

Elektronenspinresonanz (ESR)

Kevin Edelman, Julian Stöckel

Gruppe 109

15.12.2010

Zusammenfassung

Durch Einstrahlung von Mikrowellen können elektronische Übergänge zwischen in einem externen Magnetfeld aufgespaltenen Zeeman-Niveaus angeregt werden. Die Energieaufnahme dieser Übergänge ist dabei dann maximal, wenn die eingestrahlte Frequenz genau der Energiedifferenz der Niveaus entspricht. Dies lässt sich durch den Energieabfall im Mikrowellen-Schwingkreis messen.

Dieses Resonanzverhalten sowie die Auswirkungen verschiedener Parameter soll dabei in diesem Versuch untersucht werden. Nicht zuletzt soll dabei auch der g-Faktor eines quasi-freien Elektrons in einer vorliegenden DPPH-Probe bestimmt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbereitung	2
1.1	Theoretische Grundlagen	3
1.1.1	Zeeman-Effekt	3
1.1.2	Magnetisches Moment von Molekülen	3
1.1.3	Elektronenspinresonanz	3
1.1.4	Einflüsse auf die Linienbreite	4
1.2	Versuchsaufbau und -durchführung	4
1.2.1	Aufbau	4
1.2.2	Vorversuch	5
1.2.3	Beobachtung von ESR	5
1.2.4	Magnetfeldabhängigkeit der Resonanzfrequenz	5
1.2.5	Bestimmung des g-Faktors	6
1.2.6	Messung der Linienbreite	6
2	Auswertung	7
2.1	Vorversuch	8
2.2	Beobachtung der ESR	8
2.3	Magnetfeldabhängigkeit der Resonanz	9
2.4	Bestimmung des g-Faktors	10
2.5	Messung der Linienbreite	10

1 Vorbereitung

1.1 Theoretische Grundlagen

1.1.1 Zeeman-Effekt

Der Zeeman-Effekt beschreibt die Aufspaltung der Elektronen-Energieniveaus eines Atoms unter dem Einfluss eines konstanten Magnetfeldes. Ein Elektron besitzt ein permanentes magnetisches Moment

$$\vec{\mu} = -g \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}$$

mit dem Drehimpulsoperator $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$, der sich aus einem Spin und einem Bahndrehimpulsanteil zusammensetzt. Dieses Moment führt im äußeren Magnetfeld zu einem Störterm im Hamiltonoperator

$$V_{Zee} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \stackrel{\vec{B} \parallel \hat{z}}{=} -\mu_z \cdot B$$

der in erster Ordnung Störungstheorie zu einer Aufspaltung der Energieniveaus mit Magnetquantenzahl m_j von

$$\Delta E_{m_j}(B) \approx m_j \mu_B g_j \cdot B \quad (1.1)$$

führt. Hierbei ist g_j der Landè-Faktor für den Gesamtdrehimpuls:

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (1.2)$$

1.1.2 Magnetisches Moment von Molekülen

In Molekülen trägt prinzipiell der gesamte Verband der Elektronen zum magnetischen Moment bei. Allerdings ist bei jeder voll besetzten Atomshale der Gesamtspin sowie der Gesamtdrehimpuls null. Auch bei Bindungselektronen ist zwangsläufig ein Partner vorhanden, der das magnetische Moment des anderen Bindungselektrons negiert. Radikale fehlt solch ein Partner offensichtlich. Dies führt zu einem paramagnetischen Verhalten und dazu, dass bei radikalischen Molekülen die Elektronenspinresonanz gut beobachtet werden kann.

In Festkörpern kommt es zu einem weiteren, wichtigen Effekt: Spin und Bahndrehimpuls werden durch das Potential der vielen anderen Teilchen entkoppelt und können somit getrennt beobachtet werden. Bezogen auf die ESR bedeutet dies, dass wir den Landè-Faktor des freien Elektrons verwenden können um Vorhersagen zu machen. Andererseits können wir auch bei bekanntem Resonanzverhalten den Landè-Faktor so bestimmen.

1.1.3 Elektronenspinresonanz

Als Elektronenspinresonanz bezeichnet man den durch Mikrowellen angeregten Übergang zwischen zwei Zeeman-Niveaus. Bei freien Elektronen kann ein Übergang nur zwischen Spin Up und Spin Down stattfinden, sodass $m_j = 1$. Da kein Bahndrehimpuls vorhanden ist gilt des Weiteren nach (1.2) $g_j = g_e \approx 2$, sodass eine Resonanz, sprich ein Maximum der Energieaufnahme bei

$$hf_{res} = \Delta E \stackrel{(1.1)}{=} \mu_B g_e \cdot B \quad (1.3)$$

erwartet wird. Die Stärke der Resonanz hängt hierbei allerdings von den Besetzungszahlen der Energieniveaus ab. Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt die Boltzmann-Verteilung, und somit

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{\frac{-1}{k_B T} (E_2 - E_1)}$$
$$\Delta n \approx n \cdot \frac{\Delta E}{2k_B T} = n \cdot \frac{g\mu_B B}{2k_B T} \quad (1.4)$$

Für eine starke Resonanz benötigt man eine möglichst große Besetzungszahlendifferenz, es gilt also bei starkem äußerem Magnetfeld und niedriger Temperatur zu messen. Andererseits liegt hier auch die technische Anwendung der ESR: durch die Abhängigkeit der Resonanzstärke von der Dichte der Resonanzelektronen kann eine Aussage über Verunreinigungen oder Belastungen einer Probe mit radikalischen Molekülen getroffen werden.

Da bei der ESR Anregung durch Photonen, also mit Spin 1 geschieht, muss $m_j = 1$ stets gelten. Von einer Anregung des Kernspins wird des Weiteren nicht ausgegangen, da hierfür wesentlich höhere Energien nötig wären.

1.1.4 Einflüsse auf die Linienbreite

Nach der bisher vorgestellten Theorie sollte die zu beobachtende ESR-Linie scharf sein. Es gibt allerdings weitere Faktoren, die dafür sorgen, dass die beobachtete Linie nicht scharf ist.

Hyperfeinstruktur

Die Hyperfeinstruktur ist eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus. Diese hat zwei Ursachen:

1. Der Kernspin sorgt für ein Magnetfeld am Ort des Elektrons und somit bereits zu einer (schwächeren) Zeeman-Aufspaltung, die allerdings nicht mit der durch das äußere Feld hervorgerufenen korreliert, da das durch den Kern erzeugte Magnetfeld nicht notwendigerweise in die Z-Richtung zeigt.
2. Auch relativistische Korrekturen sorgen für mehr Energieniveaus

Die einzelnen Resonanzen durch die Hyperfeinstruktur können nur mit sehr empfindlichen Messungen direkt nachvollzogen werden. Bei größeren Messungen führen die Nebenresonanzen nur zu einem Verschmieren der Resonanzlinie.

Sättigungseffekte

Wird die Probe durch die äußere Anregung zu sehr aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht, gilt die Formel (1.4) nicht mehr. Insbesondere wenn ein Temperaturgradient innerhalb der Probe vorliegt beobachtet man verschiedene Resonanzfrequenzen an verschiedenen Orten der Probe bzw. über die ganze Probe gemittelt eine verbreiterte Resonanzlinie.

Die Lebensdauer eines angeregten Zustandes ist charakteristisch für das verwendete Material, sie wird auch Relaxationszeit genannt. Der Relaxationsprozess wird als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet: Die Energie des Zustandes wird als Phonon emittiert.

Austauscheffekte

Als Austauscheffekt bezeichnet man hier das Überspringen eines Elektrons zu einem anderen Molekül. Bei endlichen Temperaturen finden diese Austauschprozesse schnell statt. Sie wirken der Verbreiterung durch die nichtrelativistische Hyperfeinstruktur entgegen.

1.2 Versuchsaufbau und -durchführung

1.2.1 Aufbau

Der Hauptbestandteil der Versuchsanordnung besteht aus dem sog. Grundgerät. Dieses besteht aus dem Probenkopf, in den verschiedene Steckspulen eingeschoben werden können, die mit hochfrequentem Wechselstrom Mikrowellen emittieren. Die Frequenzbereiche der Spulen betragen:

- Spule 1: 13 – 30 MHz
- Spule 2: 30 – 75 MHz
- Spule 3: 75 – 130 MHz

In die Steckspulen kann wiederum eine Probe DPPH – ein Radikal mit einem ungebundenen Valenzelektron an einem Stickstoffatom – geschoben werden, die dann den Mikrowellen ausgesetzt wird.

Das „Betriebsgerät“ versorgt das Grundgerät mit der nötigen Wechselspannung und verfügt über eine Frequenzanzeige. Außerdem werden die Helmholtz-Spulen von diesem Gerät mit Strom versorgt. Dabei ist stets mit einem Multimeter zu überprüfen, dass die zulässige Stromstärke von 3 A nicht überschritten wird. Statt dem Betriebsgerät können auch je ein Gleich- bzw. Wechselstromgenerator und das ESR-Adapter verwendet werden, um das Grundgerät und die Spulen zu speisen.

Die Helmholtzspulen mit Radius $r = 6,8$ cm erzeugen im Inneren ein fast homogenes Magnetfeld mit einer Feldstärke von

$$B = I \cdot 3,96 \text{ mT/A} \quad (1.5)$$

In diesem Magnetfeld findet die Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus statt, die Grundlage für unsere Beobachtungen sein wird.

1.2.2 Vorversuch

An das ESR-Grundgerät wird ein Ampèremeter im 300 mA Bereich und an den passiven Schwingkreis ein Voltmeter im 1 V Bereich angeschlossen. Dann werden Steckspule und die Spule des Schwingkreises einander gegenüber gestellt und die Frequenz am Probenkopf so lange geändert, bis der Strom am Grundgerät minimal und die Spannung am Schwingkreis maximal ist. In diesem Fall liegt Resonanz vor und der passive Schwingkreis entzieht dem aktiven Energie. Die Resonanzfrequenz liegt irgendwo in einem Bereich von 10 – 50 MHz, sodass die beiden kleineren Steckspulen zu verwenden sind.

1.2.3 Beobachtung von ESR

Der passive Schwingkreis wird entfernt und die DPPH-Probe in die Steckspule geschoben. Nun soll mit allen zur Verfügung stehenden Steckspulen in einem oszillierenden Magnetfeld bei konstanter Mikrowellenfrequenz ESR beobachtet werden.

Dazu wird der Adapter an einen Frequenzzähler und ein Zweikanal-Oszilloskop angeschlossen. Die Spulen werden über einen Stelltrafo versorgt, der die Spannung stets von Null bis zum Maximalwert durchlaufen lässt. Zusätzlich kann eine Gleichspannungsquelle in Reihe geschaltet werden, sodass der Spannungswert um einen konstanten Wert variiert. Über einem 1Ω Widerstand wird die daran abfallende Spannung an den zweiten Kanal des Oszilloskops angeschlossen. Die gemessene Spannung entspricht wegen der geeignet gewählten Größe des Widerstands genau Stromstärke, die die Spulen durchfließt, sodass am Oszilloskop die Stromstärke – welche nach (1.5) proportional zur Feldstärke ist – gegen die Spannung im Schwingkreis aufgetragen. Wenn bei einer Feldstärke Resonanz auftritt, wird dem Schwingkreis Energie entzogen und die Spannung sinkt. Dadurch kann am Oszilloskop ein Peak registriert werden.

1.2.4 Magnetfeldabhängigkeit der Resonanzfrequenz

Diese Messungen sollen nun mit dem Betriebsgerät durchgeführt werden. Bei einer beliebigen Mikrowellenfrequenz soll das Magnetfeld so eingestellt werden, dass zwei Resonanzen auf dem

Oszkilloskop erscheinen. Das heißt, dass die maximale Feldstärke dann größer ist, als die Resonanzfeldstärke, und selbige beim Durchlaufen des Magnetfelds zweimal erreicht wird: einmal beim Anstieg der Stärke und einmal beim Abfallen.

Da die Differenzenergie der aufgespaltenen Zeeman-Niveaus nach (1.1) linear abhängig von der Stärke des Magnetfeldes ist, gilt für die Resonanzfrequenz mit einem anderen Vorfaktor das selbe. Durch Umstellen von (1.3) erhält man:

$$f_{res} = \frac{g\mu_B}{h} \cdot B \quad (1.6)$$

Die lineare Abhängigkeit soll in diesem Versuch gezeigt werden, indem eine Messreihe für $f_{res}(B)$ aufgenommen wird.

Darüber hinaus soll durch Entfernen der DPPH-Probe gezeigt werden, dass die Absorptionseffekte wirklich von der Probe verursacht werden, sowie Beobachtungen bei konstanter Frequenz und variierter Amplitude gemacht werden.

1.2.5 Bestimmung des g-Faktors

Der g-Faktor ist das Verhältnis zwischen dem magnetischen Moment eines Teilchens und seinem Drehimpuls in Einheiten des Bohrschen Magnetons. Aus Formel (1.6) und einer Messreihe für $f_{res}(B)$, für die eine lineare Regression durchgeführt wird, kann mithilfe der Steigung m der Regressionsgeraden der g-Faktor bequem ausgerechnet werden:

$$\begin{aligned} m &= \frac{g\mu_B}{h} \\ \Rightarrow g &= \frac{mh}{\mu_B} \end{aligned} \quad (1.7)$$

Vor Ort sollte mit dem Tutor geklärt werden, ob für diese Berechnung eine eigene Messreihe aufgenommen werden soll, da die nötigen Daten eigentlich bereits in der vorherigen Aufgabe gesammelt wurden.

1.2.6 Messung der Linienbreite

Zuletzt soll mithilfe des Oszilloskops noch die Breite der Resonanzlinie auf halber Höhe bestimmt werden.

2 Auswertung

2.1 Vorversuch

Im Vorversuch sollten wir die Beobachtung machen, dass zwischen zwei Oszillatoren im Resonanzfall Energie Übertragen wird. Wir haben für jede der drei ESR-Spulen die Resonanz mit dem passiven Schwingkreis gesucht und die in Tabelle 2.1 aufgetragenen Werte gefunden.

Das Abfallen des Stromes an der aktiven Spule zeigt, dass dem System Energie entzogen wird. Der Abfall der Energie trat nur bei geeigneter Einstellung des Kondensators im passiven Schwingkreis auf, welcher die Eigenfrequenz des Schwingkreises verändert. Dadurch ist gezeigt, dass der Energieabfall tatsächlich durch Resonanz verursacht wurde. Wir verzichteten auf die explizite Messung der Energieaufnahme im passiven Kreis und nahmen obige Argumentation für ausreichend hin.

2.2 Beobachtung der ESR

Als zweiten Vorversuch sollten wir die Elektronenspinresonanz und den Einfluss verschiedener Parameter auf die Resonanzkurve beobachten. Dabei stellten wir folgende Zusammenhänge fest:

- Wird die *Amplitude* des hochfrequenten Stroms durch die ESR-Spule verringert, so zeigt sich lediglich eine Verkleinerung der Peaks. Dies deckt sich mit der Erwartung, da eine höhere Anregungsamplitude auch eine höhere Absorption verursacht. Aufgrund dieser Feststellung wurden alle folgenden Messungen bei maximaler Amplitude durchgeführt.
- Das *Magnetfeld* wurde durch Variation der Amplitude des sinusförmigen Stroms durch die Helmholtzspulen verändert. Bei kleineren Magnetfeldern wandern die Peaks in der Nähe des Nulldurchgangs auseinander und werden kleiner. Dies hängt damit zusammen, dass bei kleinerer Amplitude die Resonanzfeldstärke weiter in Richtung des Maximums wandert und sich so vom Nulldurchgang entfernt. Bei genügend kleiner Amplitude wird die Resonanzfeldstärke innerhalb eines Zyklus nur noch einmal erreicht es befindet sich nur noch ein Absorptionspeak pro halber Periode an den Betragsmaxima. Natürlich findet bei Magnetfeld $B = 0$ keine Resonanz mehr statt.
- Wird die *Frequenz* des HF-Stroms reduziert, so werden die Peaks kleiner und sie rücken näher zusammen. Das deckt sich ebenfalls mit der Erwartung, da die Resonanz dann bei kleineren Magnetfeldstärken auftritt, welche sich innerhalb der Periode näher am Nulldurchgang befinden.
- Beim *Entfernen* der Probe erliegt die Resonanz, sodass wir bereits hier gezeigt haben, dass die Resonanz durch das DPPH hervorgerufen wird.

Diese Ergebnisse entsprechen sämtlich unseren Erwartungen, sie beschreiben die im Theorieteil der Vorbereitung aufgezeigten Abhängigkeiten der Resonanz.

Tabelle 2.1: Resonanzen der ESR-Spulen

Spule	$I_{\text{norm}} / \mu\text{A}$	$I_{\text{reso}} / \mu\text{A}$	$f_{\text{reso}} / \text{MHz}$
E	39,2	16,3	65
F	59,3	18,9	30,5
G	74,3	24,9	13,8

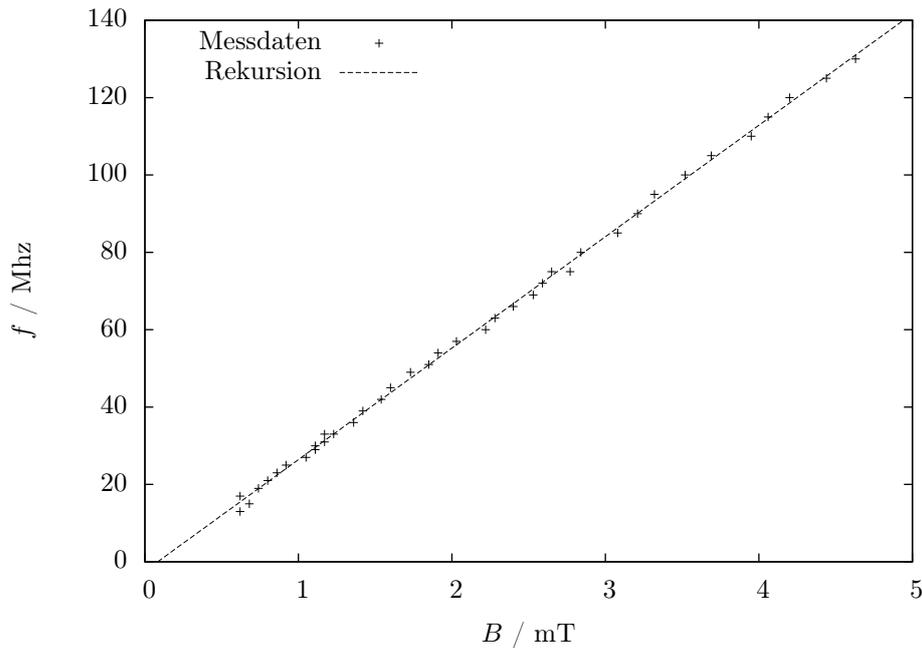


Abbildung 2.1: Magnetfeldabhängigkeit der Resonanz

Des Weiteren haben wir zwei ungefragte Eigenschaften des Aufbaus überprüft: Einerseits bringen Erschütterungen des Aufbaus auch ein „Wackeln“ der Peaks mit sich, andererseits übersteht die Probe einen versehentlichen Absturz aus ca. 1 m Höhe schadlos.

2.3 Magnetfeldabhängigkeit der Resonanz

Um die Magnetfeldabhängigkeit der Resonanz zu untersuchen haben wir Resonanzen bei verschiedenen Frequenzen beobachtet.

Die Peaks lagen nicht symmetrisch um die Nulldurchgänge des Magnetfeldes. Um möglichst sinnvolle Werte zu erhalten betrachteten wir zur Berechnung des Spulenstromes (und damit des Magnetfeldes) den Mittelwert zwischen links- und rechtsseitigem Peak. Die Daten wurden mit GNUPLOT dargestellt und linear gefittet. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Als Gleichung der Rekursionsgerade ergibt uns GNUPLOT (inklusive Fehlern):

$$\frac{f}{\text{MHz}} = (0,0347 \pm 0,0002) \cdot \frac{B}{\text{mT}} + 0,085 \pm 0,013 \quad (2.1)$$

Wie erwartet ist die Frequenzabhängigkeit ziemlich genau linear.

2.4 Bestimmung des g-Faktors

Den g-Faktor des Elektrons können wir nach Formel (1.7) aus der Steigung der Regressionsgeraden bestimmen. Mit den Literaturwerten¹ für h und μ_B erhalten wir:

$$g = \frac{m \cdot h}{\mu_B} = \frac{(0,0347 \pm 0,0002) \frac{\text{MHz}}{\text{mT}} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{5,79 \cdot 10^{-11} \frac{\text{MeV}}{\text{T}}}$$

$$\Rightarrow g = 2,061 \pm 0,011$$

Dieser Wert entspricht sehr genau dem theoretischen Wert von $g = 2,0023$ wobei die Abweichung von 2% vermutlich daher rührt, dass das Elektron im DPPH eben nur näherungsweise frei ist. Der Wert bestätigt dennoch, dass man das radikalische Elektron als „frei“ betrachten kann.

2.5 Messung der Linienbreite

Als Messung der Linienbreite führten wir eine Messung der Halbwertsbreite der Peaks bei den drei Spulen durch. Wir haben für jede Spule je einmal am oberen und am unteren Ende des angegebenen Frequenzbereichs gemessen. Die Werte sind in Tabelle 2.2 aufgetragen.

Klar zu sehen ist, dass zwar ein Zusammenhang zwischen sinkender Frequenz und steigender Breite gibt, nicht aber einen Zusammenhang zwischen Breite und Windungszahl der Spule, da bei gleichen Frequenzen mit verschiedenen Spulen gleiche Peakbreiten gemessen wurden. Somit hat also die Wahl der für den zu untersuchenden Frequenzbereich idealen Spule keinen Einfluss auf die Qualität der erhaltenen Daten.

Tabelle 2.2: Zur Messung der Linienbreite

Spule	f / Mhz	Breite / V
G	131,4	0,07
	75	0,10
F	75	0,10
	30	0,134
E	30	0,134
	15	0,166

¹Particle Data Book, 2010