsilon_s(T)$	f'_R GHz	f'_T GHz	ϵ'		ϵ''		$\text{tg } \delta$	
				9 GHz	19 GHz	9 GHz	19 GHz	9 GHz	19 GHz
181,8	45,7	0,08	0,37	2,115	2,111	0,406	0,192	0,192	0,091
187,7	33	0,15	0,59	2,120	2,113	0,549	0,260	0,280	0,123
196,5	20	0,45	1,39	2,126	2,112	1,000	0,474	0,470	0,224
209,8	17	0,65	1,84	2,200	2,131	1,228	0,582	0,558	0,273

Diskussion

- 1) Die Dielektrizitätskonstante ist für die angegebenen Frequenzen und Temperaturen annähernd konstant. ϵ'' und $\tan \delta$ steigen mit der Temperatur ziemlich rasch an. Wenn der Kristall in einen Mikrowellen-Resonator gebracht wird, vergl. Kapitel 3.8, so variiert seine Resonanzfrequenz wenig mit der Temperatur im Gegensatz zur Dämpfung. Letztere Temperaturabhängigkeit kann aber durch die Wahl eines günstigen Resonators und eines Schwingungsmodus sowie einer geeigneten Lage des Dielektrikums im Resonator kleiner gemacht werden, vergl. Abschnitte 3.8.1 und 3.8.2.

- 2) Wird an den Kristall noch ein elektrostatisches Feld \vec{E} angelegt, um die EPR-Linien zu verschieben, dann variiert ϵ_S mit \vec{E} . Wegen $f \gg f'_R$ wird nach Gleichung (2.6.17) $\epsilon'(\omega, T, E)$ fast unabhängig von \vec{E} und damit auch die Resonanzfrequenz des Resonators. Dagegen sind nach (2.6.18) und (2.6.19) ϵ'' resp. $\tan \delta$ stärker von \vec{E} abhängig.

- 3) Ein zusätzlicher Verlust, der oben nicht berücksichtigt wurde, entsteht durch die Oszillationen der Domänenwände im ferroelektrischen Kristall. Er kann unterdrückt werden, wenn ein elektrostatisches Feld angelegt wird, sodass der Kristall nur eine einzige Domäne enthält.

- 4) In der Umgebung des Curiepunktes wird die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_S anisotrop und damit auch ϵ', ϵ'' und $\tan \delta$. ϵ_S ist gross längs der Achse, in der die spontane Polarisation liegt. Wegen $f \gg f'_R$ wirkt sich die Anisotropie wenig auf $\epsilon'(\omega, T)$, dagegen stärker auf $\epsilon''(\omega, T)$ und $\tan \delta$ aus, vergl. (2.6.1), (2.6.2), (2.6.8).

2.7 Literatur zu Kapitel 2.

- [1] F. Iona, G. Shirane, Ferroelectric Crystals, Pergamon Press, 1962
- [2] K.H. Grünthaler, Dissertation der Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, 1964
- [3] J. Arndt, Dissertation der Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, 1964
- [4] A.C.H. Ledsham, H. Steeple, Acta Cryst. B24, 1968, 820
- [5] L.L. Moseley, R.O.W. Fletcher, Acta Cryst. A25, 1969, Suppl. S. 230, XVIII - 23
- [6] T.G. Gleason, J.C. Walker, Phys. Rev. 188, 1969, 893
- [7] W. Merz, Progress in Dielectrics, Vol. 4, 1962, 101
- [8] R. Blinc, Ferroelectricity, NIJS Report R - 514, Nov. 1967, Nuclearni Inštitut Jozef Stefan, Ljubljana
- [9] L.A. Shvarev, J. Phys. Soc. Jap. 28, Suppl. 1970, 38-51
- [10] I.S. Zheludev, Physics of crystalline dielectrics, Plenum Press, 1971
- [11] R. Hashino, J. Phys. Soc. Japan, 16, 1961, 835
- [12] M.P. Zaitseva, L.I. Zherebtsova, I.S. Vinogradova, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. , 29 1965, 920
- [13] P.P. Kohin, P.G. Nadeau, J. Chem. Phys. 44, 1966, 691
- [14] G. Burns, Phys. Rev. 123, 1961, 64

- [15] S. Grande, Proc. Int. Meet. Ferroelectricity, Prague 1966, Vol. II, 385
- [16] D.E. O'Reilly, Tung Tsang, Phys. Rev. 157, 1967, 412
- [17] R.S. Krishnan, P.S. Narayanan, G.M. Venkatesh, P. Schmidt, J. Phys. Soc. Jap. 28, Suppl. 1970
- [18] G.M. Venkatesh, P.S. Narayanan, J. Ind. Inst. of Sci. 52, 1970, 209
- [19] J.G. Powles, H.S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 21, 1953, 1695
- [20] Aleksandrov, S.P. Gabuda, A. G. Lundin, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 29, 913, 1965
- [21] T. Ashworth, H. Steeple, Cryogenics, 8, 1968, 225
- [22] A.C. Larson, D.T. Cromer, Acta Cryst. 22, 1967, 793
- [23] A.H. Ledsham, H. Steeple, W. Hughes, Acta Cryst. B26, 1970, 1240
- [24] G.F. Dionne, J.A. Mac Kinnon, Phys. Rev. 172, 1968, 325
- [25] R.O.W. Fletcher, H. Steeple, Acta Cryst. 1964, 17, 290
- [26] I.S. Vinogradova, L.G. Falaleeva, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 33, 1969, 231
- [27] M.P. Zaitseva, L.I. Zherebtsova, V.R. Kozhin, I.S. Vinogradova, Bull. Acad. Sci. USSR. Physical Ser. 3, 1967, 1188
- [28] V.M. Kozhin, M.P. Zaitseva, Sov. Phys. Crystallography, 14, 1969, 277

- [29] E. Fatuzzo, W.J. Merz, Ferroelectricity, Selected Topics in Solid State Physics, Vol. VII, S. 107
- [30] M.R. Guillien, Compt. Rend. 213, 1941, 991
- [31] O. Wokofsky, Ber. der Bunsengesellschaft, 70 , 1966, 631
- [32] Y. Makita, J. Phys. Soc. Jap. 19 , 1964, 576
- [33] H. Mueller, Phys. Rev. 47 , 1935, 947; 50, 1936, 547
- [34] Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 3rd Ed., S. 378
- [35] Y. Makita, M. Sumita, J. Phys. Soc. Jap. 27 , 1969, 260
- [36] J.H.E. Griffiths, J.A. Powell, Proc. Phys. Soc. A65, 1952, 289
- [37] R. Guillien, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 217 , 1943, 443

3. DER MASER MIT HOHLRAUM - RESONATOR UND FERROELEKTRISCHEM

KRISTALL.

3.1. Allgemeines.

Beim Hohlraumresonator enden die Leitungen, die das zuverstärkende Signal zu- und abführt und diejenige, welche das Pumpsignal enthält. Der Resonator ist somit für beide Signale in Reflexion geschaltet und bei der Signal- und der Pumpfrequenz in Resonanz. Das zuverstärkende und das verstärkte Signal laufen auf der gleichen Leitung zum Resonator und zurück. Sie müssen am Eingang des Masers z.B. durch einen Zirkulator getrennt werden, um zu vermeiden, dass der Maser als Oszillator arbeitet.

Die Analyse des Masers geht von der magnetischen Güte Q_m aus, die die paramagnetischen Eigenschaften des Maser-Kristalles beschreibt. In einem weiteren Schritt wird für den Resonator, der den Kristall enthält, ein Ersatzbild konstruiert und aus diesem die Spannungsverstärkung $\underline{V}(\omega)$ für den Reflexionsmaser berechnet.

3.2. Die magnetische Güte Q_m .

Nach Siegman [1] wird definiert:

$$Q_m = \frac{2\pi f_{ij} W_S}{P_m} \quad (3.2.1)$$

wobei: f_{ij} Signalfrequenz

W_S bei der Signalfrequenz f_{ij} im Resonator gespeicherte Energie :

$$W_S = \frac{1}{2} \mu_0 \int_R (\vec{H}^* \cdot \vec{H}) dV_R \quad (3.2.2)$$

\vec{H} ist das Mikrowellenmagnetfeld bei der Signalfrequenz im Resonator.

P_m ist die durch den Kristall absorbierte ($P_m > 0$) oder emittierte ($P_m < 0$) Leistung bei der Signalfrequenz f_{ij} . Demzufolge ist bei Absorption $Q_m > 0$, bei Emission $Q_m < 0$.

Die pro Volumenelement dV_k des Kristalles emittierte oder absorbierte Leistung bei f_{ij} ist:

$$dP_m = hf_{ij} W_{ij} \Delta n_{ij} dV_k \quad (3.2.3)$$

Δn_{ij} ist die Besetzungszahl-Differenz zwischen den Niveaux i und j :

$$\Delta n_{ij} = n_i - n_j = -\Delta n_{ji} \quad (3.2.4)$$

Im thermischen Gleichgewicht ist $n_i > n_j$ für die Niveaux i und j mit $i < j$ und deshalb $\Delta n_{ij} > 0$, $dP_m > 0$. Es wird Leistung absorbiert. Bei Populationsinversion ist dagegen $\Delta n_{ij} < 0$ und $dP_m < 0$.

W_{ij} ist die stimulierte Uebergangswahrscheinlichkeit beim Signalübergang, gegeben durch:

$$W_{ij} = \frac{1}{4} \left(\frac{\mu_0 \beta}{\hbar} \right)^2 g(f) \vec{H}^* [G] [\epsilon \sigma^*] [G]^T \vec{H} \quad (3.2.5)$$

Die Uebergangswahrscheinlichkeit W_{ij} ist im Abschnitt (3.7.1) genauer behandelt; dort sind auch die benutzten Symbole erklärt.

$g(f)$ ist die Linienformfunktion für den Signalübergang, definiert in Gleichung (3.2.21)

Das räumlich und zeitlich veränderliche Magnetfeld mit der Signalfrequenz f_{ij} hat die Form:

$$\vec{h}(r, t) = \text{Re} \left[\vec{H}(r) e^{j\omega_{ij}t} \right] = \frac{1}{2} \left[\vec{H}(r) e^{j\omega_{ij}t} + \vec{H}(r)^* e^{-j\omega_{ij}t} \right] \quad (3.2.6)$$

$$\vec{H}(t) = (\hat{H}_p(t), \hat{H}_q(t), \hat{H}_r(t)) \quad (3.2.7)$$

$[\underline{\sigma} \cdot \underline{\sigma}^*]$ ist das dyadische Produkt der Vektoren $\underline{\sigma}$ und $\underline{\sigma}^*$, vergl. (3.2.9)

$$[\underline{\sigma} \cdot \underline{\sigma}^*]_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_p \sigma_p^* & \sigma_p \sigma_q^* & \sigma_p \sigma_r^* \\ \sigma_q \sigma_p^* & \sigma_q \sigma_q^* & \sigma_q \sigma_r^* \\ \sigma_r \sigma_p^* & \sigma_r \sigma_q^* & \sigma_r \sigma_r^* \end{bmatrix} \quad (3.2.8)$$

wobei:

$$\begin{aligned} \sigma_p &= \langle i | \underline{S}_p | j \rangle \\ \sigma_q &= \langle i | \underline{S}_q | j \rangle \\ \sigma_r &= \langle i | \underline{S}_r | j \rangle \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

σ_p ist also das Matrixelement des Spin-Operators S_p , berechnet für die Eigenfunktionen $|i\rangle$ und $|j\rangle$ für die Niveaus i und j , zwischen denen der Signalübergang stattfindet. Das Achsensystem (p, q, r) bezieht sich auf dasjenige des magnetischen Komplexes, vergl. Abschnitt 1.2.2.

Setzt man obige Größen in Gleichung (3.2.3) ein, so erhält man bei der Integration über das Volumen des Kristalles:

$$\begin{aligned} P_m &= \frac{1}{4} h f_{ij} \Delta n_{ij} \left(\frac{\mu_0 \beta}{h} \right)^2 g(f) \int \vec{H}^* [G] [\underline{\sigma} \cdot \underline{\sigma}^*] [G] \vec{H} dV_k \\ &= \nu \mu_0 f_{ij} \int \vec{H}^* \chi_m'' \vec{H} dV_k \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

χ_m'' ist der Imaginärteil des komplexen Suszeptibilitätstensors:

$$\chi_m = \chi_m' + j \chi_m'' \quad (3.2.11)$$

Bei Materialien mit Verlusten ist $\chi_m^* > 0$.

Mit (3.2.1) und (3.2.10) erhält man:

$$\frac{1}{Q_m} = \frac{\mu_0 \beta^2}{h} g(f) \Delta n_{ij} \frac{\int_K \vec{H}^* [G] [\underline{\epsilon} \underline{\epsilon}^*]_{ij} [G]^T \vec{H} dV_K}{\int_R \vec{H}^* \cdot \vec{H} dV_R} \quad (3.2.12)$$

Das Integral im Zähler erstreckt sich über den Kristall, dasjenige im Nenner über den gesamten Innenraum des Resonators.

Nach (3.7.7) kann folgendes, dimensionsloses Matrixelement M_{ij} eingeführt werden:

$$M_{ij} = \frac{\vec{H}^* [G] [\underline{\epsilon} \underline{\epsilon}^*]_{ij} [G]^T \vec{H}}{(\vec{H}^* \cdot \vec{H})} \quad (3.2.13)$$

Damit wird Q_m^{-1} :

$$\frac{1}{Q_m} = \frac{\mu_0 \beta^2}{h} g(f) \Delta n_{ij} \frac{\int_K M_{ij} (\vec{H}^* \cdot \vec{H}) dV_K}{\int_R (\vec{H}^* \cdot \vec{H}) dV_R} \quad (3.2.14)$$

Durch Einführung des Füllfaktors η kann Q_m^{-1} einfacher dargestellt werden:

$$\eta = \frac{\int_K M_{ij} (\vec{H}^* \cdot \vec{H}) dV_K}{M_{ij \max} \int_R (\vec{H}^* \cdot \vec{H}) dV_R} \quad (3.2.15)$$

Nach Kapitel 3.7.2.1 kann die Richtung von \vec{H} , d.h. des Mikrowellenmagnetfeldes, für einen bestimmten Betriebspunkt im Energieniveaux-Diagramm bezüglich der Achsen (p, q, r) so gewählt werden, dass $M_{ij} = M_{ij \max}$ wird. Wenn der Kristall den ganzen Resonator ausfüllt und die optimale Polarisationsrichtung von \vec{H} gewählt wird, ergibt sich:

$$\eta = \frac{\int_{K=K} M_{ij \max} (\vec{H}^* \cdot \vec{H}) dV_R}{M_{ij \max} \int_R (\vec{H}^* \cdot \vec{H}) dV_R} = 1$$

Für den Füllfaktor gilt somit : $\eta \leq 1$.

Mit (3.2.15) wird Q_m^{-1} :

$$\frac{1}{Q_m} = \frac{\mu_0 \beta^2}{h} g(f) \Delta n_{ij} M_{ij} \quad (3.2.16)$$

Aus den früheren Formeln folgt noch:

$$\chi_m'' = - \frac{1}{2 Q_m} \quad (3.2.17)$$

Das Inversionsverhältnis für den Signalübergang.

$$I_{ji} = - \frac{\Delta n_{ij}}{\Delta N_{ij}} = \frac{\Delta n_{ji}}{\Delta N_{ij}} \quad (3.2.18)$$

Δn_{ij} Populationsdifferenz zwischen den Niveaux i und j für den Signalübergang, vergl. (3.2.4).

ΔN_{ij} Populationsdifferenz zwischen diesen Niveaux bei abgeschalteter Pumpquelle im thermischen Gleichgewicht.

Für $hf_{ij} \ll kT$ gilt:

$$\Delta N_{ij} \cong \frac{N}{n} \cdot \frac{hf_{ij}}{kT} \quad (3.2.19)$$

N Anzahl Spins pro m^3 im Kristall.

n Anzahl Niveaux.

Bei Populations-Inversion werden Δn_{ij} ($i < j$), Q_m und P_m negativ, Δn_{ji} und I_{ji} dagegen positiv. Gemäss Abschnitt 3.4 hängt I_{ji} von den Relaxationszeiten zwischen allen Niveaux ab und damit stark von der Temperatur, sowie von der Signal- und Pumpfrequenz und der Signal- und Pumpleistung.

Man erhält für Q_m^{-1} mit (3.2.16) , (3.2.18), (3.2.19):

$$\frac{1}{Q_m} = - \frac{M_0 \beta^2}{h} g(f) \rho M_{ij \max} I_{ji} \frac{h f_{ij}}{kT} \frac{N}{n} \quad (3.2.20)$$

Q_m für eine Lorentz-Linienform-Funktion $g(f)$.

$$g(f) = \frac{2 T_2}{1 + (2\pi T_2)^2 (f - f_{ij})^2} \quad (3.2.21)$$

$g(f)$ ist wie folgt normiert:

$$\int_0^{\infty} g(f) df = 1 \quad (3.2.22)$$

für $f = f_{ij}$ ist:

$$g(f_{ij}) = 2 T_2 = \frac{2}{\pi \Delta f_L} \quad (3.2.23)$$

T_2 Spin-Spin-Relaxationszeit

Δf_L totale Breite von $g(f)$ zwischen den Werten :

$$g(f_{ij} \pm \frac{\Delta f_L}{2}) = \frac{1}{2} g(f_{ij}) \quad (3.2.24)$$

Eine Lorentz-Linien-Form-Funktion ergibt sich unter folgenden Bedingungen:

- 1) Wenn die Linienbreite durch die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bestimmt wird, was bei Temperaturen über 100°K und manchmal sogar bei tieferen erfüllt ist.
- 2) Nach der Theorie der Momente für die paramagnetischen Absorptionslinien, vergl. Abragam [2] , Van Vleck [3] in folgenden Fällen:
 - a) Konzentration der paramagnetischen Ionen im Kristall um 1% und weniger.
 - b) Bei isotroper Austausch-Wechselwirkung zwischen identischen Spins, die nur das 4. nicht aber das 2. Moment der Absorptionslinie beeinflusst.

Die Spins sind nicht identisch, wenn sie aufgelöste Linien ergeben, wie das z.B. dann der Fall ist, wenn ein paramagnetisches Ion verschiedene, magnetisch nichtäquivalente Lagen einnehmen kann im Kristallgitter. Nur für bestimmte Richtungen des Magnetfeldes sind die Ionen äquivalent, vergl. Kapitel 1.2.2.2. Bei einer Lorentzlinie nimmt nach Van Vleck [3] Δf_L proportional zur Konzentration zu. Im Kapitel 3.7.3.2 wird die Linienform bei den Alaunen genauer diskutiert. Man findet eine solche vom Lorentz-Typus.

Für den Fall, dass nur das Zentrum der Resonanzlinie ausgenützt wird, d.h. für $f = f_{ij}$ oder wenn $2(f - f_{ij}) \ll \Delta f_L$ ist, kann $g(f)$ in (3.2.20) durch $g(f_{ij})$ ersetzt werden:

$$\frac{1}{Q_m} = - \frac{2\mu_0\beta^2}{\pi h} \cdot \frac{\eta M_{ijmax} I_{ji}}{\Delta f_L} \frac{hf_{ij}}{kT} \frac{N}{n} \quad (3.2.25)$$

Diskussion von Q_m

- 1) Nach (3.2.1) wird die bei der Signalfrequenz f_{ij} emittierte Leistung P_m dann stark negativ, wenn Q_m^{-1} gross und negativ ist.
- 2) Die Gleichung (3.2.25) zeigt, dass η , I_{ji} , f_{ij} und N möglichst gross, Δf_L , T und n dagegen klein gemacht werden müssen.
- 3) Tiefe Temperaturen vergrössern ausserdem bei gegebener Pumpleistung das Inversionsverhältnis I_{ji} , vergl. Abschnitt 3.4.
- 4) Wenn die Spin-Konzentration N steigt, so nimmt auch Δf_L zu und $|Q_m|^{-1}$ vermindert sich.
- 5) Eine Zunahme von N bewirkt ausserdem verkürzte Cross-Relaxationszeiten, die je nach der Grösse der Spin-Gitter-Relaxationszeiten das Inversionsverhältnis I_{ij} verkleinern oder vergrössern. Nach Siegman [1] nimmt die Cross-Relaxationszeit mit N^m ab, wobei $m > 0$ und m mit N ansteigt.

- 6) Bereits bei (3.2.23) wurde erwähnt, dass man nur für kleine N eine Lorentz-Linienform erhält. Für grosse N , entsprechend einer Konzentration an paramagnetischen Ionen von 10% und mehr, erhält man eher eine Gauss-Linienform-Funktion, falls die Austausch-Wechselwirkungen keine Rolle spielen.

3.3 Die Spannungsverstärkung $\underline{V}(\omega)$ für einen Reflexionsmaser.

3.3.1 Die Spannungsverstärkung für einen Reflexionsmaser mit verlustlosem Hohlraum-Resonator.

Nach Stegman [1] geht man von folgendem Ersatzbild aus:

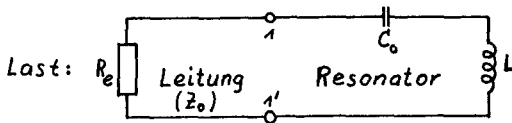


Fig. 3.3.1 Ersatzschaltbild für Signalfrequenz-Kreis ohne Verluste.

R_e externe Last

Z_0 Leitungsimpedanz der Signalführung zum Resonator.

Die Spule L ist mit dem Kristall gefüllt. Die leere Spule hat die Induktivität L_0 .

$\underline{r}(\omega)$ sei der Reflexionsfaktor am Tor 1 - 1'. Es gilt:

$$|\underline{V}(\omega)| = V(\omega) = |\underline{r}(\omega)| = \left| \frac{\underline{Z}_L(\omega) - Z_0}{\underline{Z}_L(\omega) + Z_0} \right| \quad (3.3.1)$$

$\underline{Z}_L(\omega)$ Eingangsimpedanz am Tor 1 - 1' mit :

$$\underline{Z}_L(\omega) = j(\omega L - \frac{1}{\omega C_0}) \quad (3.3.2)$$

Für Anpassung gilt $Z_o = R_e$ und :

$$V(\omega) = \left| \frac{\underline{Z}_L(\omega) - R_e}{\underline{Z}_L(\omega) + R_e} \right| = \left| \frac{R_e - \underline{Z}_L(\omega)}{R_e + \underline{Z}_L(\omega)} \right| \quad (3.3.3)$$

Berechnung der Induktivität L.

$$L = L_o [1 + \eta (\chi'_m + j\chi''_m)] \quad (3.3.4)$$

χ'_m Suszeptibilitätstensor nach (3.2.12)

η Füllfaktor nach (3.2.14).

Unter der Voraussetzung, dass $g(f)$ eine Lorentz-Linienformfunktion nach (3.2.21) ist und mit :

$$\chi''_m = \frac{1}{\eta Q_m} \quad (3.2.17)$$

sowie (3.2.24) für Q_m erhält man χ''_m . Daraus folgt mit den Kramers-Kronig-Beziehungen χ'_m und :

$$\chi_m = \chi'_m + j\chi''_m = \frac{j\chi''_m(\omega_{ij})}{1 + jT_2(\omega - \omega_{ij})} \quad (3.3.5)$$

Für $\omega = \omega_{ij}$ ist also :

$$\chi'_m(\omega = \omega_{ij}) = 0 \quad (3.3.6)$$

Nach (3.3.2) gilt für \underline{Z}_L :

$$\underline{Z}_L(\omega) = j(\omega L_o - \frac{1}{\omega C}) + \frac{L_o \omega [1 - jT_2(\omega - \omega_{ij})]}{Q_m [1 + T_2^2(\omega - \omega_{ij})^2]} \quad (3.3.7)$$

Der erste Term ist die Impedanz des leeren, verlustlosen Resonators, der Zweite berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen dem Mikrowellenmagnetfeld und dem Kristall.

Führt man die Güte Q_g der Lorenzlinie ein :

$$Q_g = \frac{f_{ij}}{\Delta f_L} = \pi T_L f_{ij} \quad (3.3.8)$$

und gilt : $\omega = \omega_{ij} + \Delta \omega_{ij}$ (3.3.9)

wobei : $|\Delta \omega_{ij}| \ll \omega_{ij}$ (3.3.10)

so wird $Z_L(\omega)$:

$$Z_L(\omega) = j(\omega L_o - \frac{1}{\omega C_o}) + \frac{\omega_{ij} L_o}{Q_m} \frac{1}{1 + j \frac{2Q_g}{\omega_{ij}} (\Delta \omega_{ij})} \quad (3.3.11)$$

Annahme:

Die Resonanzfrequenz ω_o des leeren Resonators sei gleich der Frequenz des Signalüberganges ω_{ij} .

Dann ist : $Z_L(\omega_{ij}) = \frac{\omega_{ij} L_o}{Q_m} = R_m$ (3.3.11)'

Für $\omega \neq \omega_{ij}$ stellt der 2. Term in Z_L die Impedanz eines Parallelschwingkreises dar mit den Elementen C' , L' und R'_m , gegeben durch :

$$R_m = \frac{\omega_{ij} L_o}{Q_m} \quad (3.3.12)$$

$$C' = Q_m Q_g C_o \quad (3.3.13)$$

$$L' = \frac{L_o}{Q_m Q_g} \quad (3.3.14)$$

Für Emission, $Q_m < Q$, werden R_m , C' , L' negativ.

Die Ersatzschaltung für (3.3.11) ist:

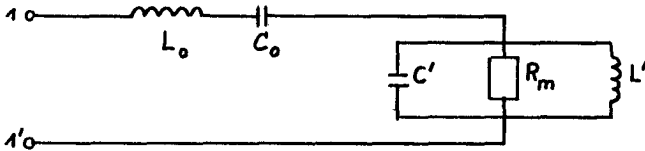


Fig. 3.3.2 Ersatzschaltung für Resonator mit Kristall.

Die Resonanzfrequenz des Parallelschwingkreises ist :

$$\omega_{ij} = \frac{1}{\sqrt{L'C'}} = \frac{1}{\sqrt{L_0 C_0}} = \omega_0 \quad (3.3.15)$$

Mit (3.3.10) gilt noch :

$$\omega L_0 - \frac{1}{\omega C_0} \cong 2L_0 \Delta\omega_{ij} \quad (3.3.16)$$

(3.3.1), (3.3.11) und (3.3.16) ergeben für die Spannungsverstärkung des Reflexionsmasers :

$$v(\delta_g) = \left| \frac{(a-1)r + 4\delta_g^2 + 2j(ar-1)\delta_g}{(a+1)r - 4\delta_g^2 + 2j(ar+1)\delta_g} \right| \quad (3.3.17)$$

wobei :

$$\delta_g = \frac{Q_g \Delta\omega_{ij}}{\omega_{ij}} \quad (3.3.18)$$

$$r = \frac{Q_g}{Q_m} \quad (3.3.19)$$

$$a = \frac{1+U_0}{1-U_0} = \frac{Q_m}{Q_e} = \frac{R_e}{R_m} \quad (3.3.20)$$

$$Q_e = \frac{\omega_{ij} L_0}{R_e} \quad (3.3.21)$$

Q_e ist die sog. externe Güte, V_0 die Verstärkung in Bandmitte, d.h. für $\delta_g = 0$
oder $\omega = \omega_j$ resp. $\Delta\omega_j = 0$:

$$V_0 = \left| \frac{a-1}{a+1} \right| = \left| \frac{R_e - R_m}{R_e + R_m} \right| \quad (3.3.22)$$

Diskussion von $V(\delta_g)$.

1) $R_m = -R_e$

V_0 wird unendlich, d.h. der Verstärker schwingt.

2) Fall hoher Verstärkung in Bandmitte.

Es ist dann $V_0 \gg 1$ oder a strebt gegen -1

resp. R_m gegen $-R_e$.

Die Vereinfachung von (3.3.17) ergibt für diesen Fall:

$$V(\delta_g) \cong V_0 \left| \frac{1}{1 + j \frac{\delta_g V_0 (r-1)}{r}} \right| \quad (3.3.23)$$

Für $V_0 \gg 1$ hat $V(\delta_g)$ die Form des Betrages einer Admittanz eines Serie-Schwingkreises.

Bandbreite - Verstärkungsprodukt für $V_0 \gg 1$.

Für
$$\delta_g' = \pm \frac{r}{V_0(r-1)} \quad (3.3.24)$$

ist $\nu(\delta_g)$ auf $\frac{\nu_0}{\sqrt{2}}$ gefallen. Mit (3.3.18) erhält man für hohes ν_0 :

$$\nu_0 \frac{\Delta f'_{ij}}{f_{ij}} \approx \frac{2}{Q_g - Q_m} = \frac{2}{Q_m'} \quad (3.3.25)$$

$\Delta f'_{ij}$ ist die Bandbreite der Verstärkung $\nu(\delta_g)$.

Diskussion des Produktes (3.3.25) für $\nu_0 \gg 1$.

1) Schwache Maser-Wirkung : $|Q_m| \gg Q_g$

Dann sind Q_m^{-1} und die emittierte Leistung klein. Es gilt:

$$\nu_0 \frac{\Delta f'_{ij}}{f_{ij}} \approx - \frac{2}{Q_m} \quad (3.3.26)$$

Für Emission ist $Q_m < 0$. Die Grösse des Produktes ist allein durch das aktive Medium bestimmt.

2) Starke Maser-Wirkung : $|Q_m| \ll Q_g$

$|Q_m^{-1}|$ ist gross und damit eine emittierte Leistung.

$$\nu_0 \frac{\Delta f'_{ij}}{f_{ij}} \approx \frac{2}{Q_g} \quad (3.3.27)$$

Das Verstärkungs-Bandbreite-Produkt ist durch die Breite der Lorentzlinie bestimmt.

Wegen (3.3.8) für Q_g ist:

oder:
$$\nu_0 \frac{\Delta f'_{ij}}{f_{ij}} \approx \frac{2}{f_{ij}} \Delta f_L$$

$$\nu_0 \Delta f'_{ij} \approx 2 \Delta f_L \quad (3.3.28)$$

3.3.2 Die Spannungsverstärkung für einen Reflexionsmaser mit verlustbehaftetem Resonator.

Im Ersatzbild nach Fig. 3.3.1 oder Fig. 3.3.2 befindet sich ein zusätzlicher Widerstand R_o in Serie zu L_o und C_o , der die Verluste in den Wänden des Resonators sowie eventuelle dielektrische und andere Verluste berücksichtigt.

Die Güte des bedämpften Seri resonanzkreises ist :

$$Q_o = \frac{1}{R_o} \sqrt{\frac{L_o}{C_o}} \quad (3.3.29)$$

In der Formel (3.3.1) für die Spannungsverstärkung $V(\omega)$ ist statt $\underline{Z}_L(\omega)$, \underline{Z}'_L einzusetzen:

$$\underline{Z}'_L(\omega) = \underline{Z}_L(\omega) + R_o \quad (3.3.30)$$

\underline{Z}_L ist gegeben durch (3.3.11). Eine analoge Rechnung wie im Abschnitt 3.3.1 ergibt :

$$V'(\delta_g) = \left| \frac{(a'-1)r' + 2j\delta_g [a'r'(1 - \frac{Q_e}{Q_o}) - 1] + 4\delta_g^2}{(a'+1)r' + 2j\delta_g [a'r'(1 - \frac{Q_e}{Q_o}) + 1] - 4\delta_g^2} \right| \quad (3.3.31)$$

Wobei :

$$a' = \frac{Q_m'}{Q_e} = \frac{1+V_o'}{1-V_o'} \quad (3.3.32)$$

$$r' = \frac{Q_g}{Q_m'} \quad (3.3.33)$$

$$\frac{1}{Q_m'} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_o} \quad (3.3.34)$$

Verstärkung in Bandmitte, d.h. für $\delta_g = 0$:

$$V'_0 = \left| \frac{a' - 1}{a' + 1} \right| \quad (3.3.35)$$

Aus (3.3.34) folgt noch :

$$R'_m = R_m + R_o \quad (3.3.36)$$

Diskussion von $V'(\delta_g)$.

1) $Q_o = \infty$, d.h. $R_o = 0$

Es folgt (3.3.17) für $V(\delta_g)$.

2) Bedingung für $V'_0 > 1$

Nach (3.3.35) muss dann $a' < 0$ werden oder wegen (3.3.32) $Q'_m < 0$, also :

$$R_m < -R_o \quad (3.3.37)$$

Für $R_m = -R_o$ ist der Resonator gerade entdämpft.

3) Bedingung, damit kein Schwingungseinsatz.

Nach (3.3.35) schwingt der Verstärker, wenn $a' = -1$ ist. Die Bedingung, dass kein Schwingungseinsatz erfolgt, lautet somit:

$$R_m > -(R_e + R_o) \quad (3.3.38)$$

Wenn der Maser in Bandmitte verstärkt, und nicht schwingt, muss also R_m folgender Ungleichung genügen:

$$-(R_e + R_o) < R_m < -R_o \quad (3.3.39)$$

Für $\infty > V_o' > 1$.

Bei grossen R_o , d.h. bei einem stark gedämpften Resonator, lässt sich kein genügend grosses $|R_m|$ erreichen, sodass (3.3.39) nicht erfüllt und damit $V_o' < 1$ ist.

4) $V'(\delta_g)$ und Produkt Bandbreite \times Verstärkung für grosse V_o' .

Analog zu (3.3.23) und (3.3.25) im Abschnitt 3.3.2 ergeben sich für grosses V_o' d.h. $a' \rightarrow -1$ oder $Q_e \approx -Q_m'$:

$$V'(\delta_g) \cong V_o' \left| \frac{1}{1 + j \frac{\delta_g V_o'}{r'} \left[r' \left(1 - \frac{Q_e}{Q_o} \right) - 1 \right] } \right| \quad (3.3.40)$$

und für das Produkt von Bandbreite und Verstärkung:

$$V_o' \frac{\Delta f'_{ij}}{f_{ij}} \cong \frac{2}{Q_g \left(1 - \frac{Q_e}{Q_o} \right) - Q_m'} \quad (3.3.41)$$

wobei:

$$Q_m'^{-1} = Q_m^{-1} + Q_o^{-1} \quad \text{nach (3.3.34).}$$

$\Delta f'_{ij}$ Bandbreite der Verstärkung nach (3.3.40).

Wegen $Q_e = \omega_j L_d / R_e$ und da zwischen der externen Last R_e und der Leitungsimpedanz Anpassung herrscht $R_e = Z_o$, vergl. (3.3.1), ist Q_e die externe Güte und damit der Kopplungsfaktor k für den Leeren Resonator:

$$k = \frac{Q_o}{Q_e} = \frac{R_e}{R_o} = \frac{Z_o}{R_o} \quad (3.3.42)$$

$$V_o' \frac{\Delta f_{ij}'}{f_{ij}} \approx \frac{2}{Q_g \left(1 - \frac{1}{k}\right) - Q_m'} \quad (3.3.43)$$

Diskussion.

a) $k = 1$, d.h. $R_e = R_o = Z_o$.

Der Resonator ist kritisch gekoppelt.

$$V_o' \frac{\Delta f_{ij}'}{f_{ij}} \approx \frac{2}{-Q_m'} \quad (3.3.44)$$

Die Bedingung für R_m nach (3.3.39) lautet:

$$-2R_o < R_m < -R_o \quad (3.3.45)$$

b) $k \gg 1$; $R_e = Z_o \gg R_o$.

Der Resonator ist überkritisch gekoppelt.

$$V_o' \cdot \frac{\Delta f_{ij}'}{f_{ij}} \approx \frac{2}{Q_g - Q_m'} \quad (3.3.46)$$

Für R_m gilt die Bedingung:

$$-R_e < R_m < -R_o \quad ; \quad -Z_o < R_m < -R_o \quad (3.3.47)$$

c) $k \ll 1, \quad Z_o = R_e \ll R_o$

Der Resonator ist unterkritisch gekoppelt. Für R_m lautet die Bedingung:

$$-R_o < R_m < -R_o \quad \text{d.h.} \quad R_m = -R_o \quad (3.3.48)$$

Die Gleichung (3.3.34) ergibt, dass dann $V_o' = 1$ ist.

$$V_o' \frac{\Delta f'_{ij}}{f_{ij}} \approx \frac{2}{-\frac{Q_g}{k} - Q'_m} \approx \frac{-2k}{Q_g} \quad (3.3.49)$$

Im Fall a) für $k = 1$ entsteht also bei gegebenem Q_m ein grösseres Bandbreite-Verstärkungsprodukt als in b). Für c) fällt es stark ab. Wenn der Verlustwiderstand R_o des Resonators steigt, dann nimmt $|Q'_m|$ zu und das obige Produkt nimmt ab, schliesslich wird nach (3.3.34) und (3.3.36) Q'_m resp. R'_m positiv und der Maser verstärkt nicht mehr, wenn man nicht R_m und Q_m negativer macht.

d) Schwache Maserwirkung $|Q'_m| \gg Q_g$.

Nach (3.3.36) gilt $R'_m = R_m + R_o$. Bei schwacher Maserwirkung ist $V_o' \approx 1$ statt $V_o' > 1$, so dass gemäss (3.3.37) $R_m \approx -R_o$ statt $R_m \ll -R_o$ gilt. Der Resonator ist nur schwach entdämpft. Deshalb ist R'_m relativ klein ($R'_m \approx 0$) und $|Q'_m|$ gross und Q'_m stark negativ. Wenn die Breite der Lorentzlinie Δf_L zudem noch gross ist, wird nach (3.3.38) Q_g klein und $|Q'_m| \gg Q_g$ ist erfüllt.

R_m ist proportional zu Q_m^{-4} . Die Gleichung (3.2.24) zeigt, dass bei grosser Linienbreite, kleinem Inversionsverhältnis I_{ji} für den Signalübergang, kleiner Signalfrequenz und hohen Temperaturen R_m nur schwach negativ oder sogar positiv wird, sodass $R_m \approx -R_o$ erfüllt ist.

Aus (3.3.43) erhält man :

$$V_o' \frac{\Delta f_{ij}'}{f_{ij}} \cong \frac{2}{-\frac{Q_g}{k} - Q_m'} \quad (3.3.50)$$

Damit dieses Produkt positiv ist, muss $k < Q_g / (-Q_m')$ sein. Mit $|Q_m'| \gg Q_g$ für schwache Maser-Wirkung folgt $k \ll 1$, d.h. stark unterkritische Kopplung.

e) Starke Maserwirkung : $|Q_m'| \ll Q_g$.

Aus (3.3.43) folgt :

$$V_o' \frac{\Delta f_{ij}'}{f_{ij}} \cong \frac{2}{Q_g \left(1 - \frac{1}{k}\right)} \quad (3.3.51)$$

Fall e) ist die Umkehrung von d). Das Bandbreite-Verstärkungsprodukt ist durch die Breite der Lorentzlinie und den Kopplungsfaktor bestimmt. Damit dieses Produkt grösser als Null ist, muss $k > 1$ sein, d.h. der Resonator ist überkritisch gekoppelt.

3.4. Das Inversionsverhältnis I_{j_i} für den Signal- Übergang.

Gemäss den Gleichungen (3.2.20), (3.2.24) wird $|Q_m|$ umso kleiner, je grösser das Inversionsverhältnis I_{j_i} für den Signalübergang ist. Nach Abschnitt 3.3.1 sowie 3.3.2 hat ein kleines $|Q_m|$ grosse Verstärkungen in Bandmitte V_o resp. V_o' sowie ein grosses Bandbreiteverstärkungsprodukt zur Folge. I_{j_i} ist deshalb möglichst gross zu machen.

Da sich im Maser-Kristall Cr^{3+} als aktives, paramagnetisches Zentrum befindet, vergl. Abschnitt 1.2, mit einem effektiven Spin von $S = 3/2$, entstehen unter Wirkung der elektrischen Kristallfelder und des äusseren statischen Magnetfeldes vier Niveaux. Im folgenden soll I_{j_i} für dieses System mit vier Niveaux berechnet werden.

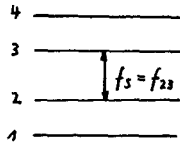


Fig. 3.4.1 Lage des Signalüberganges f_s bei vier Niveaux.

3.4.1 Die Bilanzgleichungen für vier Niveaux.

Im folgenden bezeichnen i und j zwei Niveaux, wobei wie in (3.2.2) $i < j$ sein soll und $i, j = 1, 2, 3, 4$ sind. Für das Niveau i gilt die Bilanzgleichung:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j \neq i} (w_{ji} n_j - w_{ij} n_i) + \sum_{j \neq i} W_{ij} (n_j - n_i) \quad (3.4.1)$$

Der erste Term enthält die Uebergänge der Spin-Gitter-Relaxation, wobei die Grössen

W_{ij} und w_{ji} die Wahrscheinlichkeiten pro Sekunde sind, dass durch einen Relaxationsprozess ein Uebergang $i \rightarrow j$ resp. $j \rightarrow i$ stattfindet. Der zweite Term stellt die durch das Hochfrequenz-Magnetfeld induzierten Uebergang dar. W_{ij} ist die in (3.2.5) definierte Uebergangswahrscheinlichkeit.

Unter den Voraussetzungen

$$\Delta N_{ij} = N_i - N_j \ll N_i \text{ und } N_j$$

$$\Delta n_{ij} = n_i - n_j \ll n_i \text{ und } n_j$$

ergibt sich:

$$\frac{dn_i}{dt} \cong - \sum_{j \neq i} \left(\frac{\Delta n_{ij} - \Delta N_{ij}}{2 T_{ij}} + W_{ij} \Delta n_{ij} \right) \quad (3.4.2)$$

wobei :

$$T_{ij} = \frac{1}{W_{ij} + W_{ji}} \quad (3.4.3)$$

T_{ij} ist die Relaxationszeit zwischen den Niveaux i und j . Im thermischen Gleichgewicht sind in (3.4.1) und (3.4.2) $\frac{dn_i}{dt} = 0$, $W_{ij} = 0$ und $n_i = N_i$, $\Delta n_{ij} = \Delta N_{ij}$.

Stationärer Fall:

Es ist dann: $\frac{dn_i}{dt} = 0$

Aus (3.4.2) folgt:

$$\sum_{j \neq i} \Delta n_{ij} q_{ij} = \sum_{j \neq i} \Delta N_{ij} p_{ij} \quad (3.4.4)$$

wobei :

$$q_{ij} = W_{ij} + \frac{1}{2T_{ij}} = W_{ij} + p_{ij} \quad (3.4.5)$$

$$p_{ij} = \frac{1}{2T_{ij}} \quad (3.4.6)$$

Zusätzlich zu (3.4.1), (3.4.2) und (3.4.4) muss noch gelten:

$$\sum_{k=1}^4 n_k = N \quad (3.4.7)$$

N Anzahl Cr^{3+} pro Volumeneinheit.

Ausnahme: Der Signalübergang finde zwischen den Niveaux 2 und 3 statt, vergl. Fig. 3.4.1. Das gesuchte Inversionsverhältnis ist also wegen (3.2.18):

$$I_{32} = \frac{\Delta n_{32}}{\Delta N_{23}} = - \frac{\Delta n_{23}}{\Delta N_{23}}$$

Dieser Signalübergang wird deshalb gewählt, da im folgenden besonders das Inversionsverhältnis beim Gegentakt-Pumpen untersucht werden soll.

Die Lösung der Bilanzgleichungen (3.4.4) ergibt:

$$\Delta n_{32} = -\Delta n_{23} = \frac{A}{B} \quad (3.4.8)$$

und :

$$I_{32} = \frac{\Delta n_{32}}{\Delta N_{23}} = \frac{A}{B \Delta N_{23}} \quad (3.4.9)$$

wobei :

$$\begin{aligned} A = & \Delta N_{12} [q_{13} \{p_{12}(q_{14} + q_{34}) + q_{24}(p_{14} + p_{12})\} \\ & - p_{13} \{q_{12}(p_{14} + p_{34}) + p_{24}(q_{14} + q_{12})\} \\ & + q_{34} \{p_{12} q_{14} - q_{12} p_{14}\}] \\ & - \Delta N_{23} [q_{13} (q_{14} + q_{34})(p_{23} + p_{24}) \\ & + q_{24} \{(q_{14} + q_{12})(p_{13} + p_{23}) + q_{13}(p_{23} - p_{14})\} \\ & + q_{12} q_{34} (p_{13} + p_{14} + p_{23} + p_{24}) \\ & + q_{12} q_{14} (p_{13} + p_{23}) + q_{14} q_{34} (p_{23} + p_{24})] \\ & + \Delta N_{34} [q_{13} \{q_{24}(p_{14} + p_{34}) - p_{24}(q_{14} + q_{34})\} \\ & + q_{24} p_{34} (q_{14} + q_{12}) - p_{24} q_{34} (q_{14} + q_{12}) \\ & - q_{12} (q_{34} p_{14} - p_{34} q_{14})] \end{aligned}$$

(3.4.10)

$$\begin{aligned} B &= q_{13} (q_{14} + q_{34}) (q_{23} + q_{24}) \\ &\quad + q_{24} [(q_{13} + q_{23}) (q_{24} + q_{12}) + q_{13} (q_{23} - q_{14})] \\ &\quad + q_{12} q_{34} (q_{14} + q_{13} + q_{23} + q_{24}) \\ &\quad + q_{12} q_{14} (q_{13} + q_{23}) \\ &\quad + q_{14} q_{34} (q_{23} + q_{24}) \end{aligned}$$

(3.4.11)

Spezialfall: Thermisches Gleichgewicht.

Wegen $W_{ij} \equiv 0$ für alle i und j ist:

$$q_{ij} = p_{ij}$$

und man erhält:

$$I_{32} = -1 \quad (3.4.12)$$

oder:
$$\Delta n_{32} = -\Delta n_{23} = -\Delta N_{23}$$

3.4.2 Der im Gegentakt gepumpte Maser (Push-Pull - Maser).

Ein Vergleich zwischen dem Push-Pull-Maser und Maser mit andern Pumpschemata wird zeigen, dass das Inversionsverhältnis I_{32} beim Gegentakt gepumpten Maser am grössten wird. Die vier Niveaux werden wie folgt ausgenützt:

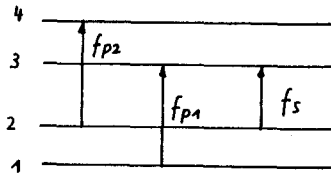


Fig. 3.4.2: Pump- und Signalübergänge beim Gegentaktmaser.

$$\begin{aligned} f_{p1} &= f_{12} \\ f_{p2} &= f_{23} \\ f_s &= f_{23} \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

In den früheren Formeln (3.2.20) sind:

$$W_{13} \neq 0$$

$$W_{24} \neq 0$$

$$W_{23} \neq 0$$

Alle übrigen W_{ik} sind Null.

Im folgenden und in den Abschnitten 3.4.2.1, 3.4.2.2 wird der Spezialfall betrachtet, dass alle Relaxationszeiten T_{ij} für jedes i und j gleich sind. Eine Begründung dafür wird in Abschnitt 3.5 gegeben.

$$T_{ij} = T_1 \quad \text{für alle } i \text{ und } j \quad (3.4.14)$$

oder:

$$P_{ij} \equiv P \quad \text{für alle } i \text{ und } j \quad (3.4.15)$$

Aus (3.4.9), (3.4.10), (3.4.11) erhält man dann:

$$I_{32} = \frac{\frac{f_{p1}}{f_s} W_{13}(2\rho + W_{24}) + \frac{f_{p2}}{f_s} W_{24}(2\rho + W_{13}) - 2(2\rho + W_{24})(2\rho + W_{13})}{W_{13}(4\rho + W_{24}) + W_{24}(4\rho + W_{13}) + W_{23}(4\rho + \frac{3}{2}W_{13} + \frac{3}{2}W_{24}) + \frac{W_{13}W_{24}W_{23}}{2\rho} + 8\rho^2}$$

(3.4.16)

Allgemeine Bedingung für Populationsinversion.

Aus $I_{32} > 0$ folgt:

$$\frac{f_{p1}}{f_s} W_{13}(2\rho + W_{24}) + \frac{f_{p2}}{f_s} W_{24}(2\rho + W_{13}) > 2(2\rho + W_{24})(2\rho + W_{13}) \quad (3.4.17)$$

Diese Ungleichung gilt unter der Voraussetzung, dass $W_{23} \ll 2\rho$ oder $W_{23}T_1 \ll 1$ d.h. der Signalübergang nicht gesättigt ist. Für sehr grosse W_{23} geht I_{32} nach (3.4.16) gegen Null. Mit dieser Gleichung kann deshalb auch das dynamische Verhalten des Maser Verstärkers diskutiert werden.

Im folgenden betrachten wir die Spezialfälle:

3.4.2.1: $f_{p1} = f_{p2} = f_p$; $W_{p1} = W_{p2} = W_p$, $W_{23}T_1 \ll 1$

3.4.2.2: $W_{13} \gg 2\rho$, $W_{24} \gg 2\rho$ oder: $W_{13}T_1 \gg 1$, $W_{24}T_1 \gg 1$, $W_{23}T_1 \ll 1$

3.4.2.1: Spezialfall $f_{p1} = f_{p2} = f_p$, $W_{13} = W_{24} = W_p$, $W_{23}T_1 \ll 1$.

Der Fall $f_{p1} = f_{p2} = f_p$ ist dann verwirklicht, wenn der Winkel Θ zwischen dem statischen Magnetfeld H_0 und der Achse r des magnetischen Komplexes beim kubischen Kristall $54^\circ 44' 8''$ beträgt, vergl. Abschnitt 1.2.2.2.

Aus (3.4.16) und (3.4.17) folgt :

$$I_{32} = \frac{1 + W_p T_1}{W_p T_1 (2 + W_p T_1) + 1} \left[(W_p T_1) \left(\frac{f_p}{f_s} - 1 \right) - 1 \right] \quad (3.4.18)$$

Für Populationsinversion, d.h. $I_{32} > 0$, ergeben sich die Ungleichungen:

$$W_p > \frac{1}{T_1} \cdot \frac{1}{\frac{f_p}{f_s} - 1} \quad (3.4.19)$$

Nach (3.4.18) muss ausserdem für $I_{32} > 0$ gelten :

$$\frac{f_p}{f_s} > 1 \quad (3.4.20)$$

Der für Inversion erforderliche Wert von W_p ist umso kleiner, je grösser die Relaxationszeit T_1 und das Verhältnis f_p/f_s sind.

Bei gegebenen Konstanten des Spin-Hamilton-Operators, und gegebenem Winkel Θ ist das Verhältnis f_p/f_s eine Funktion des Magnetfeldes H_0 , d.h. f_p und f_s sind nicht von einander unabhängig wählbar.

Werte von f_p/f_s bei $\Theta = 54^\circ 44' 8''$

a) Bei $H_0 = 850 \text{ G} = 6,8 \cdot 10^4 \text{ A/m}$ hat $f_s = f_{23} (H_0)$ ein Minimum, wobei für dieses H_0 :

$$f_{23} = f_s = 2,55 \text{ GHz}$$

$$f_{24} = f_{13} = f_p = 6,40 \text{ GHz}$$

und :

$$f_p/f_s \cong 2,5 \quad (3.4.21)$$

$$W_p T_1 > 0,66 \quad (3.4.22)$$

b) Bei hohen Magnetfeldern ist :

$$f_s \approx \frac{g\beta H_0}{h}$$

$$f_p \approx \frac{2g\beta H_0}{h}$$

also :

$$f_p / f_s \approx 2 \quad (3.4.23)$$

und :

$$W_p T_1 > 1 \quad (3.3.24)$$

Die Beziehung (3.4.20) für den Push-Pull-Maser, $f_p > f_s$, lässt sich also für kleine und grosse Magnetfelder erfüllen. Die Ungleichungen (3.4.22) und (3.4.24) bedeuten, dass die Pumpübergänge mindestens teilweise gestättigt sein müssen.

Vergleich des Push-Pull-Masers mit einem 3-Niveaux-Maser für den Fall, dass alle Relaxationszeiten gleich sind.

Der Drei-Niveaux-Maser habe folgendes Schema:

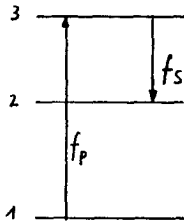


Fig. 3.4.3 Pump- und Signalübergänge für Maser mit drei Niveaux.

Das Inversionsverhältnis für den Signalübergang wird:

$$I_{32} = \frac{2W_p T_1 \left(\frac{f_p}{f_s} - 2 \right) - 3}{4W_p T_1 (1 + W_{23} T_1) + 4W_{23} T_1 + 3} \quad (3.4.25)$$

Für $W_{13} T_1 \ll 1$ folgt:

$$I_{32} \cong \frac{2W_p T_1 \left(\frac{f_p}{f_s} - 2 \right) - 3}{4W_p T_1 + 3} \quad (3.4.26)$$

Die Bedingungen für $I_{32} > 0$ lautet:

$$W_p > \frac{3}{T_1 \left(\frac{f_p}{f_s} - 2 \right)} \quad (3.4.27)$$

$$f_p / f_s > 2 \quad (3.4.28)$$

Der Drei-Niveaux-Maser ist also ungünstiger, da der für Populationsinversion erforderliche Wert W_p grösser ist als beim Push-Pull-Maser bei gleichen T_1, f_p, f_s .

Ausserdem muss beim Drei-Niveaux-Maser die Pumpfrequenz mindestens doppelt so gross sein wie die Signalfrequenz.

Vergleich des Push-Pull-Masers mit einem Vier-Niveaux-Maser, bei dem nur drei Niveaux benützt werden.

Der Drei-Niveaux-Maser werde wie folgt betrieben:

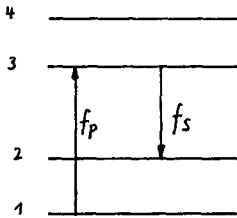


Fig. 3.4.4 Pump- und Signalübergänge für Drei-Niveaux-Maser in einem System mit vier Energieniveaux.

Im Ausdruck für I_{32} nach (3.4.16) ist $W_{24} = 0$ zu setzen.

$$I_{32} = \frac{W_{13} T_1 \left(\frac{f_p}{f_s} - 2 \right) - 2}{2 W_{13} T_1 + 2} \quad (3.4.29)$$

Es wurde angenommen, dass $W_{23} T_1 \ll 1$.

Damit $I_{32} > 0$ ist, muss man verlangen, dass

$$\frac{f_p}{f_s} > 2 \quad (3.4.30)$$

$$W_{13} > \frac{1}{T_1} \frac{1}{\frac{f_p}{2f_s} - 1} \quad (3.4.31)$$

Wie beim Drei-Niveaux-Maser in einem System mit nur drei Energieniveaux ist $f_p > 2f_s$ statt $f_p > f_s$. Der Wert von $W_{13} = W_p$ für Inversion ist bei vorliegendem Maser ebenfalls grösser als beim Push-Pull-Maser.

3.4.2.2 Spezialfall $W_{13} T_1 \gg 1$, $W_{24} T_1 \gg 1$ für den Push-Pull Maser.

Die Pumpenübergänge sind wegen $W_{13} T_1 \gg 1$ und $W_{24} T_1 \gg 1$ stark gestättigt und es ist $T_{ik} \equiv T_1$ für alle Uebergänge.

$$I_{32} \approx \frac{\frac{f_{p1} + f_{p2}}{2} - f_s}{f_s \left(1 + \frac{W_{23} T_1}{2} \right)} \quad (3.4.32)$$

Für $I_{32} > 0$ folgt:

$$\frac{f_{p1} + f_{p2}}{2} > f_s \quad (3.4.33)$$

Wobei angenommen wurde, dass $W_{23} T_1 \ll 1$ ist. (3.4.34)

Der Signalübergang soll nicht gestättigt sein. Dann ergibt sich:

$$I_{32} \approx \frac{f_{p1} + f_{p2}}{2f_s} - 1 \quad (3.4.35)$$

Spezialfall: $f_{p1} = f_{p2} = f_p$

$$\frac{f_p}{f_s} > 1 \quad (3.4.36)$$

$$I_{32} = \frac{f_p}{f_s} - 1 \quad (3.4.37)$$

Bereich von I_{32} für $\Theta = 54^\circ 44' 8''$

Nach Abschnitt 3.4.2.1 ist :

$$2 < \frac{f_p}{f_s} \leq 2,5 \quad \text{für} \quad 850 < H_0 \leq \infty$$

Für $H_0 < 850$ G nähert sich f_p/f_s dem Wert 1. Deshalb ist nach (3.4.37) :

$$1 < I_{32} \leq 1,5 \quad (3.4.38)$$

Für $H_0 < 850$ G wird $I_{32} < 1$.

Vergleich des Push-Pull-Masers mit einem Drei-Niveaux-Maser für den Fall, dass

$$W_p T_1 \gg 1, \quad W_{23} T_1 \ll 1.$$

Das Pumpschema sei dasselbe wie in Fig. 3.4.3.

Aus (3.4.16) erhält man:

$$I_{32} \cong \frac{f_p}{2f_s} - 1 \quad (3.4.39)$$

Für eine Inversion der Besetzungszahlen des Signalüberganges, $I_{32} > 0$, muss gelten:

$$f_p/f_s > 2 \quad (3.4.40)$$

Bei gegebenen f_p, f_s hat also der Drei-Niveaux-Maser ein kleineres Inversionsverhältnis als der Push-Pull-Maser und bei ersterem muss die Pumpfrequenz mindestens doppelt so gross sein wie die Signalfrequenz.

Vergleich des Push-Pull-Masers mit einem Maser bei dem nur drei von vier Niveaux ausgenützt werden für $W_p T_1 \gg 1, W_{23} T_1 \ll 1$.

Das Pumpschema ist analog wie in Fig. 3.4.4.

Man erhält:

$$I_{32} = \frac{f_p}{2f_s} - 1 \quad (3.4.41)$$

Die Bedingung für $I_{32} > 0$ lautet:

$$f_p/f_s > 2 \quad (3.4.42)$$

Bei gleichen Frequenzen f_p und f_s erweist sich der Push-Pull-Maser dem Maser, bei dem nur drei Niveaux ausgenützt werden, überlegen, da für ersteren Maser das Inversionsverhältnis grösser wird und die Signalfrequenz gegenüber der Pumpfrequenz tiefer gewählt werden kann, um die Bedingung $I_{32} > 0$ zu erfüllen.

3.5 Die Spin - Gitter - Relaxationszeit.

3.5.1 Allgemeines.

Nach Van Vleck [4], [5], sowie Altschuler et al. [6] unterscheidet man zwischen direkten und indirekten Prozessen der Spin-Gitter-Relaxation:

a) Direkte Prozesse.

Nach (3.2.2) ist der Abstand zweier Niveaux i und j ($i < j$):

$$f_{ij} = \frac{1}{h} (E_j - E_i) \quad (3.2.2)$$

Beim direkten Prozess geht ein Spin vom Zustand j in den Zustand i über und es wird ein Phonon der Frequenz $f_{ph} = f_{ij}$ erzeugt. Diese Prozesse sind bei tiefen Temperaturen wirksam, vergl. b).

b) Indirekte Prozesse.

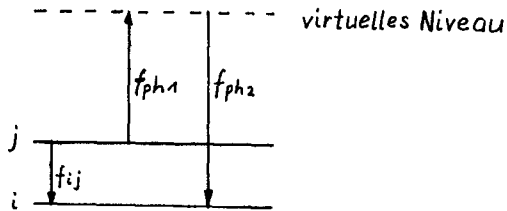


Fig. 3.5.1 Spin- und Phononenübergänge bei indirekten Prozessen .

$$f_{ph2} - f_{ph1} = f_{ij} \quad (3.5.1)$$

Es geht also ebenfalls ein Spin vom Zustand j in den Zustand i über. Bei tiefen Temperaturen, z.B. um $4,2^{\circ}$ K ist die Anzahl hochenergetischer Phononen mit den Frequenzen f_{ph1} und f_{ph2} klein und der indirekte Prozess spielt keine Rolle.

Der direkte Prozess nach a) überwiegt.

Im folgenden bedeutet τ die Spin-Gitter-Relaxationszeit gemittelt über alle Niveaux.

Nach Altschuler et al. [6] gilt:

$$\tau = \frac{\sum_{j>i} (E_j - E_i)^2}{n \sum_{j>i} A_{ji} (E_j - E_i)^2} \quad (3.5.2)$$

n Anzahl Niveaux.

A_{ji} ist die Wahrscheinlichkeit pro sec, dass ein Spin vom Zustand j nach i übergeht.

Je nachdem ob ein direkter oder indirekter Prozess vorliegt, hat A_{ji} nach Altschuler [6] eine andere Form. Beim indirekten Prozess hängt A_{ji} nicht vom statischen Magnetfeld ab.

Nach H.D. G.Casimir et al. [7] und Van Vleck [4], [5] gilt andererseits:

$$\tau = \frac{C_H}{\alpha}$$

C_H spezifische Wärme bei konstantem Magnetfeld

α Wärmeleitkonstante zwischen dem Spinsystem und dem Gitter.

Van Vleck [4], [5] erhält für die indirekten Prozesse für Chrom-Alaune:

$$\tau = \left(\frac{3}{8T^2}\right)^2 \frac{U_0^{10} \rho^2}{288 J_0 R^4 E^2} \frac{(h\Delta\nu)^2 + 20\beta^2 (H_0^2 + \frac{1}{2}K^2)}{(h\Delta\nu)^2 + 8(\beta H_0)^2} \quad (3.5.3)$$

In dieser Formel bedeuteten:

$$U_0^{-5} = \frac{2}{5} (U_e^{-5} + U_t^{-5}) \quad (3.5.4)$$

U_l Schallgeschwindigkeit der longitudinalen akustischen Wellen.

U_t Schallgeschwindigkeit der transversalen akustischen Wellen.

U_l resp. U_t und U_p erscheinen in der Formel für γ , weil der Berechnung ein Debye-Spektrum für die elastischen Wellen zu grunde liegt.

ρ Dichte des Kristalles

R Abstand des Cr^{3+} von 6 Wassermolekülen ($R \approx 0,2 \text{ nm}$)

H_0 externes Magnetfeld

K^2 quadratisches Mittel der internen Felder, erzeugt durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die Grösse von K hängt von der Konzentration der Chromionen im Kristall ab.

ΔV Nullfeld-Aufspaltung der beiden Kramers-Doublette

$\pm 3/2$, $\pm 1/2$ vergl. Abschnitte 1.2.1.2 und 1.2.2.2.

$$E = - \left(\frac{4 \lambda^2}{h^3 v_{52}^3} \right) \left[3 \left(\frac{175}{396} \rho_2 \right)^2 - \frac{7}{4} \left(\frac{h v_{52}}{R} \right) \left(\frac{175}{396} \right) \rho_2 - \frac{1}{15} \left(\frac{h v_{52}}{h v_{42}} \right) \left(-3 \rho_1 + \frac{25}{44} \rho_2 \right) \right] \quad (3.5.5)$$

λ Spin-Bahnkopplungskonstante ($\approx 88 \text{ cm}^{-1}$ für Cr^{3+}).

$$h v_{42} = E(\Gamma_4) - E(\Gamma_2) = 18 Dq$$

$$h v_{52} = E(\Gamma_5) - E(\Gamma_2) = 10 Dq$$

$h v_{42}$ und $h v_{52}$ sind die Aufspaltungen des 4F -Termes im oktaedrischen Kristallfeld der Symmetrie O_h , vergl. Abschnitt 1.2.1.2. Dq ist der Aufspaltungsparameter in diesem Feld nach Schlapp et al. [8]. Er beträgt für Chrom-Alaune ungefähr 1500 cm^{-1} .

ρ_1 , ρ_2 haben die Bedeutung nach Van Vleck [4], [5].

J_6 steht für folgendes Integral:

$$J_6 = \int_0^{ek/h} \frac{\omega^6 e^{-\frac{h\omega}{kT}}}{\left(e^{-\frac{h\omega}{kT}} - 1 \right)^2} d\omega \quad (3.5.6)$$

Θ Debye-Temperatur.

Das Integral J_6 enthält die gesamte explizierte Temperatur-Abhängigkeit von τ , es kann näherungsweise wie folgt ausgewertet werden:

a) $T \ll \Theta$.

$$J_6 \approx 720 \left(\frac{kT}{h} \right)^7 \quad (3.5.7)$$

Für Temperaturen weit unterhalb der Debye-Temperatur Θ , bei denen aber noch die indirekten die direkten Prozesse überwiegen, ist:

$$\tau \propto T^{-7}$$

Nach den Messdaten für τ für $\text{K Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und für Cr^{3+} in Rubin in Altschuler et al. [6] ist dieses Temperaturgesetz für τ bei 77° und 90° K gut erfüllt.

b) $T \approx \Theta$

$$J_6 \approx \left(\frac{h\Theta}{k} \right)^7 \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{7(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1)^2} \left[1 + \frac{1}{8} \frac{\Theta}{T} \frac{e^{\frac{\Theta}{T}} + 1}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \left[1 - \frac{1}{9} \frac{\Theta}{T} \frac{e^{\frac{\Theta}{T}} + 1}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} + \dots \right] \right] \quad (3.5.8)$$

Bei Temperaturen $T > 100^\circ$ K muss für Alaune diese Formel benützt werden, vergl. Abschnitt 3.5.2.

c) $T \gg \Theta$.

$$J_6 \approx \frac{1}{5} \left(\frac{k}{h} \right)^7 \Theta^5 T^2 \quad (3.5.9)$$

Bei hohen Temperaturen ist somit $\tau \propto T^{-2}$.

3.5.2 Numerische Werte für die Spin-Gitter-Relaxationszeit .

Im interessierenden Temperaturgebiet oberhalb des ferroelektrischen Umwandlungspunktes von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$, d.h. bei 177°K , sind keine Messungen der Relaxationszeit τ gemacht worden. Deshalb soll mit Gleichung (3.5.3) τ abgeschätzt werden.

Diese Formel lässt sich auch wie folgt schreiben:

$$\tau = \tau_0 \frac{(h\Delta\nu)^2 + 20\beta^2(H_0^2 + \frac{1}{2}K^2)}{(h\Delta\nu)^2 + 8(\beta H_0)^2} \quad (3.5.10)$$

$$\tau_0 = \left(\frac{3}{8\pi^2}\right)^2 \frac{U_0^{10} \rho^2}{288 J_6 R^4 E^2} \quad (3.5.11)$$

τ_0 ist die Relaxationszeit für den Fall, dass gilt:

$$(h\Delta\nu) \gg 5\beta\sqrt{5(H_0^2 + \frac{1}{2}K^2)}$$

Für sehr grosse Felder H_0 ist andererseits:

$$\tau_\infty = \frac{5}{2} \tau_0 \quad (3.5.12)$$

Im folgenden wird τ_0 für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ nach (3.5.11) berechnet.

Annahmen:

1) Mit Ausnahme von U_i, U_e, θ, ρ werden die numerischen Werte aller Konstanten in Formel (3.5.3) u.f. gleich gewählt wie bei Van Vleck [4], [5].

2) Werte für U_i, U_e und $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Al} - \text{Cr}) - \text{S} - \text{Dh}$, MASD

a) $T = 290^\circ \text{K}$

$$U_i = 1,925338 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$U_e = 4,303487 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

nach Fedorov [9].

b) $T = 190^\circ \text{K}$

$$\rho = 1,6244 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$v_t = 1,9473 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_e = 4,3332 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) $T = 180^\circ \text{K}$

$$\rho = 1,6541 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$v_t = 1,9599 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_e = 4,3081 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Der Wert von ρ wurde aus V.M. Kozhin et al. [10] entnommen. v_t und v_e wurden gemäss folgenden Formeln für isotrope Festkörper berechnet:

$$v_t = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \quad v_e = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \quad (3.5.13)$$

In den Fällen a), b), c) ist $v_t < v_e$, sodass in (3.5.4):

$$v_0^{-5} \approx \frac{2}{5} v_t^{-5} \quad (3.5.14)$$

3) Werte für Debye-Temperatur Θ .

Nach Fedorov [9] ist für MASD $\Theta = 131^\circ \text{K}$; Van Vleck [4], [5] setzt dagegen für $\text{KCr}(\text{SO}_4) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ $\Theta = 300^\circ \text{K}$. Die Relaxationszeiten τ_0 für die angegebenen Temperaturen T und Θ werden:

T	$\Theta = 131^\circ \text{K}$	$\Theta = 300^\circ \text{K}$
293 °K	2,5,5 ns	1,5 ns
190 °K	73,5 ns	4,5 ns
180 °K	90,0 ns	6,0 ns

Der Wert von τ_0 aus (3.5.11) ist noch mit dem Faktor 0,1 multipliziert worden, vergl. Van Vleck [4], [5].

Diskussion.

1) Vergleich der berechneten Werte von τ für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ und experimentellen Werten für $\text{K} - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ und $\text{NH}_4 - \text{Fe} - \text{S} - \text{Dh}$.

Für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ finden sich in der Literatur keine gemessenen Relaxationszeiten. In der folgenden Tabelle sind alle Relaxationszeiten τ in ns angegeben.

	Autor	320°K	290°K	200°K	90°K	77°K
K-Cr-S-Dh	[12]	8	1,6	0,16	—	—
	[6]	—	1,6	0,48	46	110 bis 143
	[13]	—	—	—	35 bis 53	100 bis 143
	[14]	—	—	—	40 bis 50	100 bis 140
	[4],[5],[15]	—	—	—	90	240(644°K)
NH ₄ -Fe-S-Dh	[12]	—	1,6	0,16	—	—
	[13]	—	—	—	6,4	—

Die Werte von Van Vleck [4], [5] wurden berechnet und gemäss [15] korrigiert :

Nach [4], [5] : $\Theta = 90^\circ \text{K}$, $64,4^\circ \text{K}$

Nach [15] : $\Theta = 330^\circ \text{K}$, $64,4^\circ \text{K}$

2) Werte von Θ

Nach Fedorov [9] ist für K - Al - S - Dh $\Theta = 147^\circ\text{K}$. Die nach [9] berechneten Debye-Temperaturen stimmen mit den bei Zimmertemperatur experimentell bestimmten gut überein, sodass die Debye-Temperatur $\Theta = 330^\circ\text{K}$ nach Van Vleck [15] wahrscheinlich zu hoch ist, obschon dieses Θ zu realistischeren Relaxationszeiten führt. Wenn die spezifische Wärme in Funktion der Temperatur gemessen wird, so kann eine Übereinstimmung mit der Theorie der spezifischen Wärme nach Debye nur erreicht werden, wenn man annimmt, dass Θ mit der Temperatur variiert. Bei den Alkalihalogeniden steigt $\Theta(T)$ mit fallender Temperatur an, vergl. Flügge [17], sodass wegen $\tau \propto \Theta^{-n}$, τ bei fallender Temperatur kleiner wird, als wenn man einem konstanten Wert von Θ rechnet. n ist nach (3.5.8) und (3.5.9) 7 resp. 5.

Die Debye-Temperatur $\Theta = \Theta_D$ ist definiert durch $\hbar\omega_D = k\Theta_D$, wobei ω_D die Abschneidefrequenz des Gitterspektrums nach Debye ist. Θ_D wird eine Funktion der Temperatur, $\Theta' = \Theta(T)$, weil das wirkliche Spektrum der elastischen Gitterschwingungen im Bereiche der hohen Frequenzen, d.h. für $\omega \approx \omega_D$, nur ungenau approximiert wird. Bei tiefen Temperaturen, bei denen die hochfrequenten Gitterschwingungen nichts zur spezifischen Wärme beitragen, wird Θ unabhängig von T und gleich Θ_D .

Bei stark anisotropen Kristallen liegt die wahre Abschneidefrequenz ω_D' und damit auch Θ' höher als die entsprechenden Werte ω_D und Θ_D von Debye, da sich die Schallgeschwindigkeiten stark unterscheiden. In einigen Alaunen treten Phasenübergänge auf, der Kristall wird anisotrop und es ist eine Zunahme von ω_D' und Θ_D' in der Umgebung der Umwandlungstemperatur zu erwarten. Wegen $\tau \propto \Theta^{-n}$ verkleinert sich τ bei diesem kritischen Punkt. Die Phasenumwandlung beeinflusst auch noch andere Größen von denen τ abhängt, vergl. 4).

Wird für CH_3NH_3 - Cr - S - Dh $\Theta = 131^\circ\text{K}$ nach Fedorov [9] verwendet, so erhält man, verglichen mit den Relaxationszeiten für K - Cr - S - Dh bei entsprechenden Temperaturen, zu lange Relaxationszeiten. Wählt man dagegen $\Theta = 300^\circ\text{K}$, so erhält τ einen realistischeren Wert.

3) Verlauf der experimentellen Relaxationszeiten τ von K - Cr - S - Dh und NH₄ - Fe - S - Dh in Funktion der Temperatur.

Die Tabelle zeigt, dass τ für diese beiden Alaune nach Garif'ianov [12] fällt, für $T \approx 200^\circ \text{K}$ ein Minimum hat und bis gegen 320°K wieder ansteigt, wenn sich die Temperatur von 77°K aus vergrößert. Normalerweise müsste τ in diesem ganzen Temperaturbereich abnehmen.

Das starke Minimum von τ bei beiden Alaunen ist den Phasenübergängen zuzuschreiben, die bei folgenden Temperaturen stattfinden:

Kristall	T_u
K - Cr - S - Dh	166°K
NH ₄ - Fe - S - Dh	88°K (F)
CH ₃ NH ₃ - A - S - Dh	177°K (F)
CH ₃ NH ₃ - Cr - S - Dh	164°K (F)

(F) bedeutet einen ferroelektrischen Phasenübergang.

Neben einer Verkürzung der Relaxationszeit τ bewirkt der Phasenübergang auch eine Verbreiterung der Absorptionslinie der Spin-Resonanz in der Umgebung von T_u , vergl. Abschnitt 3.7.3.2 sowie Garif'ianov [12] für K - Cr - S - Dh und NH₄ - Fe - S - Dh, O'Reilly et al. [16] für CH₃NH₃ - Aℓ - Cr - S - Dh und O'Reilly et al. [18] für K₄(Fe, V)(CN)₆ · 3H₂O. Die letzteren Autoren erklären diese Linienverbreiterung durch die in der Nähe von T_u fluktuierende spontane Polarisation P_s , die einen fluktuierenden Feinstruktur-Tensor (Komponenten D und E im Spin-Hamilton-Operator, vergl. Abschnitt 1.2.2) erzeugt. Wenn die spontane Polarisation zeitlich variiert, vergl. Abschnitt 2.5.3, dann entsteht eine zusätzliche Variation des Kristallfeldes, die nach der Theorie von Van Vleck [3] für die Spin-Gitterrelaxation τ eine Verkürzung im Bereiche der Phasenumwandlungstemperatur erzeugen kann.

In der Nähe des Curiepunktes geht die Frequenz eines transversal optischen Mode, des sogenannten ferroelektrischen Mode, gegen Null. Dies ist aus der Lyddane-Sachs-Teller-Relation ersichtlich, die für ein einfaches kubisches Gitter lautet:

$$\left(\frac{\omega_T}{\omega_L}\right)^2 = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_S}$$

ω_T ist die Frequenz des ferroelektrischen Mode, ω_L diejenige für einen longitudinal optischen. ϵ_∞ ist die Dielektrizitätskonstante für $\omega \rightarrow \infty$, ϵ_S die statische, d.h. für $\omega = 0$. Nach Kapitel 2.5.4.1, Gl. (2.5.25), folgt ϵ_S dem Curie-Weiss-Gesetz:

$$\epsilon_S = \frac{C}{T - T_0}$$

Deshalb erhält man:

$$\omega_T \propto \sqrt{T - T_0}$$

Für $T \rightarrow T_0$ wandert ω_T vom optischen in den Mikrowellen-Bereich und eine Wechselwirkung zwischen den Phononen dieses Mode mit dem Spin-System wird möglich, sodass sich T verkürzt.

Nach Bethe [19] sind die dielektrischen Verluste von $BaTiO_3$ und $SrTiO_3$ im Mikrowellengebiet für $T > T_0$ durch eine Kopplung der Mikrowellen-Photonen an die Gitterschwingungen des ferroelektrischen, transversal optischen Mode zu erklären. Es wird ein virtuelles Photon dieses Mode erzeugt, das an 2 oder mehreren akustischen Phononen gestreut, schliesslich als optisches Photon erscheint. Diese Kopplung zwischen Mikrowellen-Photonen und dem ferroelektrischen Mode kann auch bei der Spin-Gitter-Relaxation eine Rolle spielen. Dies ist von Bursian et al. [20] vorgeschlagen worden.

3.5.3 Die Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit für indirekte Prozesse vom statischen Magnetfeld.

Die Formel (3.5.10) lässt sich auf die Form

$$\tau = \tau_0 \frac{1 + d^2 H_0^2}{1 + c^2 H_0^2} \quad (3.5.15)$$

bringen. Wegen $d > c$ gilt:

$$\frac{d\tau}{dH_0} > 0 \quad (3.5.16)$$

Mit steigendem Magnetfeld nimmt die Relaxationszeit τ zu. Nach (3.5.11) und (3.5.12) gilt:

$$\tau_0 = \left(\frac{3}{8\pi^2} \right)^2 \frac{\nu_0^{10} \rho^2}{288 J_c R^4 E^2} \quad (3.5.11)$$

$$\tau_\infty = \frac{5}{2} \tau_0 \quad (3.5.12)$$

Für sehr kleine und sehr grosse Magnetfelder ist also die gesamte Relaxationszeit τ des Spinsystemes unabhängig von H_0 . Das ergibt sich auch aus (3.5.2) :

$$\tau = \frac{\sum_{j>i} (E_j - E_i)^2}{n \sum_{j>i} A_{ji} (E_j - E_i)^2}$$

Bei indirekten Prozessen hängen die Uebergangswahrscheinlichkeiten A_{ji} zwischen 2 Niveaux j und i nicht von H_0 ab. Für hohe Magnetfelder gilt ausserdem $E_i \approx M_{Si} g \beta H_0$, sodass τ unabhängig von H_0 wird. M_{Si} ist die magnetische Quantenzahl des Niveaux i .

Nach Altschuler et al. [6] werden bei 77° K und 90° K in Cr^{3+} dotiertem Rubin für alle Uebergänge gleiche Relaxationszeiten gemessen und es gilt das Gesetz $\tau \propto T^{-7}$.

3.6 Die für Populationsinversion beim Gegentakt-Maser benötigte Pumpleistung.

3.6.1 Berechnung der Pumpleistung für Inversion des Signalüberganges beim Gegentakt-Maser.

Nach (3.2.3) sind die auf die Volumeneinheit bezogenen Pumpleistungen gegeben durch:

$$P_{13} = hf_{13} W_{13} \Delta n_{13} \quad (3.6.1)$$

$$P_{24} = hf_{24} W_{24} \Delta n_{24} \quad (3.6.2)$$

und die totale Pumpleistung P_p ist:

$$P_p = P_{13} + P_{24} = hf_p (W_{13} \Delta n_{13} + W_{24} \Delta n_{24}) \quad (3.6.3)$$

wobei $f_p = f_{13} = f_{24}$ gesetzt wurde.

Aus den Bilanzgleichungen (3.4.4) folgen unter der Annahme, dass der Signalübergang nicht gestättigt ist, $W_{23} T_1 \ll 1$, wenn die Spin-Gitter-Relaxationszeiten für alle Niveaus gleich sind, was bei höheren Temperaturen der Fall ist:

$$\Delta n_{13} = \frac{4\rho(2\rho + W_{24}) \Delta N_{13}}{W_{13}(4\rho + W_{24}) + W_{24}(4\rho + W_{13}) + 8\rho^2} \quad (3.6.4)$$

$$\Delta n_{24} = \frac{4\rho(2\rho + W_{13}) \Delta N_{24}}{W_{13}(4\rho + W_{24}) + W_{24}(4\rho + W_{13}) + 8\rho^2} \quad (3.6.5)$$

Mit (3.2.19):

$$\Delta N_{13} \approx \frac{N}{n} \frac{hf_{13}}{kT} ; \Delta N_{24} \approx \frac{N}{n} \frac{hf_{24}}{kT}$$

ergibt sich:

$$P_p = \frac{(hf_p)^2}{2kTT_1} \frac{W_{13}(2\rho + W_{24}) + W_{24}(2\rho + W_{13})}{W_{13}(4\rho + W_{24}) + W_{24}(4\rho + W_{13}) + 8\rho^2} \quad (3.6.6)$$

Nach (3.4.17) lautet die allgemeine Bedingung für Populationsinversion ($I_{32} > 0$) für den Gegentakt-Maser:

$$\frac{f_p}{f_s} [W_{13}(2\rho + W_{24}) + W_{24}(2\rho + W_{13})] > [W_{13}(4\rho + W_{24}) + W_{24}(4\rho + W_{13}) + 8\rho^2]$$

Mit (3.6.6) ergibt sich für P_p folgende Ungleichung:

$$P_p > \frac{f_s}{f_p} \frac{(hf_p)^2 N}{2kT T_1} \quad (3.6.7)$$

Aus (3.6.6) folgt noch die Pumpleistung bei Sättigung der Pumpübergänge 1 - 3 und 2 - 4, d.h. für $W_{13} T_1 \gg 1$, $W_{24} T_1 \gg 1$:

$$P_{ps} = \frac{(hf_p)^2 N}{2kT T_1} \quad (3.6.8)$$

Numerische Werte für P_p und P_{ps} .

Nach Abschnitt 3.7.2.2 gilt:

$$\begin{aligned} H_0 &= 3500 \text{ G} \\ f_p = f_{13} = f_{24} &= 19,875 \text{ GHz} \\ f_s = f_{23} &= 9,243 \text{ GHz} \end{aligned}$$

Für die Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 wird für $T = 180^\circ \text{ K}$ ein Wert von 10 ns angenommen, für N , die Anzahl Cr^{3+} -Ionen pro m^3 $N = 6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$; dies entspricht der Formel $\text{CH}_3 \text{NH}_3 \text{Al}_{0,97} \text{Cr}_{0,03} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Es ergibt sich:

$$P_p > 1 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \quad (3.6.9)$$

$$P_{ps} \cong 2 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \quad (3.6.10)$$

Dem Kristall muss also eine enorme Pumpleistung zugeführt werden, weil die Temperatur hoch und damit die Relaxationszeiten kurz sind. Bei Masern, die bei der Temperatur von flüssigem Helium arbeiten, sind die Relaxationszeiten in der Größenordnung von Millisekunden, d.h. das Produkt $(T \cdot T_1)^{-1}$ und damit P_p und P_{pS} werden um den Faktor $4 \cdot 10^{-4}$ kleiner.

3.6.2 Die an das Gitter abgegebene Leistung.

Zur Populationsinversion des Signalüberganges wird dem Resonator die Pumpleistung P_p pro Volumeneinheit des Kristalles zugeführt. Der Kristall emittiert dann pro Volumenelement die Leistung P_s bei der Frequenz $f_s = f_{23}$. Die Differenz dieser beiden Leistungen P_G wird an das Kristallgitter durch die in Kapitel 3.5 beschriebenen Prozesse abgeführt, gelangt an die Oberfläche des Kristalles und wird dort an ein Kältebad abgegeben.

Wenn sich der Kristall zu stark erhitzt, so verkürzt sich die Relaxationszeit weiter, sodass die Umkehrung der Besetzungszahlen des Signalüberganges unmöglich wird.

Neben der paramagnetischen Absorption sind auch noch eventuelle dielektrische Verluste des Kristalles zu berücksichtigen, die den Kristall ebenfalls erwärmen, vgl. Abschnitte 2.6, 3.8.1, 3.8.3.

Aus der Energiebilanz folgt:

$$P_G = P_p - P_s \quad (3.6.11)$$

Nach (3.2.3) und (3.6.1), (3.6.2) ist:

$$P_G = hf_p [W_{13} \Delta n_{13} + W_{24} \Delta n_{24}] + hf_s W_{23} \Delta n_{23} \quad (3.6.12)$$

$$\text{oder: } P_G = hf_p [W_{13} \Delta n_{12} + W_{24} \Delta n_{34} + \Delta n_{23} (W_{13} + W_{24} - \frac{f_s}{f_p} W_{23})] \quad (3.6.13)$$

Da $\frac{f_s}{f_p} < 1$ und $W_{23} \ll W_{13}, W_{24}$ ist, kann man setzen:

$$P_G \approx P_p \quad (3.6.14)$$

Nach (3.6.7) und (3.6.8) ist:

$$P_G > \left(\frac{f_s}{f_p} \right) \frac{(hf_p)^2 N}{2kT T_1} \quad (3.6.15)$$

$$P_{G,s} = \frac{(hf_p)^2 N}{2kT T_1} \quad (3.6.16)$$

$P_{G,s}$ ist die bei Sättigung der Pumpübergänge 1 - 3, 2 - 4 an das Gitter abgegebene Leistung pro Volumeneinheit. P_G nach (3.6.11) ist die bei Beginn der Populationsinversion an das Gitter gelieferte Leistung pro m^3 .

3.6.3 Erwärmung des Kristalles durch die Leistungen P_G und $P_{G,s}$.

Im folgenden soll die Erwärmung des Kristalles durch die ans Gitter gelieferte Leistung abgeschätzt werden. Der Kristall sei ein Zylinder vom Radius R . Seine Wärmeleitfähigkeit sei λ . Die Mantelfläche befinde sich auf der Temperatur T_a , gegeben durch ein Kältebad, das den Zylinder umgibt, d.h. der Wärmeleitungswiderstand zwischen Kristall und Bad sei vernachlässigbar klein. In jeder Volumeneinheit des Kristallzylinders entstehe die Wärmeleistung P_G . Die Differentialgleichung für die Temperatur lautet im stationären Fall:

$$\Delta T + \frac{P_G}{\lambda} = 0 \quad (3.6.17)$$

Randbedingungen:

$$T(r=0, z) = \text{konst. für alle } z$$

für alle z .

Die Lösung ist :

$$T(r) = \frac{P_G}{4\lambda} (R^2 - r^2) + T_a \quad (3.6.18)$$

Wärmeleitfähigkeit von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al}^\ell - \text{S} - \text{Dh.}$

Arndt [26] hat die thermische Leitfähigkeit der Alaune z.T. bei tiefen Temperaturen gemessen. Es zeigt sich, dass die β - Alaune eine grössere Wärmefähigkeit haben als die α -Alaune, aber nur dann, wenn bei den β -Alaunen das einwertige Ion sphärisch symmetrisch aufgebaut ist wie z.B. Cs^+ . Dagegen hat der β - Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-Al}^\ell - \text{S} - \text{Dh}$ die geringste Wärmeleitfähigkeit. von allen untersuchten Alaunen.

Nach Arndt [26] gilt:

$$\begin{aligned} T = 293^\circ \text{K} & \quad \lambda = 4,9427 \cdot 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} (\text{°K})^{-1} \\ T = 273^\circ \text{K} & \quad \lambda = 5,4240 \cdot 10^{-1} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} (\text{°K})^{-1} \end{aligned}$$

Werte für λ bei tieferen Temperaturen fehlen. Bei 178°K dürfte λ höchstens um den Faktor 1,5 grösser sein als bei 273°K , wie die Daten für andere β -Alaune ergeben.

Zahlenwerte:

a) $P_G = P_P \approx 1 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ nach (3.6.9).

$$T(r) = 4,5 \cdot 10^7 (R^2 - r^2) + T_a$$

Für $R = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ist:

$$\underline{T(r=0) = 4500^\circ \text{K} + T_a}$$

b) $P_G = P_{P,S} = 2 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ nach (3.6.10).

$$T(r) = 9,65 \cdot 10^7 (R^2 - r^2) + T_a$$

Für $R = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ist:

$$\underline{T(r=0) = 9650^\circ \text{K} + T_a}$$

Die Temperaturen auf der Achse des Zylinders liegen weit über der Verdampfungstemperatur des Kristalles. Das ist eine Folge der kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bei 180°K . Arbeitet man dagegen bei $4,2^\circ \text{K}$ und ist $T_1 \approx 1 \text{ ms}$ nach dem Beispiel in Abschnitt 3.6.1, so reduziert sich $T(r=0)$ etwa um den Faktor $4 \cdot 10^{-4}$ und man hat:

$$T(r=0) \approx 1,8 + T_a \quad \text{resp.} \quad T(r=0) = 3,9 + T_a$$

für a) resp. b).

Damit die Pumpleistung und die Erwärmung des Kristalles gering bleiben, muss somit die Betriebstemperatur des Masers gesenkt werden. Nach den Abschnitten 2.1 und 3.5.2 ist $\text{NH}_4 - \text{Fe} - \text{S} - \text{Dh}$ für $T < 88^\circ \text{K}$ ferroelektrisch und die Spin-Gitter-Relaxationszeit für $T = 90^\circ \text{K}$ ist 3 ns, d.h. Pumpleistung und Erwärmung werden auch für diesen Alaun etwa gleich gross wie für den $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Al}, \text{Cr}) - \text{S} - \text{Dh} - \text{Alaun}$.

Dagegen hat der nicht ferroelektrische mit Chrom dotierte Rubin nach Standley et al. [27] bei 77°K eine Spin-Gitter-Relaxationszeit von 15 bis 30 ms je nach der Chrom-Konzentration, sodass es möglich ist, einen Rubin-Maser bei dieser Temperatur zu konstruieren, vergl. Siegman [1], S. 443, 555.

3.7 Die Wahrscheinlichkeit für stimulierte Uebergänge.

Nach Abschnitt 3.4 müssen die Uebergangswahrscheinlichkeiten pro sec. für den Pump-Übergang (W_{13} , W_{24} oder W_p) und die Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 gewissen Ungleichungen genügen, vergl. (3.4.24), Abschnitt 3.4.2.2, damit beim Signalübergang stimulierte Emission eintreten kann. Im folgenden sollen W_{kl} und die Richtung des Mikrowellen-Magnetfeldes für maximales W_{kl} ermittelt werden.

3.7.1 Allgemeine Form der Uebergangswahrscheinlichkeiten W_{kl} .

Die Grössen W_{kl} ergeben sich aus einer zeitabhängigen Störungsrechnung 1. Ordnung des Hamilton-Operators

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t) \quad (3.7.1)$$

\mathcal{H}_0 Spin-Hamiltonoperator aus Abschnitt (1.2.2.2).

$$\mathcal{H}'(t) = \beta \vec{h}(r, t) [G] \vec{S} \quad (3.7.2)$$

Nach (3.2.7) ist :

$$\vec{h}(r, t) = (\hat{H}_p(r), \hat{H}_q(r), \hat{H}_r(r)) \cos(\omega t + \varphi)$$

oder :

$$\vec{h}(r, t) = \frac{1}{2} [\vec{H}(r) e^{j\omega t} + \vec{H}^* e^{-j\omega t}]$$

$\vec{h}(r, t)$ wird als linear polarisiert vorausgesetzt und lässt sich in eine links- und eine rechtszirkulare Welle aufspalten mit den Komponenten $\vec{H}(r)$ resp. $\vec{H}(r)^*$.

$$\vec{H}(r) = (\hat{H}_p(r), \hat{H}_q(r), \hat{H}_r(r)) = (\hat{H}_p(r), \hat{H}_q(r), \hat{H}_r(r)) e^{j\varphi} \quad (3.2.8)$$

Die Komponenten $(\hat{H}_p, \hat{H}_q, \hat{H}_r)$ beziehen sich auf das System der Achsen eines magnetischen Komplexes (vergl. Abschnitt 1.2.2.2.) und stellen Spitzenwerte des Mikrowellenmagnetfeldes im Resonator dar.

Unter der Annahme, dass die Absorption oder Emission hauptsächlich in der Mitte der Resonanzlinie bei $f = f_{ke}$ stattfindet, kann gesetzt werden:

$$g(f) \approx g(f_{ke}) \quad (3.7.3)$$

$g(f)$ ist die bei (3.2.21) erwähnte Linienformfunktion. Für W_{ke} ergibt sich mit der Störungsrechnung 1. Ordnung:

$$W_{ke} = \frac{1}{4} \left(\frac{\mu_0 \beta}{\hbar} \right)^2 g(f) \left| \langle k | \vec{H}(r) \cdot [G] \vec{S} | e \rangle \right|^2 \quad (3.7.4)$$

Mit der in (3.2.9) eingeführten Matrix $[\underline{\sigma} \underline{\sigma}^*]_{ke}$ erhält man:

$$W_{ke} = \frac{1}{4} \left(\frac{\mu_0 \beta}{\hbar} \right)^2 g(f) [\hat{H}_p, \hat{H}_q, \hat{H}_r] [G] [\underline{\sigma} \underline{\sigma}^*]_{ke} [G]^T \begin{bmatrix} \hat{H}_p \\ \hat{H}_q \\ \hat{H}_r \end{bmatrix} \quad (3.7.5)$$

Für einen isotropen $[G]$ -Tensor erhält man wieder (3.2.5).

Aus (3.7.4) ist ersichtlich, dass nur die rechtszirkulare Komponente von $\vec{h}(r, t)$ nach (3.2.7) an der Absorption oder Emission beteiligt ist. Unter Einführung eines dimensionslosen Matrixelementes M_{ke} kann W_{ke} wie folgt geschrieben werden:

$$W_{ke} = \frac{1}{4} \left(\frac{\mu_0 \beta}{\hbar} \right)^2 g(f) (\hat{H}_p^2 + \hat{H}_q^2 + \hat{H}_r^2) M_{ke} \quad (3.7.6)$$

$$M_{ke} = \frac{[\hat{H}_p, \hat{H}_q, \hat{H}_r] [G] [\underline{\sigma} \underline{\sigma}^*]_{ke} [G]^T \begin{bmatrix} \hat{H}_p \\ \hat{H}_q \\ \hat{H}_r \end{bmatrix}}{\hat{H}_p^2 + \hat{H}_q^2 + \hat{H}_r^2} \quad (3.7.7)$$

Dieser Ausdruck für M_{ke} , der nur von der Größe der $[G]$ -Faktoren, und über die Eigenfunktionen $|k\rangle, |l\rangle$ vom statischen Magnetfeld H_0 , den Konstanten des Spin-Hamilton-Operators und dem Winkel Θ zwischen H_0 und der Achse r abhängt kann maximal gemacht werden, wenn man die Richtung von

$$\vec{H}(r) = (\hat{H}_p, \hat{H}_q, \hat{H}_r) = \vec{H}(r) e^{-j\varphi} \quad (3.7.8)$$

bezüglich der Achsen (p, q, r) eines magnetischen Komplexes oder bezüglich des Laborsystems (x, y, z) , mit $H_0 \parallel z$ geeignet wählt. D.h. $\vec{H}(r)$ hat eine optimale Polarisationsrichtung.

3.7.2 Die Matrixelemente M_{ke} .

3.7.2.1 Maximalisierung von M_{ke} bezüglich der Richtung von $\vec{H}(r)$.

Im folgenden sei :

$$|\vec{H}_{rf}| = |\vec{H}(r)| \quad (3.7.9)$$

1) Lage von \vec{H}_{rf} im Laborsystem (x, y, z) .

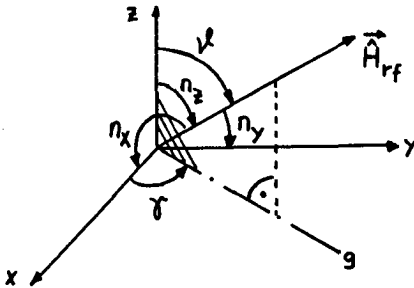


Fig. 3.7.1 Lage des Mikrowellen-Magnetfeldes im Laborsystem (x, y, z) .

$$\vec{H}_{rf} = (\hat{H}_x, \hat{H}_y, \hat{H}_z) = |\vec{H}_{rf}| (n_x, n_y, n_z) \quad (3.7.10)$$

n_x, n_y, n_z sind die Richtungskosinusse zwischen \vec{H}_{rf} und den Achsen x, y, z . Parallel zur z -Achse liegt H_0 , das statische Magnetfeld.

2) Lage von \vec{H}_{rf} im System (p, q, r) des magnetischen Komplexes.

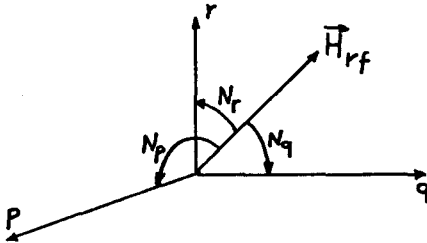


Fig. 3.7.2 Lage des Mikrowellen-Magnetfeldes im Koordinatensystem (p, q, r)

Beim Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Al}, \text{Cr}) - \text{S} - \text{Dh}$ gibt es vier solche Achssysteme, vergl. Abschnitt 1.2.2.2.

$$\vec{H}_{rf} = |\vec{H}_{rf}| (N_p, N_q, N_r) = |\vec{H}| (N_p, N_q, N_r) \quad (3.7.11)$$

und :

$$\begin{aligned} \hat{H}_p &= |\vec{H}| N_p \\ \hat{H}_q &= |\vec{H}| N_q \\ \hat{H}_r &= |\vec{H}| N_r \end{aligned} \quad (3.7.12)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Laborsystem und dem Koordinatensystem des magnetischen Komplexes wird durch die Matrix $[D^{(k)}]$ vermittelt.

$$\begin{bmatrix} N_p \\ N_q \\ N_r \end{bmatrix} = [D^{(k)}] \begin{bmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{bmatrix} \quad (3.7.13)$$

Setzt man (3.7.12) in (3.7.7) ein, unter der Annahme dass $[G]$ gegeben ist durch:

$$[G] = \begin{bmatrix} g_p & 0 & 0 \\ 0 & g_q & 0 \\ 0 & 0 & g_r \end{bmatrix} \quad (3.7.14)$$

so erhält man für M_{kel} :

$$M_{kel} = (N_p, N_q, N_r) \begin{bmatrix} C_{pp} & C_{pq} & C_{pr} \\ C_{pq} & C_{qq} & C_{qr} \\ C_{pr} & C_{qr} & C_{rr} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_p \\ N_q \\ N_r \end{bmatrix} \quad (3.7.15)$$

Die Matrix $[C]$ ist symmetrisch. Es sind:

$$\begin{aligned} C_{pp} &= g_p^2 \bar{\sigma}_p \sigma_p^* \\ C_{qq} &= g_q^2 \bar{\sigma}_q \sigma_q^* \\ C_{rr} &= g_r^2 \bar{\sigma}_r \sigma_r^* \\ C_{pq} &= g_p g_q \operatorname{Re} \{ \bar{\sigma}_p \sigma_q^* \} \\ C_{pr} &= g_p g_r \operatorname{Re} \{ \bar{\sigma}_p \sigma_r^* \} \\ C_{qr} &= g_q g_r \operatorname{Re} \{ \bar{\sigma}_q \sigma_r^* \} \end{aligned} \quad (3.7.16)$$

Um $M_{k\ell}$ und damit $W_{k\ell}$ bezüglich der Richtungscosinusse N_p, N_q, N_r zu maximieren, wird das Maximum der in N_p, N_q, N_r quadratischen Form unter der Nebenbedingung $N_p^2 + N_q^2 + N_r^2 = 1$ gesucht. Das führt auf die Bestimmung der Eigenfunktionen und Eigenwerte der Matrix $[C]$. Die 3 Eigenwerte $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ sind:

$$\lambda_1 = 0$$
$$M_{k\ell, \max} = \begin{cases} \lambda_2, & \text{wenn } \lambda_2 > \lambda_3 \\ \lambda_3, & \text{wenn } \lambda_3 > \lambda_2 \end{cases} \quad (3.7.17)$$

Zu $M_{k\ell, \max}$ gehören die Eigenfunktionen (N_p, N_q, N_r) , die die Richtung angeben, in der \vec{H}_{rf} liegen muss, damit $M_{k\ell}$ maximal wird. Mit der Beziehung (3.7.13) erhält man die zugehörigen Richtungscosinusse (n_x, n_y, n_z) .

3.7.2.2 Zahlenwerte für das maximale Matrixelement $M_{k\ell}$, und die Polarisationsrichtung von \vec{H}_{rf} .

Mit den Eigenfunktionen des zeitunabhängigen Spin-Hamilton-Operators nach Abschnitt 1.2.2.2 wurde das im Abschnitt 3.7.2.1 erwähnte Eigenwertproblem mit einem ALGOL-Programm numerisch gelöst.

In der folgenden Tabelle sind die Winkel ϑ und γ nach Fig. 3.7.1 definiert:

$$\begin{aligned} \cos \vartheta &= n_z \\ \cos \gamma \sin \vartheta &= n_x \\ \sin \gamma \sin \vartheta &= n_y \end{aligned} \quad (3.7.18)$$

g ist die Normalprojektion von \vec{H}_{rf} in die (x, y) -Ebene.

Daten für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Cr}, \text{Al}) - \text{S} - \text{Dh}$

$$D = 0,0844 \text{ cm}^{-1} = 2,532 \text{ GHz}, E = 0$$

$$g_p = g_q = g_r = 1,977$$

$$\Theta_k = 54^\circ 44' 8,1894'' \text{ für alle Komplexe } k = 1, 2, 3, 4$$

Die Werte für D, g_p, g_q, g_r wurden experimentell bestimmt bei 290°K ; sie variieren bei fallender Temperatur T nur schwach solange T über der Phasenumwandlungstemperatur bleibt. Θ_k ist der Winkel zwischen H_0 und der Achse r_k des magnetischen Komplexes k . Für das gewählte Θ_k überlagern sich die Absorptionslinien der einzelnen Uebergänge je beim gleichen Magnetfeld H_0 und die maximalen Matrixelemente $M_{k\ell,max}$ sowie die Winkel ψ, γ sind bei gegebenem H_0, k, ℓ für alle 4 magnetischen Komplexe gleich, vergl. Kapitel 1.2.2.2.

Bei der Messung der paramagnetischen Resonanz lag \vec{H}_{rf} parallel zur y -Achse. Es ergeben sich die Matrixelemente $M_{k\ell,y}$, die je für die magnetischen Komplexe $k = 1, 3$ und $k = 2, 4$ gleich sind.

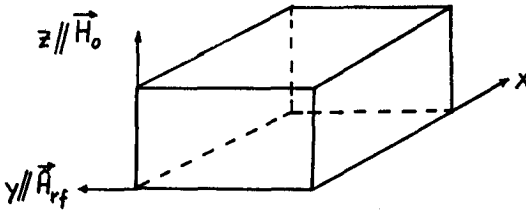


Fig. 3.7.3 Querschnitt durch den quaderförmigen Resonator

In den folgenden Tabellen werden nur die für das Gegentakt-Pumpen interessanten Uebergänge 2 - 3 , 1 - 3 , 2 - 4 betrachtet, vergl. Fig. 3.4.2.

a) Signalübergang 2 - 3

H_0 Gauss	f_{23} GHz	$M_{23,y}$ $k = 1,3$	$M_{23,y}$ $k = 2,4$	$M_{23,max}$	ψ	δ
741,97	2,6344	1,9821	0,0109	1,9821	90°	0°
1597,77	3,6404	2,8579	2,2341	2,8579	90°	0°
2973,90	7,5704	3,4633	3,3990	3,4633	90°	0°
3549,95	9,2431	3,5768	3,5440	3,5768	90°	0°

Wegen $\psi = 90^\circ$ und $\delta = 0^\circ$ muss also \vec{H}_1 parallel zur x -Achse liegen, damit M_{23} maximal wird. Wenn $\vec{H}_1 \parallel y$, so werden für die Komplexe $k = 1,3$ die maximalen Matrixelemente erreicht, nicht aber für $k = 2,4$. Für grosse Werte des Magnetfeldes H_0 stimmen $M_{23,y}$ und $M_{23,max}$ annähernd überein.

b) Pumpübergang 1 - 3

H_0 Gauss	f_{13} GHz	$M_{13,y}$ $k = 1,3$	$M_{13,y}$ $k = 2,4$	$M_{13,max}$	ψ	δ
741,97	5,9656	0,5282	0,2091	1,2099	155°26'	0°
1597,77	9,4596	0,0371	0,2633	0,6213	40°37'	0°
2973,90	16,7381	0,1022	0,1559	0,2690	49°35'	0°
3549,95	19,8757	0,0893	0,1217	0,2027	50°48'	0°

Wegen $\gamma = 0^\circ$ muss \vec{H}_{rf} für maximale M_{13} in der (x, z) Ebene liegen mit einem Winkel ψ zur z -Achse, vergl. Fig. 3.6.1.

Alle Matrixelemente M_{13} nehmen ab, wenn H_0 steigt.

c) Pumpenübergang 2 - 4

H_0 G	f_{24} GHz	$M_{24, \gamma}$ $k=1,3$	$M_{24, \gamma}$ $k=2,4$	$M_{24, max}$	ψ	δ
741,97	5,9656	2,1965	1,4822	2,4830	$50^\circ 35'$	0°
1597,77	9,4596	0,9119	0,7559	1,1139	$55^\circ 22'$	0°
2973,90	16,7381	0,2818	0,2487	0,3617	$56^\circ 0'$	0°
3549,95	19,8757	0,1985	0,1776	0,2585	$55^\circ 58'$	0°

Da $\delta = 0^\circ$ ist, liegt \vec{H}_{rf} in der (x, z) -Ebene für maximales M_{24} , vergl. Fig. 3.6.1. Alle Matrixelemente M_{24} nehmen mit wachsendem H_0 ab, da in grossen Magnetfeldern Uebergänge mit $\Delta M_S = 2$ weniger stark erlaubt sind. Für gleiche Werte von H_0 sind zwar f_{13} und f_{24} gleich, nicht aber die verschiedenen Matrixelemente M_{13} und M_{24} sowie die Winkel ψ .

Um maximale M_{13}, M_{24} zu erhalten müssten die Pumpfelder $\vec{H}_{rf13}, \vec{H}_{rf24}$ bei der gleichen Frequenz $f_p = f_{13} = f_{24}$ verschiedene Richtungen im Resonator haben und gleichzeitig muss das Signalfeld \vec{H}_{rf23} parallel zur x -Achse liegen:

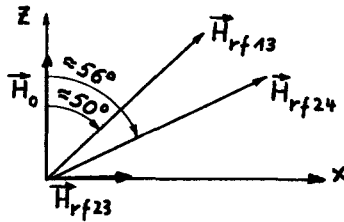


Fig. 3.7.4 : Lagen von \vec{H}_{rf23} , \vec{H}_{rf13} , \vec{H}_{rf24} für maximale Matrixelemente M_{23} , M_{13} , M_{24} .

In der Praxis ist es schwierig, wenn nicht unmöglich, einen Resonator herzustellen, der die Resonanzfrequenzen $f_p = f_{13} = f_{24}$ und $f_s = f_{23}$ hat und bei dem die drei Mikrowellenmagnetfelder obige Richtungen haben. Deshalb wird man den Fall bevorzugen, bei dem \vec{H}_{rf} und \vec{H}_0 senkrecht stehen.

3.7.3 Berechnung der Grösse der Pumpfelder für stimulierte Emission bei der Signalfrequenz.

3.7.3.1 Form der Uebergangswahrscheinlichkeiten W_{13} , W_{24} bei den Pumpfrequenzen f_{13} resp. f_{24} .

Nach (3.7.6) gilt:

$$W_{ke} = \frac{1}{4} \frac{\mu_0 \beta}{\hbar} g(f) |\vec{H}_{rf}|^2 M_{ke} \quad (3.7.6)$$

Im folgenden nehmen wir an, dass eine Lorentzlinie $g(f)$ vorliegt, die gemäss (3.2.21) und (3.2.23) für $f \approx f_{13}, f \approx f_{24}$ durch:

$$g(f) \approx g(f_{ij}) = 2T_2 = 2/(\pi \Delta f_{Lij})$$

dargestellt werden kann. Wenn man in (3.7.6) alle Konstanten einsetzt und berücksichtigt, dass bei dem gewählten Pumpwinkel sich alle vier Komplexe überlagern, so erhält man:

$$W_{ke} = \frac{1,9416 \cdot 10^9}{\Delta f_{Lke}} \left| \vec{H}_{rf} \right|^2 \sum_{\alpha=1}^4 M_{ke}^{(\alpha)} \quad (3.7.19)$$

Die totale Halbwertsbreite Δf_{Lke} in Hertz kann noch auf die totale Breite der Linie zwischen den Wendepunkten $\Delta H'$ gemessen in A/m umgerechnet werden, da $\Delta H'$ im Experiment direkt aus der l. Ableitung der Resonanzkurve folgt.

Für eine Lorentzlinie ist:

$$\Delta H_{ek} = \sqrt{3} \Delta H'_{ek} \quad (3.7.20)$$

$$\Delta f_{L,ek} = \frac{9\beta A_0}{h} \Delta H_{ek} \quad (3.7.21)$$

und :

$$\Delta f_{L,ke} = 6,0222 \cdot 10^4 \Delta H'_{ke} \quad (3.7.22)$$

$$\Delta f_{L,ke} = 4,7927 \cdot 10^6 \Delta H'_{G,ke} \quad (3.7.23)$$

$\Delta H'_G$ ist die totale Breite zwischen den Wendepunkten der Resonanzkurve gemessen in Gauss. ($1 \text{ G} \triangleq 79,577 \text{ A/m}$).

Für W_{ke} erhält man dann:

$$W_{ke} = 3,2238 \cdot 10^4 \frac{\left| \vec{H}_{rf} \right|^2}{\Delta H'_{ke}} \sum_{\alpha=1}^4 M_{ke}^{(\alpha)} \quad (3.7.24)$$

$$W_{ke} = 4,05116 \cdot 10^2 \frac{\left| \vec{H}_{rf} \right|^2}{\Delta H'_{G,ke}} \sum_{\alpha=1}^4 M_{ke}^{(\alpha)} \quad (3.7.25)$$

3.7.3.2 Die Breite der Resonanzlinien.

a) Größen, welche die Linienbreite beeinflussen.

Damit die Uebergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden können, werden im folgenden die Linienbreite $\Delta f_{L,kl}$ resp. $\Delta H'_{kl}$ diskutiert und Messergebnisse angegeben.

Bereits im Kapitel 3.2 wurde erwähnt, dass die Art der Linienform-Funktion und ihre Breite von der Konzentration der paramagnetischen Ionen abhängt. Die Linienbreite hängt aber noch von folgenden weiteren Größen ab:

1) Der Sättigung der Linie.

Wenn die Absorption beim Uebergang $k \rightarrow l$ durch eine Blochgleichung beschrieben werden kann und eine Lorentz-Linie $g(f)$ vorliegt, dann gilt:

$$\Delta f_L = \frac{1}{\pi T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 \hat{H}_{rf}^2 T_1 T_2} \quad (3.7.26)$$

$$\gamma = \frac{g\beta_M \mu_0}{\hbar} \quad (3.7.27)$$

T_1, T_2 sind die Spin-Gitter- resp. die Spin-Spin-Relaxationszeit.

Wenn $\gamma^2 \hat{H}_{rf}^2 T_1 T_2 \ll 1$ ist, dann kann man setzen:

$$\Delta f_L = \frac{1}{\pi T_2} \quad (3.7.23)$$

Man erhält (3.7.23). Die Bedingung $\gamma^2 \hat{H}_{rf}^2 T_1 T_2 \ll 1$ ist z.B. dann erfüllt, wenn T_1 kurz ist und \hat{H}_{rf}^2 relativ klein. Bei Masern müssen aber nach 3.4.2.1 die Pumpübergänge mindestens teilweise gesättigt werden, sodass $\gamma^2 \hat{H}_{rf}^2 T_1 T_2 \ll 1$ nicht gut

erfüllt ist und für Δf_{ℓ} die Gleichung (3.7.26) und nicht (3.2.23) zu verwenden ist. Berücksichtigt man die Sättigung in den Ausdrücken für $W_{k\ell}$ nach (3.7.19), dann steigt $W_{k\ell}$ nicht mehr quadratisch mit \hat{H}_{rf} an, sondern eher linear. Für $\gamma^2 \hat{H}_{rf}^2 T_1 T_2 \gg 1$ ist dann:

$$W_{k\ell} = \frac{1,9416 \cdot 10^9 \sqrt{\pi}}{\gamma \sqrt{T_1 \Delta f_{\ell, k\ell}}} |\hat{H}_{rf}| \sum_{\alpha=1}^4 M_{k\ell}^{(\alpha)} \quad (3.7.28)$$

$\Delta f_{\ell, k\ell}$ ist die Linienbreite ohne Sättigung für den Uebergang $k \rightarrow \ell$. Wenn die Linienbreiten $\Delta f_{\ell 13}, \Delta f_{\ell 24}$ für die Pumpübergänge gross werden, so verkleinern sich die Uebergangswahrscheinlichkeiten W_{13}, W_{24} und nach Kapitel 3.4 das Inversionsverhältnis I_{32} , sodass beim Signalübergang weniger Leistung emittiert wird.

2) Temperaturabhängigkeit der Linienbreite.

Schon im Zusammenhang mit der Spin-Gitterrelaxation wurde erwähnt, dass sich die Linienbreite in der Nähe des ferroelektrischen Umwandlungspunktes vergrössert, vergl. Abschnitt 3.5.2 in Fig. 3.7.5 ist die gemessene Linienbreite $\Delta H'_{\ell, k\ell}$ zwischen den Wendepunkten der Resonanzlinien für die verschiedenen Uebergänge in Funktion der Temperatur für $\text{CH}_3 \text{NH}_3 - (\text{Al}, \text{Cr}) - \text{S} - \text{Dh}$ mit $\text{Cr} : \text{Al} = 7 : 100$ dargestellt.

Alle Linien können im betrachteten Temperaturbereich zwischen 170°K und 293°K durch eine Lorentzlinienfunktion angenähert werden. Die Linienbreite der Uebergänge 1 - 2, 3 - 4 hängt nur wenig von der Konzentration ab und ist nur schwach anisotrop bezüglich des Winkels Θ , vergl. auch O'Reilly [16].

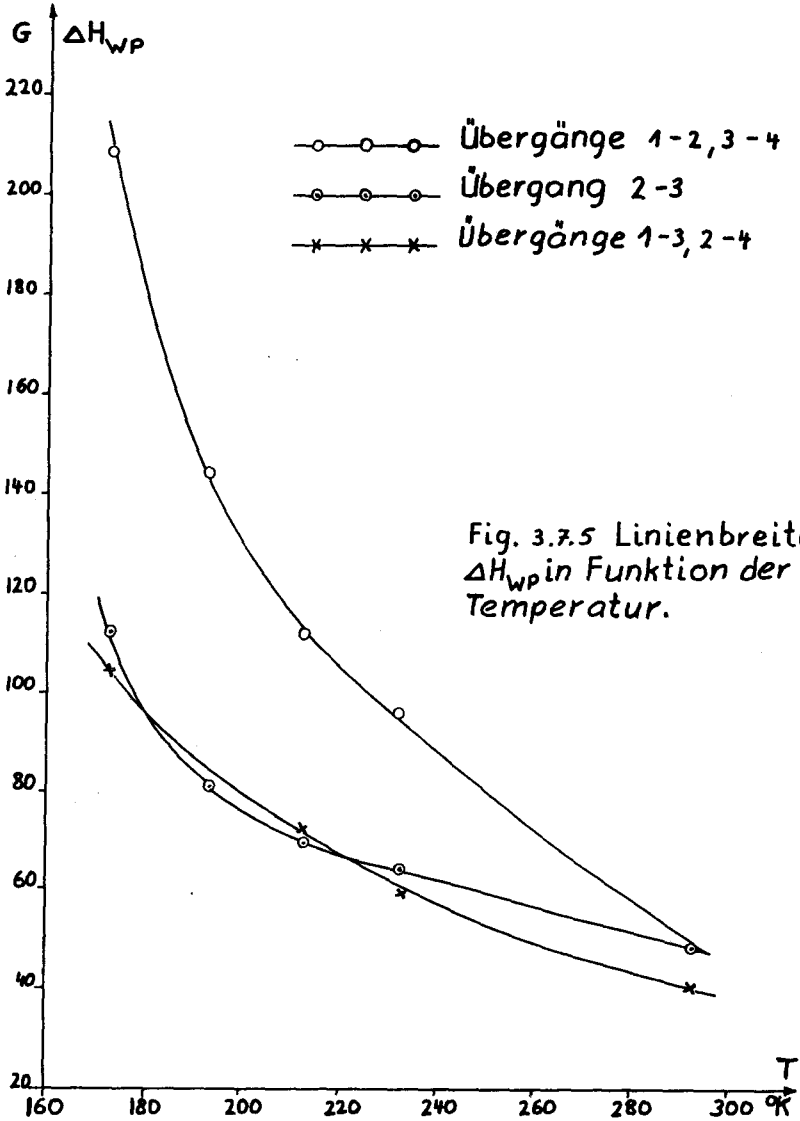


Fig. 3.7.5 Linienbreite ΔH_{wp} in Funktion der Temperatur.

Aus der Figur 3.7.5 folgt, dass die Linienbreite der Uebergänge 1 - 2 und 3 - 4 am stärksten von der Temperatur abhängt.

Die Linienbreiten der Pumpübergänge 1 - 3, 2 - 4 und des Signalüberganges 2 - 3 nehmen zwischen 290° und 180° K etwa um den Faktor zwei zu. Nach den Gleichungen (3.2.25) und (3.2.1) nehmen die magnetische Güte $|Q_m^{-1}|$ und die bei der Signalfrequenz emittierte Leistung P_m wenigstens um den Faktor zwei ab im obigen Temperaturbereich, da diese beiden Grössen umgekehrt proportional zu $\Delta f_{L,23}$ sind. P_m und $|Q_m^{-1}|$ verkleinern sich aber noch mehr, da die Gleichung (3.7.28) $\Delta f_{L,13}$ und $\Delta f_{L,24}$ enthält und sich deshalb W_{13}, W_{24} und das Inversionsverhältnis I_{32} vermindern. Vergl. auch die Diskussion in c.).

Nach O'Reilly [16] haben noch folgende Alaune eine verbreiterte Linie in der Nähe des Phasenumwandlungspunktes: $NH_4 - Al - S - Dh$, $NH_4 - In - S - Dh$, $CH_3NH_3 - Al - S - Dh$, wobei alle mit Chrom dotiert sind. $NH_4 - Al - S - Dh$ ist nicht ferroelektrisch, die Dielektrizitätskonstante befolgt aber ebenfalls ein Curie-Weiss-Gesetz mit einem Maximum bei 71° K, vergl. Guillien [21], [23], Montagner [22], Granier [24].

b) Deutungen der Linienverbreiterung für $T \approx T_u$.

1) Durch fluktuierende elektrische Dipole.

Schon im Abschnitt 3.5.2 wurde erwähnt, dass O'Reilly et al. [16], [18] und Bursian et al. [20] die Linienverbreiterung in der Nähe von T_u durch fluktuierende Dipole erklären, welche auch zu einer Anomalie der Spin-Gitter-Relaxationszeit führen können. Wenn man annimmt, dass in der Nähe der Curietemperatur die quadratischen Mittelwerte der Fluktuationen der spontanen Polarisation und diejenigen des Feinstruktur tensors $D(t)$ im Spin-Hamilton-Operator einander proportional sind, dann ergibt sich nach O'Reilly [16], [18] für die Linienbreite $\Delta H'$ in Funktion der Temperatur:

$$\Delta H' = const. T \chi'(0) \tau_c \quad (3.7.29)$$

τ_c ist die Korrelationszeit für die Fluktuationen von $D(t)$ und gegeben durch:

$$\tau_c = \tau_c^\infty e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (3.7.30)$$

ΔE ist die Aktivierungsenergie oder die Potentialbarriere für die zeitliche Variation von $D(t)$ resp $P(t)$. Wenn in (3.7.29) $\chi'(0)$, die statische dielektrische Suszeptibilität, durch die Suszeptibilität $\chi'(\omega)$ ersetzt wird, so verläuft die gemessene Linienbreite $\Delta H'$ nach dem Gesetz (3.7.29).

χ' ist unabhängig von der Temperatur im Mikrowellenbereich, da man sich oberhalb der dielektrischen Relaxation befindet, wenn $T \approx T_u$ ist, vergl. Kapitel 2.6.2.

Nach dem Experiment ergibt sich:

$$\frac{\Delta E}{k} = 1420^\circ K ; \quad 1,8 \cdot 10^{-11} < \tau_c < 3 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

Nach Abschnitt 2.6.1 ist die dielektrische Relaxationszeit gegeben durch:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}} \quad (2.6.4)$$

U ist die Potentialbarriere zwischen 2 möglichen Orientierungen des elektrischen Dipols.

τ_0 ist die Relaxationszeit für $T = \infty$. Für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ gilt nach (2.6.16):

$$\frac{U}{k} = 1300^\circ K \quad \tau_0 = 9,35 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

Für $T = 180^\circ \text{ K}$ erhält man mit (2.6.4) $\tau = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ s}$, was innerhalb der Schranken der Korrelationszeit τ_c liegt.

Die spontane Polarisation scheint also in der Umgebung der Temperatur T_u zwischen 2 verschiedenen Orientierungen zu pendeln, was einen Beitrag zur Linienbreite für $T \approx T_u$ ergibt.

2) Kurze Spin-Gitter-Relaxationszeit.

Nach Abschnitt (3.5.2) wird im Bereiche der Temperatur T_U die Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 anormal kurz, was wiederum durch die fluktuierenden elektrischen Dipole erklärt werden kann. Gemäss der Unsicherferelation $\Delta\nu \cdot \Delta t \approx \Delta f_L \cdot T_1 > 2\pi$ kann ein kurzes T_1 die Linienbreite Δf_L beeinflusseri.

3) Kristall nicht homogen in der Umgebung von T_U .

Nach Kapitel 1.2.2.2 d) kann der Kristall bei $T > T_U$ so gedreht werden, dass der Winkel zwischen dem statischen Magnetfeld H_0 und der magnetischen Achse des Komplexes k $\theta_k \equiv 54^\circ 44' 8''$ ist für alle $k = 1, 2, 3, 4$.

Die vier Komplexe haben identische Resonanzmagnetfelder für die Uebergänge und ausserdem tritt noch eine Ueberlagerung der Resonanzen der Uebergänge $1 - 2, 3 - 4$ und $1 - 3, 2 - 4$ auf.

Kühlt man ab, ohne die Orientierung des Kristalles zu verändern, so sind die vier Komplexe auch für $T < T_U$ äquivalent und es ist $\theta_k \equiv 60^\circ$ für alle k . Dagegen haben die Uebergänge $1 - 2$ und $3 - 4$ sowie $1 - 3$ und $2 - 4$ etwas verschiedene Resonanzmagnetfelder, sodass für die Uebergänge mit $\Delta M_S = 1$ nun 3, für $\Delta M_S = 2$ 2 und für $\Delta M_S = 3$ 1 Linie erscheint.

Nach 1.2.2.2 d) können die kubischen a -, b -, oder c -Achse zur orthorhombischen c -Achse werden, sodass der Kristall unter Umständen keine einheitliche orthorhombische c -Achse hat. Man würde dann für die Uebergänge $\Delta M_S = 1$ $3 \times 3 = 9$, für $\Delta M_S = 2$, $3 \times 2 = 6$ und für $\Delta M_S = 3$, 3 Linien beobachten. Bei den Experimenten tritt in der Tat dieser Fall ein.

Wahrscheinlich bilden sich bereits oberhalb von T_U , der Phasenumwandlungstemperatur, Bereiche mit orthorhombischen Symmetrie und mit verschiedener Richtung der c -Achsen, sodass der Kristall eine zeitlich veränderliche Mosaikstruktur hat, welche die Linien verbreitert.

Nach dem Verlauf des Gibbs'schen Potentials $G(P)$ nach Abschnitt 2.5.4.4 kann schon etwas oberhalb von T_U eine zeitlich fluktuierende spontane Polarisation auftreten und damit eine Phasenumwandlung in gewissen Bereichen des Kristalles, weil die Minima von $G(P)$ für $P = 0$ und $P \neq 0$ fast gleich tief sind. Solche spontane Kristallumwandlungen und Schwankungserscheinungen für $T > T_U$ sind durch Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen in $BaTiO_3$ festgestellt worden, vergl. Känzig [25].

4) Anomal tiefe Frequenz eines transversal optischen Mode.

Gemäss Abschnitt 3.5.2 geht die Frequenz eines transversal optischen Mode, des sogenannten ferroelektrischen Mode, gegen Null, wenn man sich der Curie-Temperatur T_0 nähert. Nach Rimaí et al. [50] wird die Linienbreite der paramagnetischen Resonanz von Gd^{3+} in $BaTiO_3$ gross, wenn man sich der Umwandlungstemperatur T_U von der kubischen in die tetragonale Phase nähert. Dies wird auf eine Bewegung der Ionen im Kristall mit sehr kleiner Frequenz und grosser Amplitude zurückgeführt, wobei die Frequenz von der Grössenordnung der tetragonalen Auspaltung ist. Die Linienverbreiterung ist dann proportional zu $(T - T_U)^{-1/2}$.

Nach Gleason et al. [51] ergibt das Mössbauer-Spektrum des ferroelektrischen Alauns $NH_4 - Fe - S - Dh$, dass sich Bravais-Gitter, die den Kern ^{57}Fe enthalten, mit sehr kleiner Frequenz bewegen. Wenn diese Frequenz in der Grössenordnung der Nullfeld-Auspaltung liegt, so verbreitert sich nach Rimaí et al. die Linie, s. oben.

c) Konsequenzen der Linienverbreiterung.

Nach Abschnitt 3.9.1 soll der Alaun-Kristall in der Umgebung des Phasenumwandlungspunktes, d.h. bei der Temperatur T_U betrieben werden, um einen elektrisch abstimmbaren Maser zu konstruieren. Wenn man sich der Temperatur T_U nähert, so wird die Linienbreite des Signalüberganges gross. Gemäss Gleichung (3.2.25) verringern sich dann die

Grösse $|Q_m^{-1}|$ und somit die beim Signalübergang emittierte Leistung P_m . Schliesslich wird $Q_m > Q_0$, sodass der Maser nach Gleichung (3.3.37) nicht mehr verstärkt. Q_0 ist die Güte des leeren Resonators. Nach den Gleichungen (3.7.6) und (3.7.28) werden die Uebergangswahrscheinlichkeiten für die Pumpübergänge und damit das Inversionsverhältnis I_{32} sowie $|Q_m^{-1}|$ und P_m ebenfalls reduziert, wenn sich bei der Temperatur T_u die Linienbreite vergrössert. Die für eine Inversion des Signalüberganges benötigten Pumpleistungen werden also wegen der Linienverbreiterung in der Nähe des Phasentüberganges noch grösser als die auf Grund der kurzen Relaxationszeit im Kapitel 3.6 berechneten. Im folgenden Abschnitt 3.7.3.3 werden die zur Umkehrung der Besetzungszahlen des Signalüberganges benötigten Pumpfelder ermittelt. Vor allem wegen der kurzen Relaxationszeiten aber auch wegen der Linienverbreiterung ist ein Betrieb eines Alaun-Masers in der Umgebung der Phasentübergangstemperatur ausgeschlossen.

3.7.3.3 Abschätzung von W_{13} und W_{24} für stimulierte Emission bei der Signalfrequenz f_{23} .

Im folgenden sollen W_{13} und W_{24} für $H_0 = 3500 G$ entsprechend $f_{p1} = f_{p2} = f_p = 19,876 \text{ GHz}$ und $f_s = f_{23} = 9,243 \text{ GHz}$, d.h. für $f_p/f_s = 2,16$ berechnet werden. Nach der Tabelle im Abschnitt 3.7.2.2 betrachten wir folgende Fälle :

a) $\vec{H}_{rf} \parallel Y_z$

Dann ist :

$$\sum_{k=1}^4 M_{13,y} = 0,4020$$

$$\sum_{k=1}^4 M_{24,y} = 0,7522 \quad (3.7.31)$$

b) \vec{H}_{rf} in optimaler Richtung.

$$\sum_{k=1}^4 M_{13,max} = 0,8108$$

$$\sum_{k=1}^4 M_{24,max} = 1,0340 \quad (3.7.32)$$

I. schwache Sättigung der Pumpübergänge.

Die Gleichung (3.4.17) ergibt als Inversionsbedingung, $I_{32} > 0$, für $f_{p1} = f_{p2} = f_p$:

$$\frac{f_p}{f_s} \{W_{13}(2p+W_{24}) + W_{24}(2p+W_{13})\} > 2(2p+W_{24})(2p+W_{13})$$
$$2p = \frac{1}{T_1}$$

Um eine Abschätzung für W_{13} und W_{24} zu erhalten, setzen wir $W_{13} = W_{24} = \bar{W}_p$ und nehmen das arithmetische Mittel von (3.7.31) resp. (3.7.32) zur Berechnung von \bar{W}_p für die Fälle a) und b). Die Gleichung (3.4.17) wird:

$$\bar{W}_p > \frac{0,862}{T_1} \quad (3.7.33)$$

Nach (3.7.25) erhält man mit $\Delta H'_G \approx 100G$ bei $180^\circ K$:

a) $\bar{W}_p = 2,34 |\vec{H}_{rf}|^2$

b) $\bar{W}_p = 3,84 |\vec{H}_{rf}|^2$

Einsetzen in (3.7.33) ergibt folgende Ungleichungen für $|\vec{H}_{rf}|^2$:

a) $|\vec{H}_{rf}|^2 > \frac{0,37}{T_1}$ für $\vec{H}_{rf} \parallel \gamma$

b) $|\vec{H}_{rf}|^2 > \frac{0,23}{T_1}$ für die optimale Richtung von \vec{H}_{rf} .

Nach Kapitel 3.2.5 ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bei $180^\circ K$ ungefähr 10 ns. Es folgt dann:

a) $|\vec{H}_{rf}| > 6 \cdot 10^3 \frac{A}{m}$ für $\vec{H}_{rf} \parallel \gamma$

b) $|\vec{H}_{rf}| > 5 \cdot 10^3 \frac{A}{m}$ für \vec{H}_{rf} in optimaler Richtung.

2. Fall starker Sättigung der Pumpübergänge $W_{13} T_1 \gg 1, W_{24} T_1 \gg 1.$

Für $T = 180^\circ \text{ K}$, $T_1 = 10 \text{ ns}$, $\Delta H'_G = 100 \text{ G}$ erhält man analog:

a) $|\vec{H}_{rf}|_{13} \gg 8 \cdot 10^3 \frac{\text{A}}{\text{m}}$
 $|\vec{H}_{rf}|_{24} \gg 6 \cdot 10^3 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ für $\vec{H}_{rf} \parallel y$

b) $|\vec{H}_{rf}| \gg 6 \cdot 10^3 \frac{\text{A}}{\text{m}}$
 $|\vec{H}_{rf}| \gg 5 \cdot 10^3 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ für die optimale Richtung von \vec{H}_{rf} .

Wie im Abschnitt 3.6.1 erwähnt, führen diese hohen Pump-Feldstärken zu einer un-tolerierbaren Erwärmung des Kristalles. Für den zylinderförmigen Resonator im TE_{0np} -Modus besteht nach Abschnitt 3.8.1 zwischen der Amplitude des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes der Zusammenhang:

$$E_\varphi = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \hat{H} = 377 \hat{H} \quad \text{für } \mu = \mu_0, \epsilon = \epsilon_0.$$

Mit $\hat{H} = |\vec{H}_{rf}|_{24} = 5 \cdot 10^3 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ erhält man:

$$E_\varphi = 1,9 \text{ MV/m}$$

Diese hohe Feldstärke erzeugt im Resonator wahrscheinlich elektrische Ueberschläge.

3.8 Der Hohlraum - Resonator für den Maser.

3.8.1 Allgemeine Gesichtspunkte zur Wahl des Resonators und des Schwingungsmodus.

Damit der Hohlraum-Maser verstärkt aber nicht schwingt, muss nach (3.3.39) für die Verstärkung V_0' im Bandmitte gelten:

$$\begin{aligned} \text{oder :} \quad & 1 < V_0' < \infty \quad (3.3.39) \\ & 0 > R_m + R_0 > -R_e \end{aligned}$$

Mit der Güte Q_0 des Resonators und der magnetischen Güte Q_m , sowie der externen Güte Q_e lässt sich diese Beziehung wie folgt schreiben:

$$0 > Q_0^{-1} + Q_m^{-1} > -Q_e^{-1} \quad (3.8.1)$$

oder :

$$1 < -\frac{Q_0}{Q_m} < k + 1 \quad (3.8.2)$$

k ist der Kopplungsfaktor nach (3.3.42).

Gemäss Gleichung (3.2.24) und der anschliessenden Diskussion, soll Q_m^{-1} möglichst stark negativ sein, damit die beim Signalübergang emittierte Leistung gross ist. Dann genügt eine relativ kleine Güte Q_0 des Resonators, um obige Bedingungen (3.3.39), (3.8.1), (3.8.2) zu erfüllen, sodass $V_0' > 1$ wird.

Bei zunehmender Temperatur werden Q_m^{-1} und R_m rasch weniger negativ, da nach Gleichung (3.2.24) $Q_m^{-1} \propto T^{-1}$ ist und sich das Inversionsverhalten I_{32} wegen der Relaxationszeiten rasch verschlechtert. Entsprechend muss dann bei erhöhter Temperatur die Güte Q_0 grösser oder der Verlustwiderstand des Resonators R_0 kleiner gemacht werden, damit $V_0' > 1$ wird.

Die Güte Q_0 resp. der Verlustwiderstand R_0 berücksichtigt nur die Leitungsverluste in den Wänden des leeren Resonators. Zu diesen Verlusten kommen noch die dielektrischen des Kristalles hinzu, beschrieben durch den Widerstand R_d , der im Ersatzschaltbild nach Figur 3.3.1 oder 3.3.2 in Serie zu R_0 liegt. Dieser Verlustwiderstand R_d definiert eine dielektrische Güte Q_d :

$$Q_d = \frac{\omega_j L_0}{R_d} \quad (3.8.3)$$

Der gesamte Verlustwiderstand R'_0 und die totale Güte Q'_0 des Resonators sind gegeben durch:

$$Q'^{-1}_0 = Q^{-1}_0 + Q^{-1}_d \quad (3.8.4)$$

$$R'_0 = R_0 + R_d \quad (3.8.5)$$

In den früheren Formeln muss nun Q_0 durch Q'_0 ersetzt werden und R_0 durch R'_0 . Im Abschnitt 3.8.3.2 wird Q_d berechnet werden.

Die dielektrischen Verluste werden dann gross (Q_d klein, R_d gross), wenn der Kristall einen hohen Verlustwinkel δ hat, vergl. Abschnitt 2.6., und er sich an einem Ort im Resonator befindet, wo die Komponenten der elektrischen Mikrowellenfelder gross sind. Der Kristall soll sich dagegen im Resonator in einer Lage befinden, in der die Magnetfelder bei Signal- und Pumpfrequenz hoch sind, um die Uebergangswahrscheinlichkeiten W_{23} resp. W_{43} und W_{24} und damit das Inversionsverhältnis I_{32} für den Signalübergang sowie $|Q_m^{-1}|$ gross zu machen.

Es muss ein Resonator und ein zugehöriger Schwingungsmodus für die Signal- und Pumpfrequenz gefunden werden, der folgenden Bedingungen genügt:

- 1) Q_0 muss hoch sein oder R_0 klein, damit auch bei höheren Temperaturen $R_m < -(R_0 + R_d)$ erfüllt ist.

- 2) Die Komponenten der Magnetfelder mit den Frequenzen f_p und f_s müssen am Ort des Kristalles gross sein.
- 3) Die Komponenten der elektrischen Felder am Orte des Kristalles sollen klein sein, sodass nach (3.8.4) und (3.8.5):

$$R_d \ll R_o \quad Q_d \gg Q_o$$

und deshalb gemäss (3.3.39) für $v_o' > 1$ ist:

$$R_m < -R_o' = -(R_o + R_d) \approx -R_o \quad (3.8.6)$$

- 4) Der Füllfaktor η , vergl. Gleichungen (3.2.14), (3.2.16) soll möglichst gross sein, da R_m proportional zu η . Der Kristall soll also den Resonator möglichst gut ausfüllen, ohne aber die Bedingung 3) zu verletzen, vergl. Abschnitt 3.8.3.3.
- 5) Die Komponenten der Mikrowellenmagnetfelder bei den Frequenzen $f_s = f_{23}$ und $f_p = f_{13} = f_{24}$ sollten bezüglich des Laborsystems mit $H_o \parallel z$ optimal orientiert sein, sodass die Matrixelemente M_{ik} nach Abschnitt 3.7.2 maximal werden.

Aus den Tabellen im Kapitel 3.7.2.2 ergibt sich, dass im allgemeinen die optimalen Polarisationsrichtungen für die Felder, welche die Uebergänge 2 - 3, 1 - 3 und 2 - 4 anregen, alle verschieden sind. Für $\Theta_k = \chi(H_o, r_k) \equiv 54^\circ 44' 8''$ für alle Komplexe $k = 1, 2, 3, 4$ und bei $H_o = 3500$ G entsprechend $f_s = f_{23} = 9,243$ GHz, $f_p = f_{13} = f_{24} = 19,876$ GHz unterscheiden sich aber M_{13} und M_{24} für \vec{H}_{rf} und M_{13max}, M_{24max} nicht stark und für $\vec{H}_{rf} \parallel z \parallel y$ ist ohnehin bei allen Werten von H_o $M_{23} = M_{23max}$. Deshalb wird der Kristall am einfachsten so orientiert, dass $\Theta_k = \chi(H_o, r_k) \equiv 54^\circ 44' 8''$ für alle Komplexe k ist und dass \vec{H}_{rf} bei den Pump- und Signalfrequenzen senkrecht zu H_o stehen.

Für $T < T_u$ sollen dagegen nach Kapitel 1.2.2.2 $\theta_k = \chi(H_0, r_k) \cong 52^\circ 25'$ sein und H_0 parallel zur orthorhombischen a- oder b-Achse liegen, damit die vier magnetischen Komplexe äquivalent sind und dass in guter Approximation gilt $f_{13} = f_{24}$ für die Pumpfrequenzen. Die spontane Polarisation liegt längs der orthorhombischen c-Achse und letztere parallel zur kubischen a-, b- oder c-Achse. Wenn nach b) ein elektrostatisches Feld längs einer von diesen drei kubischen Achsen angelegt wird, so richtet sich P_S längs dieser Achse aus und sie wird zur orthorhombischen c-Achse.

- 6) Zur Verschiebung der Signalfrequenz des Masers soll an den Kristall mittels Elektroden ein elektrostatisches Feld so angelegt werden können, dass sie die Mikrowellenfelder nicht stark verzerren und vor allem keine zusätzlichen Leitungsverluste im Resonator erzeugen.
- 7) Nach Abschnitt 2. verändert ein externes elektrostatisches Feld sowie die Temperatur die Dielektrizitätskonstante des Kristalles. Der Resonator soll so gewählt werden dass diese Variationen der DK möglichst klein sind.

3.8.2 Die Dimensionierung des zylindrischen Resonators im $TE_{0np} = H_{00p}$ - Modus.

3.8.2.1 Allgemeines zur Auswahl dieses Schwingungstypes.

Wir betrachten eine Konfiguration, bei der der stabförmige Kristall in der Längsachse des zylinderförmigen Kristalls zentriert ist, vergl. Fig. 3.8.1.

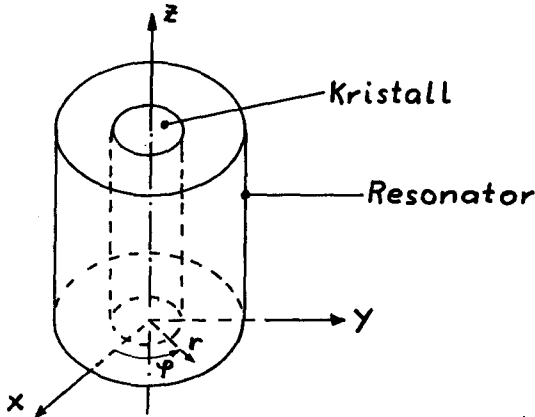


Fig. 3.8.1 Anordnung des Kristalles im zylindrischen Resonator.

Wegen der Forderungen 3) und 6) sollen die zwei Modi für die Signal- und Pumpfrequenz so gewählt werden, dass die Komponenten des elektrischen Feldes am Orte des Kristalles klein sind, um die dielektrischen Verluste und die Variation der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur und einem elektrostatistischen Feld gering zu machen. Die Analyse der Felder für die allgemeinen TE_{mnp} - und TM_{mnp} -Modi ergibt, dass sich die TE_{mnp} -Modi durch $E_z \equiv 0$ auszeichnen, sodass dieser Modus günstiger ist, vgl. Poole [28], Montgomery [29]. Beim TE_{map} -Modus sind nur die Komponenten E_r und E_φ verschieden von Null. Wird nun der Index $m = 0$ gesetzt, dann verschwindet E_r , identisch und E_φ hat für $r = 0$ eine Nullstelle, siehe Gl. (3.8.7). Für $m = 0$ ist $H_\varphi \equiv 0$, und in der Zylinderachse des Resonators, $r = 0$, gilt:

$$\begin{aligned} H_r(r=0) &= 0 & H_\varphi(r=0) &\neq 0 & H_z(r=0) &= \text{maximal} \\ E_r(r=0) &= 0 & E_\varphi(r=0) &= 0 & E_z(r=0) &\equiv 0 \end{aligned}$$

$m = 0$ bedeutet, dass die von Null verschiedenen Felder nicht von der Koordinate φ abhängen. Dies hat zur Folge, dass in einem teilweise mit Dielektrikum gefüllten Resonator wieder ein TE_{0np} - Modus auftritt, vgl. Buchholz [30].

Wird ein statisches Magnetfeld in Fig. 3.8.1 parallel zur x - oder y -Achse angelegt, so ist $H_0 \perp H_z$ und damit die Forderungen 2) und 5) im Abschnitt (3.8.1) erfüllt.

Für $m \neq 0$ hätte H_z für $r=0$ eine Nullstelle.

Für $r \neq 0$ ist allerdings $H_r \neq 0$ und H_0 ist dann parallel zu H_r , sodass das Feld H_r wenig zu Uebergängen beiträgt. Dies ist ein kleiner Nachteil gegenüber dem quaderförmigen Resonator im $H_{10p} = TE_{10p}$ - Modus, der die Magnetfelder H_x, H_z hat, sodass für $H_0 \parallel y, H_0$ senkrecht zu H_x und H_z steht. Die Güten bei letzterem Resonator sind aber kleiner als bei ersterem.

Nach Abschnitt 3.8.1 wird das elektrostatische Feld, das zur Verschiebung der Spin-Resonanzlinien dient, parallel zur z -Achse in Figur 3.8.1 angelegt, sodass für $T \approx T_u$ $P_s \parallel z \parallel c$.

Das statische Magnetfeld H_0 wird in der (x, y) -Ebene angebracht, sodass H_0 parallel zur kubischen oder orthorhombischen a - oder b - Achse ist. Dann sind nach Kapitel 1.2.2.2 alle

vier magnetischen Komplexe äquivalent und für $T > T_u$ ist $f_{13} = f_{24}$, für

$T < T_u$ $f_{13} \approx f_{24}$ in guter Approximation.

3.8.2.2 Die Felder im zylindrischen Resonator im TE_{0np} - Modus.

Nach Poole [28] erhält man:

$$\begin{aligned}
 H_r &= \frac{k_z \hat{H}}{\sqrt{k_c^2 + k_z^2}} J_0'(k_c r) \cos(k_z z) \\
 H_\varphi &\equiv 0 \\
 H_z &= \frac{k_c \hat{H}}{\sqrt{k_c^2 + k_z^2}} J_0(k_c r) \sin(k_z z) \\
 E_r &\equiv 0 \\
 E_\varphi &= -\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \hat{H} J_0'(k_c r) \sin(k_z z) \\
 E_z &\equiv 0
 \end{aligned}
 \tag{3.8.7}$$

In diesen Gleichungen sind:

$$k_z = \frac{p\pi}{L} = \frac{2\pi}{\lambda_g} \tag{3.8.8}$$

$$L = \frac{p}{2} \lambda_g \tag{3.8.9}$$

L ist die Länge des Resonators, λ_g die Wellenlänge im Resonator.

$$k_c = \frac{(k_c a)'_{0n}}{a} = \frac{2\pi}{\lambda_c} \tag{3.8.10}$$

λ_c ist die Cutoff-Wellenlänge. $(k_c a)'_{0n}$ ist die n-te Nullstelle der Gleichung:

$$J_0'(k_c a) = -J_1(k_c a) = 0 \tag{3.8.11}$$

Diese Beziehung ist die Randbedingung für E_φ bei $r = a$. a ist der Radius des Resonators.

$J_0(k_c r)$, $J_1(k_c r)$ und $J_0'(k_c r)$ sind die Besselfunktionen 0. und 1.

Ordnung resp. die 1. Ableitung von $J_0(k_c r)$ nach r. Wegen (3.8.11) sind die Modi

TE_{0np} und TM_{1np} entartet.

Zwischen der Wellenlänge im freien Raum λ mit den Materialkonstanten μ, ϵ der Frequenz f_0 und der Wellenlänge im Resonator besteht der Zusammenhang;

$$k^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = (2\pi)^2 f_0^2 \mu \epsilon = k_c^2 + k_z^2 \quad (3.8.12)$$

oder:

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 = f_0^2 \mu \epsilon = \left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_g}\right)^2 \quad (3.8.13)$$

Wenn $D = 2a$ der Durchmesser des Resonators ist, so gilt wegen (3.8.13) auch:

$$\left(\frac{D}{\lambda}\right)^2 = \left[\frac{(k_c a)_{0n}'}{\pi}\right]^2 + \left(\frac{p}{2}\right)^2 \left(\frac{D}{L}\right)^2 \quad (3.8.14)$$

Diese Gleichung wird später zur Dimensionierung des Resonators benutzt; sie lässt sich in Form eines Nomogrammes mit den Leitern (D/λ) und (D/L) darstellen, vergl.

Bracewell [3].

Mit den Gleichungen (3.8.7) und der Relation $\text{rot } \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ können die Wandströme für den TE_{0np} -Modus berechnet werden. Es ist dann $J_r \equiv 0, J_z \equiv 0$ aber $J_\varphi \neq 0$

Somit fließen auf Mantel, Deckel und Boden des Resonators zirkuläre Ströme, dagegen keine vom Mantel auf den Deckel und den Boden und zurück. Zwischen Deckel und Boden und dem Mantel andererseits muss nicht unbedingt ein galvanischer Kontakt bestehen. Dies erleichtert die Konstruktion mechanisch abstimbarer Resonatoren im TE_{0np} -Modus und alle andern Modi, die Ströme über Mantel und Deckel haben, werden gedämpft, vergl. Abschnitt 3.8.2.4.

3.8.2.3 Die Abmessungen des Resonators für vorgeschriebene Signal- und Pumpfrequenzen.

Gemäss Kapitel 3.8.1 sei:

$$\begin{aligned} f_s &= f_{23} = 9,243 \text{ GHz} \\ f_p &= f_{13} = f_{24} = 19,875 \text{ GHz} \end{aligned}$$

Der Resonator soll bei diesen beiden Frequenzen in Resonanz sein. Als Grundlage für die Dimensionierung dient die Gleichung (3.8.14). Im folgenden wurden nur die $TE_{0n\rho}$ -Modi betrachtet. Für f_s, f_ρ resp. λ_s, λ_ρ im freien Raum erhält man die zwei Gleichungen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{D}{\lambda_s}\right)^2 &= \left[\frac{(k_c a)'_{0n_s}}{\pi}\right]^2 + \frac{p_s^2}{4} \left(\frac{D}{L}\right)^2 \\ \left(\frac{D}{\lambda_\rho}\right)^2 &= \left[\frac{(k_c a)'_{0n_\rho}}{\pi}\right]^2 + \frac{p_\rho^2}{4} \left(\frac{D}{L}\right)^2 \end{aligned} \quad (3.8.15)$$

Mit den Abkürzungen:

$$c = \frac{\lambda_s}{\lambda_\rho} = \frac{f_\rho}{f_s} \quad (3.8.16)$$

$$d_{0n} = \left[2 \frac{(k_c a)'_{0n}}{\pi}\right]^2 \quad (3.8.17)$$

$$(n = n_s \quad \text{oder} \quad n = n_\rho)$$

$$x = \left(\frac{D}{L}\right)^2 \quad (3.8.18)$$

folgt:

$$x = \frac{d_{0n_\rho} - c^2 d_{0n_s}}{c^2 p_s^2 - p_\rho^2} \quad (3.8.19)$$

Dabei muss $x > 0$ sein, damit (D/L) reell ist.

Für d_{0n_s} und d_{0n_ρ} , p_s , p_ρ werden im (3.8.19) verschiedene Modi $TE_{0n_s p_s}$ und $TE_{0n_\rho p_\rho}$ eingesetzt, sodass $x > 0$ wird. Die Resultate mit $x \approx 1$, d.h. $D \approx L$ werden bevorzugt, da der Formfaktor $F = Q_0 \frac{\delta}{\lambda}$ für $(D/L) = 1$ für die $TE_{0n\rho}$ -Modi ein Maximum hat.

Zusätzlich sind die beiden Modi so zu wählen, dass sie mit möglichst wenigen andern Modi entartet sind. Der Modus TE_{0np} ist wegen $J_0'(k_c r) = -J_1(k_c r)$ (3.8.11), stets mit TM_{1np} entartet. Je nach den Werten von (D/λ) und (D/L) können aber noch weitere Modi gleiche Resonanzfrequenzen haben, vgl. Abschnitt 3.8.3.2.

Im folgenden betrachten wir den Fall $n_s = n_p = 1$, d.h. die Modi TE_{01p_s} und TE_{01p_p} . Sie haben nach den Feldgleichungen im Kapitel 3.8.2.1 das Maximum des magnetischen Feldes H_φ auf dem Deckel und Boden am gleichen Ort, sodass eine Einkopplung auf diesen Flächen zu einer Beeinflussung des Signal- und Pumpkreises führt. Es muss somit auf der Mantelfläche an einem Ort angekoppelt werden, wo die Komponenten H_z für $r = a$ maximal sind für die beiden Frequenzen. Wählt man nun p_s ungerade und p_p gerade oder umgekehrt, dann beeinflussen sich Signal- und Pumpkreis wenig. Dies wird im Abschnitt 3.8.2.4 genauer behandelt. Für die Fälle $p_s = 1, p_p = 4$ und $p_s = 2, p_p = 5$ erhält man für die gegebenen Frequenzen f_s und f_p :

Mode	f GHz	λ_{fr} cm	$\frac{D}{L}$	D cm	L cm	$\frac{D}{\lambda_s}$	$\frac{D}{\lambda_p}$	λ_{gs} cm	λ_{gp} cm
TE_{011}	9,243	3,246	1,377	4,546	3,302	1,400	—	6,604	—
TE_{014}	19,875	1,509	1,377	4,546	3,302	—	3,012	—	1,651
TE_{012}	9,243	3,246	1,821	7,113	3,907	2,192	—	3,907	—
TE_{015}	19,875	1,505	1,821	7,113	3,907	—	4,713	—	1,563

Diskussion der beiden Varianten.

- 1) Das Verhältnis D/L liegt bei beiden Fällen ungefähr bei 1, sodass ein hoher Formfaktor und eine hohe Güte Q_0 zu erwarten ist, vergl. 3.8.2.5.
- 2) Die Diagramme von Bracewell [31] ergeben, dass die Variante TE_{012}, TE_{015} wesentlich ungünstiger ist als die andere, da der Modus TE_{015} mit verschiedenen TM_{mns} und TE_{mns} Modi fast entartet ist.
- 3) Der Fall TE_{012}, TE_{015} ist auch deshalb ungünstig, weil der Durchmesser D des Resonators gross wird ($D = 7,1$ cm), sodass ein Magnet mit einem grossen Luftspalt nötig wird, der über die Länge $L \approx 4$ cm ein homogenes Feld H_0 erzeugt. Die Kombination TE_{011}, TE_{014} ist günstiger.

- 4) Aus den Nonogrammen von Bracewell [31] ergibt sich für die Kombination $TE_{011}(f_s)$

$$TE_{014}(f_p) :$$

$$TE_{011} \text{ ist entartet mit } TM_{111}$$

$$TE_{014} \text{ ist entartet mit } TM_{114} \text{ und approximativ mit } TM_{222}$$

Aus Gleichung (3.8.15) erhält man für den Modus TM_{222} , wobei $(k_c a)_{0n}'$ durch $(k_c a)_{22}'$ zu ersetzen ist, $(D/\lambda_p) = 3,0123$, für den Modus TE_{014} nach Tabelle $(D/\lambda_p) = 3,0117$.

Im folgenden wird nun die Variante $TE_{011}(f_s)$, $TE_{014}(f_p)$ betrachtet.

3.8.2.4 Anregung der Modi $TE_{011}(f_s)$, $TE_{014}(f_p)$.

Beide Modi haben keine senkrecht zu den Wänden stehende elektrische Feldkomponenten, vgl. (3.8.7). Deshalb kommt nur eine magnetische Anregung in Frage, da sich in den Hohlleitern zum Resonator der Grundmodus TE_{01} ausbreitet. Die Kopplung des Resonators an die Wellenleiter für die Signal- und Pumpfrequenz ist dort vorzunehmen, wo an den Wänden des Resonators das tangential magnetische Feld maximal wird. An diesen Stellen ist auch der Wandstrom J_φ maximal.

Die Wandströme berechnen sich nach der Gleichung:

$$\vec{K} = \vec{n} \times \vec{H}_{t0} \quad (3.8.20)$$

$$\vec{K} = \vec{J} \delta \quad (3.8.21)$$

δ ist die Skintiefe, vgl. Kapitel 3.8.2.5, \vec{J} ist die Stromdichte, \vec{K} die Oberflächenstromdichte in A/m, \vec{H}_{t0} die zur leitenden Wand tangential Komponente des magnetischen Feldes bei der Frequenz f_s oder f_p , \vec{n} ist der Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche.

a) Ort des maximalen H_z auf dem Mantel : $r = a$.

Für $r = a$ ist nach den Gleichungen (3.8.7) :

$$H_r(r=a, z) \equiv 0 \quad \text{für alle } z \quad (3.8.22)$$

$$H_z(r=a, z) = \frac{k_c H_0}{\sqrt{k_c^2 + k_z^2}} J_0(k_c a) \sin(\pi p \frac{z}{L}) \quad (3.8.23)$$

Für die beiden Modi TE_{011} , TE_{014} hat H_z an folgenden Stellen Extrema:

Max. von TE_{011} , $z =$				$L/2$			
Min. von TE_{011} , $z =$	0						L
Max. von TE_{014} , $z =$		$L/8$	$3L/8$	$5L/8$	$7L/8$		
Min. von TE_{014} , $z =$	0		$L/4$	$L/2$	$3L/4$		L

Der Modus TE_{011} ist möglichst weit vom Maximum des Modus TE_{014} auf der Mantelfläche anzukoppeln und umgekehrt. Aus der Tabelle folgt, dass man den Modus TE_{011} bei $z = L/2$ und den Modus TE_{014} am besten bei $z = L/8$ oder $z = 7L/8$ einkoppelt, wie die Figur 3.8.2 zeigt.

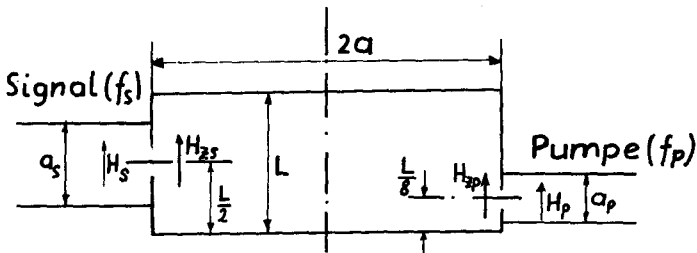


Fig. 3.8.2 Ankopplung der Hohlleiter mit der Pump- und Signalfrequenz an den Resonator im TE_{014} resp. TE_{011} -Modus.

a_s und a_p sind die längeren Seiten des X- resp. K -Band-Wellenleiters von rechteckigem Profil. H_s und H_p sind die transversalen Komponenten des H_{10} -Modus in den beiden Zuleitungen. Die beiden Signale können auch über koaxiale Leiter zugeführt werden, die am Ende eine Koppelschleife haben.

Der Wellenleiter für das K-Band wird bezüglich der Signalfrequenz im Cut-off betrieben und belastet deshalb bei dieser Frequenz den Resonator mit einem Blindwiderstand. Im Signal-

kreis muss eventuell ein Sperrfilter für die Frequenz $f_p = 19,875$ GHz eingebaut werden. Die Ankopplung der Wellenleiter an den Resonator kann über Schlitze oder ein rundes Loch erfolgen, wobei nach den Gleichungen (3.3.44) der Kopplungsfaktor k bei der Signalfrequenz 1 sein soll, damit das Produkt von Bandbreite und Verstärkung gross ist.

$k = 1$ bedeutet, dass der Verlustwiderstand R_0 des Resonators bei der Frequenz f_s und im Mode TE_{011} gleich der charakteristischen Impedanz Z_0 des X -Band-Wellenleiters ist. Auch im Pumpkreis sind Reflexionen unerwünscht, und es ist dort $k = 1$ zu machen.

Die Gleichungen (3.8.20), (3.8.21) zeigen, dass wegen $H_r(r=0, z) \equiv 0$ auf dem Zylindermantel nur eine azimutale Stromkomponente J_φ auftritt, die dort ein Maximum hat, wo $H_z(r=a, z)$ bezüglich z maximal ist.

b) Ort des maximalen H_r auf Deckel und Boden.

Die Leitungen mit der Pump- und Signalfrequenz können auch auf dem Deckel oder dem Boden an den Resonator angekoppelt werden. Das ist allerdings bei den gewählten Schwingungsmodi ungünstig, wie die folgende Betrachtung zeigt.

Nach den Gleichungen (3.8.7) ist $H_z(r, z=0, L) \equiv 0$ für alle r und für beide Modi:

$$|H_r(r, z=0, L)| = \frac{k_z \hat{H}}{\sqrt{k_c^2 + k_z^2}} J_0'(k_c r) = - \frac{k_z \hat{H}}{\sqrt{k_c^2 + k_z^2}} J_1(k_c r) \quad (3.8.24)$$

Der Maximalwert von $H_r(r, z=0, L)$ liegt für beide Modi TE_{011}, TE_{014} beim gleichen Wert r_m , der aus der Gleichung:

$$J_1(k_c r_m) - (k_c r_m) J_0(k_c r_m) = 0 \quad (3.8.25)$$

folgt.

Die Nullstellen dieser Funktion findet man in [32]:

$$r_m = 0,24024 D = 1,09 \text{ cm.}$$

Die Signal- und die Pumpfrequenz müssen bei diesem Wert r_m eingekoppelt werden. Es tritt eine starke Beeinflussung der beiden Kreise ein, weshalb diese Kopplungsart ungünstig ist. Wenn der Radius des Kristalles grösser als r_m ist, so ist diese Kopplung ohnehin unmöglich.

Mit den Gleichungen (3.8.20) folgt, dass die Wandströme auf dem Deckel und dem Boden azimutal verlaufen und bei $r = r_m$ maximal sind.

c) Die mit TE_{011} und TE_{014} entarteten Modi TM_{111} resp. TM_{114} , TM_{222} .

1) Felder der Modi TM_{111} , TM_{114} , TM_{222} .

Die Gleichungen für die magnetischen Felder eines TM_{mnp} -Modus lauten nach Poole [28]:

$$\begin{aligned} H_r &= -m \hat{H} \frac{J_m(k_c r)}{k_c r} \sin(m\varphi) \cos(\pi p \frac{z}{L}) \\ H_\varphi &= -\hat{H} J'_m(k_c r) \cos(m\varphi) \cos(\pi p \frac{z}{L}) \\ H_z &\equiv 0 \end{aligned} \quad (3.8.26)$$

Dabei ist: $k_c = \frac{2\pi}{\lambda_c} = \frac{(k_c a)_{mn}}{a}$

$(k_c a)_{mn}$ ist die n-te Nullstelle von $J_m(k_c a) = 0$. Diese Gleichung ist die Randbedingung für H_r bei $r = a$. Weil $m \neq 0$ ist bei allen 3 Modi, hängen H_r , H_φ , aber auch E_r , E_φ , E_z , von φ ab. Die Komponenten der elektrischen Felder sind alle nicht identisch Null, und es ist für $r = 0$: $E_\varphi = E_z = 0$ für $m = 1, 2$ und $E_r \neq 0$ für $m = 1$, aber $E_r = 0$ für $m = 2$. Der dielektrische Kristall im Zentrum des Resonators, vergl. Fig. 3.8.1 dämpft somit die Modi mit $m = 1$.

2) Felder und Wandströme auf den Mantel ($r = a$) für die Modi $TM_{111}, TM_{114}, TM_{222}$.

Für $r = a$ ist mit (3.8.26):

$$H_r(r=a, z) \equiv 0 \quad \text{für alle } z \quad (3.8.27)$$

$$H_\varphi(r=a, z) = -\hat{H} J'_m(k_c a) \cos(m\varphi) \cos(\pi p \frac{z}{L}) \quad (3.8.28)$$

$$H_z \equiv 0$$

Die Gleichung (3.8.28) führt mit den Gleichungen (3.8.20) zu einer Wandstromkomponente $J_z \neq 0$. Für die Modi TE_{011} und TE_{014} waren $J_\varphi \neq 0$ und $H_z(r=a, z) \neq 0$, d.h. die letzteren Wandströme und Felder der erwünschten Modi stehen senkrecht zu den ersteren, sodass sie durch die Kopplung nach Figur 3.8.2 nicht angeregt werden.

Die Modi TM_{111} sowie TM_{114}, TM_{222} hängen so von z ab für $r = a$, dass sie dort das minimale $H_\varphi(r=a, z)$ haben, wo ein Maximum von $H_z(r=a, z)$ für die erwünschten Modi TE_{011} resp. TE_{014} auftritt.

3) Felder und Ströme auf Deckel und Boden für die Modi $TM_{111}, TM_{114}, TM_{222}$.

Nach den Gleichungen (3.8.26) ist für $z = 0, L$:

$$|H_r(r, z=0, L)| = m \hat{H} \frac{J_m(k_c r)}{k_c r} \sin(m\varphi)$$

$$|H_\varphi(r, z=0, L)| = \hat{H} J'_m(k_c r) \cos(m\varphi) \quad (3.8.29)$$

$$H_z \equiv 0$$

Für $r = a$ ist speziell:

$$H_r(r=a, z=0, L) = 0$$

$$H_\varphi(r=a, z=0, L) \neq 0$$

$$H_z \equiv 0$$

Wegen den Gleichungen (3.8.29) und (3.8.20) fließen Ströme vom Deckel und Boden nach dem Mantel und zurück.

Befindet sich zwischen Deckel und Mantel ein Luftspalt, was nur für die TE_{0np} -Modi gestattet ist, dann werden die Modi TM_{111} , TM_{114} , TM_{222} stark gedämpft, d.h. ihr Q-Wert wird klein. Werden die Modi TE_{011} , TE_{014} am richtigen Ort angeregt, stehen Boden und Deckflächen exakt senkrecht zur Resonatorachse und ist der Spalt zwischen Mantel und Deckel überall gleich, so wird die Anregung der unerwünschten Modi vermieden und damit auch ein Energietransfer von TE_{011} , TE_{014} nach TM_{111} , TM_{114} , TM_{222} vergl. Montgomery [29], Ginzton [33].

Der Luftspalt zwischen Deckel und Mantel stellt für alle Modi mit radialen und längsgerichteten Wandströmen eine hohe Impedanz dar, sodass sich ihre Resonanzfrequenz viel stärker verschiebt als diejenige von TE_{011} und TE_{014} . Der Spalt wirkt als Strahler für die ersteren Modi, sodass auf dem Deckel eine Absorptionsschicht angebracht werden muss um unerwünschte Resonanzen hinter dem Deckel zu vermeiden.

3.8.2.5 Güte Q_0 für die Modi TE_{011} und TE_{014} .

Mit Poole [28], Montgomery [29] erhält man für die Formfaktoren F (s.u.) und die Güte Q_0 folgende Zahlenwerte, wenn man die Resultate aus Abschnitt 3.8.2.3 verwendet:

$$TE_{011} \quad f_s = 9,243 \text{ GHz} \quad F = 0,6419 \quad Q_{0s} = 34700$$

$$TE_{014} \quad f_p = 19,875 \text{ GHz} \quad F = 1,1451 \quad Q_{0p} = 50800$$

Im Kapitel 3.8.2.4 wurde erwähnt, dass die Zuleitung für die Signal- und Pumpfrequenz an den Resonator angepasst sein sollten, d.h. für beide Leitungen ist der Kopplungsfaktor $k = 1$. Die belasteten Güten Q_{LS} und Q_{LP} sind dann halb so gross wie Q_{0s} resp. Q_{0p} .

Der Formfaktor ist gegeben durch: $F = Q_0 \frac{\delta}{\lambda}$

λ ist die Wellenlänge im freien Raum, δ berechnet sich aus:

$$\delta = \sqrt{\frac{\lambda \rho}{120 \pi^2 \mu}} \quad (3.8.30)$$

Für einen im Innern versilberten Resonator ist $\delta \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ bei 9 GHz und $\delta \approx 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ für 19 GHz.

3.8.3 Die Eigenschaften des mit einem Dielektrikum gefüllten Resonators.

3.8.3.1 Allgemeines

Nach Abschnitt 3.8.2.1 und Figur 3.8.1 befindet sich ein in der z-Achse des Resonators zentrierter stabförmiger Kristall im Resonator. Nach Kapitel 3.8.1 führt dieses Dielektrikum zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz und zu zusätzlichen dielektrischen Verlusten, beschrieben durch einen Verlustwiderstand R_d und einer Güte Q_d , vergl. (3.8.3), (3.8.4), (3.8.5). Im folgenden werden diese Verschiebung der Resonanzfrequenz und die Güte Q_d in Funktion des Radius des Kristalles ρ berechnet.

3.8.3.2 Die dielektrische Güte Q_d

Die dielektrische Güte Q_d lässt sich wie folgt definieren:

$$\frac{1}{Q_d} = \frac{\int_K \epsilon_0 \epsilon'' |\vec{E}|^2 dV_K}{\int_R \mu |\vec{H}|^2 dV_R} \quad (3.8.31)$$

ϵ'' ist der Imaginärteil von $\underline{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon''$ (2.6.3) und es gilt:

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.6.8)$$

Das Integral im Zähler von (3.8.31) erstreckt sich über den Kristall mit dem Radius $0 \leq \rho \leq a$

und der Länge L . a und L sind der Radius resp. die Länge des Resonators nach Fig. 3.8.2. Das Integral im Nenner von (3.8.31) wird über den gesamten Resonator genommen. Approximativ werden in (3.8.31) die Felder für den leeren Resonator eingesetzt nach den Gleichungen (3.8.7) für den TE_{0np} -Modus, wobei wir später $n = 1$ und $p = 1, 4$ setzen werden. Mit (3.8.7) gilt:

$$|\vec{E}|^2 = |E_\varphi|^2 = \frac{\mu}{\epsilon} \hat{H}^2 J_0'^2(k_c r) \sin^2(k_z z)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{\lambda_g} = \frac{p\pi}{L}$$

und:

$$|\vec{H}|^2 = H_r^2 + H_z^2 = \frac{\hat{H}^2}{k_c^2 + k_z^2} \left\{ k_z^2 J_0'^2(k_c r) \cos^2(k_z z) + k_c^2 J_0^2(k_c r) \sin^2(k_z z) \right\}$$

1) Integral $\int_R \mu |\vec{H}|^2 dV_R$.

Es ergibt sich:

$$\mu \int_R |\vec{H}|^2 dV_R = \frac{1}{2} \mu \hat{H}^2 \alpha^2 L J_0'^2((k_c a)_{0n}) \quad (3.8.32)$$

2) Integral $\int_K \epsilon_0 \epsilon'' |\vec{E}|^2 dV_K$.

Wir betrachten im folgenden den Fall a), dass der Resonator mit dem Kristall völlig ausgefüllt ist, $\rho = a$, und den Fall b), dass der Kristall den Radius $\rho < a$ hat. Im Fall b) werden die dielektrischen Verluste kleiner sein, d.h. Q_d ist grösser als bei a), da sich der Kristall an Stellen mit kleinerer elektrischer Feldstärke befindet, vgl. Kapitel 3.8.1. Wir nehmen an, dass ϵ'' vom Ort unabhängig und isotrop ist. Die Integration ergibt:

Fall a):

Der Kristall füllt den Resonator ganz aus: $\rho = a$.

Es ergibt sich:

$$\int_K \epsilon_0 \epsilon'' |\vec{E}|^2 dV_K = \frac{1}{2} \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \mu \hat{H}^2 a^2 L J_0'^2((k_c a)_{0n}) \quad (3.8.33)$$

und $Q_d^{-1} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \tan \delta \quad (3.8.34)$

Die effektive, unbelastete Güte Q'_0 ist dann nach (3.8.4):

$$Q_0'^{-1} = Q_0^{-1} + tg\delta \quad (3.8.35)$$

Die Werte für Q_{0s} , Q_{0p} aus Abschnitt 3.8.2.5 und für $tg\delta$ nach Abschnitt 2.6.2 ergeben, dass bei allen Frequenzen und Temperaturen stets $Q_0'^{-1} \ll tg\delta = Q_d'^{-1}$ oder $Q_d \ll Q_0$ ist.

In den Formeln für die Spannungsverstärkung im Kapitel 3.3 ist Q_0' statt Q_0 einzusetzen. Nach (3.8.6) ist die Bedingung für $V_0' > 1$ in Bandmitte:

$$R_m < -(R_0 + R_d)$$

oder:

$$Q_m^{-1} < -(Q_0^{-1} + Q_d^{-1}) = Q_0'^{-1}$$

$$Q_m^{-1} + Q_d^{-1} < -Q_0'^{-1} \quad (3.8.36)$$

Wenn Q_m eine kleine negative Zahl ist, was z.B. bei hohen Betriebstemperaturen des Masers zutrifft, so ist für $Q_d \leq -Q_m$ die Gleichung (3.8.36) nicht mehr erfüllt auch wenn $Q_0 \rightarrow \infty$ geht; der Maser verstärkt nicht mehr. Wenn der Kristall den Resonator nur teilweise füllt ($\rho < a$), so lassen sich die dielektrischen Verluste verringern, d.h. Q_d wird grösser, vgl. Fall b). Bei abnehmendem ρ wird aber nach Gleichung (3.2.15) auch der Füllfaktor η und damit $|Q_m^{-1}|$ kleiner. Es lässt sich aber zeigen, dass für gegebenes $tg\delta$ und für Populationsinversion ($I_{22} > 0$) der Ausdruck $Q_m^{-1} + Q_d^{-1}$ für einen bestimmten Radius ρ des Kristalles ein negatives Minimum hat, wenn ein Zylinderresonator mit dem $TE_{0,1}$ -Modus für die Signalfrequenz verwendet wird.

Fall b)

Der Kristall füllt den Resonator nur teilweise, es ist $\rho < a$. Das Integral über den Kristall ist neu zu berechnen.

$$\epsilon_0 \epsilon'' \int_K |\vec{E}|^2 dV_K = \frac{\mu}{\epsilon} \epsilon_0 \epsilon'' 2\pi \hat{H}^2 \frac{L}{2} \int_0^{\rho} J_0'^2(k_c r) r dr \quad (3.8.37)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon', \quad \mu = \mu_0 \mu'$$

Es gilt:

$$\int_0^{\rho} J_0'^2(k_c r) dr = \frac{\rho^2}{2} \left[J_0^2(k_c \rho) - \frac{2}{k_c \rho} J_0(k_c \rho) J_1(k_c \rho) + J_1^2(k_c \rho) \right] \quad (3.8.38)$$

Für die Modi TE_{011} , TE_{014} ist $(k_c a)'_{01} = (k_c a) = 3,831$

Um Q_d in Funktion von ρ zu diskutieren, wird (3.8.38) in eine Reihe in (ρ/a) entwickelt:

$$Q_d^{-1} \approx \frac{1}{8} \operatorname{tg} \delta \left(\frac{\rho}{a} \right)^4 \left[\frac{(k_c a)'_{01}}{J_0^2((k_c a)'_{01})} \right]^2 \left[1 - \frac{1}{6} \left(\frac{\rho}{a} \right)^2 (k_c a)'_{01} + \dots \right] \quad (3.8.39)$$

wobei

$$J_0((k_c a)'_{01}) = 0,40276$$

Mit den Zahlenwerten für die Konstanten ergibt sich:

$$Q_d^{-1} = 11,315 \operatorname{tg} \delta \left(\frac{\rho}{a} \right)^4 \left[1 - 2,4474 \left(\frac{\rho}{a} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.8.39)'$$

Wenn ρ abnimmt, so steigt Q_d ungefähr mit der 4. Potenz von ρ .

Nach Abschnitt 3.8.2.3 ist $D = 2a = 4,546$ cm. Für $\rho = 1$ cm erhält man

$Q_d^{-1} = 0,225 \operatorname{tg} \delta$. Mit den Zahlenwerten für $\operatorname{tg} \delta$ aus Kapitel 2.6.2 ergibt sich für 181° K bei 9 GHz, 19 GHz $Q_d^{-1} = 0,00428$, $Q_d^{-1} = 0,0203$ resp. die effektive Güte Q'_0 des Resonators nach Gl. (3.8.4) ist wegen $Q_0 \gg Q_d$ also durch Q_d bestimmt $Q_d \approx Q'_0$.

Die Bedingung für Verstärkung in Bandmitte lautet demnach für obiges ρ :

$$\frac{1}{Q_m} < 0,0428$$

Bei der Berechnung des Integrals $\int_K \epsilon_0 \epsilon'' |\vec{E}|^2 dV_K$ ist eigentlich zu berücksichtigen, dass ϵ'' und $\operatorname{tg} \delta$ anisotrop sind in der orthorhombischen Phase des Kristalles. Nach Abschnitt

3.8.2 wird das elektrostatische Feld parallel zur Achse des Resonators angelegt, sodass die spontane Polarisation \vec{P}_s und die c -Achse parallel zu dieser Richtung liegen. Die statische DK ϵ_{sc} wird deshalb grösser als ϵ_{sa} und ϵ_{sb} . Aus Abschnitt 2.6.1 folgt aber wegen $f \gg f'_R$, dass für die DK $\epsilon'(\omega, T)$ im Mikrowellengebiet, gilt:

$$\epsilon'_a \cong \epsilon'_b \cong \epsilon'_c \cong \epsilon_{\infty} \quad \text{Dagegen sind nach den Gleichungen (2.6.18), (2.6.19)} \\ \epsilon''(\omega, T) \text{ und } \operatorname{tg} \delta \text{ stärker anisotrop.}$$

Wenn man ein elektrostatisches Feld \vec{E}_0 parallel zur Zylinderachse des Resonators anlegt um die EPR-Linien zu verschieben, dann liegen die spontane Polarisation \vec{P}_s und die c -Achse des Kristalles parallel zu dieser Richtung. ϵ''_c und $\operatorname{tg} \delta_c$ sind dann grösser als

$\epsilon''_a, \epsilon''_b, \operatorname{tg} \delta_a, \operatorname{tg} \delta_b$. ϵ''_c und $\operatorname{tg} \delta_c$ für $\vec{E}_0 = 0$ sind in der Tabelle im Abschnitt 2.6.2 gegeben. Das elektrische Feld im Resonator hat nur die Komponente E_y für die Modi TE_{011} und TE_{014} , welche in der (a/b) -Ebene des Kristalles liegt. Deshalb sind in (3.8.34), (3.8.39) für $\operatorname{tg} \delta, \operatorname{tg} \delta_a \approx \operatorname{tg} \delta_b < \operatorname{tg} \delta_c$ einzusetzen, sodass die dielektrische Güte etwas grösser wird als die soeben berechnete.

Vergleich mit dem quaderförmigen Resonator im TE_{m0p} -Modus.

Der Kristall sei wie folgt im Resonator angeordnet:

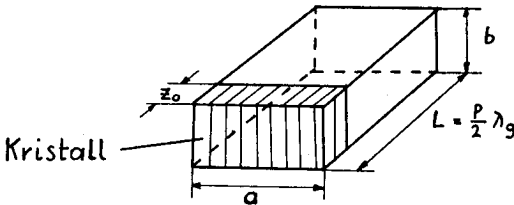


Fig. 3.8.3 Anordnung des Kristalles im quaderförmigen Resonator.

z_0 ist die Länge des Kristalles.

Eine analoge Rechnung für Q_d wie oben ergibt:

$$Q_d^{-1} = \operatorname{tg} \delta \left(\frac{z_0}{L} \right) \left[1 - \frac{L}{2\pi \rho z_0} \sin \left(\frac{2\pi \rho z_0}{L} \right) \right] \quad (3.8.40)$$

Für $z_0 = L$:

$$Q_d^{-1} = \operatorname{tg} \delta \quad (3.8.41)$$

Wenn $2\pi \rho \frac{z_0}{L} \ll 1$ ist:

$$Q_d^{-1} \cong \operatorname{tg} \delta \left(\frac{z_0}{L} \right) \left[1 - \frac{1}{3!} \left(\frac{2\pi \rho z_0}{L} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.8.42)$$

Bei einer Verkleinerung von z_0 gegenüber L nimmt Q_d^{-1} ungefähr linear mit z_0 ab, beim zylindrischen Resonator dagegen nimmt Q_d^{-1} wie ρ^{-2} ab, wenn der Radius des Kristalles ρ verkleinert wird. Deshalb muss man beim quaderförmigen Resonator das Volumen des Kristalles bei gegebenem $\operatorname{tg} \delta$ viel kleiner wählen als beim zylinderförmigen um die gleich hohe dielektrische Güte Q_d zu erreichen.

Die Verhältnisse (z_0/L) und $(\rho/a)^2$ sind proportional zum Verhältnis von Kristallvolumen zu Resonatorvolumen.

3.8.3.3 Die relative Verschiebung der Resonanzfrequenz des Resonators durch den Kristall.

In Kapitel 3.8.2.3 wurden für gegebene Resonanzfrequenzen die Dimensionen des leeren Resonators bestimmt. Die Ankopplungen und der Kristall verschieben die Resonanzfrequenz. Letzterer Einfluss soll im folgenden berechnet werden. Wir nehmen an, dass die Störung der Resonanzfrequenz durch den Kristall klein ist, dann kann nach Borgnis [34] die Störungstheorie angewendet werden. Für die relative Verschiebung $\delta\omega/\omega$ der Resonanzfrequenz ω gilt dann:

$$-\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{1}{2} (\epsilon' - 1) \frac{\int_K (\vec{E}_1, \vec{E}_0^*) dV_K}{\int_R (\vec{E}_0, \vec{E}_0^*) dV_R} \quad (3.8.43)$$

ϵ' ist die Dielektrizitätskonstante des Kristalles, \vec{E}_0 ist das elektrische Feld im leeren Resonator, gegeben durch (3.8.7), \vec{E}_1 dasjenige im mit dem Kristall gefüllten Resonator, vergl. Fig. 3.8.1. In der Störungsrechnung 1. Ordnung kann man in (3.8.43) die Eigenfunktionen \vec{E}_1 durch \vec{E}_0 ersetzen:

$$-\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{1}{2} (\epsilon' - 1) \frac{\int_K |\vec{E}_0|^2 dV_K}{\int_R |\vec{E}_0|^2 dV_R} \quad (3.8.44)$$

Das Integral im Zähler erstreckt sich über den Kristall mit dem Radius ρ und der Länge L , dasjenige im Nenner über den gesamten, leeren Resonator. Es ergibt sich für den Zylinderresonator im TE_{01p} -Modus:

$$-\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{\epsilon' - 1}{J_0^2(k_c a)^2} \int_0^\rho J_0'^2(k_c r) r dr \quad (3.8.45)$$

Fall a: Resonator vollständig gefüllt: $\rho = a$.

$$-\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{1}{2} (\epsilon' - 1) \quad (3.8.46)$$

Fall b: Resonator teilweise gefüllt: $\rho < a$.

Das Integral wird in eine Reihe in (ρ/a) entwickelt:

$$-\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{1}{16} (\epsilon' - 1) \left[\frac{(k_c a)'_{01}}{J_0(k_c a)} \right]^2 \left(\frac{\rho}{a} \right)^4 \left[1 - \frac{1}{2} \left((k_c a)'_{01} \frac{\rho}{a} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.8.47)$$

Es ist: $(k_c a)'_{01} = 3,832$; $J_0(k_c a) = 0,40276$

$$-\frac{\delta\omega}{\omega} = 5,65768 (\epsilon' - 1) \left(\frac{\rho}{a} \right)^4 \left[1 - 2,4474 \left(\frac{\rho}{a} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.8.48)$$

Wenn das Verhältnis (ρ/a) abnimmt, fällt die relative Verstimmung des Resonators durch das Dielektrikum mit der 4. Potenz dieses Quotienten. Die Dielektrizitätskonstante ϵ' des Kristalles ist nach Kapitel 2.6.2 nur schwach von der Temperatur T und einem externen elektrostatischen Feld E abhängig, da die Frequenzen von 9 und 19 GHz beträchtlich über der Frequenz der dielektrischen Relaxation liegen für Temperaturen in der Umgebung des Phasenumwandlungspunktes ($T_U = 177^\circ \text{ K}$). Wählt man $\rho \ll a$, so wird der Einfluss von E und T auf die Resonanzfrequenz weiter verkleinert, wie schon in 3.8.3.2 bemerkt, muss man in (3.8.48) $\epsilon'_a(\omega, T)$ oder $\epsilon'_b(\omega, T)$ für ϵ' einsetzen, welche kleiner als $\epsilon'_c(\omega, T)$ sind falls die spontane Polarisation \vec{P}_3 parallel zur Längsachse des Resonators gerichtet ist.

Wenn wie in Kapitel 3.8.3.2 $\rho = 1 \text{ cm}$, $a = 2,273 \text{ cm}$ ist gilt:

$$-\frac{\delta\omega}{\omega} = 0,1115(\epsilon' - 1)$$

Nach Abschnitt 2.6.2 ist für 9 und 19 GHz bei 182° K $\epsilon' \approx 2,11$, sodass $-\frac{\delta\omega}{\omega} \approx 0,128$.

Ein Vergleich mit einem quaderförmigen Resonator mit der Länge L , vergl. Fig. 3.8.3, ergibt:

$$-\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{1}{2}(\epsilon' - 1) \left(\frac{z_0}{L}\right) \left\{ 1 - \frac{L}{2\pi\rho z_0} \sin\left(2\pi\rho\frac{z_0}{L}\right) \right\} \quad (3.8.49)$$

Mit abnehmender Probenstärke z_0 nimmt somit $(\delta\omega/\omega)$ weniger rasch ab, als wenn beim Zylinderresonator der Probenradius verkleinert wird.

3.9 Der Effekt eines elektrostatischen Feldes auf die Elektronenspin-Resonanz.

3.9.1 Allgemeines

In diesem Kapitel werden der Einfluss eines externen elektrostatischen Feldes auf die paramagnetische Resonanz bei Alanen und die Möglichkeit, elektrisch abstimmbare Maser zu konstruieren, behandelt.

Im Abschnitt 1.2.1.2 d) werden die Elektronen des paramagnetischen Ions durch einen Hamilton-Operator von folgender Form beschrieben:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_E \quad (3.9.1)$$

\mathcal{H}_0 ist der Operator des freien Ions, in dem die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen berücksichtigt ist, wenn man mittelstarke Kristallfelder voraussetzt. \mathcal{H}_0 führt zu den Termen F, P, ... etc. von Cr^{3+} , vergl. Abschnitt 1.2.1.1. \mathcal{H}_C ist der Operator des Kristallfeldes, gegeben durch (1.2.13). $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C$ ergibt als Eigenfunktionen die Niveaus Γ_k für ein Kristallfeld von vorgegebener Symmetrie, vergl. Kapitel 1.2.1.2 und 1.2.1.3.

\mathcal{H}_{LS} und \mathcal{H}_H sind die Operatoren der Spin-Bahnkopplung resp. des externen magnetischen Feldes. Ausgehend von den Eigenwerten und Eigenfunktionen des Operators $(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C)$ wird ein Spin-Hamilton-Operator konstruiert, der die Wirkung der Störung $(\mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_H)$ auf den Grundterm des ersteren Operators beschreibt, vergl. Abschnitt 1.2.2.

\mathcal{H}_E beschreibt die Wechselwirkung externer elektrischer Felder oder von internen Feldern, die noch nicht im Operator $(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C)$ berücksichtigt sind, auf die Elektronen des paramagnetischen Ions. Später wird gezeigt, dass \mathcal{H}_E Zusatzterme zum Spin-Hamilton-Operator ergibt.

Gemäss Kapitel 1.2.1.2d) kann sich das paramagnetische Ion im Kristall an einem Ort mit oder ohne Inversionsymmetrie befinden. Es treten dann im Kristallfeldpotential $V = \mathcal{H}_C$ nach Gleichung 1.2.7 entweder nur Terme Y_ℓ^m mit geradem ℓ oder solche mit geradem und ungeradem ℓ auf. Der Grundterm F des freien Ions Cr^{3+} hat eine definierte Parität;

sie ist gerade, weil er aus der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ folgt.

Solange man Matrixelemente des Kristallfeldes innerhalb des F-Terms oder anderer angeregter Terme des freien Ions berechnet liefern die ungeraden Komponenten von \mathcal{H}_E mit der Form $Y_{2\ell+1}^m$ keinen Beitrag zu diesen Matrixelementen.

Die Terme $Y_{2\ell+1}^m$ in \mathcal{H}_E mischen aber höher angeregte Zustände des Kristallfeldes von entgegengesetzter Parität in die tiefer liegenden Kristallfeld-Niveaux. Dann haben z.B. die Zustände $\Gamma_2(F)$, $\Gamma_5(F)$, $\Gamma_4(F)$ von Cr^{3+} in einem Kristallfeld der Symmetrie O keine definierte Parität mehr, und es können nach Abschnitt 1.2.1.3 elektrische Dipol-übergänge zwischen diesen Kristallfeld-Niveaux stattfinden, entgegen der Regel von Laporte.

Der Hamilton-Operator \mathcal{H}_E eines extern angelegten Feldes \vec{E}_0 lässt sich schreiben:

$$\mathcal{H}_E = -e \sum_i (\vec{E} \cdot \vec{r}_i) \quad (3.9.2)$$

\vec{r}_i ist der Radiusvektor vom Kern zum i-ten Elektron, \vec{E} ist das am Orte dieses Elektrons wirkende, lokale Feld. Das Feld \vec{E} stimmt dann mit dem in der Theorie der Dielektrika gebräuchlichen Lokalfeld \vec{E}_ρ nach Gl. (2.5.46) überein, wenn lokalisierte Elektronen vorliegen, d.h. wenn die Bindungen im Kristall ionisch sind. Dann gilt:

$$\vec{E} = \vec{E}_\rho = \vec{E}_0 + \frac{\vec{p}}{3\epsilon_0} \quad (3.9.3)$$

Dieser Ausdruck ist nur für kubische Kristalle richtig.

\mathcal{H}_E transformiert sich wie ein Vektor und hat ungerade Parität. Im Kristallfeld $O_h = O \times C_i$ transformiert sich \vec{r}_i gemäss Γ_{4u} . Werden Matrixelemente von \mathcal{H}_E zwischen $\Gamma_{2g}(F)$, $\Gamma_{4g}(F)$, $\Gamma_{5g}(F)$ berechnet, um die Störung von \mathcal{H}_E zu berücksichtigen, so erhalten die Produkte $\Gamma_{2g} \times \Gamma_{4u} \times \Gamma_{4g}$ usf. Γ_{1g} nicht, d.h. die Matrixelemente von \mathcal{H}_E sind Null und es kann keine im elektrischen Felde \vec{E} lineare Verschiebung der Kristallfeld-Niveaux und der Linien der paramagnetischen Resonanz auftreten, dagegen ist ein in \vec{E} quadratischer Effekt möglich.

Hat dagegen das Kristallfeld keine Inversionssymmetrie, so führt der Störoperator \mathcal{H}_E zu einer in \vec{E} linearen Verschiebung der Spin-Resonanz, da die Kristallfeld-Niveaux keine definierte Parität mehr haben. Nach Kapitel 1.2.1.3 ist das Kristallfeld bei den Chromalunen unterhalb der Umwandlungstemperatur orthorhombisch und besonders bei den ferroelektrischen Alunen nicht inversionssymmetrisch, vergl. die Abschnitte 1.2.1.3c) und 2.3.

In den Ferroelektrika und im besonderen bei den Alunen ist nach Abschnitt 2.5.8 in der Gleichung (3.9.3) die Grösse des lokalen Feldes \vec{E} in der Umgebung des Phasenüberganges bei der Temperatur T_U hauptsächlich durch die Polarisation \vec{P} bestimmt. Das lokale Feld \vec{E} wird dann viel grösser als das extern angelegte \vec{E}_0 und es tritt eine grosse Verschiebung der Resonanzlinien auf, wenn man sich der Temperatur T_U nähert. Die Polarisation \vec{P} und somit das lokale Feld \vec{E} sind in der Umgebung von T_U nach Kapitel 2.5.8 und Figur 2.5.8 stark vom externen Feld \vec{E}_0 abhängig, d.h. auch der lineare Feldeffekt und die Verschiebung der Resonanzlinien. Bei der Konstruktion elektrisch abstimbarer Maser ist deshalb der Betriebspunkt in die Umgebung der Temperatur T_U zu legen.

3.9.2 Wirkungen eines extern angelegten Feldes auf die Elektronen des paramagnetischen Ions.

1. Elektronische Effekte.

a) Paramagnetisches Ion in Lage mit Inversionssymmetrie.

Nach 3.9.1 ist kein im Feld \vec{E} linearer Effekt möglich, dagegen existiert ein direkter quadratischer Effekt, bei dem die Verschiebung der Linien der Elektronenspinresonanz proportional zu $|\vec{E}|^2$ sind, vergl. Kiel [35], [36], Ludwig [37], Wegner [38].

Das Feld polarisiert das Elektron. Es entsteht ein Dipolmoment $\vec{p}_E = \alpha \vec{E}$. Die Wechselwirkung mit dem Feld \vec{E} ist $W_E = -(\vec{p}_E, \vec{E}) = -\alpha E^2$.

b) Paramagnetisches Ion in Lage ohne Inversionssymmetrie.

Unter diesen Umständen ist nach Abschnitt 3.9.1 ein im lokalen Feld \vec{E} linearer elektrischer Feldeffekt möglich. Da nach Gleichung (3.9.3) sowie Abschnitt 2.5.8 die Polarisation \vec{P} in Funktion des extern angelegten Feldes im allgemeinen nicht linear ist, wird die Verschiebung der Linien der paramagnetischen Resonanz mit \vec{E}_0 ebenfalls nicht linear. Nach Kiel [35], [36] ist die Grösse des linearen elektrischen Feldeffektes proportional zur Stärke des Kristallfeldes von ungerader Parität, zum Quadrat der Spin-Bahnkopplungskonstante und zu den Matrixelementen der Form $\langle 4p|r|3d \rangle$, $\langle 4f|r|3d \rangle$, welche Einzelelektronen-Zustände verschiedener Parität verbinden. Dagegen nimmt der lineare Feldeffekt ab, wenn der Abstand zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen der 3 d-Elektronen im Kristallfeld mit Inversionssymmetrie zunimmt. Diese Vergrößerung des energetischen Abstandes hat eine Zunahme der Konstanten Δ_0 , Δ_1 oder Dq in den Ausdrücken für die g-Faktoren und die Grösse D im Spin-Hamilton - Operator zur Folge. Nach den Gleichungen (1.2.47), (1.2.48), (1.2.53) wird dann $g_{\perp} \approx g_{\parallel} \approx g_s = 2.0023$ und D ist klein. Es wird damit ein kleinerer Anteil der Bahnmomente angeregter Niveaux in den Grundterm gemischt. Ein geringer linearer elektrischer Feldeffekt ist also mit einem kleinen Wert der Konstanten D verbunden und mit g-Faktoren, die den Wert $g \approx 2.0023$ annehmen.

Der linear elektrische Feldeffekt nimmt ebenfalls ab, wenn sich der Abstand zwischen dem Grundzustand und den angeregten Termen von ungerader Parität vergrößert. Je grösser dieser Abstand wird umso eher ist die Parität eine gute Quantenzahl im Grundzustand, wodurch die im Felde \vec{E} linearen Verschiebungen klein werden.

Bei der Herleitung des linearen Feldeffektes wird der Operator \mathcal{H}_E nach Gleichung (3.9.2) als Störung zum Ausdruck (3.9.1) betrachtet. In Störungsrechnung 1. Ordnung resultiert der lineare Effekt; in 2. Ordnung erhält man einen zusätzlichen quadratischen Effekt, der meist bedeutend kleiner ist als der lineare.

2) Ionische Effekte des externen Feldes.

Durch das externe Feld werden die Ionen im Kristall verschoben. Es entsteht ein elektrisches Dipolmoment, sodass sich das innere elektrische Feld ändert. Dieser Mechanismus ergibt die Dielektrizitätskonstante.

Die Verschiebung der Ionen unter Wirkung des externen Feldes und damit der Beitrag dieses Effektes zum Operator \mathcal{H}_E lässt sich mit dem Piezoeffekt abschätzen, der die makroskopische Deformation mit dem elektrischen Feld \vec{E}_0 verbindet. Ein Piezoeffekt tritt aber nur auf, wenn der Kristall kein Inversionszentrum hat. Der ionische Effekt gibt dann einen in \vec{E}_0 linearen Beitrag zu \mathcal{H}_E .

Hat dagegen der Kristall ein Inversionszentrum, so ist die Deformation des Kristalls unter der Wirkung von \vec{E}_0 elektrostriktiv und es resultiert ein in \vec{E}_0 quadratischer Beitrag zu \mathcal{H}_E . Wenn im Kristall nicht nur elektrostatische sondern auch kovalente Bindungen bestehen, so führt die Verschiebung der Ionen zu Änderungen der Überlappungsintegrale.

3.9.3 Die Zusatzterme des externen elektrostatischen Feldes zum Spin-Hamilton-Operator.

Wie im Abschnitt 1.2.2 wird ein Spin-Hamilton-Operator konstruiert, der die Elektronen-Spin-Resonanz der untersten Kristallfeld-Niveaux beschreibt, wobei gleichzeitig statische elektrische und magnetische Felder angelegt werden. Die Theorie, um diese äquivalenten Operatoren zu konstruieren, findet sich bei Kiel [36], Druzhinin [39]. Nach [39] hat der Spin-Hamilton-Operator folgende Form:

$$\mathcal{H}_E = \beta \sum_{i,j} g'_{ij} (E_k, E_\rho) H_i S_j + \sum_{i,j} D'_{ij} (E_k, E_\rho) S_i S_j \quad (3.9.4)$$

E_k, E_ρ sind Komponenten des lokalen elektrischen Feldes \vec{E} am Orte des paramagnetischen Ions.

$$g'_{ij}(E_k, E_\ell) = g_{ij} + \sum_k E_k T_{kij} + \sum_{k,\ell} E_k E_\ell N_{k\ell ij} \quad (3.9.5)$$

$$D'_{ij}(E_k, E_\ell) = D_{ij} + \sum_k R_{kij} E_k + \sum_{k,\ell} E_k E_\ell H_{k\ell ij} \quad (3.9.6)$$

g_{ij} und D_{ij} sind die im früheren Spin-Hamilton-Operator auftretenden Tensoren 2. Ranges, vergl. (1.2.37). Wie diese Tensoren, so haben auch die Tensoren 3. Ranges T_{kij} und R_{kij} für den linearen Feldeffekt sowie diejenigen 4. Ranges $N_{k\ell ij}$, $H_{k\ell ij}$ für den quadratischen Effekt die Symmetrieeigenschaften des Kristalles, gemäss dem Prinzip von Neuman. Wenn der Kristall ein Inversionszentrum hat, so verschwinden der piezoelektrische Tensor sowie T_{kij} , R_{kij} identisch und man hat nur einen quadratischen Feldeffekt, beschrieben durch $N_{k\ell ij}$, $H_{k\ell ij}$. Letztere Tensoren 4. Ranges transformieren sich wie der Tensor der Elektrostriktion, der auch für ein isotropes Medium von Null verschiedene Matrixelemente hat, so dass ein quadratischer Feldeffekt immer vorhanden ist.

3.9.4 Der Spin-Hamilton-Operator mit externem elektrischen Feld \vec{E}_0 für $\underline{\text{CH}_3\text{NH}_3} - (\text{Al}, \text{Cr}) - \text{S} - \text{Dh}$ in der orthorhombischen Phase.

Nach Abschnitt 1.2.1.3 c) hat das Kristallfeld der Alaune in der orthorhombischen Phase ($T < T_U$) oder im Falle einer durch ein externes Feld \vec{E}_0 bei $T_U < T < T_2$ induzierten Polarisation \vec{P} kein Inversionszentrum. Es tritt ein im lokalen elektrischen Feld \vec{E} linearer Effekt auf. Die Temperatur T_2 ist im Abschnitt 2.5.4.7 definiert worden. Nach den Messungen von Bloembergen et al. [40], Artman et al. [41], von Cr^{3+} in Rubin, Bichurin et al. [42] von Cr^{3+} in CdWO_4 , Bugai et al. [43] von Cr^{3+} in MgWO_4 , Bugai et al. [44] von Cr^{3+} in ZnWO_4 , bei denen das Ion Cr^{3+} in Lagen ohne Inversionssymmetrie sitzt, sind die Messungen unter der Annahme, dass $R_{kij} \neq 0$ aber $T_{kij} \equiv 0$, $N_{k\ell ij} \equiv 0$, $H_{k\ell ij} \equiv 0$ theoretisch zu erklären. Dies wird deshalb auch für Alaune vorausgesetzt, da Messungen dieser 4 Tensoren fehlen. Gemäss Abschnitt 1.2.2.2.d.3) scheint die Annahme, dass $T_{kij} \equiv 0$ ist,

plausibel, da der Tensor g_{ij} in Chromkomplexen vor allem durch die Bindungsverhältnisse im Kristall beeinflusst wird, der Tensor D_{ij} dagegen durch die Anordnung der Liganden und das paramagnetische Zentrum, d. h. durch die Symmetrie und die Stärke der innern elektrischen Felder, vergl. Garvey [45], sodass beim Anlegen eines externen elektrischen Feldes oder beim Erscheinen der spontanen Polarisation vor allem eine Veränderung im Tensor D'_{ij} in Gleichung (3.9.6) zu erwarten ist. Die quadratischen Feldeffekte sind klein gegenüber den linearen.

Mit (1.2.57) und (3.9.6) lautet der Spin-Hamilton-Operator in der orthorhombischen Phase:

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H}[G] \vec{S} + D(S_3^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_1^2 - S_2^2) + \sum_{n, i, j} E_n R_{nij} S_i S_j \quad (3.9.7)$$

Nach Abschnitt 1.2.2.2 liegen im Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Cr}, \text{Al}) - \text{S} - \text{Dh}$ vier verschiedene, nicht äquivalente magnetische Komplexe vor, sodass man vier Achssysteme (p_k, q_k, r_k) mit $k = 1, 2, 3, 4$ hat.

Die Indizes 1, 2, 3 beziehen sich auf die früher definierten Achsen p_k, q_k, r_k resp. des magnetischen Komplexes k . Bei der orthorhombischen Symmetrie $mm2$ des Kristallfeldes hat der Tensor R_{nij} folgende Form:

$$R_{nij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & R_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{24} & 0 & 0 \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & R_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{223} & 0 & 0 \\ R_{311} & R_{322} & R_{333} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(3.9.8)

Daraus folgt für den Zusatzterm \mathcal{H}_E in (3.9.7) für den magnetischen Komplex k :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_E = \sum_{n,i,j} E_n R_{nij} S_i S_j &= E_3 R_{311} S_1^2 + E_3 R_{322} S_2^2 + E_3 R_{333} S_3^2 \\ &+ E_1 R_{113} (S_1 S_3 + S_3 S_1) \\ &+ E_2 R_{223} (S_2 S_3 + S_3 S_2) \end{aligned} \quad (3.9.10)$$

Mit den Operatoren:

$$\begin{aligned} S_+ &= S_1 + j S_2 \\ S_- &= S_1 - j S_2 \end{aligned} \quad (3.9.11)$$

kann \mathcal{H}_E auf folgende Form gebracht werden:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_E &= -\frac{1}{2} E_3 (R_{311} + R_{322} - 2 R_{333}) S_3^2 + \frac{1}{2} E_3 (R_{311} - R_{322}) S_-^2 \\ &+ \frac{1}{4} E_3 (R_{311} - R_{322}) S_+^2 + \frac{1}{4} E_3 (R_{311} - R_{322}) S_-^2 \\ &+ \frac{1}{2} (S_+ S_3 + S_3 S_+) (E_1 R_{113} - j E_2 R_{223}) \\ &+ \frac{1}{2} (S_- S_3 + S_3 S_-) (E_1 R_{113} + j E_2 R_{223}) \end{aligned} \quad (3.9.12)$$

Im Abschnitt 1.2.2.2 wurde der Spin-Hamilton-Operator für $\mathcal{H}_E = 0$ angeschrieben, wobei das Achsensystem $p_k = 1, q_k = 2, r_k = 3$ der Tensoren G und D so gedreht wurde, dass ein neues Koordinatensystem $p'_k = 1', q'_k = 2', r'_k = 3'$ entsteht, in dem der Zeeman-Term diagonal wird. Im folgenden setzen wir voraus, dass der g -Faktor auch in der orthorhombischen Phase von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Al}^{\text{III}}, \text{Cr}) - \text{S} - \text{Dh}$ isotrop ist, was nach der Tabelle im Abschnitt 1.2.2.2 c) gut erfüllt ist. Dann ist im Spin-Hamilton-Operator nach (1.2.59) $g_p = g_q = g_r = g$ und $\sin \psi_k = \sin \theta_k, \cos \psi_k = \cos \theta_k$. In der Figur 1.2.6 liegt also $H_0 \parallel z \parallel r'$ und $p' \parallel x, q' \parallel y$. Die Koordinaten (x, y, z) beziehen

sich auf das Laborsystem.

Es gilt mit (1.2.60):

$$\begin{aligned}
 a_k &= \frac{1}{2} D (3 \cos^2 \theta_k - 1) + \frac{3}{4} E \sin^2 \theta_k \cos(2\gamma_k) \\
 b_k &= -\frac{1}{6} D (3 \cos^2 \theta_k - 1) - \frac{1}{4} E \sin^2 \theta_k \cos(2\gamma_k) \\
 c_k &= \frac{1}{4} D \sin^2 \theta_k + \frac{1}{4} E \cos(2\gamma_k) (1 + \cos^2 \theta_k) + \frac{j}{2} E \sin(2\gamma_k) \cos \theta_k \\
 d_k &= \frac{1}{2} D \sin \theta_k \cos \theta_k - \frac{1}{2} E \sin \theta_k \cos \theta_k \cos(2\gamma_k) - \frac{j}{2} E \sin(2\gamma_k) \sin \theta_k
 \end{aligned}$$

(3.9.13)

Die Indizes $k = 1, 2, 3, 4$ beziehen sich auf die vier magnetischen Komplexe. Der auf das Laborsystem mit $x = 1, y = 2, z = 3$ bezogene Spin-Hamilton-Operator lautet mit (1.2.59) und (3.9.13):

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_k &= g\beta H_0 S_z + a_k S_z^2 + b_k S(S+1) + c_k S_+^2 + c_k^* S_-^2 \\
 &\quad + d_k (S_z S_+ + S_+ S_z) + d_k^* (S_z S_- + S_- S_z)
 \end{aligned}$$

(3.9.14)

In dieser Form ist der Hamilton-Operator für die Störungsrechnung geeignet für den Fall, dass $g\beta H_0 \gg D, E$ ist. Im folgenden wird \mathcal{H}_E nach (3.9.12) ebenfalls vom System (p_k, q_k, r_k) auf das Laborsystem transformiert, wobei der Tensor R_{nij} in den Tensor R'_{nij} übergeht. \mathcal{H}_E nimmt dann eine analoge Form wie (3.9.14) an, sodass die Ausdrücke für die Eigenwerte von (3.9.14) in Störungsrechnung 2. Ordnung auch für den Operator $\mathcal{H}_k + \mathcal{H}_{Ek}$ verwendet werden können, wenn die Konstanten a_k, b_k, c_k, d_k in (3.9.14) verallgemeinert werden.

Nach Figur (1.2.6) ist der Zusammenhang zwischen dem Koordinatensystem $x = 1, y = 2, z = 3$ und demjenigen mit den Achsen (p_k, q_k, r_k) gegeben durch:

$$\begin{bmatrix} \vec{e}_1 \\ \vec{e}_2 \\ \vec{e}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \gamma_k \cos \theta_k & \sin \gamma_k \cos \theta_k & -\sin \theta_k \\ -\sin \gamma_k & \cos \gamma_k & 0 \\ \cos \gamma_k \sin \theta_k & \sin \gamma_k \sin \theta_k & \cos \theta_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{e}_{p_k} \\ \vec{e}_{q_k} \\ \vec{e}_{r_k} \end{bmatrix} = [A^{(k)}] \begin{bmatrix} \vec{e}_{p_k} \\ \vec{e}_{q_k} \\ \vec{e}_{r_k} \end{bmatrix} \quad (3.9.15)$$

Da R_{kij} ein Tensor ist, hat \mathcal{H}_E im Laborsystem die gleiche Form wie im Hauptachsensystem (p_k, q_k, r_k) der Tensoren \mathcal{A} und D :

$$\mathcal{H}_{Ek} = \sum_{m,n} E_m R'_{mn}(k) S_n \quad \begin{matrix} n = 1, 2, 3 \\ m = 1, \dots, 6 \end{matrix} \quad (3.9.16)$$

Dabei ist :

$$\begin{aligned} S_4 &= S_1^2, \quad S_5 = S_2^2, \quad S_6 = S_3^2 \\ S_7 &= S_2 S_3 + S_3 S_2, \quad S_8 = S_1 S_3 + S_3 S_1, \quad S_9 = S_1 S_2 + S_2 S_1 \end{aligned} \quad (3.9.17)$$

Die Grössen in den Gleichungen (3.9.16), (3.9.17) beziehen sich alle auf das Laborsystem $x = 1, y = 2, z = 3$. Für die Elemente $R'_{mn}(k)$ ergeben sich mit (3.9.8) und (3.9.15) folgende Ausdrücke ($k = 1, 2, 3, 4$):

$$R_{11}^{(k)} = 2 R_{15} a_{11}^{(k)2} a_{13}^{(k)} + 2 R_{24} a_{12}^{(k)2} a_{13}^{(k)} + R_{31} a_{11}^{(k)2} a_{13}^{(k)} + R_{32} a_{12}^{(k)2} a_{13}^{(k)} + R_{33} a_{13}^{(k)3}$$

$$R_{12}^{(k)} = R_{31} a_{13}^{(k)} a_{21}^{(k)2} + R_{32} a_{13}^{(k)} a_{22}^{(k)2}$$

$$R_{13}^{(k)} = 2 R_{15} a_{11}^{(k)} a_{31}^{(k)} a_{33}^{(k)} + 2 R_{24} a_{12}^{(k)} a_{32}^{(k)} a_{33}^{(k)} + R_{31} a_{13}^{(k)} a_{31}^{(k)2} + R_{32} a_{13}^{(k)} a_{32}^{(k)2} + R_{33} a_{13}^{(k)} a_{33}^{(k)2}$$

$$R_{14}^{(k)} = R_{15} a_{11}^{(k)} a_{21}^{(k)} a_{33}^{(k)} + R_{24} a_{12}^{(k)} a_{22}^{(k)} a_{33}^{(k)} + R_{31} a_{13}^{(k)} a_{21}^{(k)} a_{31}^{(k)} + R_{32} a_{13}^{(k)} a_{22}^{(k)} a_{32}^{(k)}$$

$$R_{15}^{(k)} = R_{15} a_{11}^{(k)} (a_{11}^{(k)} a_{33}^{(k)} + a_{31}^{(k)} a_{13}^{(k)}) + R_{24} a_{12}^{(k)} (a_{12}^{(k)} a_{33}^{(k)} + a_{32}^{(k)} a_{13}^{(k)}) + R_{31} a_{11}^{(k)} a_{13}^{(k)} a_{31}^{(k)} + R_{32} a_{13}^{(k)} a_{12}^{(k)} a_{32}^{(k)} + R_{33} a_{13}^{(k)2} a_{33}^{(k)}$$

$$R_{16}^{(k)} = R_{15} a_{11}^{(k)} a_{21}^{(k)} a_{13}^{(k)} + R_{24} a_{12}^{(k)} a_{13}^{(k)} a_{22}^{(k)} + R_{31} a_{11}^{(k)} a_{13}^{(k)} a_{21}^{(k)} + R_{32} a_{12}^{(k)} a_{13}^{(k)} a_{22}^{(k)}$$

$$R_{21}^{(k)} = 2 R_{15} a_{11}^{(k)} a_{13}^{(k)} a_{21}^{(k)} + 2 R_{24} a_{12}^{(k)} a_{13}^{(k)} a_{22}^{(k)}$$

$$R_{22}^{(k)} = 0$$

$$R_{23}^{(k)} = 2 R_{15} a_{21}^{(k)} a_{31}^{(k)} a_{33}^{(k)} + 2 R_{24} a_{22}^{(k)} a_{32}^{(k)} a_{33}^{(k)}$$

$$R_{24}^{(k)} = R_{15} a_{21}^{(k)2} a_{33}^{(k)} + R_{24} a_{22}^{(k)2} a_{33}^{(k)}$$

$$R_{25}^{(k)} = R_{15} a_{21}^{(k)} (a_{11}^{(k)} a_{33}^{(k)} + a_{31}^{(k)} a_{13}^{(k)}) + R_{24} a_{22}^{(k)} (a_{12}^{(k)} a_{33}^{(k)} + a_{32}^{(k)} a_{13}^{(k)})$$

$$R_{26}^{(k)} = R_{15} a_{21}^{(k)2} a_{13}^{(k)} + R_{24} a_{22}^{(k)2} a_{13}^{(k)}$$

$$R_{31}^{(k)} = 2 R_{15} a_{11}^{(k)} a_{13}^{(k)} a_{31}^{(k)} + 2 R_{24} a_{12}^{(k)} a_{13}^{(k)} a_{32}^{(k)} + R_{31} a_{33}^{(k)} a_{11}^{(k)2} + R_{32} a_{33}^{(k)} a_{12}^{(k)2} + R_{33} a_{33}^{(k)} a_{13}^{(k)2}$$

$$R_{32}^{(k)} = R_{31} a_{33}^{(k)} a_{21}^{(k)2} + R_{32} a_{33}^{(k)} a_{22}^{(k)2}$$

$$R_{33}^{(k)} = 2 R_{15} a_{31}^{(k)2} a_{33}^{(k)} + 2 R_{24} a_{32}^{(k)2} a_{33}^{(k)} + R_{31} a_{33}^{(k)} a_{31}^{(k)} + R_{33} a_{33}^{(k)3} + R_{32} a_{33}^{(k)} a_{32}^{(k)}$$

$$R_{34}^{(k)} = R_{15} a_{21}^{(k)} a_{31}^{(k)} a_{33}^{(k)} + R_{24} a_{22}^{(k)} a_{32}^{(k)} a_{33}^{(k)} + R_{31} a_{33}^{(k)} a_{21}^{(k)} a_{31}^{(k)} + R_{32} a_{33}^{(k)} a_{32}^{(k)} a_{22}^{(k)}$$

$$R_{35}^{(k)} = R_{15} a_{31}^{(k)} (a_{11}^{(k)} a_{33}^{(k)} + a_{31}^{(k)} a_{13}^{(k)}) + R_{24} a_{32}^{(k)} (a_{12}^{(k)} a_{33}^{(k)} + a_{32}^{(k)} a_{13}^{(k)}) + R_{31} a_{11}^{(k)} a_{31}^{(k)} a_{33}^{(k)} + R_{32} a_{12}^{(k)} a_{32}^{(k)} a_{33}^{(k)} + R_{33} a_{13}^{(k)} a_{33}^{(k)2}$$

$$R_{36}^{(k)} = R_{15} a_{21}^{(k)} a_{13}^{(k)} a_{31}^{(k)} + R_{24} a_{22}^{(k)} a_{13}^{(k)} a_{32}^{(k)} + R_{31} a_{11}^{(k)} a_{21}^{(k)} a_{33}^{(k)} + R_{32} a_{12}^{(k)} a_{22}^{(k)} a_{33}^{(k)}$$

(3.9.18)

Die Matrixelemente $a_{ij}^{(k)}$ sind durch die Gleichung (3.9.15) definiert.

Mit den Operatoren S_+ , S_- nach (3.9.11) und den Definitionen für die Größen S_i nach (3.9.17) lässt sich (3.9.16) in folgender Form schreiben :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_E = & \frac{1}{4} S_+^2 \sum_{i=1}^3 E_i (R_{i1}'^{(k)} - R_{i2}'^{(k)} - 2j R_{i6}'^{(k)}) \\
 & + \frac{1}{4} S_-^2 \sum_{i=1}^3 E_i (R_{i1}'^{(k)} - R_{i2}'^{(k)} + 2j R_{i6}'^{(k)}) \\
 & + \frac{1}{2} (S_+ S_3 + S_3 S_+) \sum_{i=1}^3 E_i (R_{i5}'^{(k)} - j R_{i4}'^{(k)}) \\
 & + \frac{1}{2} (S_- S_3 + S_3 S_-) \sum_{i=1}^3 E_i (R_{i5}'^{(k)} + j R_{i4}'^{(k)}) \\
 & + \frac{1}{2} S_3^2 \sum_{i=1}^3 E_i (2 R_{i3}'^{(k)} - R_{i1}'^{(k)} - R_{i2}'^{(k)}) \\
 & + \frac{1}{2} S^2 \sum E_i (R_{i1}'^{(k)} + R_{i2}'^{(k)})
 \end{aligned} \tag{3.9.19}$$

Ein Vergleich von (3.9.14) mit (3.9.19) zeigt, dass diese beiden Operatoren eine analoge Form haben; man kann also setzen für den magnetischen Komplex k :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_k + \mathcal{H}_{Ek} = & g\beta H_0 S_3 + a_k' S_3^2 + b_k' S(S+1) + c_k' S_+^2 + c_k^{*'} S_-^2 \\
 & + d_k' (S_3 S_+ + S_+ S_3) + d_k^{*'} (S_3 S_- + S_- S_3)
 \end{aligned} \tag{3.9.20}$$

Dabei gilt:

$$\begin{aligned}
 a_k' &= a_k + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 E_i (2 R_{i3}'^{(k)} - R_{i1}'^{(k)} - R_{i2}'^{(k)}) \\
 b_k' &= b_k + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 E_i (R_{i1}'^{(k)} + R_{i2}'^{(k)}) \\
 c_k' &= c_k + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 E_i (R_{i1}'^{(k)} - R_{i2}'^{(k)} - 2j R_{i6}'^{(k)}) \\
 c_k^{*'} &= c_k^* + \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 E_i (R_{i1}'^{(k)} - R_{i2}'^{(k)} + 2j R_{i6}'^{(k)})
 \end{aligned}$$

$$\underline{d}'_k = \underline{d}_k + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 E_i (R'_{i5}{}^{(k)} - j R'_{i4}{}^{(k)}) \quad (3.9.21)$$

$$\underline{d}'_k^* = \underline{d}_k^* + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 E_i (R'_{i5}{}^{(k)} + j R'_{i4}{}^{(k)})$$

Mit Störungsrechnung 2. Ordnung wurden für (3.9.14) und (3.9.20) folgende Ausdrücke für die Energieeigenwerte und ihre Differenzen abgeleitet ($S = \frac{3}{2}$ bei Cr^{3+}):

$$\begin{aligned} E_{7/2}^{(k)} = E_4^{(k)} &= \frac{3}{2} g \beta H_0 + \frac{9}{4} a'_k + \frac{15}{4} b'_k + \frac{6}{9 \beta H_0} (c_k'^2 + 2 d_k'^2) \\ E_{5/2}^{(k)} = E_3^{(k)} &= \frac{1}{2} g \beta H_0 + \frac{1}{4} a'_k + \frac{15}{4} b'_k + \frac{6}{9 \beta H_0} (c_k'^2 - 2 d_k'^2) \\ E_{3/2}^{(k)} = E_2^{(k)} &= -\frac{1}{2} g \beta H_0 + \frac{1}{4} a'_k + \frac{15}{4} b'_k - \frac{6}{9 \beta H_0} (c_k' - 2 d_k'^2) \\ E_{1/2}^{(k)} = E_1^{(k)} &= -\frac{3}{2} g \beta H_0 + \frac{9}{4} a'_k + \frac{15}{4} b'_k - \frac{6}{9 \beta H_0} (c_k' + 2 d_k'^2) \end{aligned} \quad (3.9.22)$$

Es ist:

$$c'_k = |c'_k| \quad d'_k = |d'_k| \quad (3.9.23)$$

Für die Energiedifferenzen und Uebergangsfrequenzen erhält man für den Komplex k :

a) Uebergänge mit $\Delta M_S = 1$.

$$\begin{aligned} E_{3/2}^{(k)} - E_{1/2}^{(k)} &= h f_{34}^{(k)} = g \beta H_0 + 2 a'_k + 24 \frac{d_k'^2}{9 \beta H_0} \\ E_{5/2}^{(k)} - E_{-1/2}^{(k)} &= h f_{23}^{(k)} = g \beta H_0 + 12 \frac{c_k'^2 - 2 d_k'^2}{9 \beta H_0} \\ E_{-1/2}^{(k)} - E_{-3/2}^{(k)} &= h f_{12}^{(k)} = g \beta H_0 - 2 a'_k + 24 \frac{d_k'^2}{9 \beta H_0} \end{aligned} \quad (3.9.24)$$

b) Uebergänge mit $\Delta M_S = 2$.

$$E_{3/2}^{(k)} - E_{-1/2}^{(k)} = h f_{24}^{(k)} = 2g\beta H_0 + 2a'_k + 12 \frac{c_k'^2}{g\beta H_0}$$

$$E_{1/2}^{(k)} - E_{-3/2}^{(k)} = h f_{13}^{(k)} = 2g\beta H_0 - 2a'_k + 12 \frac{c_k'^2}{g\beta H_0}$$
(3.9.25)

c) Uebergänge mit $\Delta M_S = 3$.

$$E_{3/2}^{(k)} - E_{-3/2}^{(k)} = h f_{14}^{(k)} = 3g\beta H_0 - 12 \frac{c_k'^2 + 2d_k'^2}{g\beta H_0}$$
(3.9.26)

3.9.5 Diskussion der Eigenwerte und Uebergangsfrequenzen im magneto- und elektro- statischen Feld.

3.9.5.1 Die Nullfeld-Aufspaltung unter Wirkung eines elektrostatischen Feldes.

Wir betrachten hier den Spezialfall, dass $H_0 = 0$, $\theta_k = \gamma_k \equiv 0^\circ$ ist und $\mathcal{H}_{Ek} \neq 0$.

Der Index k bezieht sich im folgenden auf den magnetischen Komplex ($k = 1, 2, 3, 4$).

Aus den Eigenwertgleichungen (1.2.69) folgt vorerst für $\mathcal{H}_{Ek} = 0$, vergl. (1.2.71) und (1.2.72):

$$\Delta_k^2 \equiv \Delta^2 - (E_{+3/2}^{(k)} - E_{-1/2}^{(k)})^2 = (a_k^2 + 12(c_k^2 + d_k^2)) = D^2 + 3E^2 \quad (3.9.27)$$

Für $\mathcal{H}_{Ek} \neq 0$ erhält man analog mit (3.9.21):

$$\begin{aligned} \Delta_k^2 &= a_k'^2 + 12 (c_k'^2 + d_k'^2) \\ &= D^2 + 3E^2 + DE_3^{(k)}(R_{311} + R_{322} - 2R_{333}) + 3EE_3^{(k)}(R_{311} - R_{322}) \\ &\quad + E_3^{(k)2} (R_{311}^2 + R_{322}^2 + R_{333}^2 - R_{311}R_{322} - R_{311}R_{333} - R_{322}R_{333}) \\ &\quad + 3E_1^{(k)2} R_{113}^2 + 3E_2^{(k)2} R_{223}^2 \end{aligned}$$

(3.9.28)

Die Komponenten $(E_1^{(k)}, E_2^{(k)}, E_3^{(k)})$ beziehen sich hier auf das Koordinatensystem (p_k, q_k, r_k) , da wegen $H_0 = 0$ kein Laborsystem definiert ist. Der Zusammenhang zwischen den Komponenten des lokalen Feldes $(E_1^{(k)}, E_2^{(k)}, E_3^{(k)}) = (E_{p_k}, E_{q_k}, E_{r_k})$ im Achsensystem des Komplexes k ($k = 1, 2, 3, 4$) und denjenigen im System der Kristallachsen (E_a, E_b, E_c) wird durch 4 Matrizen der Form (1.2.66) vermittelt.

In (3.9.28) ergeben die Terme mit $E_1^{(k)2}, E_2^{(k)2}, E_3^{(k)2}$ für alle vier magnetischen Komplexe gleiche Beiträge zu Δ_k , die Terme linear in $E_3^{(k)}$ dagegen nur dann, wenn $E_a = E_b = 0$ und $E_c \neq 0$ ist, da $\cos \chi (E_c, E_3^{(k)} = E_{r_k}) \equiv 0,50$ für alle k gilt. Für die Fälle $E_a \neq 0, E_b = E_c = 0$ und $E_b \neq 0, E_a = E_c = 0$ sind nur je zwei magnetische Komplexe äquivalent, d.h. sie haben gleiche Nullfeldaufspaltungen Δ_k . Im allgemeinen Fall $E_a \neq 0, E_b \neq 0, E_c \neq 0$ dagegen sind alle vier Komplexe inäquivalent. Dies folgt daraus, dass einander entsprechende Elemente in den vier Matrizen, die den Uebergang von den Koordinatensystemen (p_k, q_k, r_k) nach dem System der Kristallachsen (a, b, c) vermitteln, sich nur in ihren Vorzeichen unterscheiden. Deshalb sind in (3.9.28) die Terme mit $E_i^{(k)2}$ gleich für alle k , die in $E_j^{(k)}$ linearen Glieder dagegen im allgemeinen verschieden.

Die Gleichung für das lokale Feld \vec{E} ist im Koordinatensystem der Kristallachsen a, b, c nach (2.5.45):

$$\vec{E} = (E_a, E_b, E_c) = \vec{E}_0 + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

Für $T \ll T_u$ ist auch ohne externes Feld \vec{E}_0 ein lokales Feld \vec{E} vorhanden, gegeben durch $\vec{E} = \vec{P}_S / (3\epsilon_0)$, wobei \vec{P}_S die spontane Polarisation ist. Falls \vec{P}_S nicht parallel zur Kristallachse c liegt, resultieren für die vier magnetischen Komplexe mindestens zwei oder sogar vier verschiedene Nullfeldaufspaltungen Δ_k . Im EPR Experiment beobachtet man aber bis zu tiefen Temperaturen hinunter nur eine einzige Nullfeldaufspaltung Δ , sodass also $\vec{P}_S \parallel c$ zu liegen scheint. Dasselbe wurde durch nichtresonante Messung der paramagnetischen Absorption in konzentriertem und verdünntem $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Al}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}) - \text{S} - \text{Dh}$ gefunden, vergl. Eisenstein [46], Ambler [47], Beun [48]. Im Gegensatz hiezu hat der nichtferroelektrische Alaun $\text{K} - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ bei tiefen Temperaturen zwei verschiedene Nullfeld-Aufspaltungen und eignet sich deshalb weniger gut für die adiabatische Entmagnetisierung als der erstere, vergl. Eisenstein [46].

Nach Abschnitt 1.2.2.2. d) kann es bei raschem Abkühlen des Kristalles

$\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Al}^{\text{III}} - \text{Cr}^{\text{III}}) - \text{S} - \text{Dh}$ vorkommen, dass sich in der orthorhombischen Phase mehrere c -Achsen ausbilden, die längs den kubischen a -, b - oder c -Richtungen liegen.

Dies führt aber nicht zu verschiedenen Nullfeldaufspaltungen, da die spontane Polarisation \vec{P}_S parallel zur lokalen c -Achse liegt.

Der durch \vec{P}_S für $\vec{E}_0 = 0$ hervorgerufene lineare Feldeffekt führt zu einer Temperaturabhängigkeit der Nullfeldaufspaltung Δ , die in der Nähe von T_u besonders ausgeprägt ist, da sich bei $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Cr}^{\text{III}}, \text{Al}^{\text{III}}) - \text{S} - \text{Dh}$ \vec{P}_S sprunghaft ändert, da dieser Alaun einen Phasenübergang 1. Ordnung hat, vergl. Kapitel 2.5.1. Für $T \ll T_u$ dagegen sollte Δ nur noch schwach von T abhängen, da die spontane Polarisation rasch auf ihren Sättigungswert steigt.

3.9.5.2 Der lineare elektrische Feldeffekt für $\vec{H}_0 \parallel a$.

Die Lage der magnetischen und elektrischen Felder ist in der folgenden Figur definiert.

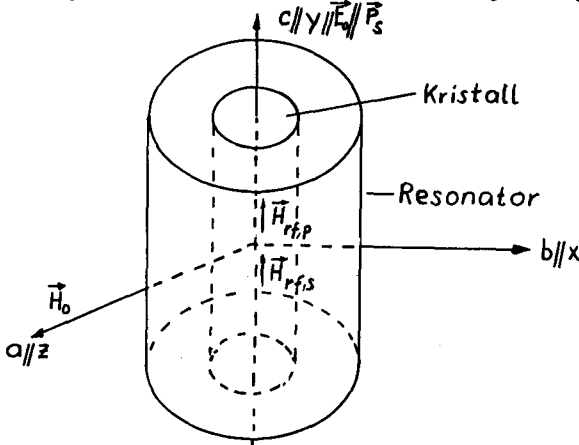


Fig. 3.9.1 Lage der Kristallachsen (a, b, c) und des Laborsystemes (x, y, z) sowie des Kristalles im Resonator.

Nach Abschnitt 1.2.2.2 d) sind dann in der kubischen und orthorhombischen Phase des Kristalles alle vier magnetischen Komplexe äquivalent und die vier Energieniveaus für jeden Komplex liegen annähernd symmetrisch zueinander, sodass $f_{13}^{(k)} \approx f_{24}^{(k)} \cong f_p$ wird, solange das lokale Feld $\vec{E} = 0$ ist ($\vec{E}_0 = 0$, $\vec{P}_s = 0$).

Die Komponenten $\vec{H}_{rf,p}$ und $\vec{H}_{rf,s}$ der Mikrowellenfelder bei der Pumpfrequenz f_p resp. der Signalfrequenz f_s liegen parallel zur y- oder c-Achse.

Die trigonometrischen Funktionen in der Matrix $[A^{(k)}]$ nach (3.9.15) werden dann unter Benützung der Matrix (1.2.66) für die magnetischen Komplexe $k = 1, 2, 3, 4$:

k	$\cos \theta_k$	$\sin \theta_k$	$\cos \gamma_k$	$\sin \gamma_k$	$\cos(2\gamma_k)$	$\sin(2\gamma_k)$	$\cos(2\theta_k)$	$\sin(2\theta_k)$
1	0,61	0,792	-0,441	0,896	-0,607	0,791	-0,256	0,969
2	-0,61	0,792	0,441	0,896	-0,607	0,791	-0,256	-0,969
3	-0,61	0,792	0,441	-0,896	-0,607	-0,791	-0,256	0,969
4	0,61	0,792	-0,441	-0,896	-0,607	0,791	-0,256	0,969

Die Konstanten a_k, b_k, c_k, d_k für den Spin-Hamilton-Operator für $\vec{E} = 0$ sowie die Ausdrücke (3.9.22) für die Eigenwerte und Übergangsfrequenzen für diesen Fall zeigen, dass a_k, b_k, c_k^2, d_k^2 nicht vom Vorzeichen dieser trigonometrischen Funktionen abhängen, sodass einander entsprechende Eigenwerte und Übergangsfrequenzen bei allen vier magnetischen Komplexen gleich sind für $\vec{H}_0 \parallel a$. Dasselbe gilt auch für $\vec{H}_0 \parallel b$ oder $\vec{H}_0 \parallel c$.

Wenn aber das lokale elektrostatische Feld $\vec{E} \neq 0$ ist, dann sind die Eigenwerte und Übergangsfrequenzen für die vier magnetischen Komplexe bei $\vec{H}_0 \parallel a$ nicht mehr äquivalent, da die Konstanten a'_k, b'_k, c'_k, d'_k in Gleichung (3.9.21) vom Vorzeichen der trigonometrischen Funktionen der Winkel θ_k und γ_k abhängen. Für diese Lage von \vec{H}_0 hat \vec{E} im Laborsystem die Komponenten:

$$\vec{E} = (0, E = E_z, 0) \quad (3.9.29)$$

Die Gleichungen (3.9.21) haben dann die Form:

$$a'_k = a_k + \frac{1}{2} E_z (2 R'_{23}{}^{(k)} - R'_{21}{}^{(k)})$$

$$b'_k = b_k + \frac{1}{2} E_z R'_{21}{}^{(k)}$$

$$\begin{aligned} \underline{c}'_k &= \underline{c}_k + \frac{1}{4} E_2 (R'_{21}{}^{(k)} - 2j R'_{26}{}^{(k)}) \\ \underline{d}'_k &= \underline{d}_k + \frac{1}{4} E_2 (R'_{25}{}^{(k)} - j R'_{24}{}^{(k)}) \end{aligned} \quad (3.9.30)$$

Die Tensorkomponenten $R'_{2m}{}^{(k)}$ sind durch die Gleichung (3.9.18) definiert.

1) Abschätzung des Beitrages der Terme $2 a'_k$ zur Verschiebung der Frequenzen $f_{12}^{(k)}, f_{34}^{(k)}, f_{23}^{(k)}, f_{13}^{(k)}, f_{24}^{(k)}$.

Die Terme $2 a'_k$ in den Ausdrücken (3.9.24), (3.9.25), (3.9.26) ergeben sich als Beitrag der Störungsrechnung 1. Ordnung, d.h. bei Berücksichtigung der Diagonalelemente von \mathcal{H}_{Ek} in der Darstellung, welche den Zeeman-Term im Spin-Hamilton-Operator diagonal macht. Es ergibt sich:

$$2 a'_k = 2 a_k \pm E_2 1,146 (R_{15} - R_{24}) \quad (3.9.31)$$

+ für die Komplexe $k = 1, 2$

- für die Komplexe $k = 3, 4$

In 1. Ordnung sind die magnetischen Komplexe 1, 2 sowie 3, 4 je äquivalent.

Nach den Gleichungen (3.9.24), (3.9.25) enthalten die Frequenzen $f_{12}^{(k)}, f_{34}^{(k)}, f_{24}^{(k)}$ den Term $2 a'_k$. Bei der Uebergangsfrequenz $f_{23}^{(k)}$ dagegen, der Signalfrequenz beim im Gegentakt gepumpten Maser, fehlt nach (3.9.24) die Grösse $2 a'_k$ und es tritt nur ein in E_2 lineares Glied der Form $E_2 / (g \beta H_0)$ auf, das klein ist. Die Verschiebung der Signalfrequenzen $f_{23}^{(k)}$ wird somit viel geringer sein als diejenige der Pumpfrequenzen $f_{13}^{(k)}, f_{24}^{(k)}$ (vergl. auch 2.). Nach der Gleichung (3.9.31) gilt dann:

$$\begin{aligned}
 f_{13}^{(1)} &= f_{13}^{(2)} & f_{13}^{(3)} &= f_{13}^{(4)} \\
 f_{24}^{(1)} &= f_{24}^{(2)} & f_{24}^{(3)} &= f_{24}^{(4)}
 \end{aligned}
 \tag{3.9.32}$$

Für $E_2 = 0$ waren dagegen nach Abschnitt 1.2.2.2 e) alle Frequenzen $f_{13}^{(k)}$ und $f_{24}^{(k)}$ gleich und ausserdem war für die in Figur 3.9.1 gewählte Richtung von H_0 $f_{13}^{(k)} \approx f_{24}^{(k)}$ für alle Komplexe k . Für $E_2 \neq 0$ ist nun:

$$\begin{aligned}
 f_{13}^{(1)} &= f_{13}^{(2)} \approx f_{24}^{(3)} = f_{24}^{(4)} \\
 f_{13}^{(3)} &= f_{13}^{(4)} \approx f_{24}^{(1)} = f_{24}^{(2)}
 \end{aligned}
 \tag{3.9.33}$$

Somit benötigt man im allgemeinen zwei verschiedene Pumpfrequenzen, wenn man den Maser im Gegentakt pumpen will, wie es für höhere Betriebstemperaturen erforderlich ist, vergl. Abschnitt 3.4.2.

Grössenordnung der Tensorkomponenten R_{km} .

Messungen des linearen elektrischen Feldeffektes im Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Cr}, \text{Al})\text{-S-Dh}$ in der orthorhombischen Phase sind bis jetzt nicht durchgeführt worden, sodass die Grössenordnung der Tensorkomponenten R_{km} aus Messungen an anderen, mit dem Ion Cr^{3+} dotierten Verbindungen, abgeschätzt werden muss.

Nach Abschnitt 3.9.2 b) sind die Grössen der Konstanten D im Spin-Hamilton-Operator sowie der Betrag, um den die g -Faktoren vom Wert des freien Spins ($g_s = 2,0023$) abweichen, ein Mass für die Stärke des linearen Feldeffektes. Ein Vergleich der Werte von $D, g_{||}, g_{\perp}$ bei Rubin ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}^{3+}$), vergl. Altschuler et al. [6] mit denjenigen von $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Al}, \text{Cr})\text{-S-Dh}$, vergl. Tabelle im Abschnitt 1.2.2.2 b) zeigt, dass die g -Faktoren beim Alaun und Rubin etwa gleich gross sind, dass hingegen die Konstante D beim Alaun um etwa den Faktor 2 kleiner ist als beim Rubin.

Für letzteren Kristall ist nach Bloembergen et al. [40] die grösste Komponente des

Tensors R_{km} $2,5 \text{ MHz} / (kV \cdot cm^{-1})$), während die übrigen kleiner als $1 \text{ MHz} / (kV \cdot cm^{-1})$ sind. Zur Abschätzung des linearen Feldeffektes in obigem Alaun nehmen wir an, dass er sich proportional zu D verringert, d.h. dass der Betrag des Tensors $|R_{15} - R_{24}| \leq 1,25 \text{ MHz} / (kV \cdot cm^{-1})$ für den Alaun ist. Nach den Experimenten von Bichurin [42], Bugai et al. [43], [44] mit Cr^{3+} in $CdWO_4$ resp.

$MgWO_4$, $ZnWO_4$, in denen sich das Chromion in einer Lage mit der Symmetrie befindet sind die Tensorkomponenten R_{km} ebenfalls von dieser Grössenordnung. Gemäss Abschnitt 2.5.8 betrachten wir folgende Fälle im Diagramm $p-e$ nach Fig.2.5.8:

a) Aussteuerung um den Nullpunkt des Diagrammes $p-e$ durch ein externes elektrostatisches Feld \vec{E}_0 .

Nach Kapitel 2.5.8 kann man an den Kristall wegen seiner dielektrischen Festigkeit ein Feld von $|\vec{E}_0| \leq 20 \text{ kV} \cdot cm^{-1}$ anlegen. Für $T > T_u = 176,4^\circ \text{ K}$ und $E_0 \leq 20 \text{ kV} \cdot cm^{-1}$ erreicht man nach Fig. 2.5.8 nur die Kurvenäste um den Nullpunkt des Diagrammes $p-e$. Die Gleichung (2.5.53) ergibt dann für das lokale Feld \vec{E} näherungsweise:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \frac{166,67}{T-168,5} \quad (2.5.53)$$

Für $|\vec{E}_0| = E_c = 20 \text{ kV/cm}$ und $T = 180^\circ \text{ K}$ erhält man z.B. $E_2 = 290 \text{ kV/cm}$. Wegen (3.9.31) folgt:

$$1,146 E_2 (R_{15} - R_{24}) \leq 0,33 \text{ GHz}$$

Wegen (2.5.53) ist für $E_0 < 20 \text{ kV/cm}$ das lokale Feld annähernd linear in E_0 und deshalb auch die Verschiebungen der Frequenzen $f_{12}^{(k)}$, $f_{34}^{(k)}$, $f_{24}^{(k)}$, $f_{13}^{(k)}$.

Messungen von Elliott et al. [52] und von Hornig et al. [53] zeigen, dass man durch ein elektrostatisches Feld in $BaTiO_3 + Fe^{3+}$ das tetragonale EPR-Spektrum induzieren kann, wenn man die Temperatur etwas oberhalb des Phasenüberganges kubisch-tetragonal wählt. Beim Alaun, der ebenfalls einen Phasenübergang 1. Ordnung macht, wird für $T > T_u$ das

orthorhombische Spektrum induziert, vergl. Abschnitt 2.5.

Nach Fatuzzo [54] hat diese Wahl der Betriebstemperatur neben den im Abschnitt 2.5.8 erwähnten Alterungseffekten noch den Nachteil, dass durch das externe elektrostatische Feld die Frequenz des ferroelektrischen Mode vom Infrarot - gegen das Mikrowellengebiet verschoben wird, so dass wahrscheinlich die Spin-Gitter-Relaxationszeit weiter abnimmt. Dieser Effekt könnte nicht nur in $BaTiO_3$ sondern auch in den Alauen in der Nähe der Temperatur T_u vorkommen.

b) Abkühlen im elektrostatischen Feld E_o .

Gemäss Abschnitt 2.5.8 erhält man für $T = 173,8^\circ K$ für die beiden externen Felder $E_o = 20 \text{ kV/cm}$, 25 kV/cm :

$$E_o = E_c = 20 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}; \quad E = E_2 = 640 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1};$$

$$E_o = E_c = 25 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}; \quad E = E_2 = 4200 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1};$$

In diesem Fall wird nach der Tabelle im Abschnitt 2.5.8 im Feld $E_o = 20 \text{ kV/cm}$ bis $173,8^\circ K < T_u$ abgekühlt. Man erreicht dann bei dieser Temperatur ein lokales Feld von 640 kV/cm und eine spontane Polarisation von $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$.

Wird nun E_o auf 25 kV/cm erhöht, so springen die Polarisation und das lokale Feld auf $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ resp. $4200 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dadurch ergeben sich obige sprunghafte Aenderungen des Termes $2\alpha'_k$ resp. der Uebergangsfrequenzen $f_{12}^{(k)}$, $f_{34}^{(k)}$, $f_{13}^{(k)}$, $f_{24}^{(k)}$ nach den Gleichungen (3.9.24).

2) Beiträge der Störungsrechnung 2. Ordnung zum linearen Feldeffekt.

Nach den Gleichungen (3.9.24) ergeben auch die Terme 2. Ordnung

$c_k^{(2)}/(g\beta H_o) \approx E_2 D R_{km}/(g\beta H_o)$ und $d_k^{(2)}/(g\beta H_o) \approx E_2 E R_{km}/(g\beta H_o)$ einen linearen elektrischen Feldeffekt neben einem quadratischen, siehe nächste Seite.

Für $H_0 = 3 \text{ kG}$, $D = 0,086 \text{ cm}^{-1}$, $E = D/10 = 0,0086 \text{ cm}^{-1}$

werden die linearen Terme:

$$\frac{D}{g\beta H_0} R_{km} < 3 \cdot 10^{-4} \text{ GHz}/(\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1})$$

$$\frac{E}{g\beta H_0} R_{km} < 3 \cdot 10^{-5} \text{ GHz}/(\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1})$$

Mit den unter 1a) und 1b) verwendeten Feldern E_2 ergeben Terme 2. Ordnung einen wesentlich kleineren Beitrag zum linearen elektrischen Feldeffekt als der Term $2a'_k$ in 1. Ordnung.

Diese Terme 2. Ordnung verschieben die Frequenz f_{23} des Signalüberganges beim Gegentakt-Maser um maximal ca. 200 MHz.

Die Störungsrechnung 2. Ordnung ergibt noch Terme, die quadratisch in E_2 sind; sie sind kleiner als die obigen linearen.

Die Beiträge der Störungsrechnung 2. Ordnung bewirken, dass alle vier magnetischen Komplexe nicht mehr äquivalent sind für den Fall $\vec{H}_0 \parallel a$, $\vec{E}_2 \neq 0$ nach Fig. 3.9.1.

Für eine Temperatur $T < T_u$ ist auch für $E_0 = 0$, $P = P_S \neq 0$, d.h. $E \neq 0$.

Wenn der Kristall nur aus einer einzigen Domäne mit $\vec{P}_S \parallel c \parallel y$, vergl. Fig. 3.9.1, besteht, so ist $\vec{E}_2 = \vec{P}_S / (3\epsilon_0)$ mit $\vec{E}_2 \parallel c \parallel y$, d.h. es tritt auch ohne externes Feld \vec{E}_0 ein linearer elektrischer Feldeffekt ein. Die Lage der Resonanzlinien hängt dann von der Grösse der spontanen Polarisation und damit von der Temperatur ab und die vier magnetischen Komplexe sind für $\vec{H}_0 \parallel a$ nicht äquivalent. Beim Abkühlen des Kristalles auf eine Temperatur $T < T_u$ werden besonders diejenigen Linien wegen der inäquivalenten Komplexe aufspalten, welche nach den Formeln der Störungsrechnung (3.9.24), (3.9.25), (3.9.26) den Term $2a'_k$ enthalten, d.h. die Uebergänge 1-2, 3-4, 1-3, 2-4.

Wenn nach Abschnitt 1.2.2.2 d) der orthorhombische Kristall zusätzlich keine einheitliche c-Achse hat, so werden wegen des Termes $2a'_k$ ebenfalls diese Uebergänge am meisten beeinflusst.

Durch diese beiden Effekte werden die Resonanzlinien für die Pumpübergänge 1-3, 2-4 nicht nur verschoben sondern aufgespaltet oder verbreitert, sodass nach der Gleichung (3.7.19) die Wahrscheinlichkeit für stimulierte Absorption bei der Pumpfrequenz abnimmt, da die effektive Linienbreite zunimmt. Entsprechend sinkt das Inversionsverhältnis für den Signalübergang.

Aus obigen Betrachtungen folgt, dass sich unter Wirkung eines externen elektrischen Feldes \vec{E}_0 oder bei einer Verkleinerung der Temperatur unterhalb den Curiepunkt bei einem Gegentaktmaser die Pumpfrequenz f_p viel stärker verschiebt als die Signalfrequenz f_s . Bei einer Änderung des Feldes \vec{E}_0 muss der Resonator mechanisch verstimmt werden, sodass er die neuen Resonanzfrequenzen f_p resp. f_s hat. Diese mechanische Abstimmung kann aber nicht durch Variation der Länge L des Resonators allein vorgenommen werden, da er bei den Frequenzen f_p und f_s in Resonanz sein soll und somit in den Gleichungen (3.8.15) 2 Parameter D und L variiert werden müssen, damit diese zwei Formeln für die neuen Wellenlängen λ_p und λ_s erfüllt sind. Eine Variation des Durchmessers des Resonators ist schwierig zu realisieren.

Die Gleichungen (3.9.24), (3.9.25), (3.9.26) für die Uebergangsfrequenzen zeigen, dass die Uebergangsfrequenzen $f_{12}^{(k)}$, $f_{34}^{(k)}$, $f_{13}^{(k)}$, $f_{24}^{(k)}$ alle den Term $2a_k'$ enthalten, d.h. ungefähr gleich vom internen elektrischen Feld \vec{E} abhängen, wenn man von den Effekten der Störungsrechnung 2. Ordnung absieht. Wenn \vec{E} variiert, so verschieben sich diese Frequenzen ungefähr um den gleichen Betrag, sodass sich die mechanische Nachstimmung des Resonators vereinfacht. Man kann dann statt eines Gegentakt-Masers einen Dreineiveaux-Maser konstruieren mit f_{24} als Pump- und f_{34} als Signalfrequenz:

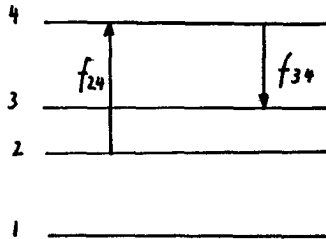


Fig. 3.9.2 Pumpschema für Drei-Niveaux-Maser.

Ein solcher Dreiniveaux-Maser hat aber nach Kapitel 3.4 bei gegebener Pumpleistung und Spin-Gitterrelaxationszeiten ein schlechteres Inversionsverhältnis als der Gegentaktmaser. Bei hohen Betriebstemperaturen ist aber das wirksamste Pumpschema, d.h. das Gegentaktprinzip zu wählen, damit die Pumpleistungen nicht zu hoch werden. Das Inversionsverhältnis des Signalüberganges 3-4 in Fig. 3.9.2 kann nach Forrester et al. [49] verbessert werden, wenn zwischen den Niveaux 2-3 und 1-2 Cross-Relaxation herrscht. Das Schema nach Fig. 3.9.2 scheint aber auch deshalb ungünstiger zu sein, weil sich die Linien der Uebergänge 1-2 und 3-4 besonders stark verbreitern, wenn die Temperatur T gegen T_u fällt, wie die Figur 3.7.5 zeigt. Dann wird nach der Gleichung (3.2.25) die magnetische Güte für den Signalübergang gross und die emittierte Leistung klein.

3.10 Das Rauschen eines Reflexionsmasers.

3.10.1 Die Berechnung der äquivalenten Rauschtemperatur des Reflexionsmasers.

Ein positiver Widerstand R mit der Temperatur T erzeugt im Frequenzband der Breite B eine Rauschleistung

$$P_n = kTB \quad (3.10.1)$$

Nach Siegman [1] gilt dieselbe Relation, wenn der Widerstand R und die Temperatur T negativ sind. R bedeutet dann den durch Gleichung (3.3.12) definierten magnetischen Widerstand R_m und T die im Abschnitt 3.10.2 definierte Spin-Temperatur T_m , die bei Populationsinversion des Signalüberganges beide negativ werden. Die Gleichung (3.10.1) ist unter der Voraussetzung gültig, dass $(hf)/(kT) \ll 1$ ist.

Zur Berechnung der äquivalenten Rauschtemperatur des Reflexionsmaser dient folgendes Ersatzschaltbild für die Signalfrequenz:

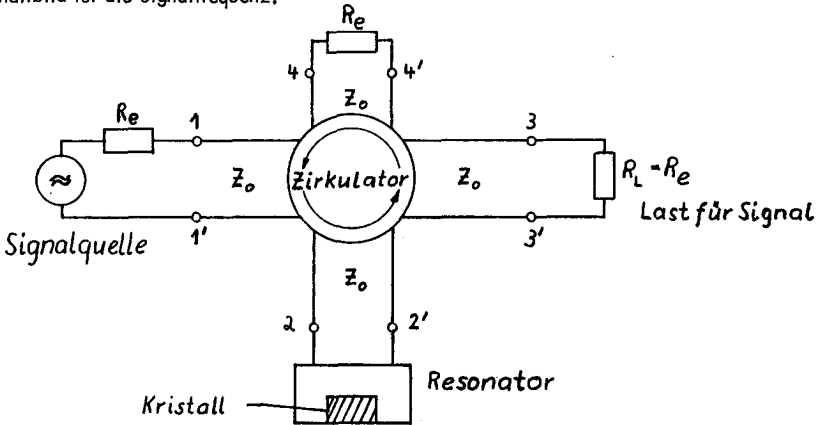


Fig. 3.10.1 Ersatzschaltbild für Berechnung der äquivalenten Rauschtemperatur.

Im gesamten Masersystem gibt es folgende Rauschquellen:

- 1) Spontane Emission des Spin-Systems. Sie ist im Mikrowellengebiet klein, da die Uebergangswahrscheinlichkeit für spontane Uebergänge proportional zur 3. Potenz der Frequenz ist.
- 2) Verluste in den verschiedenen Leitungen des Systems, sowie diejenigen des Resonators und des Kristalles (magnetische und dielektrische).
- 3) Durch Reflexionen bedingte Zusatzverluste.
- 4) Nicht idealer Zirkulator.

Das Ersatzbild wird unter folgenden Voraussetzungen analysiert:

- 1) Der Zirkulator sei ideal und verlustlos.
- 2) Die Leitungen seien verlustlos.
- 3) Bei allen Uebergängen herrsche Anpassung, d.h. die charakteristische Impedanz Z_0 der Leitungen sei gleich den Lastwiderständen R_e .
- 4) Der Resonator und der Kristall haben ohm'sche resp. dielektrische Verluste beschrieben durch die Verlustwiderstände R_o resp. R_d oder $R_o' = R_o + R_d$, vergl. Abschnitt 3.8.1.
- 5) Der Resonator und der Kristall haben die Temperatur T_o des Kältebades. Dagegen hat das Spin-System von denjenigen Niveaux, die für den Signalübergang verantwortlich sind, die Spin-Temperatur T_m , vergl. Abschnitt 3.10.2.

Im Ersatzschaltbild nach Fig. 3.10.1 wird die Rauschleistung der Last $R_L = R_e$ im Widerstand R_e am Tor 4-4' vollständig absorbiert und diejenige von R_e am Tor 4 - 4' im Innenwiderstand der Signalquelle. Das Rauschen am Signaleingang 1-1' wird im folgenden nicht berücksichtigt, sodass man den Beitrag des Masers allein zum Rauschen erhält.

Mit den obigen Voraussetzungen und der Figur 3.10.1 lässt sich folgende neue Ersatzschaltung zur Berechnung der äquivalenten Rauschtemperatur des Masers zeichnen:

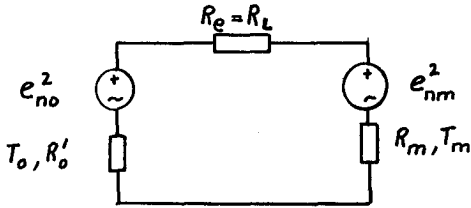


Fig. 3.10.2 Ersatzschaltbild mit Rauschspannungsquellen.

e_{no}^2 ist die Rauschspannungsquelle des Verlustwiderstandes, $R'_0 = R_0 + R_d$ der Resonator- und der dielektrischen Verluste.

$$e_{no}^2 = 4kT_0 R'_0 B \quad (3.10.2)$$

e_{nm}^2 gibt die Rauschspannung des Spin-Systems :

$$e_{nm}^2 = 4kT_m R_m B \quad (3.10.3)$$

Aus Fig. 3.10.2 erhält man für die an den Lastwiderstand $R_L = R_e$ gelieferte Rauschleistung:

$$P = \frac{4kBR_e (R'_0 T_0 + R_m T_m)}{(R'_0 + R_e)^2} \quad (3.10.4)$$

$$R'_m = R_m + R_o \text{ nach (3.3.36) und (3.8.5).}$$

Diese Rauschleistung kann mit einem rauschfreien Verstärker mit dem Spannungsverstärkungsfaktor V_o' und einem Widerstand R_a mit der äquivalenten Temperatur T_a erzeugt werden:

$$P = V_o'^2 k T_a B \quad (3.10.5)$$

V_o' ist in Gleichung (3.3.35) definiert worden:

$$V_o'^2 = \left(\frac{R_e - R'_m}{R_e + R'_m} \right)^2 \quad (3.10.6)$$

Wenn man (3.10.4) und (3.10.5) gleichsetzt und nach (3.10.6) benützt, ergibt sich für die äquivalente Rauschtemperatur des Masers:

$$T_a = \frac{4 R_e}{(R_e - R'_m)^2} (R'_o T_o + R_m T_m) \quad (3.10.7)$$

Dieser Ausdruck kann noch mit den Güten Q_o' , Q_e , Q'_m nach (3.8.4), (3.3.21), (3.3.34) resp. umgeschrieben werden:

$$T_a = \frac{4 Q_e Q'_m}{(Q'_m - Q_e)^2} \left(\frac{Q'_m}{Q'_o} T_o + \frac{Q'_m}{Q_m} T_m \right) \quad (3.10.8)$$

Diese Gleichung wird im folgenden Abschnitt 3.10.2 diskutiert.

3.10.2 Die Spin-Temperatur T_m für den Signalübergang.

In (3.2.18) wurde das Inversionsverhältnis für den Signalübergang zwischen den Niveaux 2 und 3, vergl. Fig. 3.4.1, wie folgt definiert:

$$I_{32} = \frac{\Delta n_{32}}{\Delta N_{23}} = - \frac{\Delta n_{23}}{\Delta N_{23}} \quad (3.2.18)$$

Für Populationsinversion ist $n_3 > n_2$, d.h. $\Delta n_{32} > 0$ und $I_{32} > 0$. ΔN_{23} ist die Besetzungszahldifferenz im thermischen Gleichgewicht, gegeben durch

$$\Delta N_{23} \approx \frac{N h f_{23}}{4 k T_0} \quad (3.2.19)$$

Diese Formel ist für $h f_{23} / (k T_0) \ll 1$ gut erfüllt. Analog kann man für den Fall, dass der Maser gepumpt wird, für die dann vorhandene Populationsdifferenz setzen:

$$\Delta n_{23} \hat{=} \frac{N}{4} \frac{h f_{23}}{k T_m} = - \Delta n_{32} \quad (3.10.9)$$

Die Gleichung (3.10.9) definiert für den Fall, dass $|h f_{23} / (k T_m)| \ll 1$ ist, eine Spin-Temperatur T_m . Bei Populationsinversion ist $\Delta n_{23} < 0$ und damit auch T_m negativ.

Mit (3.2.18), (3.2.19), (3.10.9) erhält man für T_m :

$$T_m = - \frac{T_0}{I_{32}} \quad (3.10.10)$$

Im thermischen Gleichgewicht ist $\Delta n_{23} = \Delta N_{23}$, $I_{32} = -1$ und $T_m = T_0$.

Mit dem Ausdruck für T_m kann nun die äquivalente Rauschtemperatur T_a des Masers anders geschrieben werden, wenn man noch benützt, dass gemäss (3.2.25) gilt:

$$Q_m^{-1} = -c I_{32} \quad (3.10.11)$$

$$c = \frac{2\mu_0 \beta^2}{\pi h} \cdot \frac{q M_{23, \max}}{\Delta f_L} \frac{h f_{23}}{k T_0} \frac{N}{4}$$

$$T_a = 4T_0 \frac{Q_e}{Q'_0} \frac{1 + c Q'_0}{\left[1 + \frac{Q_e}{Q'_0} (c Q'_0 I_{32} - 1)\right]^2} \quad (3.10.12)$$

Um diese Formel besser diskutieren zu können, nehmen wir an, dass die Verstärkung V'_0 in Bandmitte des Signalüberganges gross ist wie im Abschnitt 3.3.2. Es gilt dann: $V'_0 \gg 1$, $Q_e \approx -Q'_m$. Weil allgemein gilt:

$$\frac{Q_e}{Q'_m} = - \frac{Q_e}{Q'_0} (c Q'_0 I_{32} - 1) \quad (3.10.13)$$

erhält man in dieser Näherung:

$$T_a \cong T_0 \frac{Q_e}{Q'_0} (1 + c Q'_0) \quad (3.10.14)$$

oder:

$$T_a \cong -T_0 \frac{Q'_m}{Q'_0} (1 + c Q'_0) = T_0 \frac{1 + c Q'_0}{c Q'_0 I_{32} - 1} \quad (3.10.15)$$

Diskussion

1) Für stimulierte Emission beim Signalübergang mit der Frequenz f_{23} ist nach Abschnitt 3.3.2 $R'_m < 0$ oder $Q'_m < 0$, $c Q'_0 I_{32} > 1$ sodass $T_a > 0$ wird.

2) Bei zunehmendem Inversionsverhältnis nimmt die äquivalente Rauschtemperatur T_a ab.

Für ein Inversionsverhältnis

$$I_{32} > 1 + \frac{2}{c Q'_0} \quad (3.10.16)$$

gilt $T_a < T_0$.

Die äquivalente Rauschtemperatur T_a des Verstärkers ist dann kleiner als die Temperatur T_0 des Kältebades, in dem sich der Maser befindet.

Die Ungleichung (3.10.16) ist dann mit einem kleinen Aufwand an Pumpleistung zu erfüllen, wenn Q'_0 und damit auch Q_0 und Q_d gross werden, dann ist für $T_a < T_0$ $I_{32} > 1$ sowie:

$$T_a \approx \frac{T_0}{I_{32}} = -T_m \quad (3.10.17)$$

3) Die Diskussion verschiedener Pumpschemata im Abschnitt 3.4 ergab, dass man bei gegebener Pumpleistung festen Relaxationszeiten und Frequenzen für den im Gegentakt gepumpten Maser das grösste Inversionsverhältnis I_{32} erhält.

Bei Gleichungen (3.10.15), (3.10.17) zeigen, dass dann für den Push-Pull-Maser auch die äquivalente Rauschtemperatur wegen I_{32} am kleinsten wird, verglichen mit andern Pumpschemata, sodass sich der Gegentakt-Maser auch bezüglich des Rauschens den anderen Masern überlegen erweist.

3.11 Literatur zu Kapitel 3

- [1] A. E. Siegman, *Solid State Masers*, Mc Graw Hill, 1964, S. 253
- [2] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of transition ions*, Clarendon Press 1970, S. 491 ff.
- [3] J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 74, 1948, 1168
- [4] J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 57, 1940, 426
- [5] A.A. Manenkov, R. Orbach, *Spin Lattice Relaxation in Ionic Solids*, Harper and Row Publ. 1966, 46
- [6] S.A. Altschuler, B.M. Kosyrev, *Paramagnetische Elektronen Resonanz*, Verlag Teubner, Leipzig, 1963, S. 202.
- [7] H.D.G. Casimir, F.K. du Pré, *Physica* 5, 1939, 507
- [8] R. Schlapp, W.G. Penney, *Phys. Rev.* 41, 1932, 194
- [9] F.J. Fedorov, *Theory of elastic waves in Crystals*, Plenum Press, 1968, S. 355
- [10] V.M. Kozhin, M.P. Zaitseva, *Sov. Phys. Crystallography* 14, 1969, 277
- [11] K.S. Aleksandrov, M.P. Zaitseva, C.A. Shabanova *Sov. Phys. Solid State* 11, 1969, 114
- [12] N.S. Garif'lanov, *Sov. Phys. JETP* 8, 1959, 426
- [13] G. J. Gorter, *Paramagnetic Relaxation*, Elsevier Publ. 1947, 59, 69.

- [14] Landolt-Börnstein, Paramagnetic Relaxation, 6. Aufl. Band II, 9. Teil, 6-1 bis 6-50.
- [15] J.H. Van Vleck, Phys. Rev. 57 , 1940, 426
- [16] D.E. O'Reilly, Tung Tsang, Phys. Rev. 157, 1967, 417
- [17] S. Flügge, Handbuch der Physik, Band VII, Teil I S. 254, 363
- [18] D.E. O'Reilly, G.E. Schacher, J. Chem. Phys. 43, 1965, 4222
- [19] K. Bethe, Proc. Europ. Meet. on Ferroelectricity, Saarbrücken, 1969, 259
- [20] E.V. Bursian, V.V. Shapkin, Bull. Acad. Sci. USSR, Physical Ser. 31, 1967, 1137.
- [21] M.R. Guillien, Cahiers de Physique, 2, 1942 Heft II, II - 18
- [22] S.L. Montagner, Ann. de Physique, 5, 1960, Ser. 13, 469
- [23] M.R. Guillien, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 213, 1941, 991
- [24] J. Granier, J. Cabannes, Les dielectriques.
- [25] W. Känzig, Helv. Phys. Act. 24, 1951, 175.
- [26] J. Arndt, Die thermische Leitfähigkeit der Alaune, Diss. Eberhard-Karls Univ. Tübingen, 1964
- [27] W. Standley, Phys. Rev. A 169 , 1965, A 1275 , Phys. Rev. Lett. 10 , 1961, 33
- [28] Ch. P. Poole, Electron Spin Resonance , Intersci. Publ. 1967, S. 272.

- [29] C.G. Montgomery, *Techniques of Microwave Measurements*, MIT-Ser. II, 1947, S. 295 Mc Graw Hill Publ.
- [30] H. Buchholz, *Annalen der Physik*, 5. Folge, 43, 1943, 313
- [31] R.N. Bracewell, *Proc. of the IRE*, 35, 1947, 830
- [32] *Handbook of Math.Funct.* Nat. Bur. of Standarts, *Appl. Math. Ser.* 55, 1964, 414
- [33] E.L. Ginzton, *Microwave Measurements*, Mc Graw Hill 1957, 364 ff
- [34] F.E. Borgnis, C.H. Papas, *Electromagnetic Waveguides and resonators*, *Hdb. d.Physik*, Vol. XVI, 414.
- [35] A.Kiel, *Int. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964, 465
- [36] A. Kiel, *Phys. Rev.* 148, 1966, 148
- [37] G.W. Ludwig, F.S. Ham, *Paramagnetic Resonance Vol. II*, Proc. I Int. Conf. Jerusalem, 1962, 620
- [38] M. Weger E. Feher, *ibidem*, S. 628
- [39] V.V. Druzhinin. *Sov. Ph. Solid. State* 7, 1965, 764
- [40] W. Bloembergen, E.B. Royce, *Paramagnetic Resonance Proc. Ist Int.Conf. Jerusalem 1962, Vol. II*, 607
- [41] J.O. Artman, J.C. Murphy, *ibidem*, pp. 634
- [42] M.I. Bichurin, E.S. Kovalenko, V.G. Kozlov, *Sov. Phys. Solid State* 9, 1967, 1187

- [43] A.A. Bugai, P.T. Levkovskii, V. M. Maksimenko, L.I. Potkin, A.B. Roitsin, Sov. Phys. Solid State 8, 1967, 2954
- [44] A.A. Bugai, P.T. Levkovskii, V.M. Maksimenko, M.V.Pashkovskii, A.B. Roitsin, JETP, 23, 1966, 1007.
- [45] B.R. Garvey, J. Chem. Phys. 41, 1964, 3743.
- [46] J. Eisenstein, Rev. Mod. Phys. 24, 1952, 74
- [47] E. Ambler, P.P. Hudson. Phys. Rev. 96, 1954, 907
- [48] J.A. Beun, M.J. Steensland, P. De Klerk, G.J. Gorter, Physica 21, 1955, 767
- [49] P.A. Forrester, W.B. Mims, JAP 32, 1961, 317
- [50] L. Rimai, G.A. de Mars, Phys. Rev. 127, 1962, 702
- [51] T.G. Gleason, J.C. Walker, Phys. Rev. 188, 1969, 893.
- [52] W.B. Elliott, J.L. Björkstam, Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II, 7 (2), 1962, 449, FA 12
- [53] A.W. Hornig, R.C. Rempel, J. Phys. Chem. Solids, 10, 1959, 1
- [54] E. Fatuzzo, Proc. Phys. Soc. 84, 1964, 709.

4. DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Nach Kapitel 1.2 bildet das paramagnetische Ion Cr^{3+} mit dem Spin $\frac{3}{2}$ beim Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Cr}, \text{Al}) - \text{S} - \text{Dh}$ ein System von vier Energieniveaux in einem extern angelegten Magnetfeld \vec{H}_0 . In dieser Verbindung bestehen vier nicht äquivalente magnetische Komplexe, sodass für eine allgemeine Richtung von \vec{H}_0 bezüglich der Kristallachsen in der kubischen Phase $4 \times 6 = 24$ verschiedene Uebergänge möglich sind, in der orthorhombischen Phase sogar deren 72, wenn sich beim Phasenübergang keine im gesamten Kristall einheitliche Achsen ausbilden. Bei der Konstruktion eines Masers sind möglichst alle paramagnetischen Ionen im Kristall auszunützen, da die magnetische Güte Q_m nach Gleichung (3.2.25) proportional zur Dichte der Chromionen im Kristall ist. Zur Inversion der Besetzungszahlen des Signalüberganges sollen möglichst wenige verschiedene Pumpfrequenzen benötigt werden, sodass der Hohlraum-Resonator bei wenigen Frequenzen schwingt, was seine Konstruktion vereinfacht. Diese beiden Forderungen können bei den Alaunen in beiden Phasen erfüllt werden, wenn die Richtung des statischen Magnetfeldes bezüglich der Kristallachsen so gewählt wird, dass einander entsprechende Uebergänge in den vier magnetischen Komplexen den gleichen energetischen Abstand haben.

Eine notwendige Bedingung, dass der Maser bei der Signalfrequenz f_{ij} verstärkt ist, dass zwischen den Niveaux i und j eine Umkehrung der Besetzungszahlen erreicht wird, d.h. dass das Inversionsverhältnis I_{ij} positiv und die magnetischen Q_m negativ wird. Für das System der vier Energieniveaux beim Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Al}, \text{Cr}) - \text{S} - \text{Dh}$ ergeben sich verschiedene Möglichkeiten die Signal- und die Pumpübergänge zu wählen. Nach Abschnitt 3.4 liefert das Gegentakt-Pumpen bei gegebenen Relaxationszeiten, Signal- und Pumpfrequenzen und Signal- und Pumpleistungen das grösste Inversionsverhältnis gegenüber allen andern Pumpschemata und nach Kapitel 3.10 ist das Gegentakt-pumpen auch bezüglich des Rauschens des Verstärkers günstig. Man benötigt für dieses Anregungsschema im allgemeinen zwei verschiedene Pumpfrequenzen. Sie fallen aber zusammen, wenn die Energieniveaux E_i im Diagramm $E_i(H_0, \Theta, \gamma)$ symmetrisch zur Abszisse H_0 liegen. Das kann bei obigem Alaun in der kubischen Phase exakt und in der orthorhombischen Phase in guter Approximation erreicht werden, wenn man für das Magnetfeld \vec{H}_0 die-

jenigen Richtungen bezüglich der Kristallachsen wählt, für die die vier magnetischen Komplexe äquivalent sind, d.h. die Chromionen im Kristall optimal ausgenützt werden.

Der Maser verstärkt nur dann, wenn $I_{32} > 0$ oder $Q_m < 0$ werden, d.h. wenn sich der Pumpübergang wenigstens teilweise sättigen lässt. Da in dieser Arbeit untersucht werden soll, ob es möglich ist, die Signalfrequenz elektrisch durchzustimmen, muss die Betriebstemperatur des Masers in die Nähe des ferroelektrischen Phasenüberganges gelegt werden, der für $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ bei 178°K liegt. Diese Arbeitstemperatur liegt unterhalb von 195°K , wo nach Siegman [1] ein Rubin-Maser noch verstärkt. Die Berechnung der Spin-Gitterrelaxation für den Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Cr} - \text{S} - \text{Dh}$ und der Vergleich mit anderen ferroelektrischen Alaunen zeigt aber, dass gerade in der Nähe der Phasenumwandlungstemperatur die Relaxation sehr rasch wird, sodass man nach den Kapiteln 3.6 resp. 3.7.3.3 extrem hohe Pumpleistungen und -Felder anwenden muss um die Besetzungszahlen des Signalüberganges umzukehren. Die hohen Pumpleistungen führen zu einer unzulässig hohen Erwärmung des Kristalles. Somit muss der Maser mit Alaunkristallen wesentlich unterhalb der Temperatur $T_U = 178^\circ \text{K}$ betrieben werden, doch dann sind die Verschiebungen der Resonanzlinien durch ein extern angelegtes elektrostatisches Feld gering. Die sehr kurze Spin-Gitter-Relaxationszeit beruht wahrscheinlich auf mehreren Effekten. Bei der Temperatur T_U sind die Gibbs'schen Potentiale der ferro- und der paraelektrischen Phase bei einem Uebergang 1. Ordnung gleich gross und es kann eine zeitlich fluktuierende Polarisation auftreten, welche die Relaxationsrate vergrössert. Nach der Beziehung von Lyddane-Sachs-Teller wird die Frequenz eines transversal optischen Mode bei der Temperatur T_U anormal klein, so dass auch ein optischer Zweig des Gitterspektrums die Relaxation beeinflusst und nicht nur die akkustischen Phononen.

Die magnetische Güte Q_m ist proportional zur Linienbreite des Signalüberganges und die Wahrscheinlichkeiten für stimulierte Uebergänge bei der Pumpfrequenz umgekehrt proportional zur Breite der Linie. Nähert man sich von 300°K aus der Temperatur T_U , so nehmen die Linienbreiten um mindestens 100% zu, vergl. Abschnitt 3.7.3.2. Dann werden Q_m^{-1} und die Uebergangswahrscheinlichkeiten kleiner, so dass die Verstärkungsbedingung:

$$Q_o^{-1} + Q_d^{-1} + Q_m^{-1} < 0 \quad (3.8.36)$$

weniger gut erfüllt ist, respektive zur Inversion des Signalüberganges noch mehr Pumpleistung aufgebracht werden muss. Die Linienverbreiterungen in der Nähe des Phasenüberganges wirken sich also ebenfalls nachteilig auf den Betrieb eines Masers bei der Temperatur T_U aus. Die Linienverbreiterung wird fluktuierenden elektrischen Dipolen, einen in der Nähe von T_U kristallographisch inhomogenen Kristall sowie der anormal tiefen Frequenz des ferroelektrischen Mode zugeschrieben, d.h. Effekten, die zum Teil auch die Spin-Gitter-Relaxationszeit verkürzen.

Die Grösse Q_m ist direkt proportional zum Füllfaktor, der dann eins wird, wenn die Mikrowellenmagnetfelder bei der Signalfrequenz bezüglich den Kristallachsen ihre optimale Polarisationsrichtung einnehmen und der Kristall den Resonator völlig ausfüllt. Für Magnetfelder von $H_0 \gg 3000$ G, entsprechend einer Signalfrequenz $f_{23} \gg 7,5$ GHz werden die maximalen Matricelemente erreicht, wenn nur das zeitlich variierende Magnetfeld senkrecht zum statischen steht. Der Resonator darf nicht vollständig mit dem Kristall gefüllt werden, da die Alaune nach Kapitel 2.6 im Mikrowellengebiet relativ hohe dielektrische Verluste haben und somit die dielektrische Güte Q_d relativ klein wird. Nach den Abschnitten 3.8.1 und 3.8.2 wählt man mit Vorteil einen zylindrischen Resonator, der bei den Signal- und Pumpfrequenzen in TE_{0np} -Schwingungstypen angeregt ist. Die Güte Q_0 ist dann hoch. In der Nähe der Achse, wo sich der Kristall befindet, sind die magnetischen Felder bei den Pump- und Signalfrequenzen hoch, die elektrischen Feldkomponenten dagegen, welche die dielektrischen Verluste und eine kleine Güte Q_d verursachen, klein.

Es kann gezeigt werden, dass in der notwendigen und hinreichenden Bedingung für Verstärkung bei der Signalfrequenz ($\nu'_0 \gg 1$):

$$Q_0^{-1} + Q_d^{-1} + Q_m^{-1} < 0 \quad (3.8.36)$$

mit $Q_m < 0$, der Ausdruck $Q_d^{-1} + Q_m^{-1}$ für einen bestimmten Radius des zylindrischen Kristalles ein negatives Minimum hat, falls $Q_m < 0$ oder $l_{32} \gg 0$ ist. Beim Alaun $CH_3NH_3 - (Cr, Al) - S - Dh$ kann freilich Q_m in der Nähe des Phasenumwandlungspunktes nur durch unzulässig hohe Pumpleistungen negativ gemacht werden.

Wenn an den Kristall ein zusätzliches elektrostatisches Feld angelegt wird, um die Linien der Elektronenspin-Resonanz zu verschieben, ändert sich im allgemeinen die statische DK,

damit nach der Relaxationstheorie von Debye, vergl. Abschnitt 2.6, auch die Dielektrizitätskonstante im Mikrowellengebiet, sodass sich die Resonanzfrequenzen des Hohlraumes verschieben. Die dielektrische Relaxation tritt bei den Alaunen unterhalb des Mikrowellengebietes ein und ausserdem sind die Komponenten der hochfrequenten elektrischen Felder am Orte des Kristalles klein, so dass eine Variation des elektrischen Feldes nur eine kleine Aenderung der Resonanzfrequenzen des Hohlraumes verursacht. Ein hohes elektrostatisches Feld bewirkt auch, dass der Kristall aus einer einzigen Domäne besteht und somit die zusätzlichen dielektrischen Verluste in den Domänenwänden klein werden.

Die Möglichkeit elektrisch abstimmbare Maser zu konstruieren beruht darauf, dass sich unter Wirkung eines extern angelegten elektrostatischen Feldes die Energieniveaux der paramagnetischen Resonanz verschieben. In Kristallen, in denen sich das paramagnetische Zentrum in einer Lage befindet, die kein Inversionszentrum ist, tritt ein im lokalen elektrischen Feld linearer elektrischer Feldeffekt auf. Dieser ist meistens viel grösser als die im lokalen Feld quadratische Verschiebung der Resonanzlinien, die in allen Kristallen vorhanden ist. Nach den Symmetrienaspekten des Phasenüberganges, vergl. Abschnitt 2.3, ist das Bestehen einer Polarisation im Kristall und ein Inversionszentrum nicht miteinander verträglich. Man erwartet deshalb in der ferroelektrischen Phase, die unterhalb der Temperatur T_U spontan auftritt oder die in einem gewissen Bereich oberhalb T_U durch ein externes elektrostatisches Feld induziert werden kann, einen linearen Feldeffekt.

Das lokale Feld am Orte des paramagnetischen Zentrums setzt sich aus zwei Termen zusammen, nämlich aus dem externen Feld und aus dem Beitrag der Polarisation, der für $T \lesssim T_U$ wesentlich grösser ist. Ausserdem ist die Polarisation in der Umgebung der Temperatur T_U ($T \gtrsim T_U$), d.h. solange sie nicht ihren Sättigungswert angenommen hat, stark vom externen Feld abhängig und deshalb auch das lokale elektrische Feld und die Verschiebungen der Linien der Elektrospin-Resonanz. Da für den Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Al}^{3+}, \text{Cr}) - \text{S} - \text{Dh}$ bis jetzt keine Messungen des elektrischen Feldeffektes durchgeführt wurden, ist mit den Daten für Rubin ein obere Schranke für die Grösse der Verschiebung in den Alaunen angegeben worden. Sie kann einige 100 MHz oder einige $1 \cdot 10^{-3}$ cm betragen. Es wurde früher daraufhingewiesen, dass man bei hohen Betriebstemperaturen und wegen der vier magnetischen Komplexen den Maser im Gegentakt pumpen muss, wobei der Uebergang vom zweiten nach

dem dritten Niveau als Signalübergang benützt wird. Die Störungsrechnung 2. Ordnung zeigt aber, dass der lineare Feldeffekt für diesen Uebergang klein, für die Pumpübergänge dagegen gross ist. Erwünscht wäre aber eine möglichst grosse Variation der Signalfrequenz unter Wirkung des elektrischen Feldes.

Nach Abschnitt 1.2.2.2 wurde die Richtung des statischen Magnetfeldes so gewählt, dass alle vier magnetischen Komplexe äquivalent sind und nur eine Frequenz für das Gegenaktumpfen nötig ist. Wenn das Kristallfeld nicht inversionssymmetrisch ist und ein linearer Feldeffekt möglich ist, sind dagegen die vier magnetischen Komplexe nicht mehr äquivalent. Besonders die Linien für die Pumpübergänge verbreitern sich dann oder spalten auf, sodass man mehr Pumpenergie resp. verschiedene Pumpquellen verwenden muss, um eine Inversion des Signalüberganges zu erreichen.

Bei der konventionellen Veränderung der Signalfrequenz eines Masers durch Variation des Magnetfeldes \vec{H}_0 ändern sich zwar neben der Signal- auch die Pumpfrequenz, doch die magnetischen Komplexe bleiben äquivalent und es entsteht keine zusätzliche Aufspaltung, wenn man die Richtung von \vec{H}_0 bezüglich der Kristallachsen konstant lässt.

Je nach der Betriebstemperatur und der Grösse des externen elektrischen Feldes verschieben sich die Uebergangsfrequenzen mehr oder weniger stark. Der Hohlraum muss bei diesen neuen Signal- und Pumpfrequenzen auf Resonanz gebracht werden. Diese Nachstimmung kann mechanisch durch Aenderung der Resonatordimensionen erfolgen, wodurch sich aber gegenüber dem Maser, bei dem das Magnetfeld \vec{H}_0 variiert wird und man diese mechanische Nachstimmung ebenfalls durchführen muss, sich kein Vorteil ergibt.

Im Prinzip ist es möglich, die Nachstimmung des Hohlraumes elektrisch vorzunehmen, indem ein zweites, im Mikrowellengebiet möglichst verlustloses, Dielektrikum den stabförmigen paramagnetischen Kristall in Form eines Rohres umgibt, vergl. Fig. 3.9.1. An dieses zusätzliche Dielektrikum wird ein zweites elektrostatisches Feld \vec{E}_s angelegt, das die Dielektrizitätskonstante und damit die Resonanzfrequenz des Hohlraumes verschiebt. Die Pump- und die Signalfrequenz sind aber abhängig von einander und variieren in Funktion des elektrostatischen Feldes \vec{E} , das am Kristall liegt und die Linien verschiebt, verschieden. Deshalb wird es schwierig sein, ein Material zu finden, dessen Dielektrizitätskonstante durch das Feld \vec{E}_s so gesteuert wird, dass ein Gleichlauf zwischen der Pump- und der Signal-

frequenz und den entsprechenden Resonanzfrequenzen des Hohlraumes erreicht wird. Das zusätzliche Dielektrikum bewirkt eine Konzentration der hochfrequenten magnetischen Felder im paramagnetischen Kristall und deshalb eine Zunahme des Füllfaktors η und der bei der Signalfrequenz emittierten Leistung P_m . Die Grössen η , P_m ändern aber, wenn man \vec{E}_s variiert.

In den Abschnitten 2.5.8 und 3.9.52 wurde gezeigt, dass das lokale elektrische Feld \vec{E} , das die Linien der paramagnetischen Resonanz verschiebt mit dem externen Feld \vec{E}_0 besonders stark ändert, wenn die Temperatur T etwas oberhalb der Umwandlungstemperatur T_U gewählt wird. Die polare Phase wird dann durch das Feld \vec{E}_0 induziert. Wegen der im Kapitel 2.5.8 erwähnten Alterungseffekten wird aber das Innere des Kristalles schliesslich nicht polar und damit ändert die Grösse des linearen Feldeffektes im Laufe der Zeit, ohne dass eine externe Grösse variiert wird.

Nach Abschnitt 3.9.5.2 kann das externe Feld \vec{E}_0 die Frequenz des ferroelektrischen Mode vom Infrarot- gegen das Mikrowellengebiet verschieben, so dass die Spin-Gitter-Relaxationszeiten noch kürzer werden.

Wegen der verschiedenen, oben erwähnten physikalischen Effekten und insbesondere wegen der sehr kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeiten, ist die Konstruktion eines elektrisch abstimmbaren Masers mit dem ferroelektrischen Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3 - (\text{Al}, \text{Cr}) - \text{S} - \text{Dh}$ unmöglich. Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich wahrscheinlich zum Teil auch, wenn andere ferroelektrische Stoffe verwendet werden.

Zusammenfassung.

Es wurde untersucht, ob sich mit dem Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, der unterhalb der Temperatur $T_U = 177^\circ\text{K}$ ferroelektrisch ist und der mit paramagnetischen, dreiwertigen Chromionen dotiert wird, ein Maser mit Hohlraumresonator konstruieren lässt, dessen Signalfrequenz sich durch ein extern angelegtes elektrostatisches Feld verändern lässt, während bei dieser Abstimmung im Gegensatz zu den bisherigen Masern das Magnetfeld konstant gehalten wird.

Wenn sich in einem diamagnetischen Wirtskristall das paramagnetische Zentrum in einer Lage ohne Inversionssymmetrie befindet, so verursacht ein an den Kristall gelegtes elektrostatisches Feld eine im lokalen elektrischen Feld lineare Verschiebung der Energieniveaux und Uebergangsfrequenzen des paramagnetischen Ions. Dieser lineare Feldeffekt ist grösser als der quadratische, der in allen Kristallen vorkommt.

Beim Abkühlen macht der Alaun $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ bei der Temperatur $T_U = 177^\circ\text{K}$ einen Phasenübergang von der kubischen Punktgruppe $m\bar{3}$ nach einer solchen von kleinerer Symmetrie. Da der Kristall für $T < T_U$ eine spontane Polarisation hat und er sich ferroelektrisch dreiaxig verhält, ist die Inversion kein Symmetrieelement der Tieftemperaturphase und die Punktgruppe wird orthorhombisch $mm2$. Somit ist in der ferroelektrischen Phase ein linearer elektrischer Feldeffekt zu erwarten. Der Alaun macht einen Phasenübergang 1. Ordnung, so dass die orthorhombische Struktur auch noch in einem gewissen Bereich oberhalb der Temperatur T_U durch ein extern angelegtes elektrisches Feld induziert werden kann, wodurch die Polarisation, das lokale elektrische Feld und der lineare Feldeffekt besonders stark vom äusseren Feld abhängen.

Für eine allgemeine Richtung des statischen Magnetfeldes bezüglich der Kristallachsen sind in diesem Alaun vier magnetisch nicht äquivalente Komplexe pro Einheitszelle vorhanden. Um für Maserwirkung alle Chromionen im Kristall auszunützen, muss das Magnetfeld längs bestimmten Richtungen gelegt werden, was zum Gegentakt-Pumpschema führt, welches ausserdem bei gegebener Pumpleistung, gegebenen Signal- und Pumpfrequenzen sowie Relaxationszeiten zum grössten Inversionsverhältnis für den Signalübergang und zur kleinsten äquivalenten Rauschtemperatur des Verstärkers führt.

In der Umgebung des Phasenumwandlungspunktes sind die Spin-Gitter-Relaxationszeiten bei obigem und anderen ferroelektrischen Alaunen besonders kurz und die Linien der paramagnetischen Resonanz verbreitern sich, so dass die zur Inversion des Signalüberganges erforderlichen Pumpleistungen unzulässig hoch werden, da sie den Kristall viel zu stark erwärmen.

Die besonders kurze Spin-Gitterrelaxationszeit beruht wahrscheinlich auf der in der Nähe der Temperatur T_U bei einem Phasenübergang 1. Ordnung fluktuierenden Polarisation und auf Wechselwirkungen des Spin-Systems mit dem niederfrequenten ferroelektrischen Mode.

Da die dielektrische Relaxation des Alauns $\text{CH}_3\text{NH}_3 - \text{Al} - \text{S} - \text{Dh}$ in der Nähe der Temperatur T_U unterhalb des Mikrowellengebietes stattfindet, sind die Dielektrizitätskonstanten und die dielektrischen Verluste im X- und K-Band relativ klein und eine Variation des von aussen angelegten elektrischen Feldes oder der Temperatur beeinflusst die Resonanzfrequenz und die Güte des Hohlraumes wenig, besonders, wenn ein zylindrischer Resonator im TE_{0np} -Modus verwendet wird und der Alaun den Topfkreis nicht vollständig ausfüllt.

Durch das externe elektrische Feld wird die Polarisation ausgerichtet und der Kristall enthält nur eine einzige Domäne, sodass die zusätzlichen dielektrischen Verluste durch die Oszillationen in den Domänenwänden klein werden.

Wegen des linearen elektrischen Feldeffektes sind die vier magnetischen Komplexe in der Einheitszelle nicht mehr ganz äquivalent, die Signal- und Pumpübergänge verbreitern sich oder spalten auf und man braucht noch mehr Energie zur Populationsinversion des Signalüberganges. Wie erwähnt muss man wegen der vier nicht äquivalenten magnetischen Komplexe in Gegenakt pumpen.

Die Störungsrechnung zur Berechnung der Energieeigenwerte und Uebergangsfrequenzen des Spin-Hamilton-Operators mit dem Zusatzterm für die Wechselwirkung mit dem lokalen elektrischen Feld ergibt daher, dass der beim Gegentaktpumpschema verwendete Signalübergang nur schwach von diesem Feld abhängt.

Bis jetzt wurde der lineare elektrische Feldeffekt in den Alaunen nicht experimentell bestimmt. Abschätzungen mit andern Verbindungen mit dreiwertigem Chrom lassen eine Verschiebung der Linien von einigen 100 MHz erwarten, wenn die Betriebstemperatur etwas über T_U liegt, so dass, wie früher erwähnt, die Tieftemperaturphase durch das elektrische Feld

induziert wird. Dann geht aber das Innere des Kristalles wahrscheinlich im Lauf der Zeit wegen der Alterungseffekte in die paraelektrische Phase über .

Wenn sich wegen des linearen elektrischen Feldeffektes die Signal- und die Pumpfrequenzen verschieben, muss der Resonator auf diese neuen Frequenzen nachgestimmt werden. Dazu werden mindestens zwei Dimensionen des Hohlraumes verändert, so dass sich ähnliche Konstruktionsprobleme für den Schwingkreis stellen wie bei den Masern, bei denen das statische Magnetfeld variiert wird.

Die Abstimmung des Resonators könnte auch durch ein weiteres ferroelektrisches Dielektrikum vorgenommen werden, das sich im Resonator befindet und an das ein weiteres elektrostatisches Feld gelegt wird, so dass sich seine Dielektrizitätskonstante und damit die Resonanzfrequenzen des Hohlraumes ändern. Es ist aber schwierig, ein Ferroelektrikum zu finden, das genügend verlustlos ist und dessen Dielektrizitätskonstante durch das zweite elektrische Feld sich so steuern lässt, dass ein Gleichlauf zwischen den Resonanzfrequenzen und den Pump- und Signalfrequenzen zu stande kommt, welche vom externen Feld, das den linearen elektrischen Feldeffekt erzeugt, eine verschiedene Abhängigkeit zeigen.

Summary

The alum $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ is ferroelectric below 177°K and can be doped easily with the paramagnetic ion Cr^{3+} . In this work the possibility and the difficulties are discussed to design a cavity maser whose signal frequency can be tuned by an external electric field applied to this crystal. At the conventional masers the signal frequency is shifted by sweeping the static magnetic field which in our case remains constant, whereas the additional field is altered.

If a paramagnetic ion in a crystal occupies a site which is no centre of inversion, then a linear electric field effect is possible, so that the energy levels and the transition frequencies are linearly depending on the local electric field at this site. In general this effect is bigger than the quadratic one, occurring in all crystals.

When cooled down this alum makes a transition at a temperature $T_U = 177^\circ\text{K}$ from the high symmetric, paraelectric phase belonging to the point group $m\bar{3}$ to a structure of lower symmetry and becoming ferroelectric. As the crystal has a spontaneous polarization for $T < T_U$ the inversion cannot be a symmetry element of the low-temperature-phase and because the polarization lies along one of the three cubic axes the point group of this phase is $mm2$, i.e. orthorhombic. This crystal lacking a centre of inversion for $T < T_U$ one expects a linear electric field effect to occur. As the phase-transition is of first order, the orthorhombic phase can be induced by the external electric field in a certain range above the temperature T_U leading to a polarization, a local electric field and thus to a linear electric field effect strongly dependent on this field.

For an arbitrary direction of the static magnetic field the four magnetic complexes in the unit cell are inequivalent. But there are three possible directions of the magnetic field, implicating push-pull-pumping, for which the four different spectra of these complexes coalesce and all paramagnetic ions contribute to maser action. Push-pull-pumping gives the best inversion ratio of the signal transition and minimalizes the equivalent noise temperature at given pumping power, signal and pump frequencies and relaxation times in comparison to all other possible pumping schemes.

Near the phase transition the spin-lattice-relaxation-times are very short and a broadening

of the lines of the paramagnetic resonance occurs, so that the necessary pump power for an inversion of the signal transition becomes very high, thus heating up the crystal to an unduly high temperature. At a phase transition of first order the polarization in the crystal is fluctuating near the temperature T_U and the frequency of the ferroelectric mode is lowered, so that it could be an interaction between these two effects and the spin-system, enhancing the spin-lattice-transition-rate.

Near the phase transition temperature T_U the dielectric relaxation in the alum $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ occurs at some 100 MHz, thus the dielectric constant and the losses in the X- and K-Band are relatively small. Varying the applied electric field or the temperature does not change much the resonance frequencies or the quality factor of the cavity, especially if one chooses a cylindrical cavity oscillation in two TE_{0np} modes at the signal- and pump-frequencies and not being filled completely with the crystal. The polarization is aligned parallel to the external electric field, thus the crystal contains one single ferroelectric domain and additional dielectric losses by domain wall oscillations are suppressed.

The four magnetic complexes in the unit cell are no longer equivalent under the action of the linear electric field effect though one is using the push-pull-pumping-scheme as mentioned above. There results a broadening or even a splitting of the signal and pump-transitions and thus a reduced amplification of the maser. A perturbation calculation for the eigenvalues of the Spin-Hamiltonian including the additional term of the linear electric field effect shows the frequency of the signal transition to be only weakly dependent on the local electric field. However the variation of the pump frequencies is much larger. For another pumping-scheme the variation of the signal frequency would be enhanced but the four magnetic complexes are completely inequivalent and therefore the inversion ratio is reduced.

Working slightly above the phase-transition-temperature, the linear electric field effect is especially large but charge migration to the electrode-faces, i.e. aging effects, are reducing the applied electric field and the interior of the crystal becomes paraelectric.

If the signal and pump frequencies are shifted by the linear electric field effect, the cavity has to be returned to these new resonance frequencies by varying at least the dimensions.

The electrically tuned maser imposes thus the same problems as the cavity maser with a variable magnetic field, namely to design a suitable tuning mechanism.

The possibility is discussed to introduce a second ferroelectric material in the cavity whose dielectric constant is changed by an additional electric field, so that the resonance frequencies of the cavity are shifted in accordance with the variations of the signal- and pump-frequencies. But it seems difficult to find a ferroelectric material with low losses and a dielectric constant changing under the action of the second applied electric field in such a way that both frequencies of the cavity are varying synchronously with the corresponding signal- and pumping-frequencies. The fact must be recalled that the functional dependence of the latter two frequencies from the electric field, causing the field effect, is not the same.

The alum $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ is not suitable for a maser being tuned by an external electric field and working near the temperature of the phase transition. Using other ferroelectrics probably imposes similar problems.

Herrn Prof. Dr. G. Epprecht danke ich bestens für die Möglichkeit, diese Promotionsarbeit an seinem Institut ausführen zu können.

Herrn Prof. Dr. W. Känzig bin ich für die Anregung, dieses Thema zu bearbeiten, zu Dank verpflichtet.

Der Firma Varian AG, Zug, danke ich, dass sie es mir sehr grosszügig ermöglichte, in ihrem Laboratorium mit dem EPR-Spektrometer Messungen durchzuführen.

Der Firma IBM, Zürich, danke ich, dass sie mir die Schreibmaschine zur Reinschrift dieser Dissertation zur Verfügung gestellt hat.

Lebenslauf

Ich wurde am 3. Mai 1937 in Ennetbaden (AG) als Bürger von Leibstadt (AG) geboren. In Ennetbaden und Baden besuchte ich die Primar- resp. die Bezirksschule und trat dann in die Kantonsschule in Aarau über, die ich im Frühling 1957 mit der Maturität Typus B abschloss. Im Herbst dieses Jahres begann ich an der Abteilung IX für Mathematik und Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich das Studium, wo ich im Jahre 1962 das Schlussdiplom in Experimentalphysik erhielt. Seit 1962 war ich bei Herrn Prof. Dr. G.Epprecht als Assistent am Mikrowellenlaboratorium tätig. In dieser Zeit entstand die vorliegende Promotionsarbeit. Seit Januar 1972 arbeite ich bei der Firma Contraves in Zürich.