

Versuch D 17: Elektronenspinresonanz

1. Literatur: Gerthsen/Kneser/Vogel, Physik
Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik,
Bd. IV,1: Aufbau der Materie
Kittel, Einführung in die Festkörperphysik

Stichworte: Atombau u. Quantenzahlen; Bahndrehimpuls, Spin u. magn. Momente von Ein- u. Mehrelektronensystemen; Kopplung atomarer Drehimpulse, Atome im Magnetfeld: Larmor-Präzession, Zeeman-Aufspaltung, Elektronenspinresonanz, Wechselwirkungen magnetischer Momente

2. Grundlagen

2.1 Einleitung

Seit ihrer Entdeckung durch E.K. Zavoisky (1945) hat sich die Elektronenspinresonanz (ESR) zu einer wichtigen Methode zur Untersuchung von Molekül- und Kristallstrukturen, von chemischen Reaktionen und anderen Problemstellungen in Physik, Chemie, Biologie und Medizin entwickelt. Sie beruht auf der Absorption hochfrequenter elektromagnetischer Strahlung durch paramagnetische Stoffe in einem äußeren Magnetfeld, in dem die Spinzustände der Elektronen energetisch aufspalten. Dabei finden Übergänge zwischen den Spinzuständen statt, wenn ihre Energiedifferenz ΔE der Photonenenergie $h\nu$ der hochfrequenten Strahlung entspricht.

Die Elektronenspinresonanz ist auf paramagnetische Stoffe begrenzt, bei denen die Bahndrehimpulse und Spins zu einem von Null verschiedenen Gesamtdrehimpuls koppeln. Geeignet sind z.B. Verbindungen, in denen Atome mit nicht aufgefüllten (inneren) Schalen (Übergangsmetalle, Seltene Erden) eingebaut sind, organische Moleküle mit freien Radikalen, die einzelne ungepaarte Elektronen enthalten, oder Kristalle mit paramagnetischen Gitterfehlstellen.

2.2 Atomare Quantenzahlen, Drehimpulse, magnetische Momente

Die Energiezustände der Elektronen eines Atoms sind durch jeweils einen spezifischen Satz von Quantenzahlen gekennzeichnet:

Die *Hauptquantenzahl* n ($n = 1, 2, 3, \dots$) beschreibt die Anordnung der Elektronen in konzentrischen Schalen um den Atomkern. $n = 1$ kennzeichnet die innerste,

energetisch niedrigste Schale, die K-Schale, $n = 2, 3, \dots$ die darauf folgenden, energetisch höheren Schalen (L-, M-Schale usw.).

Die *Neben- oder Bahnquantenzahl* ℓ ($\ell = 0, 1, \dots, n - 1$) legt die Symmetrie der Ladungsverteilung eines Elektrons um den Atomkern fest. $\ell = 0$ bedeutet Kugelsymmetrie (s-Zustand). $\ell = 1, 2, \dots$ (p-, d-Zustand usw.) entspricht im Bild des Bohr-Sommerfeldschen Atommodells einem Zustand des Elektrons mit Bahndrehimpuls $\underline{\ell}$ vom Betrag

$$|\underline{\ell}| = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

Die *magnetische Bahnquantenzahl* m_ℓ ($m_\ell = \ell, \ell - 1, \dots, -\ell$) kennzeichnet die Orientierung der Ladungsverteilung bezüglich einer von außen (z.B. durch ein Magnetfeld) vorgegebenen Richtung z . Die z -Komponente ℓ_z des Bahndrehimpulses kann nur $2\ell + 1$ mögliche, durch m_ℓ festgelegte Werte haben:

$$\ell_z = m_\ell \hbar \quad (2)$$

Die *Spinquantenzahl* s ($s = 1/2$) beschreibt den Spin oder - in formaler Analogie zum Bahndrehimpuls - den *Eigendrehimpuls* \underline{s} des Elektrons vom Betrag

$$|\underline{s}| = \sqrt{s(s + 1)} \hbar = \frac{1}{2}\sqrt{3} \hbar \quad (3)$$

Die *magnetische Spinquantenzahl* m_s ($m_s = \pm 1/2$) legt die Größe der z -Komponente s_z des Elektronenspins bezüglich einer vorgegebenen Richtung fest:

$$s_z = m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (4)$$

Mit dem Bahndrehimpuls und Spin des Elektrons sind entsprechende magnetische Dipolmomente* $\underline{\mu}_\ell$ und $\underline{\mu}_s$ verknüpft:

*) Das magn. Moment μ wird hier in der Ampereschen Definition benutzt:
 $\mu_{(A)} = M V$; ($B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 H + I$). In der Coulombschen Definition ist
 $\mu_{(C)} = I V = \mu_0 \mu_{(A)}$.

$$\underline{\mu}_\ell = \gamma_\ell \underline{\ell} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \underline{\ell}, \quad \mu_{\ell z} = \gamma_\ell \ell_z = -\mu_B m_\ell \quad (5)$$

$$\underline{\mu}_s = \gamma_s \underline{s} \approx -\frac{2\mu_B}{\hbar} \underline{s}, \quad \mu_{sz} = \gamma_s s_z \approx -2\mu_B m_s \quad (6)$$

Das Verhältnis $\gamma_\ell = -\mu_B / \hbar$ bzw. $\gamma_s = -2\mu_B / \hbar$ nennt man *gyromagnetisches Verhältnis* von Bahndrehimpuls bzw. Spin, $\mu_B = e \hbar / 2m = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$ ist das *Bohrsche Magneton*, die atomare Einheit für das magnetische Moment. $\underline{\mu}_\ell$ und $\underline{\mu}_s$ sind wegen der negativen Elementarladung dem Drehimpuls und Spin entgegengerichtet und wie diese durch die Quantenzahlen ℓ , m_ℓ , s und m_s festgelegt.

2.3 Addition von Drehimpulsen, Mehrelektronensysteme:

Die magnetischen Momente $\underline{\mu}_\ell$ und $\underline{\mu}_s$ sind wie $\underline{\ell}$ und \underline{s} nicht unabhängig voneinander. Ein den Atomkern *umkreisendes* Elektron *sieht* den *Kreisstrom* der Kernladung, der am Ort des Elektrons ein Magnetfeld erzeugt, in welchem sich sein Spinnmoment ausrichtet. Man nennt diese Wechselwirkung *Spin-Bahn-Kopplung*. Diese bewirkt, dass sich Bahndrehimpuls und Spin des Elektrons und die damit verbundenen magnetischen Momente auf verschiedene Weise zu einem (unterschiedlichen) Gesamtdrehimpuls \underline{j} bzw. Gesamtmoment $\underline{\mu}_j$ addieren.

Wir betrachten im Folgenden nicht nur ein einzelnes Elektron sondern alle Elektronen der äußeren Schale eines Atoms. Für diese Elektronen ist eine weitere Wechselwirkung, ihre gegenseitige *Coulomb-Abstoßung* wesentlich. Diese führt dazu, dass jeweils die Drehimpulse $\underline{\ell}_i$ und die Spins \underline{s}_i der einzelnen Elektronen untereinander gekoppelt sind.

Vor allem bei den leichten Elementen und denen mit wenigen Elektronen auf der äußeren Schale ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach im Vergleich zur Coulomb-Abstoßung. Hier addieren sich zunächst die Bahndrehimpulse $\underline{\ell}_i$ und Spins \underline{s}_i der einzelnen Elektronen zum Gesamtbahndrehimpuls \underline{L} und Gesamtspin \underline{S} und diese wiederum zum Gesamtdrehimpuls \underline{J} :

$$\underline{L} = \sum \underline{\ell}_i, \quad \underline{S} = \sum \underline{s}_i, \quad \underline{J} = \underline{L} + \underline{S} \quad (7)$$

Man nennt dies *LS-Kopplung* oder nach ihren Entdeckern *Russell-Saunders-Kopplung*. Der Gesamtdrehimpuls \underline{J} ist in diesem Fall durch die Quantenzahlen J und M_J bestimmt mit:

$$|\underline{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar, \quad J_z = M_J \hbar, \quad M_J = J, J-1, \dots, -J \quad (8)$$

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \dots, L - S \quad (L > S)$$

Das resultierende magnetische Moment $\underline{\mu}_J$ bzw. μ_{Jz} der Elektronen ist durch die Quantenzahlen J , L , S und M_J festgelegt und gegeben durch:

$$\underline{\mu}_J = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \underline{J}, \quad \mu_{Jz} = -g_J \mu_B M_J \quad (9)$$

Der sog. *Landé-Faktor* g_J gibt an, wie das magnetische Moment $\underline{\mu}_J$ aus Bahn- und Spinnmagnetismus gemischt ist. Für $L = 0$ ist $g_J = 2$, für $S = 0$ ist $g_J = 1$.

2.4 Energie der Elektronen im Magnetfeld

Ein magnetischer Dipol $\underline{\mu}$ hat in einem Magnetfeld \underline{B} die potentielle Energie $E = -\underline{\mu} \cdot \underline{B}$. Die potentielle Energie E_{MJ} der betrachteten Atomelektronen ist infolge des Moments $\underline{\mu}_J$ mit Gl. (9) damit:

$$E_{MJ} = g_J M_J \mu_B B \quad (10)$$

Die Energie E_{MJ} hat also $2J + 1$ diskrete, durch M_J festgelegte Werte, die sich jeweils um die Energie $\Delta E = g_J \mu_B B$ unterscheiden. Im Feld $B = 0$ sind die Energiezustände E_{MJ} entartet, im endlichen Feld B proportional zu B aufgespalten. Man spricht auch von einer *Zeeman-Aufspaltung* der Energieniveaus (s. Versuch D15: *Zeeman-Effekt*). Energetische Übergänge sind nur zwischen benachbarten Zeeman-Niveaus erlaubt, es gilt also die Auswahlregel: $\Delta M_J = \pm 1$.

$$\Delta E_{MJ} = g_J \mu_B B \quad (11)$$

In zahlreichen Verbindungen spielt der Bahndrehimpuls eine untergeordnete Rolle und die Betrachtung kann sich auf den Spin der Elektronen beschränken. Für ein einzelnes "freies" Elektron ist $J = s = 1/2$, $M_J = m_s = \pm 1/2$, $g_s = 2$ ¹⁾ und damit

1) Der Landé-Faktor eines freien Elektrons ist genauer: $g_s = 2,0023$.

$$E_{m_s} = g_s m_s \mu_B B = \begin{cases} \frac{1}{2} g_s \mu_B B & \text{für } m_s = \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} g_s \mu_B B & \text{für } m_s = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (12)$$

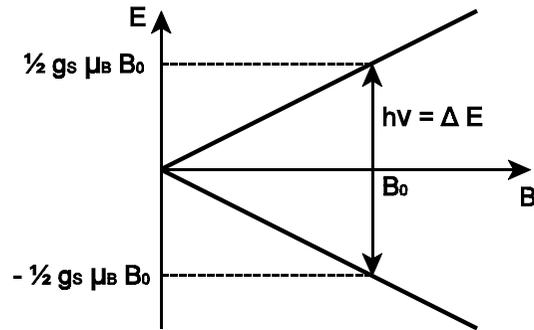


Abb. 1: Zeeman-Aufspaltung der Energie eines Elektrons mit Spin \underline{s} und magnetischem Spinnmoment $\underline{\mu}_s$ im Magnetfeld B mit Resonanzübergang bei B_0 durch Absorption der Photonenenergie $h\nu = g_s \mu_B B_0$

Abb.1 zeigt das Energieschema der Zeeman-Aufspaltung eines freien Elektrons mit Spin \underline{s} und Spinnmoment $\underline{\mu}_s$ im Magnetfeld B . Für einen Übergang aus dem energetisch tieferen in den höheren Energiezustand ist im Feld B_0 die Aufnahme der Energie $\Delta E = g_s \mu_B B_0$ nötig. Diese wird durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ν bzw. Photonenenergie $h\nu = \Delta E$ ermöglicht. Für den allgemeinen Fall gilt also mit Gl. (11) die Resonanzbedingung

$$h\nu = \Delta E_{MJ} = g_J \mu_B B \quad (13)$$

2.5 Resonanzabsorption, Elektronenspinresonanz

Um qualitativ die Resonanzabsorption sowie die experimentelle Anordnung des vorliegenden Experiments (s.u.) zu veranschaulichen, wird das Modell eines klassischen Magnetkreisels mit Drehimpuls und gekoppeltem magnetischem Moment betrachtet.

Abb. 2a illustriert die *Larmor-Präzession* eines klassischen Magnetkreisels im B -Feld. Fasst man den Elektronenspin \underline{s} und das antiparallel zu \underline{s} liegende Moment $\underline{\mu}_s = \gamma_s \underline{s}$ als solchen Magnetkreislauf auf, so erfahren $\underline{\mu}_s$ und \underline{s} infolge \underline{B} ein Drehmoment \underline{M} , demzufolge sich die Richtung von \underline{s} und $\underline{\mu}_s$ durch ihre Präzession um \underline{B} mit der *Larmor-Kreisfrequenz* ω_L ändert.

$$\underline{M} = \underline{\mu}_s \times \underline{B} = \frac{d\underline{s}}{dt} = \underline{\omega}_L \times \underline{s}, \quad \omega_L = |\gamma_s| B = \frac{2\mu_B}{\hbar} B \quad (14)$$

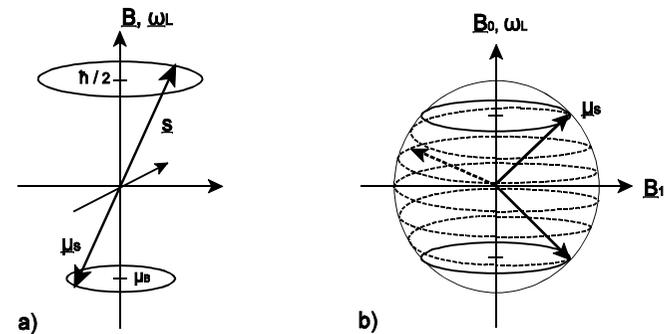


Abb.2: a) Larmor-Präzession von Spin \underline{s} und Moment $\underline{\mu}_s$ mit der Kreisfrequenz ω_L um die Feldrichtung B ; b) Resonanzübergang des Moments $\underline{\mu}_s$ im Gleichfeld B_0 und Hochfrequenzfeld B_1

Für die Larmor-Frequenz $\nu_L = \omega_L / 2\pi$ des freien Elektronenspins ergibt sich:

$$\nu_L / B \approx 28 \text{ GHz} / \text{T}.$$

Besteht, wie in Abb. 2b angedeutet, neben dem in z-Richtung weisenden statischen Feld B_0 ein in x-Richtung weisendes hochfrequentes Magnetfeld B_1 der Kreisfrequenz ω_L , also

$$B_1 = B_{10} \sin(\omega_L t + \alpha), \quad (15)$$

so wirkt (bei geeignetem Phasenwinkel α) ein weiteres Drehmoment M_1 senkrecht zu M , welches den Winkel zwischen \underline{B}_0 und $\underline{\mu}_s$ ändert. Die Spitze des Vektors $\underline{\mu}_s$ bewegt sich, wie in Abb. 2b angedeutet, auf einer Kugeloberfläche längs einer Spirale. Unter Energieaufnahme aus dem hochfrequenten Magnetfeld B_1 erhöht

sich die potentielle (Einstell-) Energie des Moments $\underline{\mu}_s$ im Magnetfeld B_0 stetig. Aufgrund der Quantennatur des Elektronenspins, d.h. der Richtungsquantelung von \underline{s} und $\underline{\mu}_s$ ist der Übergang jedoch nicht wie im klassischen Bild stetig, sondern erfolgt diskontinuierlich, abrupt.

Wären in einer makroskopischen Probe mit vielen Spins die in Abb.1 skizzierten Energieniveaus mit gleicher Anzahl von Elektronen besetzt, würde ein hochfrequentes Magnetfeld geeigneter Frequenz keine Resonanzabsorption bewirken, da aufgrund der verschiedenen Phasenwinkel zum HF-Feld gleich viele Elektronen Energie an das HF-Feld abgeben wie von ihm aufnehmen.

Da sich die Probe jedoch im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung der Elektronen bei endlicher Temperatur T befindet, besteht ein von eins verschiedenes Verhältnis der Besetzungszahlen N_1 zu N_2 von angeregtem Zustand zum Grundzustand entsprechend dem Energieunterschied ΔE dieser Zustände:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (16)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante. Bei Raumtemperatur und einem B-Feld von 1 T ist $N_1/N_2 = 0,997$, also $\Delta N/N \approx 3 \times 10^{-3}$. Bei einem B-Feld von ca. 4 mT, wie es im vorliegenden Versuch verwendet wird, ist $\Delta N/N$ nur noch ca. 10^{-5} . Gleichwohl reicht dieser geringe Besetzungsunterschied aus, um die Energieabsorption aus dem HF-Feld nachzuweisen.

Misst man die aus dem HF-Feld absorbierte Energie bei fester Frequenz ν_0 als Funktion des Magnetfeldes B, so zeigt, wie in Abb. 3 skizziert, die Signalspannung U (s. Versuchsschaltung unten) bei dem Resonanzfeld B_0 keine beliebig scharfe Absorptionlinie sondern eine *Absorptionskurve* (Lorentz-Kurve, s. u.a. Versuch C3: *Analyse akustischer und elektrischer Schwingungen*) mit einer bestimmten *Halbwertsbreite* δB_0 .

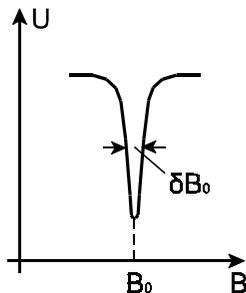


Abb. 3:
Absorptionskurve der Signalspannung U(B) beim Feld B_0 mit Halbwertsbreite δB_0

Diese Halbwertsbreite δB_0 ist im einfachsten Fall für ein homogenes Magnetfeld Ausdruck der Energieunschärfe δE des angeregten Zustandes. Aufgrund der *Heisenbergschen Unschärferelation*

$$\delta E \tau \geq \frac{\hbar}{2} \quad (17)$$

ist mit der *Lebensdauer* τ des angeregten Zustandes auch die Energiedifferenz ΔE zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand über Gl. (11) mit der Unschärfe

$$\delta E = g_J \mu_B \delta B_0 \quad (18)$$

behaftet. Damit ist

$$\delta B_0 = \frac{\hbar}{2 g_J \mu_B \tau} \quad (19)$$

unabhängig von der Resonanzfrequenz ν_0 .

Bei Messungen der ESR an einer Probe wird bei fester Frequenz ν_0 die Lage (B_0) und Breite (δB_0) der Resonanzkurve ausgewertet. Aus der Lage wird mit Gl. (13) der g-Faktor bestimmt. Er liegt bei einem freien Atom oder Ion zwischen $g_J = 1$ für reinen Bahnmagnetismus und $g_J \approx 2,0023$ für reinen Spinmagnetismus. Tatsächlich sind die mit der Spinresonanz untersuchten paramagnetischen Zentren nicht frei. In ein Kristallgitter eingebaut oder in einer Lösung von einer Solvathülle umgeben, wirken starke elektrische und magnetische Felder auf sie, die von den Atomen der Umgebung erzeugt werden. Diese Felder bewirken eine Energieverschiebung und beeinflussen die Zeeman-Aufspaltung der Elektronen. Dadurch ändert sich der Wert des g-Faktors, er wird häufig anisotrop, und in den ESR-Spektren tritt eine Feinstruktur auf. Es lassen sich also aus dem g-Faktor Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse der Elektronen und den chemischen Aufbau der untersuchten Probe ziehen.

Aus der Linienbreite der Resonanz können Aussagen über dynamische Eigenschaften gewonnen werden. Sieht man von nicht aufgelöster Feinstruktur der Spektren ab, wird die Linienbreite durch mehrere Prozesse bestimmt, die der Ausrichtung der magnetischen Momente entgegenwirken. Als *Spin-Spin-Relaxation* bezeichnet man die Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander, als *Spin-Gitter-Relaxation* die Wechselwirkung der Momente mit fluktuierenden elektrischen und magnetischen Feldern aufgrund der Gitterschwingungen in Festkörpern oder thermischen Bewegungen von Atomen in Flüssigkeiten. In einigen Fällen wird die Linienbreite durch die sog.

Austauschwechselwirkung beeinflusst, so dass sie erheblich kleiner ist als bei reiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten zu erwarten wäre.

Als Probensubstanz wird im vorliegenden Versuch 1,1-Diphenyl-2-Pikryl-Hydrazyl (DPPH) verwendet. Diese organische Verbindung hat ein relativ stabiles freies Radikal, das an einem Atom der Stickstoffbrücke ein ungepaartes Valenzelektron aufweist (s. Abb. 4)

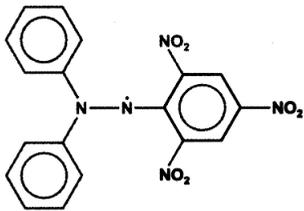


Abb. 4:
Chemische Struktur von DPPH

Dessen Bahnbewegung ist durch den Molekülaufbau praktisch ausgelöscht. Daher hat das Molekül einen g-Faktor, der fast dem eines freien Elektrons entspricht. Die Substanz ist in polykristalliner Form für die Demonstration der Elektronenspinresonanz sehr gut geeignet, da sie eine intensive ESR-Linie besitzt, die wegen der Austauschverschmälerung eine geringe Breite aufweist.

Für praktische Anwendungen entwickelte ESR-Spektrometer arbeiten hauptsächlich bei Frequenzen von etwa 10 GHz (Mikrowellen, X-Band). Die Magnetfelder liegen entsprechend in der Größenordnung 0,1 bis 1 T. Im vorliegenden Versuch ist das Magnetfeld deutlich schwächer. Es wird mithilfe zweier Helmholtz-Spulen erzeugt und kann zwischen 0 und ca. 4 mT eingestellt werden. Einem konstanten Spulenstrom wird ein 50 Hz-Wechselstrom überlagert. Somit setzt sich das entsprechend modulierte Magnetfeld B zusammen aus einem Gleichfeld und einem 50 Hz-Feld.

Abb. 5a zeigt die Prinzipschaltung der im Versuch benutzten experimentellen Anordnung zum Nachweis der Elektronenspinresonanz. Ein Parallelschwingkreis $C_1 - L_1$ hoher Güte (s. z.B. Versuch C8/9: Wechselstromwiderstände und Reihenresonanz) wird durch Verändern der Kapazität des Drehkondensators C_1 bei einer vorgegebenen Resonanzfrequenz ν_0 betrieben. In der Spule L_1 befindet sich die zylindrische Probe P. Das transversal zum Probenzylinder liegende Magnetfeld B wird so eingestellt, dass das Gleichfeld etwa dem Resonanzfeld B_0 entspricht und infolge der 50 Hz-Modulation die Resonanzbedingung $h\nu_0 = g\mu_B B_0$ mit 100 Hz periodisch erfüllt wird. Im Falle der Resonanz wird jedesmal der Schwingkreis infolge der Energieabsorption durch die Probe gedämpft, so dass

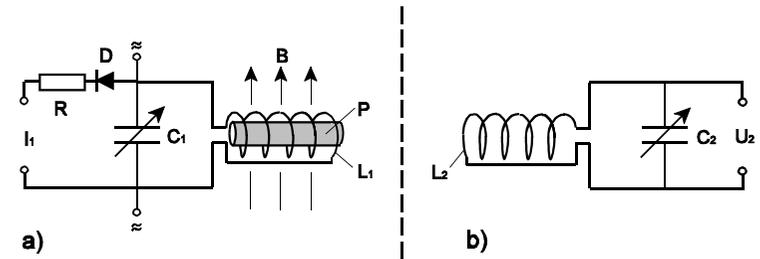


Abb. 5: a) Schaltbild zum experimentellen Nachweis der Resonanzabsorption in der Probe P über die Dämpfung des resonanten HF-Schwingkreises $C_1 - L_1$; b) Dämpfung alternativ zu P durch einen resonanten passiven Schwingkreis $C_2 - L_2$. Näheres siehe Text.

sich die Güte des Schwingkreises und die über L_1 bzw. C_1 bestehende Spannung U_1 verringert. Diese Spannung wird mittels einer Diode gleichgerichtet und als Strom I_1 durch den Widerstand R gemessen bzw. verstärkt als Funktion des Magnetfeldes registriert (s. Signalspannung, Abb.3).

Abb. 5b erläutert, dass alternativ zur Probe P auch ein auf die gleiche Frequenz ν_0 abgestimmter passiver Schwingkreis $C_2 - L_2$ dem Schwingkreis $C_1 - L_1$ über induktive Kopplung Energie entziehen und ihn damit dämpfen kann. Dies wird im vorliegenden Versuch ebenfalls untersucht.

3. Aufgabenstellung

- 1. Aufgabe:** Untersuchen Sie die frequenzabhängige Dämpfung des ESR-Resonanz-Schwingkreises durch einen induktiv gekoppelten, passiven Schwingkreis für zwei verschiedene Eigenfrequenzen dieses Schwingkreises.
- 2. Aufgabe:** Bestimmen Sie für verschiedene Frequenzen ν_0 die jeweiligen Spinresonanzfelder $B_0(\nu_0)$ einer polykristallinen DPPH-Probe und berechnen Sie aus dem Ergebnis den g-Faktor von DPPH.
- 3. Aufgabe:** Bestimmen Sie aus den in der 2. Aufgabe aufgenommenen Resonanzkurven der Signalspannung $U_s(B)$ für DPPH die jeweiligen Halbwertsbreiten δB_0 der Resonanzfelder sowie den Mittelwert für δB_0 . Vergleichen Sie den g-Faktor und δB_0 mit Literaturdaten für DPPH.

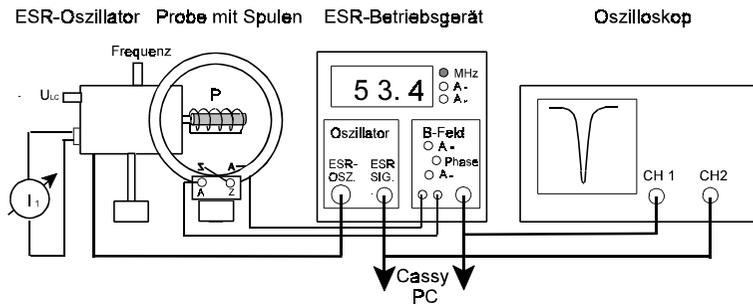


Abb. 6: Versuchsaufbau schematisch: ESR-Oszillator, Probe mit Helmholtz-Spulen, ESR-Betriebsgerät und Zweikanal-30 MHz-Oszilloskop; parallele Aufzeichnung der Spannungen U_S , U_B über Cassy auf PC

4. Versuchsaufbau

Den Versuchsaufbau zeigt Abb. 6 schematisch. Links der HF-Oszillator mit der Probenspule, die sich in der Mitte der Helmholtzspulen befindetet. An der Oberseite des Oszillators kann die Frequenz (ca. 30 - 75 MHz) eingestellt werden, an der Rückseite kann die Hf-Amplitude eingeschaltet bzw. eingestellt werden. Der Stromausgang (I_1) gestattet die Bestimmung der Spannung U_{I_1} .

Das ESR-Betriebsgerät in der Mitte dient mit der Einheit *Oszillator* zur Stromversorgung und Signalverstärkung des Oszillators und besitzt einen Signalausgang U_S der verstärkten Oszillatorspannung U_{I_1} , der sowohl an ein Oszilloskop rechts (CH 2) wie an den Cassy-Interface-Eingang U_{BI} zur digitalen Registrierung angeschlossen ist. Die Einheit *B-Feld* des Betriebsgerätes dient zur Stromversorgung der Helmholtz-Spulen. An der Frontseite der Einheit sind die Gleichfeldstromstärke $I_{\bar{}}$ (max. 1,5 A) bzw. die Wechselfeldstromstärke I_{\approx} (max ca. $0,33 A_{\text{eff}}$) des Stroms durch die in Reihe geschalteten Spulen einstellbar. Ein Signalausgang der Einheit liefert eine zum Strom $I(t)$ durch die Spulen proportionale Spannung $U_B \approx 6,1 \times I(t)$ V/A. Er ist am Oszilloskop (CH 1) und am Interface-Eingang U_{AI} zur Registrierung angeschlossen. Ein zusätzlicher Regler *Phase* der Einheit ermöglicht es, die zeitliche Verzögerung des Strom-Signalausgangs relativ zum ESR-Signalausgang am Oszilloskop bzw. PC auszugleichen. Die Digitalanzeige des Betriebsgerätes ermöglicht durch Knopfdruck von der Anzeige der Frequenz ν (MHz) auf die der Gleichfeldstromstärke $I_{\bar{}}$ (A) sowie die der eff. Wechselfeldstromstärke I_{\approx} (A_{eff}) umzuschalten.

5. Versuchsdurchführung und Auswertung

zu Aufgabe 1

Ziel des Versuchsteils ist nachzuweisen, dass ein passiver Schwingkreis (d.h. einer ohne internen Ausgleich seiner Energieverluste), ähnlich einer Probe, im Falle der Resonanz mit einem aktiven Schwingkreis diesem maximal Energie entzieht und damit dessen Güte bzw. dessen (bei einem Parallelschwingkreis) in der Resonanz hohe Oszillatorspannung deutlich verringert.

Stellen Sie dazu den an das Betriebsgerät angeschlossenen ESR-Oszillator mit am I_1 -Stromausgang angeschlossenen μA -Meter ($100\mu\text{A}$) ohne Probe außerhalb der Helmholtz-Spulen auf. Verbinden Sie den Anschluss U_2 von Kondensator bzw. Spule des auf einem Stativ in gleicher Spulenhöhe zum ESR-Resonator montierten passiven Schwingkreises (s. Abb. 5b) mit dem Eingang CH 1 des Oszilloskops. Stellen Sie dann den passiven Schwingkreis so neben den aktiven, dass sich die Spulen koaxial in möglichst geringem Abstand (1- 2 mm) gegenüberstehen.

Die Amplitude des ESR-Oszillators ist auf den maximalen Wert, der Kondensator C_2 des passiven Schwingkreises zunächst auf den ersten Skalenstrich (1/6), der Kanal 1 des Oszilloskops auf AC cal. $0,1 \text{ V/DIV}$ ($= 0,1 \text{ V/cm}$), dessen y-Position symmetrisch um Null, die Zeitablenkung auf $0,1 \mu\text{s/DIV}$ einzustellen.

Stellen Sie danach die Frequenz ν am Oszillator auf ca. 28 MHz ein und bestimmen Sie den Effektivwert $I_{1\text{eff}}(\nu)$ vom μA -Meter sowie den vom Oszilloskop abgelesenen Spitzenwert $U_{2s}(\nu)$.

Erhöhen Sie die Frequenz stufenweise um ca. 2 MHz bis ca. 44 MHz und bestimmen Sie jeweils $I_{1\text{eff}}(\nu)$ und $U_{2s}(\nu)$. Stellen Sie dazu die Verstärkung des Kanals 1 des Oszilloskops (symmetrische Einstellung der y-Position beachten) so ein, dass die Ablesung des Wertes U_{2s} möglichst präzise ist. Um das Minimum von I_1 bzw. Maximum von U_2 im Bereich der Resonanz genauer zu bestimmen, sind die Frequenzintervalle dort entsprechend kleiner zu wählen.

Führen Sie die Messreihe mit der Einstellung des Kondensators C_2 auf dem 2. Skalenstrich (2/6) entsprechend durch.

Bestimmen Sie abschließend nach Entfernen des passiven Schwingkreises den Strom $I_{1\text{eff}}(\nu)$ für einige Frequenzen.

Bestimmen Sie für die Messreihen die Effektivwerte $U_{1\text{eff}}$ der Spannung U_1 ($U_1 = 56\text{k}\Omega \times I_{1\text{eff}}$) und tragen Sie diese mit den ermittelten Spannungen U_{2s} über der Frequenz ν auf. Beschreiben Sie das Messergebnis.

zu Aufgabe 2 und 3

Stellen Sie den Oszillator mit der Probe so zwischen die Helmholtzspulen, dass die HF-Spule mittig im B-Feld liegt. Schließen Sie die Geräte gem. Abb. 6 an. Das μA -Meter (I_1) am Oszillator wird nicht benötigt. Achten Sie darauf, dass die Helmholtz-Spulen richtig gepolt an das Betriebsgerät angeschlossen werden (A, A an die Stromquelle anschließen, Z, Z miteinander verbinden). Die Signalausgänge U_B bzw. U_S des Betriebsgerätes B-Feld bzw. ESR-Signal werden über Koaxialkabel mit den Eingängen CH 1 bzw. CH 2 des Zweistrahl-Oszilloskops verbunden. Über koaxiale T-Stücke am Betriebsgerät werden diese Ausgänge parallel über Koaxial-Kabel mit Bananen-Steckern an die Signaleingänge U_{A1} bzw. U_{B1} zur Registrierung und Auswertung am PC angeschlossen.

Die Eingänge CH 1 bzw. 2 des Oszilloskops sind durch Knopfdruck jeweils auf AC und durch den Drehschalter auf die Verstärkung 1V/DIV cal. (roter Knopf am rechten Anschlag) bzw. 0,5V/DIV cal. voreinzustellen. Rechts unten ist am Oszilloskop die Anzeige x-y zu drücken. Hierdurch wird die Spannung am Kanal 1 (U_B) auf der x-Achse, die ESR-Signalspannung (U_S) auf der y-Achse angezeigt. Durch Regelung der x-Position wird der Elektronenstrahl mittig auf der x-Achse, durch Regelung der y-Position sowie gegebenenfalls der Eingangsverstärkung des Kanals 2 optimal auf der y-Achse eingestellt.

Stellen Sie am Betriebsgerät das Gleichfeld auf eine Stromstärke von ca. 0,5 A, die Wechselfeldstromstärke auf ca. $0,3 A_{\text{eff}}$ ein, am eingeschalteten Oszillator (Regelung auf max.) eine Frequenz von ca. 40 MHz ein.

Es sollten sich eine bzw. zwei Resonanzkurven etwa gem. Abb. 3 zeigen. Durch Verändern der Phaseneinstellung am Betriebsgerät können die zwei Kurven bezüglich der Lage ihrer Minima auf der x-Achse zur Deckung gebracht werden.

Eine solche auf dem Oszilloskop optimiert dargestellte Resonanzkurve ist in Abhängigkeit von der am Oszillator jeweils eingestellten und am Betriebsgerät angezeigten Frequenz ν_0 hinsichtlich der Lage ihres Minimums (B_0) sowie der Breite δB_0 beim halben Wert zwischen dem Untergrundwert und dem Minimalwert der Resonanzkurve zu bestimmen.

Die Aufnahme und Auswertung der Resonanzkurven wird am PC mit dem Programm *CASSY Lab* vorgenommen. Dieses Programm wird bereits in den Versuchen A5, *Pohlsches Drehpendel* bzw. A6, *Schallgeschwindigkeit in Gasen und Festkörpern* benutzt. Es wird daher im Wesentlichen als bekannt vorausgesetzt.

Starten Sie das Programm *Cassy Lab*. Es erscheint die Menüfläche. Öffnen Sie nach Schließen des Einstellungsfensters mit dem 2. Button in der Kopfzeile im

Ordner *Eigene Dateien\ESR* die Datei *ESR.lab*. Nach Drücken des Stoppuhrsymbols wird wiederholt eine Resonanzkurve ähnlich wie auf dem Oszilloskop innerhalb des Messzeitintervalls von 20 ms aufgezeichnet. Gegebenenfalls kann durch Anklicken der x-, und y-Skala mit der rechten Maustaste (Min-Max) der Skalenbereich U_{B1} (ESR-Signal) und U_{A1} (Feldmodulation) optimiert werden. Durch Verstellen der Phase am Betriebsgerät sollen die Resonanzkurven auf der Feldachse nahe beieinander aber nicht ganz zur Deckung gebracht werden, um die Auswertung zu erleichtern. Abb. 7 zeigt ein Messbeispiel mit Auswertung:

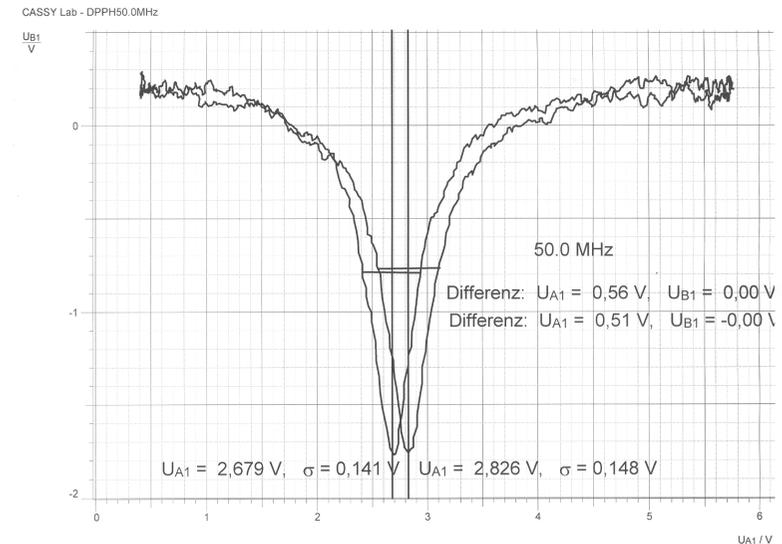


Abb. 7: Messbeispiel zur ESR von DPPH: Messfrequenz $\nu_0 = 50.0$ MHz, Lage der Peakschwerpunkte (vertikale Linien): U_{A1} , Halbwertsbreiten (horizontale Linien): Differenz U_{A1}

Nach Auswahl einer Kurve durch Stoppen der Uhr ist die Auswertung vorzunehmen. Mit rechter Maustaste *Markierung setzen - Text* wird die Frequenz notiert. Nach Mausklick rechts *weitere Auswertungen- Peakschwerpunkt* wird mit gedrückter linker Maustaste die Maus über ein größeres Kurvenstück symmetrisch zum Peak gezogen (blaue Invertierung der Kurve). Nach Loslassen der Maustaste wird der Schwerpunkt (vertikale Linie) gezeichnet. Die Position ist im Textfenster gespeichert. Sie wird wie der Text *Frequenz* zuvor notiert.

Danach ist die halbe Höhe zwischen dem Minimalwert der Kurve und dem

Hintergrundwert auszumachen und nach Mausklick rechts *Markierungen setzen - Differenz messen* auszuwählen. Dann ist mit gedrückter linker Maustaste eine horizontale Strecke entsprechend der Halbwertsbreite zu zeichnen. Die Zahlen werden wie der Text zuvor notiert.

Die Auswertungen sind für beide Kurven vorzunehmen. Anschließend sind die Mittelwerte von U_{A1} bzw. ΔU_{A1} zu bestimmen.

Führen Sie die Messungen und Auswertungen bei Frequenzen ν_0 von ca. 27,7 MHz (Minimalfrequenz), 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 und 74,4 MHz (Maximalfrequenz) durch. Speichern Sie die Dateien jeweils mit Name *Frequenz_Datum* (6 Ziffern) in einem Ordner mit dem Namen *Gruppennummer* ab und drucken Sie die Diagramme für das Protokoll aus.

In der weiteren Auswertung ist die Spannung U_{A1} der Lage des Resonanzschwerpunktes bzw. der Halbwertsbreite in die jeweilige magnetische Induktion B_0 bzw. δB_0 umzurechnen. Herstellerangaben zur Betriebsgerät-Verstärkung sowie Messungen des Magnetfeldes mit einer Hallsonde ergeben:

$$B(\text{mT}) = 0,674 U_{A1}(\text{V})$$

Tragen Sie anschließend die Resonanzfrequenz ν_0 über dem Resonanzfeld B_0 auf und bestimmen Sie durch eine Ausgleichsgerade die Steigung $\Delta\nu_0/\Delta B_0$. Schätzen Sie den Fehler des Wertes der Steigung ab. Geht die Gerade durch den Ursprung?

Bestimmen Sie Mit Gl. (13) den g-Faktor von DPPH, indem Sie nicht das Verhältnis ν_0 / B_0 selbst sondern die Steigung der Geraden benutzen, also:

$$g = \frac{h}{\mu_B} \frac{\Delta\nu_0}{\Delta B_0}$$

Schätzen Sie den Fehler des g-Faktors anhand des Fehlers bei der Bestimmung der Geradensteigung ab.

Tragen Sie die ermittelten Halbwertbreiten δB_0 über der Resonanzfrequenz ν_0 auf Diskutieren Sie Ihr Versuchergebnis und vergleichen Sie es mit Literaturdaten von DPPH.

Literaturwerte für DPPH:

$$g = 2,0036$$
$$\delta B_0 = 0,15 - 0,81 \text{ mT} \quad (\text{abhängig vom Lösungsmittel bei der Kristallisation})$$

6. Fragen zur Selbstkontrolle

- 1) Welche *Quantenzahlen* beschreiben die Zustände eines einzelnen Elektrons im Atom, welche seine *potentielle Energie* im Magnetfeld?
- 2) Wie setzt sich der *Gesamtdrehimpuls* bei Mehrelektronensystemen im Fall der LS-Kopplung zusammen? Durch welche Quantenzahlen wird er bei dieser Kopplung beschrieben?
- 4) Wie lautet die Resonanzbedingung für die ESR?
- 5) Welche Magnetfelder werden bei kommerziellen ESR-Spektrometern, welche im vorliegenden Versuch benutzt? Welche Resonanzfrequenzen treten entsprechend auf?
- 6) Welche Substanz wird im vorliegenden ESR-Versuch untersucht? Weshalb besitzt sie ein paramagnetisches Moment?
- 7) Welche Größe wird aus dem Verhältnis Resonanzfrequenz zu Resonanzfeld bestimmt? Welche physikalische Information lässt sich daraus gewinnen?
- 8) Warum hat eine ESR-Resonanzkurve eine endliche Halbwertsbreite? Welche Information kann aus der Breite gewonnen werden?
- 9) Welche Substanzen sind für die Messung der Elektronenspinresonanz geeignet?