

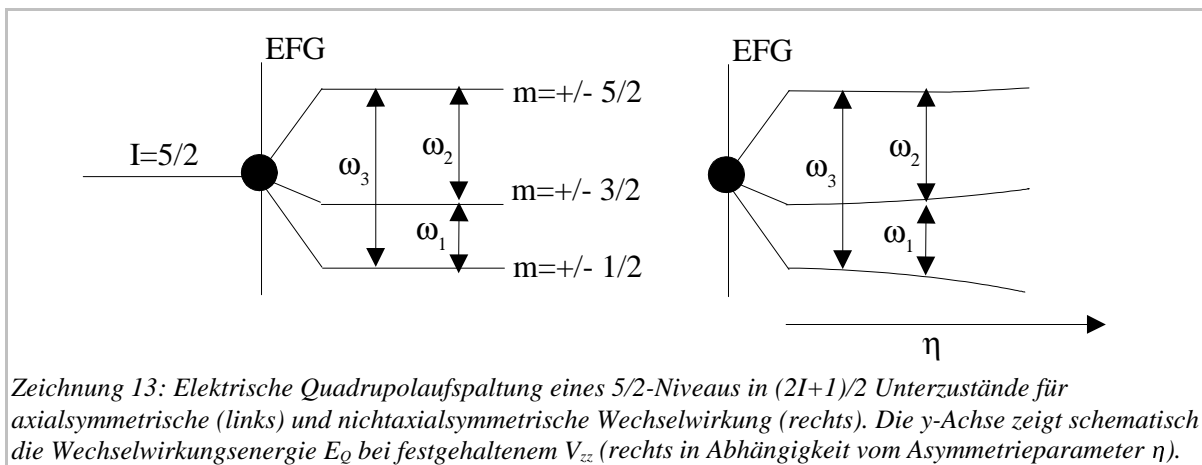
III Hyperfeinwechselwirkungen und deren Messung

III.1 Der elektrische Feldgradient (EFG)

Tritt ein Ensemble von (Sonden-) Kernen mit einem elektrostatischen Feld in Wechselwirkung, so kann die elektrostatische Wechselwirkungsenergie E nach Multipolen entwickelt werden: $E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$ [ScW97]. Eine genauere Ableitung findet sich im *Anhang*.

Niedrigste nichtverschwindende Ordnung besitzt der Term $E^{(2)}$, welcher sich aus dem Monopolterm (oder Isomerieverschiebung) $E_C \sim e|\psi(r=0)|^2$ und dem Quadrupolterm $E_Q = e/6 \sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} V_{\alpha\alpha}$ zusammensetzt [ScW97]. $e|\psi(r=0)|^2$ ist die Elektronendichte am Kernort, $V_{\alpha\alpha}$ sind die kartesischen Komponenten des elektrischen Feldgradienten, wobei $V_{\alpha\alpha} = \Phi_{\alpha\alpha} - (1/3) \Delta \Phi \delta_{\alpha\alpha}$ gilt¹⁷, $Q_{\alpha\alpha}$ sind die kartesischen Komponenten des Kernquadrupolmoments.

Durch eine geeignete Hauptachsentransformation erreicht man, daß gilt: $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ wird als Asymmetrieparameter bezeichnet. Er verschwindet für die axialsymmetrische Wechselwirkung. In Zeichnung 13 ist die Hyperfeinaufspaltung, hervorgerufen durch die Wechselwirkung eines Kerns mit dem Spin $I=5/2$ mit einem axialsymmetrischen **EFG** (links) und einem nicht-axialsymmetrischen **EFG** in Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter η (rechts) dargestellt.



Der **EFG** dient zur Identifizierung der Sondenplätze auf der Oberfläche (Zeichnung 2, Seite 2). Jeder Platz verfügt, abhängig vom adsorbierten Element, über einen eigenen speziellen Parametersatz $(V_{zz}, \eta, \alpha, \beta, \gamma)$ {7}, also den Betrag des **EFG**, den Asymmetrieparameter und die Orientierung des **EFG** relativ zum Laborsystem, der von der lokalen Umgebung der Sonde, also der Anzahl und Lage der nächsten Nachbarn abhängt.

Bei freien Atomen stammt die den Feldgradienten erzeugende Ladung am Kernort von den Elektronen in nicht vollständig gefüllten Schalen. Die s-Elektronen tragen nicht zum **EFG** bei, da ihre Ladungsverteilung kugelsymmetrisch ist [Kop56].

¹⁷ Φ ist das elektrostatische Potential

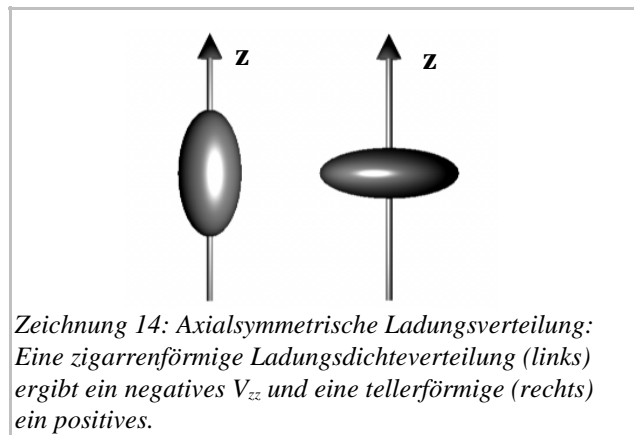
Im Festkörper wird V_{zz} wie folgt angesetzt [Lin93]: $V_{zz} = V_{zz}(el) + V_{zz}(ion)$

- $V_{zz}(ion)$ ist der Beitrag der „positiven“ Ionenrümpfe.

- $V_{zz}(el) \sim e \int n_E(\vec{r}) \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} dr d\theta d\phi$ {8}

ist der dominante Beitrag und leitet den elektrischen Feldgradienten aus der Elektronendichteverteilung $n_E(\vec{r})$ ab, welche im Rahmen der **DFT** berechnet werden kann [Lin93].

- Der **EFG** gibt, da der Einfluß des Beitrages $V_{zz}(el)$ dominant ist, die Abweichung der Zustandsdichteverteilung $n_E(\vec{r})$ von der Kugelgestalt an. V_{zz} ist negativ für eine zigarrenförmige Verteilung und positiv für eine tellerförmige Verteilung.



Für den Quadrupolterm (Formel {6}, S. 14) erhält man in *quantenmechanischen* Systemen bei Beschränkung auf axialsymmetrische Feldgradienten ($\eta=0$): $E_Q = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz}$ {9}

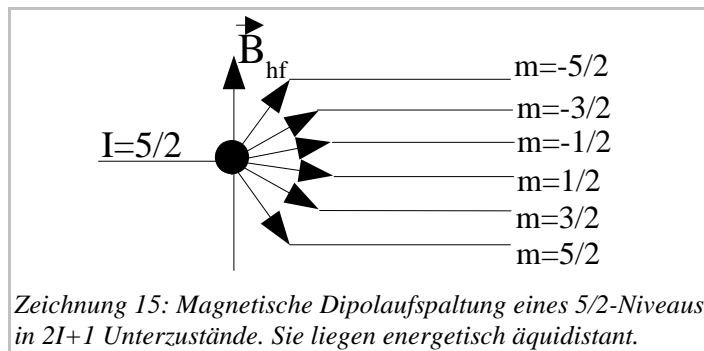
- Die **elektrische Quadrupolaufspaltung** ist: $\Delta E_Q = E_Q(m') - E_Q(m) = \hbar \omega_Q |m^2 - m'^2|$ {10}
- $Q = 4 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \langle I, m | Q_{20} | I, m \rangle$ ist das Kernquadrupolmoment.
- $\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}$ ist die Quadrupolfrequenz.
- Für $I=5/2$ ergeben sich drei Übergangsfrequenzen $\omega_{mm'}^Q = 3\omega_Q |m^2 - m'^2|$ {11}
 - $\omega_1 = \omega_{\frac{1}{2} \frac{3}{2}} = 6\omega_Q$, $\omega_2 = \omega_{\frac{3}{2} \frac{5}{2}} = 12\omega_Q$, $\omega_3 = \omega_{\frac{5}{2} \frac{7}{2}} = 18\omega_Q$.
- Für $\eta \neq 0$, also nichtaxialsymmetrische Wechselwirkungen, sind die Übergangsfrequenzen von η abhängig (Zeichnung 13). m ist keine gute Quantenzahl mehr.
- Der **EFG** ist vollständig beschrieben durch
 - den z -Anteil V_{zz}
 - den Asymmetrieparameter η
 - den Winkelsatz (α, β, γ) von V_{zz} relativ zum Laborsystem (siehe Zeichnung 17, Seite 18).

Innerhalb dieser Arbeit traten sowohl Fälle mit axialsymmetrischer als auch mit nichtaxialsymmetrischer Wechselwirkung auf. Die Hyperfeinparameter konnte daher im allgemeinen nur numerisch aus den gemessenen Übergangsfrequenzen ermittelt werden. Auf dieses Problem wird in *Abschnitt A.III.5* eingegangen.

III.2 Das magnetische Hyperfeinfeld (MHF)

Tritt ein Ensemble von (Sonden-) Kernen mit einem magnetischen Feld in Wechselwirkung, so kann die magnetische Wechselwirkungsenergie ebenfalls nach Multipolen entwickelt werden. Eine genauere Ableitung findet sich im *Anhang*. Niedrigste nichtverschwindende Ordnung besitzt der Dipolterm:

$E_{dip} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{hf}$ | {12}. $\vec{\mu}$ ist das magnetische Kerndipolmoment. \vec{B}_{hf} wird als magnetisches Hyperfeinfeld bezeichnet. In Zeichnung 15 ist eine solche magnetische Hyperfeinaufspaltung für einen Kern mit dem Spin $I=5/2$ dargestellt.



Quantenmechanisch ergibt sich wegen der Richtungsquantelung des Drehimpulses I eine Dipolenergie E_{dip} von:

$$E_{dip} = \langle I, m | -\mu_z B_z^{hf} | I, m \rangle = -\gamma B_z^{hf} \hbar m = -g \mu_N m B_z^{hf} \quad \{13\}$$

- Die **magnetische Kerndipolaufspaltung** ist: $\Delta E = E_{dip}(m') - E_{dip}(m) = (m - m') \hbar \omega_L$ | {14}
- $\vec{\mu}$ ist das magnetische Kerndipolmoment, gegeben durch $\mu = g \mu_N I$.
- $\omega_L = -g \frac{\mu_N}{\hbar} B_z^{hf}$ ist die Larmor-Frequenz.
- Die möglichen Übergangsfrequenzen für das $I=5/2$ -Niveau $\omega_{mm'}^D = (m - m') \omega_L$ | {15} richten sich nach der Multipolordnung der Strahlung: Für Dipolstrahlung gilt $m - m' = 1$, für Quadrupolstrahlung $m - m' = 2$, u.s.w..
- γ ist das gyromagnetische Verhältnis, g ist der Landé-Faktor, μ_N ist das Kernmagneton.
- \vec{B}_{hf} ist das magnetische Hyperfeinfeld (**MHF**). Es wird vollständig beschrieben durch
 - seinen Betrag,
 - sein Vorzeichen, welches relativ zur Magnetisierung definiert ist.
 - seine Richtung, die bei kombinierter elektrischer Quadrupol- und magnetischer Dipolwechselwirkung relativ zum **EFG** definiert wird (siehe Zeichnung 17, Seite 18).

Experimenteller Ausblick

Mit der **PAC**-Meßmethode, welche im nächsten Kapitel besprochen wird, mißt man die Übergangsfrequenzen ω^Q, ω^D (Formel {11}, S. 15 und {15}, S. 16), um bei bekanntem elektrischen Quadrupolmoment Q und magnetischen Dipolmoment μ auf den **EFG** und das **MHF** schließen zu können.

III.3 Die PAC-Spektroskopie

Die **PAC**-Spektroskopie dient zur Messung der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Hyperfeinaufspaltung. Sie macht sich den Effekt der **Quanteninterferenz** ([Sch92], [Nie95]) zwischen den den m -Unterzuständen entsprechenden quantenmechanischen Zuständen zu Nutze [Ste71].

Die **PAC**-Methode verwendet radioaktive Kerne, die in einer $\gamma\gamma$ -Kaskade über ein isomeres Zwischenniveau zerfallen. Sie mißt die Emissionswahrscheinlichkeit des einen γ -Quanten (γ_1) in Koinzidenz mit dem anderen γ -Quant (γ_2) in Abhängigkeit von Zeit und Emissionsrichtungen. Neben $\gamma\gamma$ -Kaskaden sind auch z.B. $e^- - \gamma$ - Kaskaden verwendbar [Cor93].

Der allgemeine Ausdruck für diese winkel- und zeitabhängige Emissionswahrscheinlichkeit ist die Winkelkorrelationsfunktion W :

$$W(\vec{y}_1, \vec{y}_2, t) = \sum_{\lambda, q, \lambda', q'} \frac{A_{\lambda\lambda'}}{\sqrt{2\lambda+1}\sqrt{2\lambda'+1}} Y_q^{+\lambda}(\theta_1, \phi_1) G_{qq'}^{+\lambda\lambda'}(-t) Y_{q'}^{\lambda'}(\theta_2, \phi_2) \quad \{16\}$$

Durch die Polar- und Azimutwinkel (θ_1, ϕ_1) und (θ_2, ϕ_2) wird die Richtung der Quanten γ_1 und γ_2 definiert. $A_{\lambda, \lambda'}$ sind die Anisotropiekoeffizienten, λ, q sind Laufindizes. Eine kurze Ableitung von Gleichung {16} findet sich im Anhang.

Zur Aufnahme der Spektren werden die über die Kaskade emittierten γ -Quanten in Koinzidenz detektiert, wobei γ_1 als zeitliches Start- und γ_2 als Stoppsignal dient. Der Zeitunterschied zwischen Start und Stop innerhalb eines vordefinierten Zeitfensters wird gemessen und in einem **MCA**¹⁸ gespeichert.

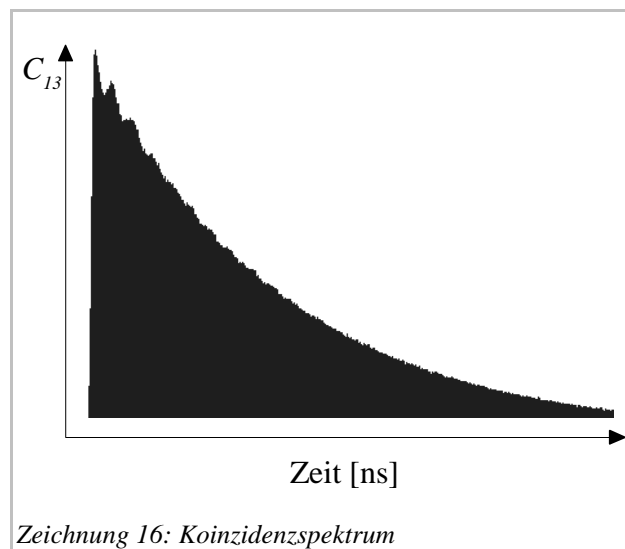
Die Zählraten C_{ij} der möglichen Detektorpaare sind:

$$C_{ij}(\theta, t) = \exp(-t/\tau) C_{ij0} W_{ij}(\theta, t) + U_{ij},$$

wobei man die Paare nach dem Winkel θ der Detektoren zueinander unterscheidet:

Es gibt 4 Paare in einem Winkel von 180° ($C_{13}, C_{31}, C_{24}, C_{42}$) und 8 Paare in einem Winkel von 90° (Zeichnung 17, Seite 18, linkes Bild). τ ist die mittlere Lebensdauer.

In Zeichnung 16 ist beispielsweise die Zählrate C_{13} (180°) über der Zeit dargestellt. Die Winkelkorrelationsfunktion ist in Form von Oszillationen auf die exponentielle Zerfallskurve (Zählrate $C_{13}(t)$) der radioaktiven Sonden aufmoduliert.

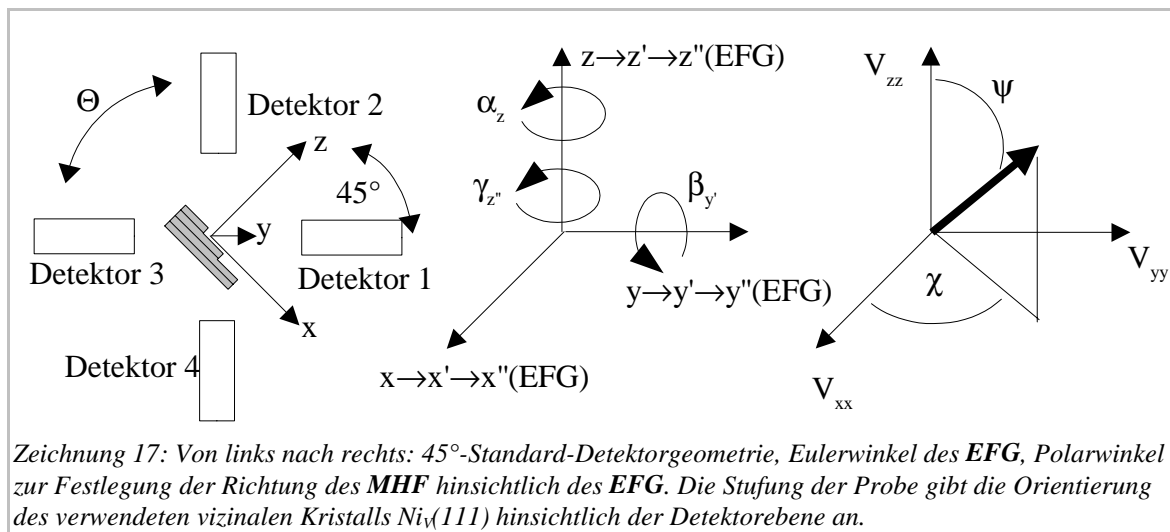


Aus diesen Zählraten wird nach Verschieben der C_{ij} auf den gemeinsamen Zeitnullpunkt, Abzug des konstanten Untergrundes U_{ij} und Herausfaltung der exponentiellen Zerfallskurve $\exp(-t/\tau)$ das Standardzählratenverhältnis $R(t)$ gebildet:

$$R(t) = 2 \frac{C_{180^\circ} - C_{90^\circ}}{C_{180^\circ} + C_{90^\circ}} \quad \{17\}$$

In Zeichnung 17 links ist die Definition des Labor-Koordinatensystems (x, y, z) hinsichtlich der Detektorebene gezeigt.

- Die Lage des **EFG** hinsichtlich des Laborsystems wird über Eulersche Winkel (α, β, γ) definiert (Zeichnung 17, Mitte). Die Drehung des Laborsystems zur Überführung in das **EFG**-System erfolgt zuerst um die z -Achse (α), danach um die neuentstandene y' -Achse (β) und hiernach um die neuentstandene z'' -Achse (γ).
- Die Richtung des **MHF** wird mit Polar- und Azimutwinkeln (ψ, χ) hinsichtlich des **EFG** definiert (Zeichnung 17, rechts).



- Mit der $\gamma\gamma$ -PAC-Methode ist man ohne Anlegen externer Felder nur in der Lage, den Absolutbetrag des **MHF**, nicht aber ihr Vorzeichen zu bestimmen. In dieser Arbeit wurde ohne externe Felder gearbeitet.

III.4 Die kombinierte Hyperfeinwechselwirkung

Bei den vorliegenden Messungen traten kombinierte, also gleichzeitig magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolwechselwirkungen auf. Die Datensätze für den elektrischen Feldgradienten ($|V_{zz}|$, η , Winkel zur Probe) und das magnetische Hyperfeinfeld ($|B_{\text{Hf}}|$, Winkel zum EFG) müssen numerisch aus dem gemessenen Standardzählratenverhältnis $R(t)$ extrahiert werden. Dies geschieht mit Hilfe des **Depack**-Programms von B. Lindgren [Lin96], welches die Theoriefunktion (Formel {16} auf Seite 17) mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (**LSQF**¹⁹) an die $R(t)$ -Funktion (Formel {17}, S. 17) anpaßt.

- Die Anisotropiekoeffizienten $A_{\lambda\mu}$ werden in den Experimenten nicht erreicht, da aus Intensitätsgründen die Detektoren in einen endlichen Raumwinkel emittierte γ -Quanten akzeptieren. Diese reduzierte Anisotropie wird mit A_{eff} bezeichnet.
- Die Theoriefunktion (Formel {16} auf Seite 17) kann umgeformt werden, indem man die Kugelflächenfunktionen als Cosinus- und Sinusfunktionen schreibt:

$$R(t) \approx W(\theta, t) = I + \sum_i A_{\text{eff}} [sc_i(\cos(\omega_i t)) + ss_i(\sin(\omega_i t))]$$

Der Summationsindex i läuft im Falle reiner magnetischer Wechselwirkung von 0 bis 2 (Definition: $\omega_0=0$), im Falle reiner elektrischer Quadrupolwechselwirkung von 0 bis 3 und für kombinierte Wechselwirkung von 0 bis maximal 15, abhängig von der Orientierung der **MHF**-Richtung relativ zur **EFG**-Richtung.

- Die Frequenzen ω_i hängen vom jeweiligen Wechselwirkungs-Hamiltonian $H=H_Q+H_M$ ab, welcher durch Überlagerung von magnetischer (M) und elektrischer Quadrupolwechselwirkung (Q) entsteht. In der Darstellung mit der Quantisierungsachse parallel zum magnetischen Hyperfeinfeld und nach Drehung der elektrischen quadrupolaren Wechselwirkung in das neue Achsensystem findet man [MatS62]:

$$\hbar \omega_{m,n} = H_{m,n} = R_{m,n} + i I_{m,n}$$

$$R_{m,m} = -\omega_L \hbar m + \omega_Q \hbar \frac{1}{2} (3 \cos^2 \psi - 1 + \eta \sin^2 \psi \cos 2\chi) (3m^2 - I(I+1))$$

$$R_{m,m\pm 1} = \omega_Q \hbar \frac{3}{2} \sin \psi \cos \psi (I - \frac{\eta}{3} \cos 2\chi) (2m \pm 1) \sqrt{(I \mp m)(I \pm m + 1)}$$

$$R_{m,m\pm 2} = \omega_Q \hbar \frac{3}{4} [\frac{\eta}{3} \sin^2 \psi (1 + \cos^2 \psi) \cos 2\chi] \sqrt{(I \mp m - 1)(I \mp m)(I \pm m + 1)(I \pm m + 2)} \quad \text{---}{18}$$

$$I_{m,m} = 0$$

$$I_{m,m\pm 1} = \mp \omega_Q \hbar \frac{1}{2} \eta \sin \psi \sin 2\chi (2m \pm 1) \sqrt{(I \mp m)(I \pm m + 1)}$$

$$I_{m,m\pm 2} = \pm \omega_Q \hbar \frac{1}{2} \eta \sin 2\chi \cos \psi \sqrt{(I \pm m + 2)(I \pm m + 1)(I \mp m)(I \mp m - 1)}$$

- Die Amplituden sc_i und ss_i hängen sowohl von den magnetischen Dipol- als auch von den elektrischen Quadrupol-Wechselwirkungsparametern und dem Detektoröffnungswinkel Θ ab (Zeichnung 17, links).
 $sc_i = sc_i(\Omega, \alpha, \beta, \gamma, \omega_Q/\omega_L, \eta, \chi, \psi)$, $ss_i = ss_i(\Omega, \alpha, \beta, \gamma, \omega_Q/\omega_L, \eta, \chi, \psi)$

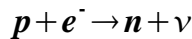
III.5 Nukleare Eigenschaften der verwendeten Sonden

Für die PAC-Spektroskopie existiert eine Reihe von Isotopen, welche eine γ -Kaskade mit geeigneter Lebensdauer im Zwischenzustand ($ns - \mu s$), leicht meßbare Zerfallsenergien und einem $Spin > 1/2$ aufweisen. In dieser Arbeit wurde mit den Isotopen aus Tabelle 1 gearbeitet.

Sonde	I^π	Zerfallsschema	Momente des Zwischenzustandes / Anisotropieparameter $A_{\lambda\lambda'}$
$^{111m}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	$11/2^+$ $5/2^+$ $1/2^+$		<ul style="list-style-type: none"> $g = -0.322$, $\mu = -0.7656 \mu_N$
			<ul style="list-style-type: none"> $Q = 0.83 b$
			<ul style="list-style-type: none"> $A_{22} = 0.17500$ $A_{24} = 0.2061$
$^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$	$7/2^+$ $5/2^+$ $1/2^+$		<ul style="list-style-type: none"> $g = -0.322$, $\mu = -0.7656 \mu_N$
			<ul style="list-style-type: none"> $Q = 0.83 b$
			<ul style="list-style-type: none"> $A_{22} = -0.1800$ $A_{24} = 0.204$

Tabelle 1: Zerfallsschemata und nukleare Eigenschaften der verwendeten Sondenkerne, [Led78], [Via83], [Yam67].

Der Übergang vom ^{111}In -Precursor zum angeregten Zustand des ^{111}Cd erfolgt durch Elektroneneinfang (EC). Hierbei wandelt sich ein Proton des Sondenkerns durch schwache Wechselwirkung mit einem Rumpfelektron in ein Neutron und ein Elektronenneutrino um [ScW97]:



Der Übergang in den ^{111}Cd -Grundzustand erfolgt durch Emission von Gammastrahlung.