

Zero field splitting

$$H = D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

$$D = 3/2 D_{zz}$$

$$E = 1/2(D_{xx} - D_{yy})$$

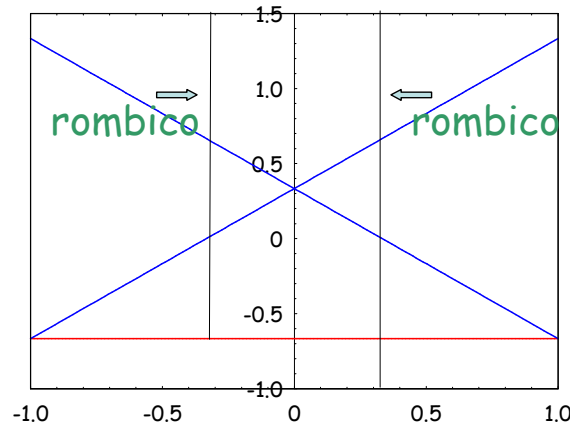
↑
diagonale

↑
Accoppia stati con M diversi ± 2

↓
assiale

↓
assiale

↓
assiale



$$0 \leq |E/D| \leq 1/3$$

1

Gli operatori di Stevens

In forma generale il termine di zero field splitting è più convenientemente descritto dagli operatori equivalenti di Stevens (Proc. Phys. Soc. 1952, **65**, 509):

$$H = \sum_n \sum_k B_n^k O_n^k$$

$n=0, \pm 2, \pm 4, \dots, \pm 2S;$
 $k=0, 1, \dots, n$

parametro ↑ ↓ operatore

- Sfruttano la simmetria del sistema, semplificando il calcolo
- Gli operatori O_n^k accoppiano stati con M diversi di $\pm k$
- Il numero di termini da includere dipende dalla simmetria (e dallo spin del sistema, al massimo $n=2S$):
 - per un sistema con simmetria C_4 si devono includere solo i termini $k=0$ and $k=4$
 - per un sistema con simmetria C_3 quelli con $k=0, 3, 6$
 - per un sistema con simmetria C_2 quelli con $k=0, 2, 4$

2

A.5 Stevens operators

The O_n^m operators are defined as:

$$O_2^0 = 3S_z^2 - s(s+1) \quad (\text{A.13})$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2}(S_+^2 + S_-^2) \quad (\text{A.14})$$

$$O_4^0 = 35S_z^4 - [30s(s+1) - 25]S_z^2 + 3s^2(s+1)^2 - 6s(s+1) \quad (\text{A.15})$$

$$O_4^2 = \frac{1}{4}[7S_z^2 - s(s+1) - 5](S_+^2 + S_-^2) + \frac{1}{4}(S_+^2 + S_-^2)[7S_z^2 - s(s+1) - 5] \quad (\text{A.16})$$

$$O_4^3 = \frac{1}{4}S_z(S_+^3 + S_-^3) + \frac{1}{4}(S_+^3 + S_-^3)S_z \quad (\text{A.17})$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2}(S_+^4 + S_-^4) \quad (\text{A.18})$$

3

Il caso più semplice: S=1

■ Il campo è parallelo all'asse di anisotropia (H//z)

$$\begin{pmatrix} g\mu_B B + \frac{1}{3}D & 0 & E \\ 0 & -\frac{2}{3}D & 0 \\ E & 0 & -g\mu_B B + \frac{1}{3}D \end{pmatrix}$$

$$E = -\frac{2}{3}D, \frac{1}{3}D \pm \sqrt{g^2\mu_B^2 B^2 + E^2}$$

$$\Delta E = \sqrt{g^2\mu_B^2 B^2 + E^2} \pm D$$

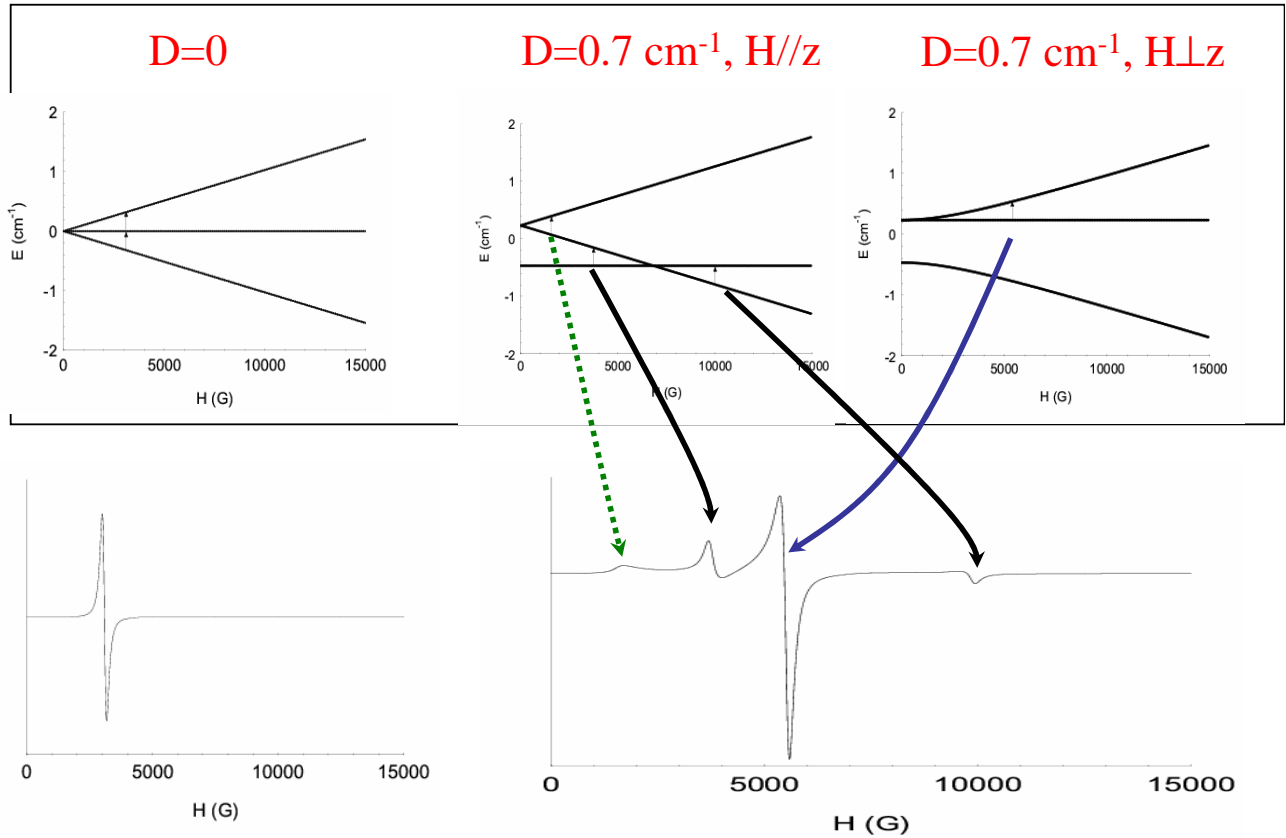
$$B = \frac{1}{g\mu_B} \sqrt{(h\nu_0 \pm D)^2 - E^2}$$

Se E=0 ci sono due righe separate da $2D/g\mu_B$

4

Effetto dello ZFS sullo spettro

S=1 (es: Ni^{II})



Il caso più semplice: S=1

■ Il campo è perpendicolare all'asse di anisotropia (H⊥z)

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{3} D & \frac{1}{\sqrt{2}} g\mu_B B & E \\ \frac{1}{\sqrt{2}} g\mu_B B & -\frac{2}{3} D & \frac{1}{\sqrt{2}} g\mu_B B \\ E & \frac{1}{\sqrt{2}} g\mu_B B & \frac{1}{3} D \end{pmatrix}$$

$$E = \frac{D}{3} - E, \quad -\frac{D-3E}{6} \pm \sqrt{g^2 \mu_B^2 B^2 + \frac{1}{4} (D+E)^2}$$

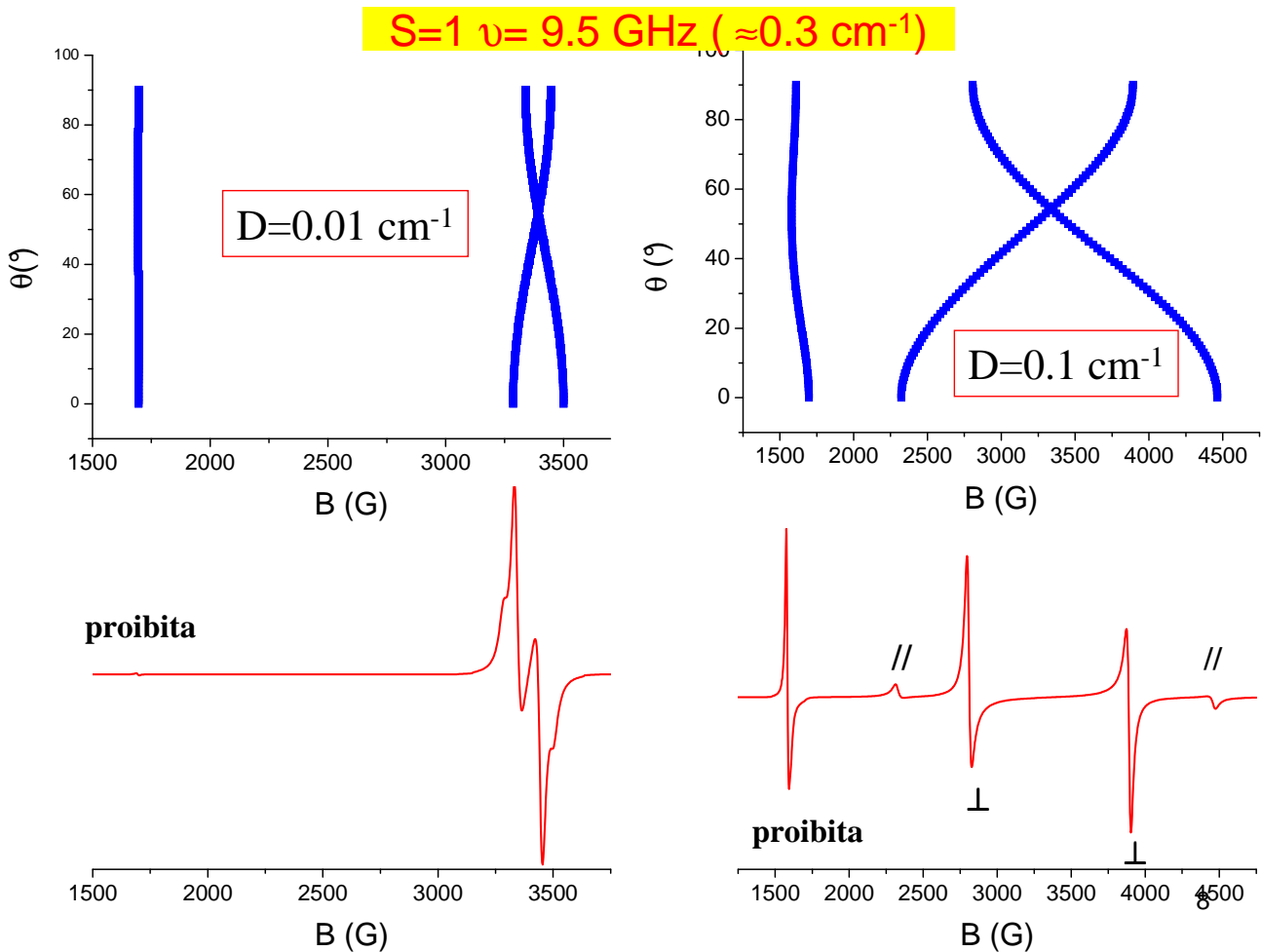
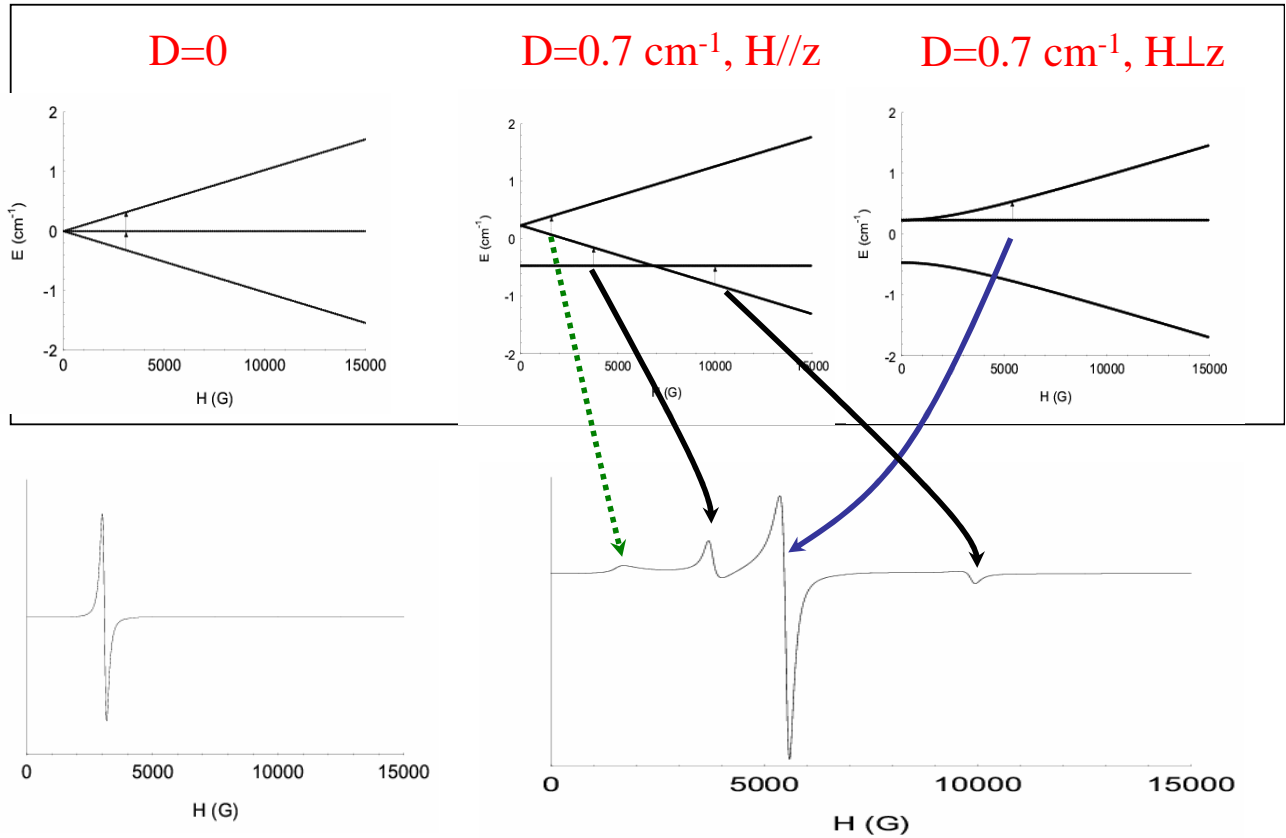
$$\Delta E = \sqrt{g^2 \mu_B^2 B^2 + \frac{1}{4} (D+E)^2} \pm \frac{1}{2} (D-3E)$$

$$B = \frac{1}{g\mu_B} \sqrt{\left(h\nu_0 \pm \frac{1}{2} (D-3E) \right)^2 - \frac{1}{4} (D+E)^2}$$

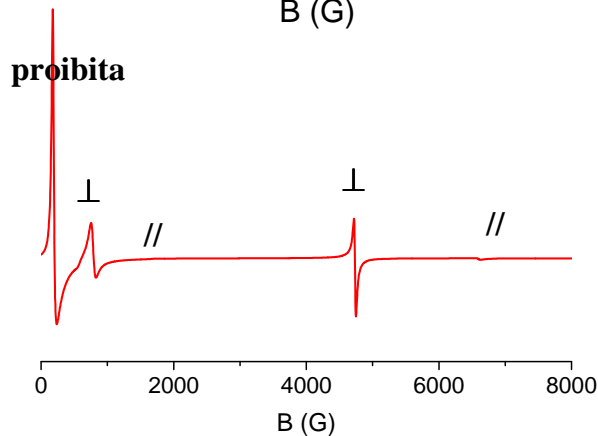
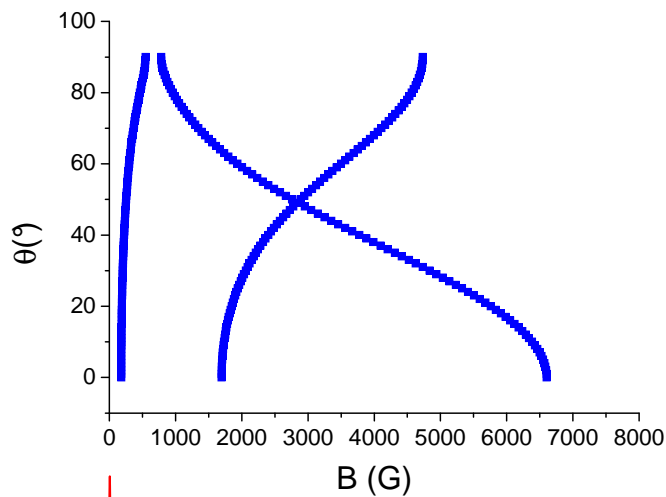
Anche con E=0 la situazione è più complicata e cambia molto in funzione del rapporto D/hν₀

Effetto dello ZFS sullo spettro

$S=1$ (es: Ni^{II})



S=1
 D=0.3 cm⁻¹
 9.5 GHz (≈0.3 cm⁻¹)



9

In the limit of $g\mu_B H \gg D$ and uniaxial anisotropy

$H_{//}$

2S lines separated by

$$\Delta H = 2D / g\mu_B$$

H_{\perp}

2S lines separated by

$$\Delta H = D / g\mu_B$$

10

Il segno di D

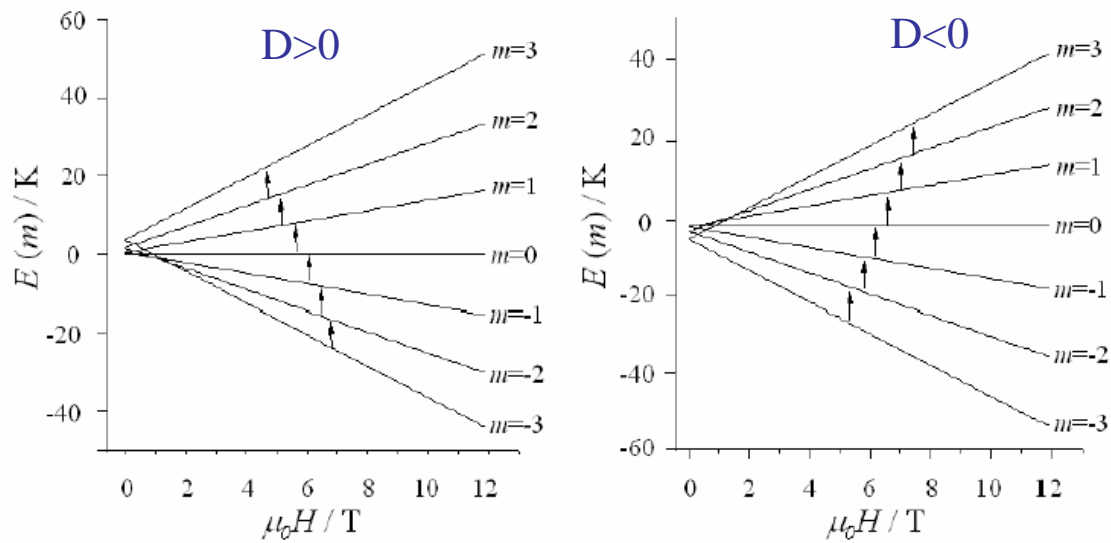
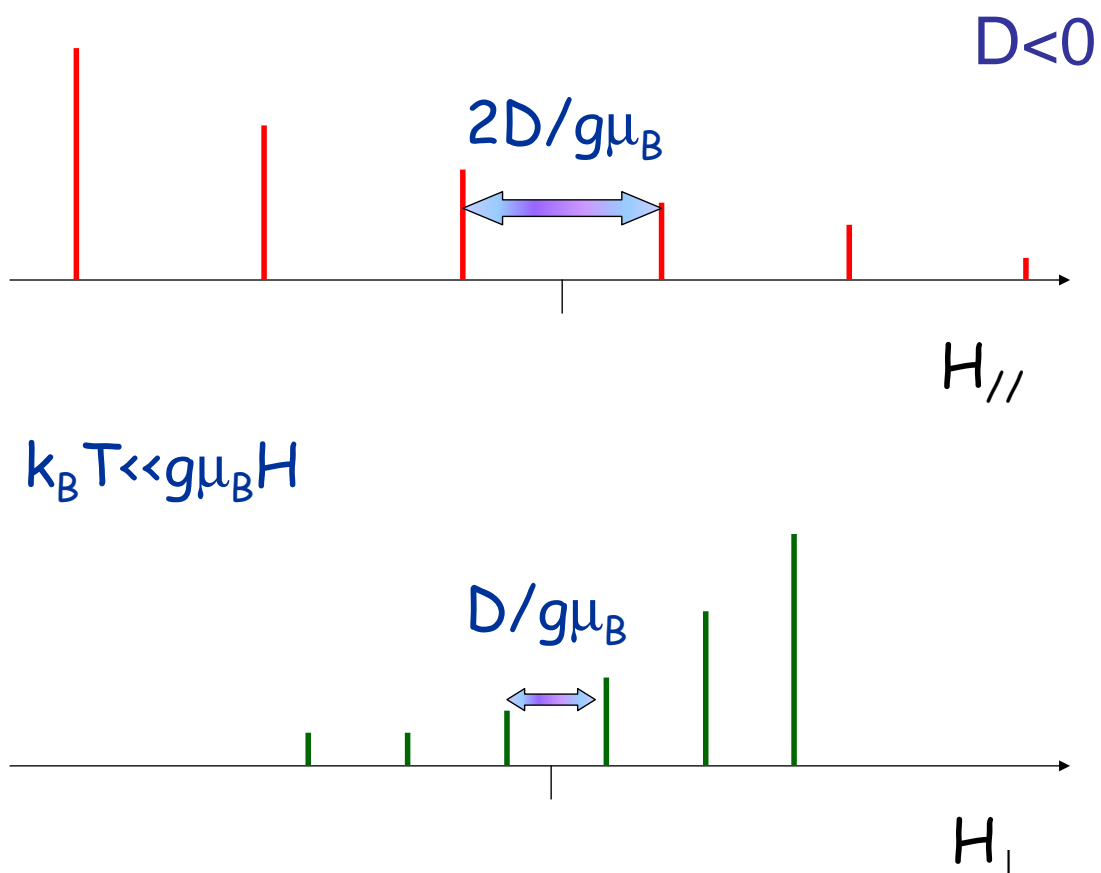
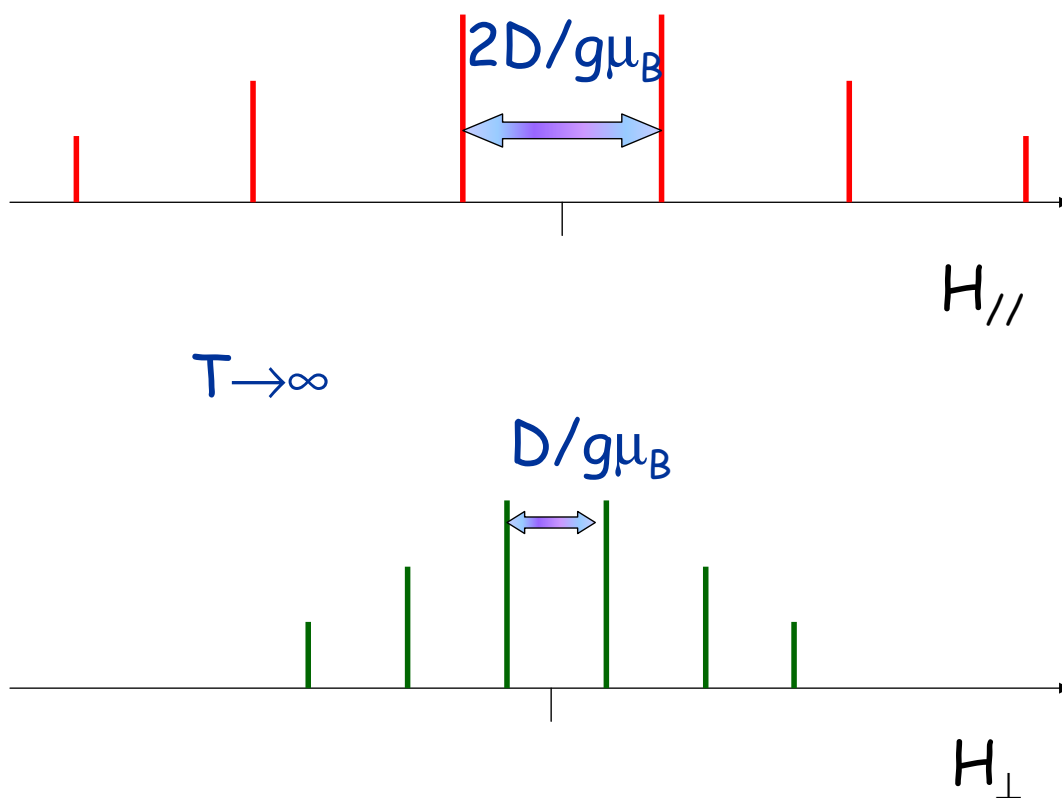
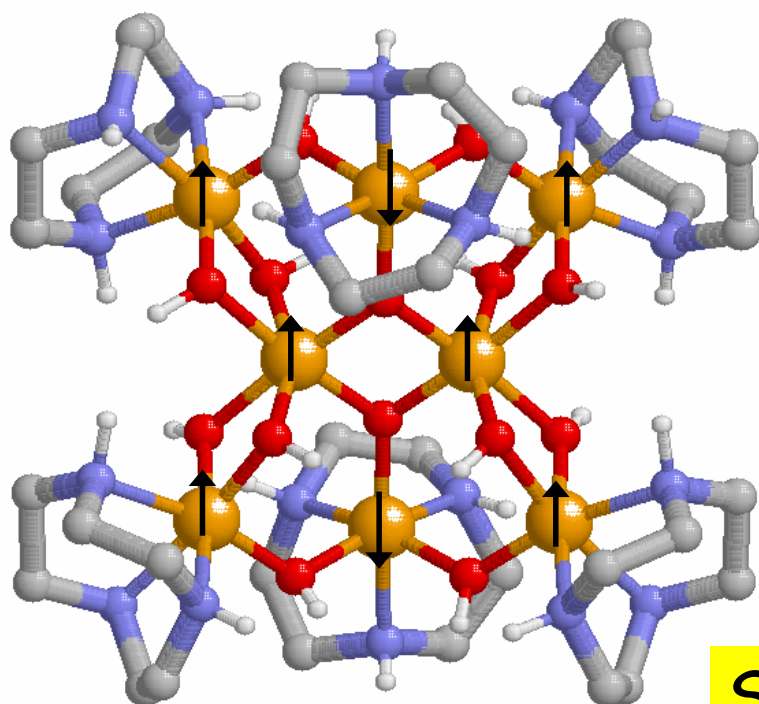


Figure 3.24. Spin levels of an $S=3$ state in a magnetic field parallel to the unique axis. Left, $D/k_B=0.40$ K, right, $D/k_B = -0.40$ K. The transitions are calculated for a frequency of 150 GHz.





13



Fe^{3+} ●

$S=5/2$
O ●

N ●

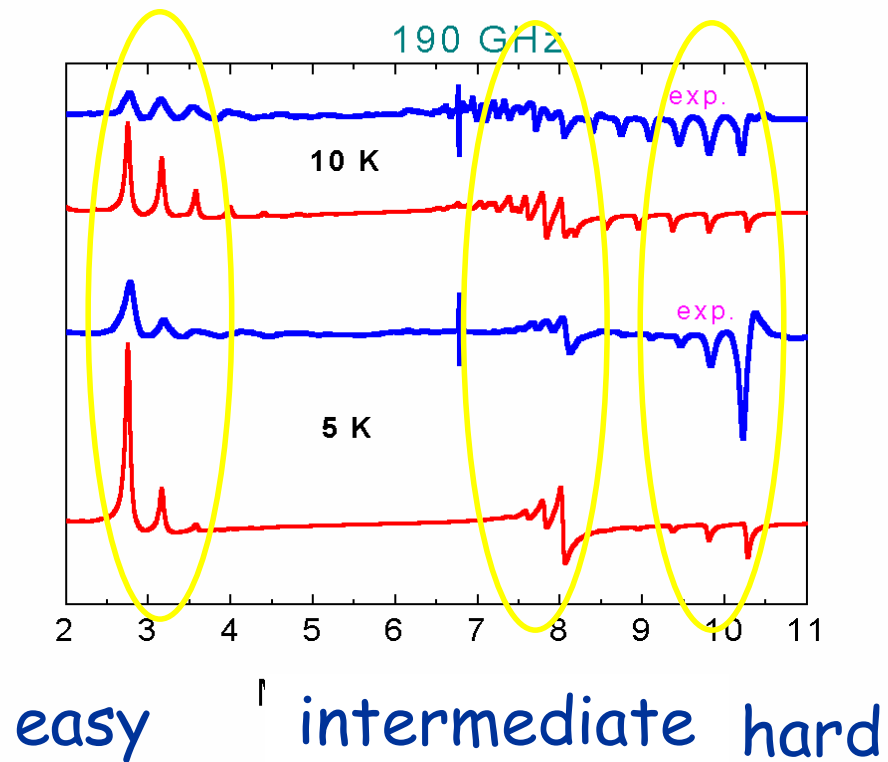
C ●

H

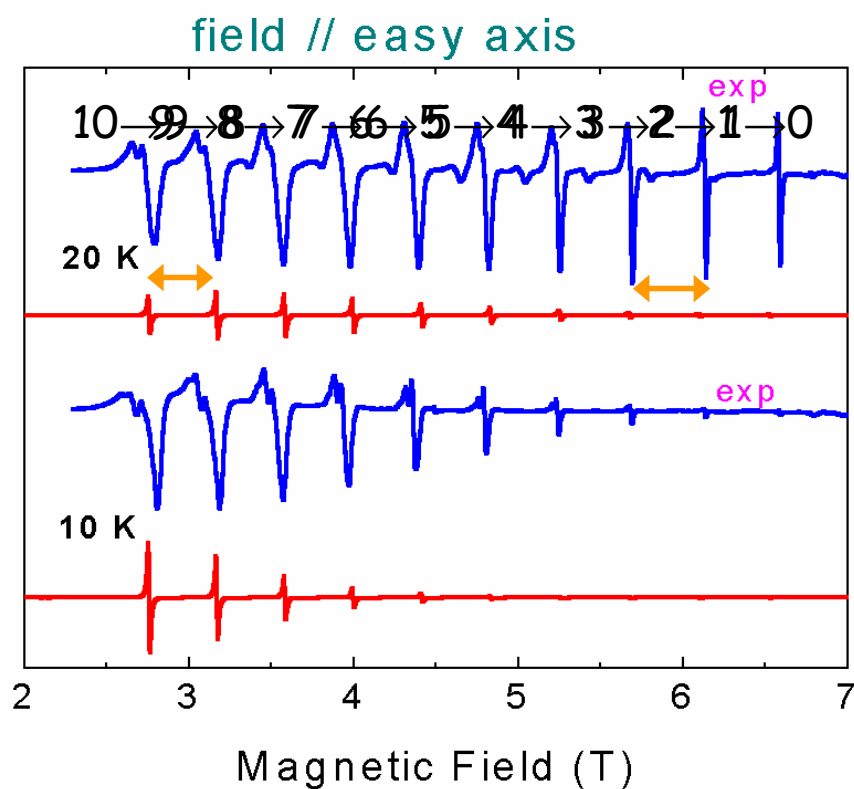
$S=10$

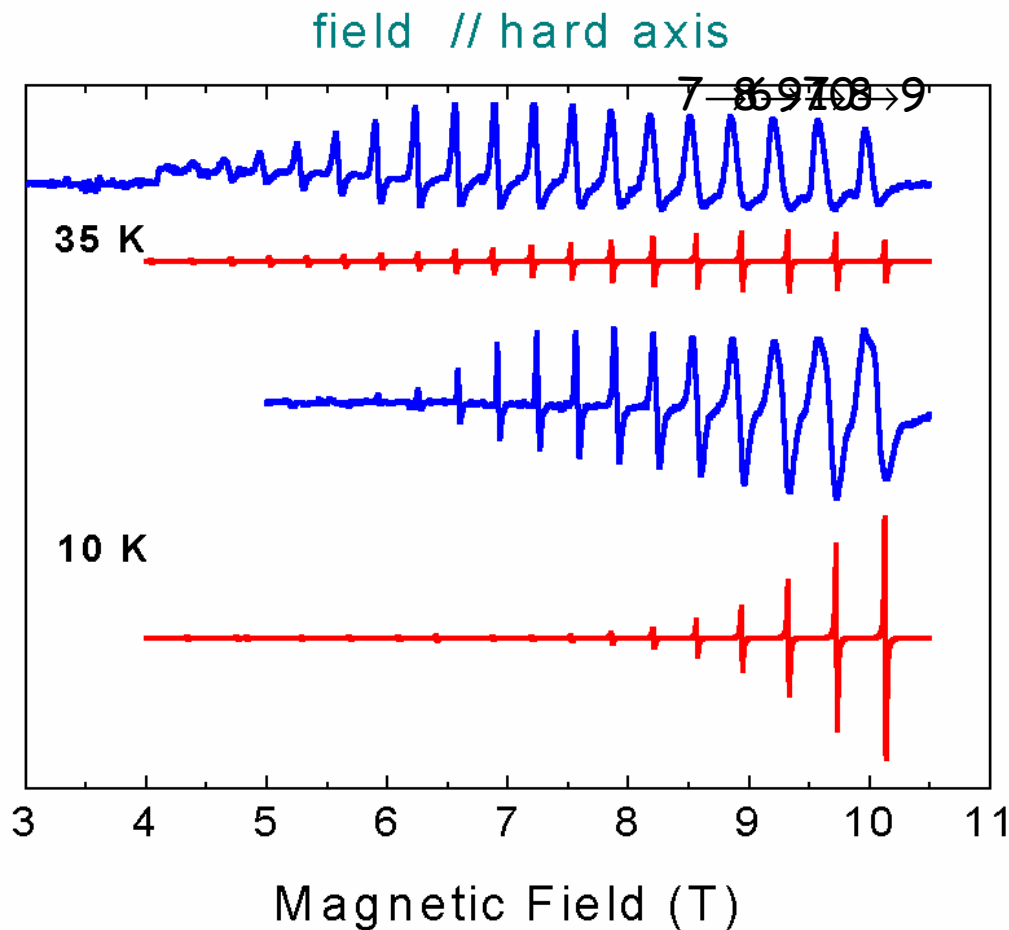
14

Powder HFEPR Spectra of Fe₈Br



Fe₈ : single crystal HFEPR @190 GHz





Perché frequenze/campi più alti?

- Migliore risoluzione di piccole anisotropie di g
- Miglior approssimazione del limite ad alto campo
- Possibilità di studiare sistemi con ZFS più grande e spin intero
- Effetti di popolazione più evidenti
- Accessibilità di dinamiche più rapide

Se si mantiene lo stesso principio di costruzione:

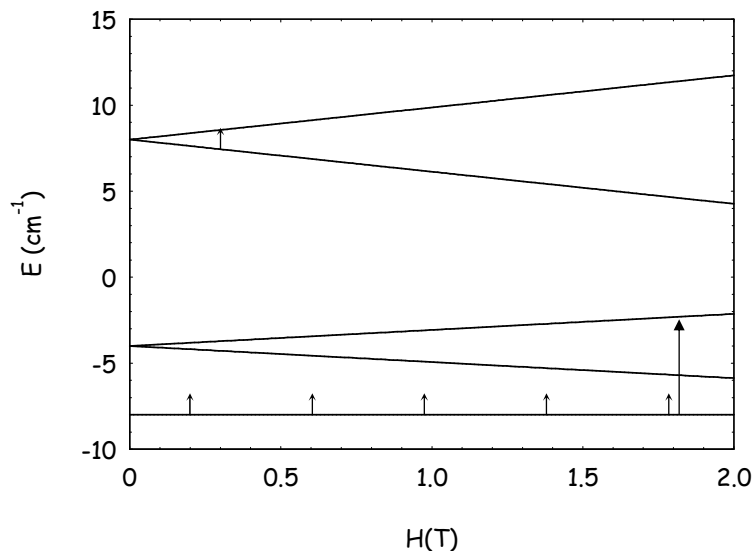
- Miglior fattore di riempimento
- Aumento della sensibilità assoluta ($\propto \nu^n$)
- Possibilità di usare piccole quantità di campione e cristalli $d \leq X\text{-Ray}$

Ioni "EPR-silenti"

- Ioni con stato di spin intero sono silenti alle frequenze EPR convenzionali se presentano un grande ZFS

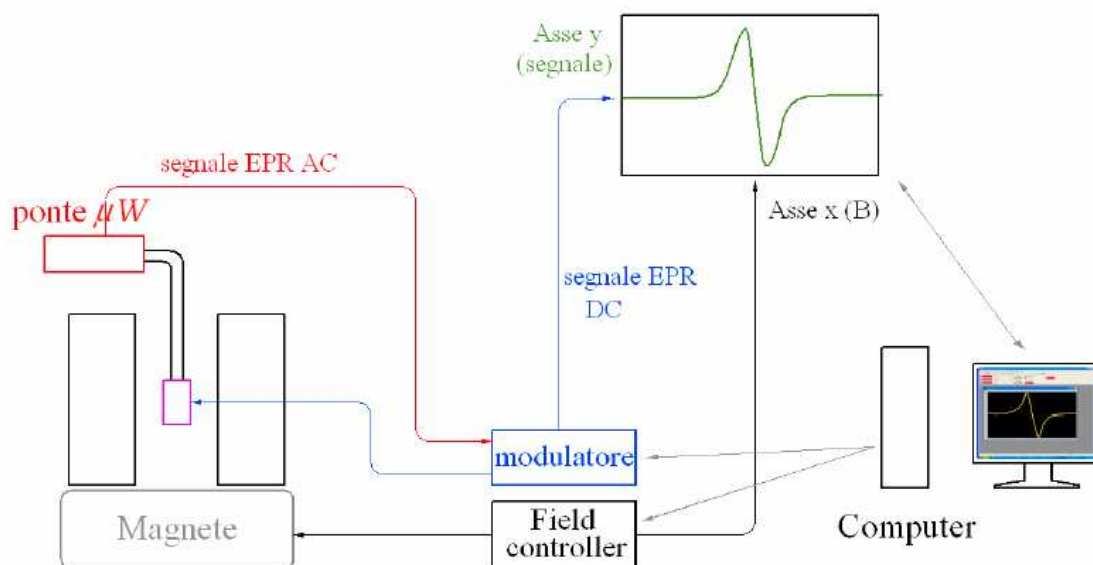
- In questi casi si può lavorare in polarizzazione parallela, $\Delta M=0$ (JACS, **121**, 4714, 1999)

- Recentemente è stato ottenuto un certo numero di spettri HF-EPR di tali sistemi (Mn(III), V(III), Fe(II), Ni(II), etc.)



19

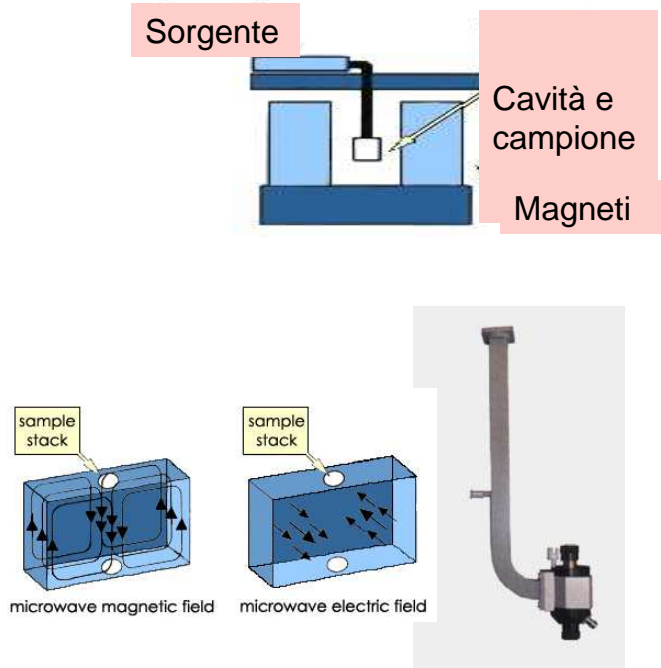
Schema generale di uno spettrometro EPR



In un esperimento convenzionale viene tenuta fissa la frequenza e viene variato il campo magnetico.

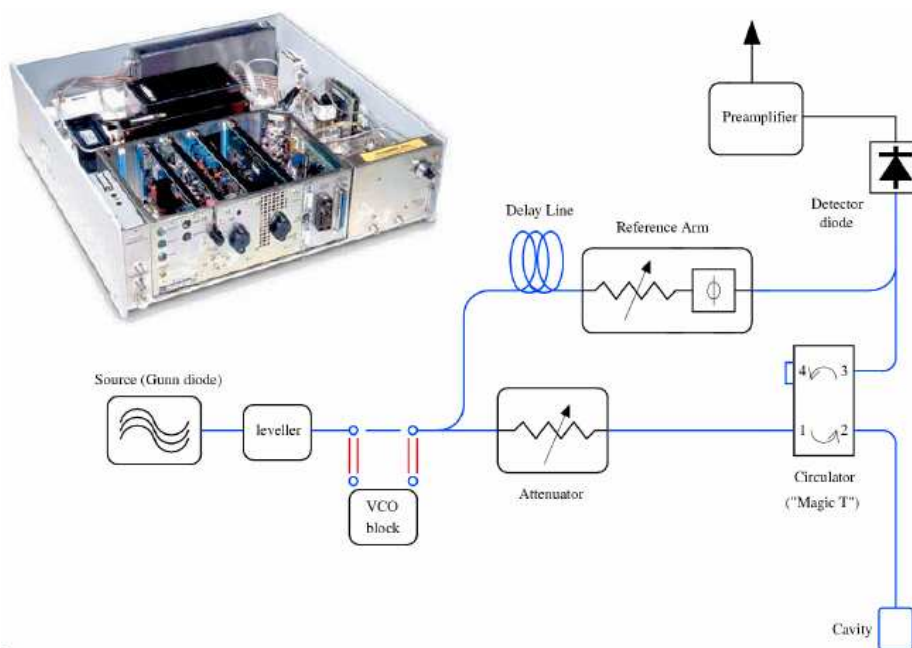
20

Lo spettrometro EPR



21

Uno spettrometro in banda X (9 GHz)



22

Circulator

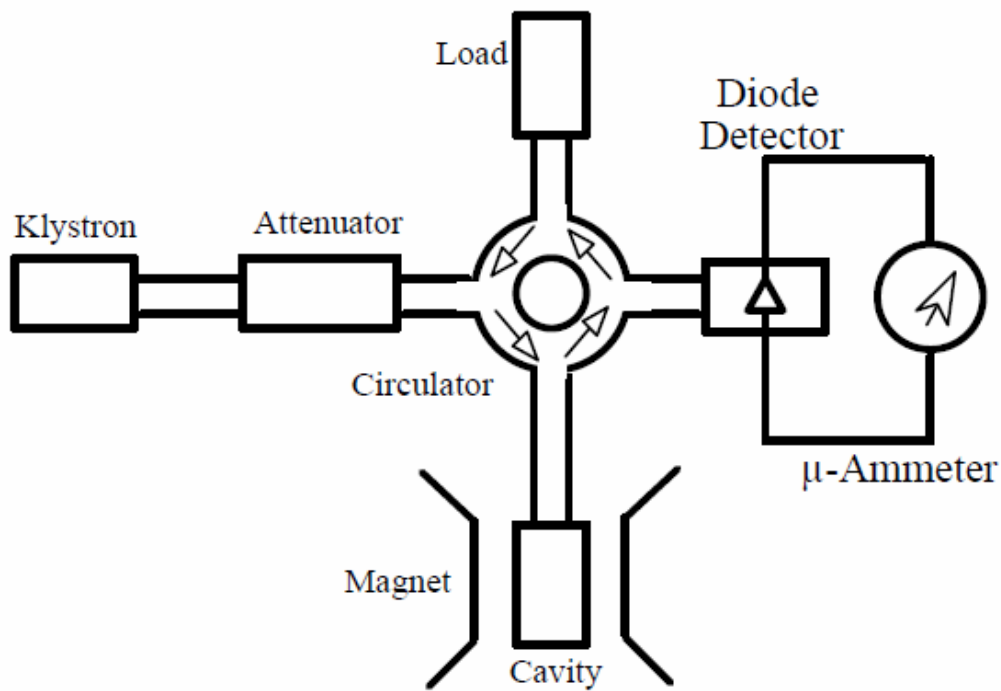


Figure 3.1. Block diagram of an ESR spectrometer.

3

Klystron

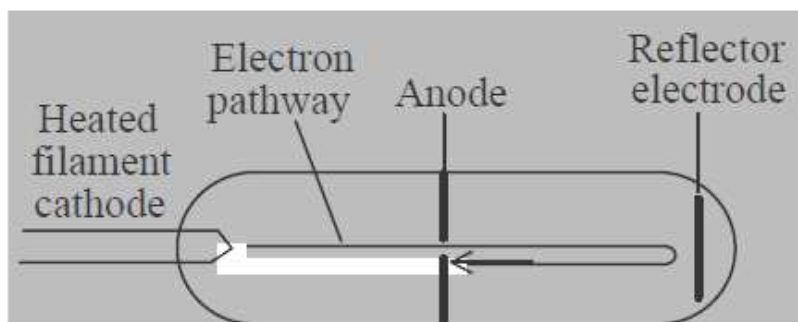


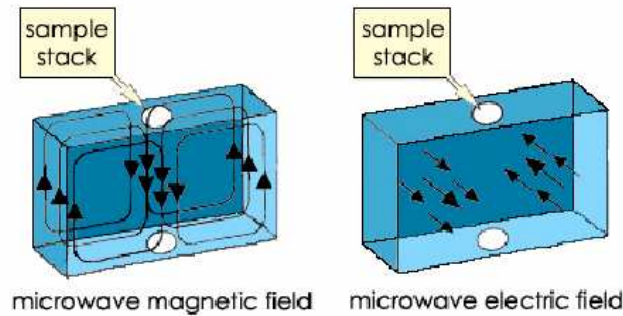
Figure 3.3. Schematic drawing of a microwave-generating klystron tube.

24

Le cavità risonanti

Campi \mathbf{B} ed \mathbf{E} separati \Rightarrow si evita l'assorbimento (non risonante) di μW via campo elettrico (\Rightarrow degradazione di Q a causa dell'energia dissipata e riscaldamento campione).

E' il campo \mathbf{B} che comporta assorbimento EPR.



Le cavità amplificano il B_1 delle MW e quindi la loro efficienza

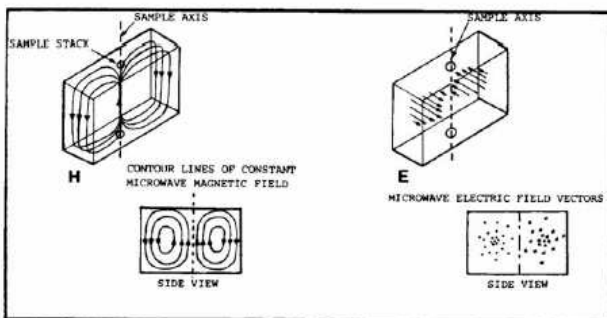
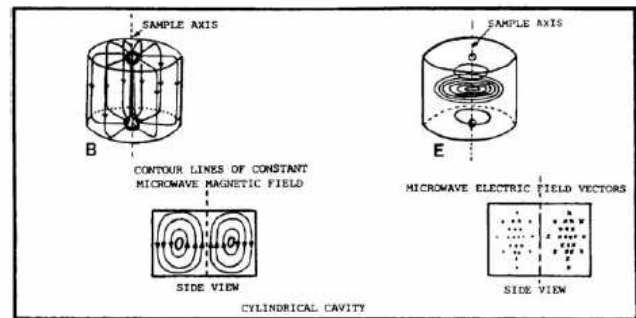
25

Alcuni esempi di cavità

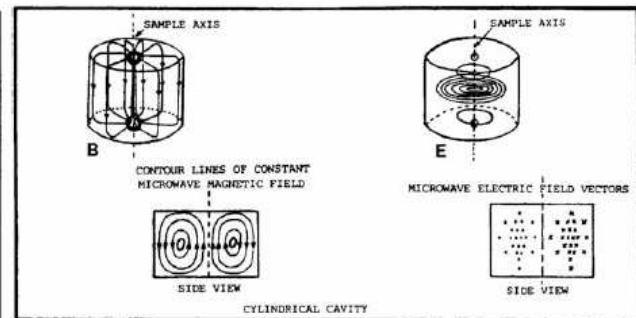
I modi delle cavità sono indicati dalle sigle TE_{abc} e TM_{abc} .

E ed M indicano i campi \mathbf{E} e \mathbf{B} e a, b e c il numero di mezza λ nelle direzioni \mathbf{x}, \mathbf{y} e \mathbf{z} .

TE_{011}



TE_{102}



TM_{110}

Le dimensioni delle cavità sono quindi strettamente collegate alle λ delle MW

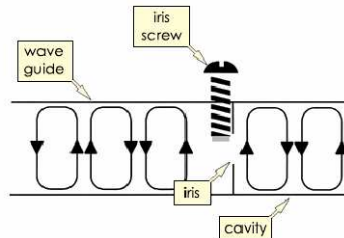
26

Come funziona?

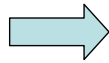
Nella condizione di accoppiamento critico, le mW riflesse sono nulle e tutta l'energia è immagazzinata in cavità

L'accoppiamento tra le μ W e la cavità è effettuato per mezzo dell'*iride* (iris).

L'iride varia l'impedenza della cavità \Rightarrow varia il "matching".



Quando avviene una transizione EPR una parte dell'energia è assorbita dal campione



Si perde l'accoppiamento critico: parte delle MW sono riflesse e si osserva il segnale