

Elektronenspinresonanz (ESR)

Stand: 12. Februar 2009

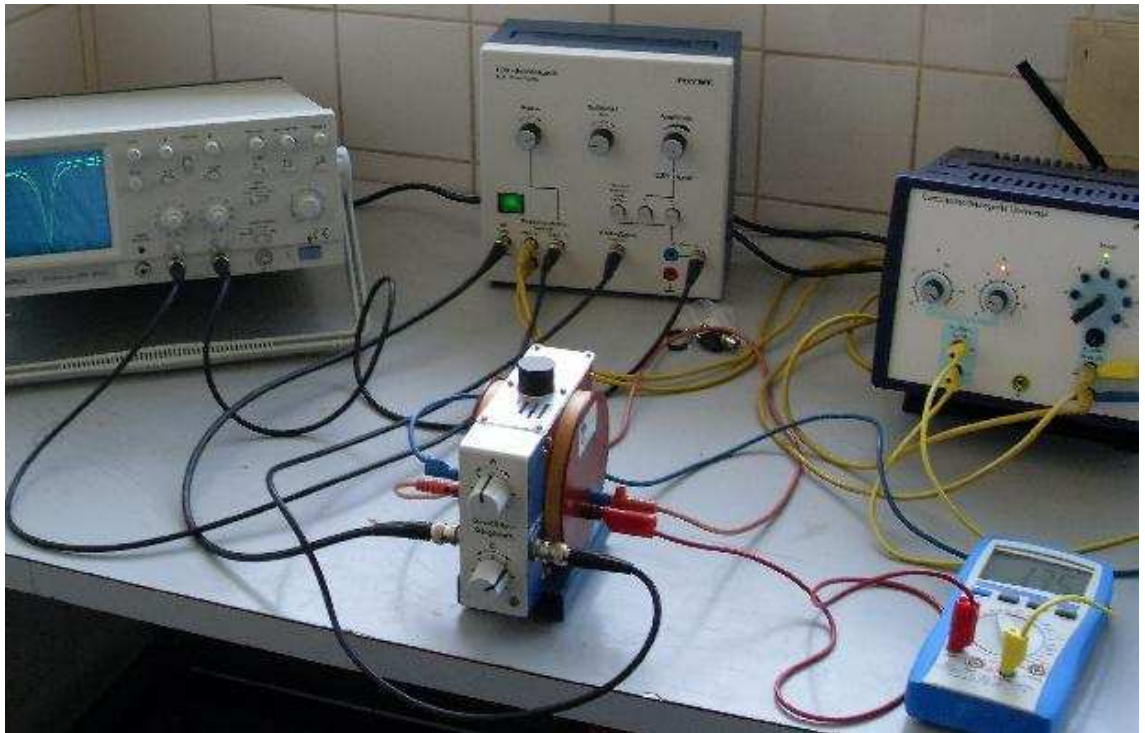


Abbildung 1: Versuchsaufbau

1 Zubehör

- ESR-Resonator mit Feldspulen
- ESR-Betriebsgerät
- Universalnetzgerät
- Netzgerät 6 V~
- Oszilloskop 30 MHz, zweikanal
- Digitalmultimeter
- BNC-Kabel (4)
- Verbindungskabel (7)

2 Vorbereitung

Um diesen Versuch zu verstehen, sollten Sie sich mit folgenden Themen vertraut machen:

- elektr. Schwingkreise, Wheatstone-Brücke
- Erdmagnetfeld, (Para-)Magnetismus
- Energiequantelung
- Magnetisches Moment, Bohrsches Magneton, Spin
- Feinstruktur, Auswahlregeln
- Zeeman-Effekt
- Resonanz, Larmorfrequenz
- gyromagnetisches Verhältnis, g-Faktor/Landé-Faktor
- Boltzmann-Faktor, Besetzungszahlen
- Relaxation, Sättigung, Linienverbreiterung/-verschmälerung

2.1 Literatur

Mayer-Kuckuk: *Atomphysik*, Teubner
Haken, Wolf: *Atom- und Quantenphysik*, Springer
Haken, Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer
Townes & Schawlow: *Microwave Spectroscopy*, Dover Pub. Inc.
Slichter: *Principles of Magnetic Resonance*, Springer
Feynman: *Vorlesungen über Physik*, Bd. 3, Oldenbourg
Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë: *Quantum Mechanics*, de Gruyter
Allg. Lehrbücher der Experimentalphysik, z.B. Gerthsen oder Tipler

3 Einführung

3.1 Physikalische Fragestellung

Elektronenspinresonanz (ESR) wurde 1945 von dem russischen Physiker E. Zavoisky entdeckt und beruht auf der Wechselwirkung des Spins freier Elektronen mit hochfrequenter elektromagnetischer Strahlung. ESR ist heute eine Standardmeßmethode zur detaillierten Untersuchung der mikroskopischen Eigenschaften von Systemen mit ungepaarten (also quasi-freien) Elektronen (z.B. chemische Radikale, Leitungselektronen in hochdotierten Halbleitern). Stoffe, deren elektronische Struktur nur gepaarte Spins aufweist, können hingegen nicht mit diesem Verfahren untersucht werden. Die große Bedeutung dieses Verfahrens ist in seiner hohen Empfindlichkeit begründet: noch 10^{11} ungepaarte Elektronen pro cm^3 sind nachweisbar. Aufgrund der Wechselwirkung des Elektronenspins mit den Spins der umgebenden Atomkerne (Hyperfeinstruktur!) kann mit ESR beispielsweise auch auf die räumliche Verteilung der Elektronen geschlossen werden (wichtig für Strukturuntersuchungen).

3.2 Theoretische Grundlagen

Die Zustände eines Elektrons (Masse m , Ladung e) in einem elektromagnetischen Feld mit Vektorpotential \vec{A} und Skalarpotential ϕ sind durch die Lösungen der Dirac-Gleichung gegeben. Wird diese für die ψ -Komponente des Zustandsspinors gelöst, lautet sie

$$\left(\vec{\pi}^2 + 2\mu_B \vec{S} \cdot \vec{B}\right) \pi_1 = \epsilon \psi_1, \quad \text{mit}$$

$$\mu_B = \frac{eh}{2mc} = 9.27 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2 \quad (\text{Bohrsches Magneton}),$$

$$\vec{\pi} = \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A},$$

wobei \vec{p} der Impuls, c die Lichtgeschwindigkeit, \vec{S} der Spinoperator des Elektrons, $\vec{B} = \text{rot} \vec{A}$ die magnetische Flußdichte, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js das Planck'sche Wirkungsquantum und $\epsilon = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{mc^2}\right) (E - mc^2)$ der Energieexzeß bezüglich der Ruheenergie sind.

Bei einem freien Elektron in einem homogenen Magnetfeld vertauscht der zweite Term des Hamilton-Operators (der sog. Zeeman-Term) mit dem ersten, so daß man das Energieniveau $\epsilon = \epsilon_0 + 2\mu_B S_Z B_Z$ erhält (Magnetfeld in z -Richtung, ϵ_0 : Energie ohne Magnetfeld). Vernachlässigt man den diamagnetischen Anteil, wird der Hamilton-Operator für die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem homogenen Magnetfeld zu

$$H_Z = \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (\text{Zeeman - Effekt}),$$

wobei \vec{L} und \vec{S} die Operatoren des Bahn- bzw. Spindrehimpuls bezeichnen. Zusätzlich muß noch die Spin-Bahn-Wechselwirkung $H_{SB} = \lambda \vec{S} \cdot \vec{L}$ berücksichtigt werden, so daß nur noch der Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ eine Erhaltungsgröße darstellt. In diesem Fall wird der Zeeman-Hamiltonoperator zu

$$H_Z = \mu_B g_j \vec{B} \cdot \vec{J},$$

mit dem sog. *Landé-Faktor*

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Vernachlässigt man den Kernspin, sind die Zeeman-Niveaus dann gegeben durch

$$E_Z = \mu_B g_j B m_j \quad \text{mit} \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j.$$

Für magnetische Übergänge im Elektronenspinresonanzexperiment gilt die Auswahlregel $\Delta m_j = \pm 1$, so daß sich als Absorptionsbedingung ergibt:

$$\mu_B g_j B = \Delta E = hf.$$

In vielen Fällen, so z.B. auch bei molekularen Radikalen, wird der Drehimpuls des ungepaarten Elektrons durch die elektrischen Felder der umgebenden Atome bzw. Moleküle ausgelöscht. Auch für DPPH gilt $L = 0$ und folglich $g_j = 2$. Damit ist das magnetische Moment eines Elektrons in Einheiten des Bohrschen Magnetons $\vec{\mu} = \mu_B g_j \vec{J}$. Werden außerdem quantenelektrodynamische Effekte, insbesondere der Austausch virtueller Photonen zwischen Elektron und Strahlungsfeld im statischen Grenzfall, berücksichtigt, und zwar durch Einbeziehung der Vertexkorrekturen zunehmender Ordnung, so ergibt sich ein modifiziertes magnetisches Moment des Elektrons als Reihenentwicklung in der Feinstrukturkonstanten $\alpha = \frac{e^2}{hc}$:

$$\vec{\mu} = \mu_B g_j \vec{J} \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0.328 \frac{\alpha^2}{\pi^2} + \dots \right).$$

Dieser Korrekturfaktor führt zu einer geringfügigen Abweichung zwischen g_j und 2.

Wird die entsprechende Energie zur Verfügung gestellt, können Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus induziert werden: $hf = g_j \mu_B H$. Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt dabei von der Besetzungszahl und den Übergangsmatrixelementen ab (welche für Absorption und Emission gleich sind). Aufgrund der Wechselwirkung der Spins miteinander oder mit dem Kristallgitter sind diese Energieniveaus nicht scharf, was zu einer Linienbreite (> 0) im Absorptionsspektrum führt und wegen der entsprechenden Relaxationsprozesse eine Äquipartition (Sättigung) der Energieniveaus verhindert. Die Besetzungszahlen sind durch die Boltzmannverteilung gegeben:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g_j \mu_B B}{kT}}.$$

3.3 Meßprinzip

Im Magnetfeld spalten die Energieniveaus der Atome bzw. Moleküle durch den Zeeman-Effekt auf, bedingt durch die unterschiedliche Orientierung der magnetischen Momente zum Magnetfeld.

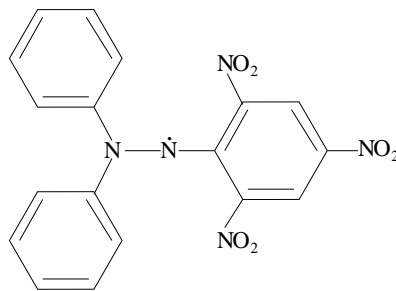


Abbildung 2: Strukturformel von Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH).

Im Falle von DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl, ein organisches Radikal) handelt es sich um das Moment eines ungepaarten, aber ortgebundenen Elektrons. Durch die Kristallfelder wird hier der Bahnanteil fast völlig ausgelöscht, so daß es sich um das reine Spinnmoment des Elektrons handelt.

Durch Absorption von Strahlungsquanten entsprechender Energie werden Übergänge zwischen den Zeeman-Zuständen angeregt.

Die Projektion des Drehimpulses eines Elektrons mit magnetischer Quantenzahl m in Feldrichtung ist durch $L_z = m\hbar$ gegeben, was einem magnetischen Moment $\mu_z = -gm\mu_B$ entspricht (μ_B Bohrsches Magneton, g Landé-Faktor). Für ein reines Bahnmoment ist $g = 1$, während der Wert von g für ein Spinnmoment in diesem Versuch bestimmt werden soll.

Die Energie des Elektrons im Magnetfeld ist gegeben durch

$$W - W_0 = -\mu_z B = gm\mu_B B.$$

Die Energiedifferenz der Zustände eines Elektronenspins (also $m = \pm \frac{1}{2}$) beträgt folglich $\Delta W = hf = g\mu_B B$. Sollen Übergänge zwischen diesen Zuständen durch Strahlung fest vorgegebener Frequenz angeregt werden, läßt sich dies durch Einstellung des Magnetfeldes zu einer bestimmten Resonanzflußdichte B_r erreichen. Damit ergibt sich der Landé-Faktor zu

$$g = \frac{hf}{\mu_B B_r}.$$

Die verwendete Apparatur erzeugt das Magnetfeld mittels einer Anordnung zweier Helmholtzspulen, die allerdings nicht ideal ist. Das Magnetfeld berechnet sich also folgender-

maßen:

$$B = \zeta \cdot \left(\frac{4}{5}\right)^{\frac{3}{2}} \mu_0 \frac{n_W}{r} I,$$

wobei $\mu_0 = 1.256 \cdot 10^{-6} \text{ Tm/A}$, $n_W = 250$ (Anzahl der Windungen der Helmholtzspulen), $r = 0.054 \text{ m}$ (Spulenzradius), und $\zeta = 0.90072$ ein Korrekturfaktor ist, der die Abweichung von einer idealen Helmholtzordnung berücksichtigt. Damit folgt für den Landé-Faktor:

$$g = \frac{1}{\zeta} \cdot \left(\frac{5}{4}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{hfr}{\mu_B \mu_0 n_W} \cdot \frac{1}{I_r},$$

mit $h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.2732 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$, $f = 146 \text{ MHz} \pm 12 \text{ kHz}$ (fest vorgegeben).

Theoretisch hat der Landé-Faktor des Elektronenspins den Wert $g = 2.00232$. In einem Kristall weicht der Wert von g allerdings hiervon etwas ab; in DPPH erwartet man $g = 2.0037$ mit einer Halbwertsbreite des Magnetfeldes von $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ (Quelle: PHYWE).

3.4 Versuchsaufbau und Funktionsweise

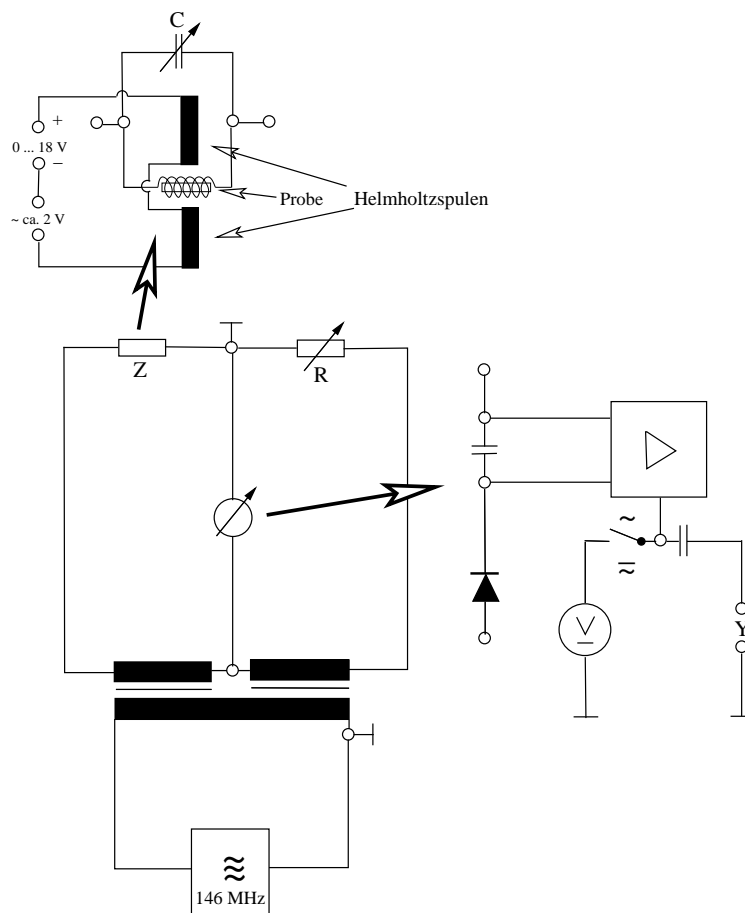


Abbildung 3: Ersatzschaltplan der Brückenschaltung des Resonators. (In Wirklichkeit besteht der Resonanzkreis (Z) nur aus einer Luftspule. Die Kapazität wird durch Variation der dielektrischen Umgebung mittels Verschiebung zweier Kunststoffplatten verändert. Warum ist das so?)

Im Resonator befindet sich eine Brückenschaltung, deren einer Zweig einen variablen Widerstand und deren anderer Zweig einen abstimmbaren Schwingkreis extrem hoher Güte enthält. In der Spule dieses Schwingkreises befindet sich die Probesubstanz (z.B. DPPH). Die Brückenschaltung wird mit hochfrequenter Wechselspannung (146 MHz) gespeist. Ist die Brücke richtig abgestimmt, so ist die Impedanz beider Zweige gleich, und am Diagonalzweig der Brücke liegt keine Spannung an.

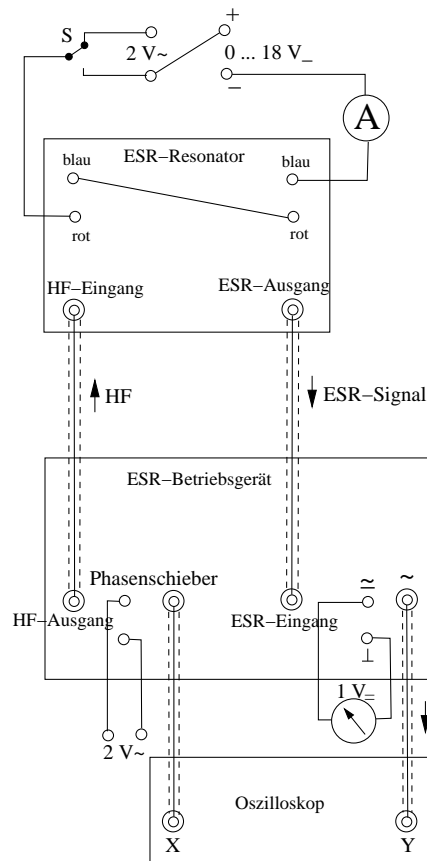


Abbildung 4: Versuchsaufbau, schematisch.

Erreicht nun das *externe* Magnetfeld (der Helmholtzspulen) die Resonanzflußdichte B_r , tritt in der Probe Absorption von HF-Strahlungsquanten auf, wodurch sich die Impedanz des Schwingkreises ändert. Die Brückenschaltung ist also nicht mehr im Gleichgewicht, so daß am Diagonalzweig eine Spannung auftritt. Mittels der in diesem Zweig liegenden Halbleiterdiode wird diese Spannung gleichgerichtet und über dem Kondensator abgegriffen und verstärkt.

Zur Darstellung dieses ESR-Signals am Oszilloskop wird dem Gleichstrom, mit dem die Helmholtzspulen versorgt werden, ein Wechselstrom (50 Hz, Spannung ca. 2 V) überlagert, wodurch ein pulsierender Gleichstrom $I = I_{\text{=}} + I_{\text{~}}$ entsteht, welcher eine pulsierende magnetische Flußdichte $B = B_{\text{=}} + B_{\text{~}}$ zur Folge hat. Bei geeigneter Wahl von $I_{\text{=}}$ wird also die Resonanzflußdichte B_r bei jeder Wechselstromperiode zweimal passiert. Ist $I_{\text{=}}$ so

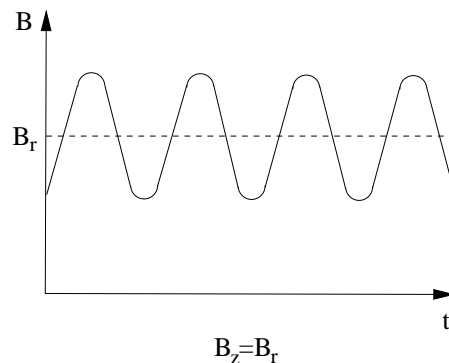


Abbildung 5: Zum Meßverfahren: pulsierende magnetische Flußdichte passiert pro Wechselspannungsperiode zweimal die Resonanzflußdichte B_r .

eingestellt, daß die Flußdichte *symmetrisch* um B_r oszilliert, stimmt die vom Multimeter gemessene mittlere Stromstärke I_{m} mit der Resonanzstromstärke überein.

Die x-Ablenkung des Elektronenstrahls des Oszilloskops wird extern mit einer Wechselspannung vorgegeben, die frequenz- und phasengleich mit dem Wechselstromanteil I_{a} des Spulenstroms ist (ca. 2 V, über Phasenschieber am ESR-Betriebsgerät, damit Phase variiert werden kann).

4 Aufgaben

1. Bauen Sie die Versuchsanordnung nach Abbildungen und Schaltplan korrekt zusammen! Lassen Sie den Aufbau vor dem Einschalten *unbedingt* vom Assistenten überprüfen!
2. Bestimmen Sie den g-Faktor des Elektrons in einer DPPH-Probe!
3. Bestimmen Sie die Halbwertsbreite der zugehörigen ESR-Absorptionslinie!

4.1 Hinweise / Vorgehensweise / Bedienung der Apparatur

Allgemeine Hinweise:

- Denken Sie daran, daß die Helmholtzspulen “überkreuz” aneinander anzuschließen sind, d.h. eine rote Buchse wird mit einer blauen verbunden!
- Der Strommesser (Digitalmultimeter) muß auf einen Meßbereich **über 2 A Gleichstrom** eingestellt sein! (z.B. 10 A)
- Es gibt zwei sinnvolle Möglichkeiten, den Gleichstrom zu variieren:
 1. Der Drehknopf “A” (Stromstärke) des Netzgerätes wird bis zum rechten Anschlag gedreht und die tatsächliche Stromstärke wird durch Variation der Spannung (Drehknopf “V”) eingestellt. Dies hat den Nachteil, daß die Stromstärke stärkeren Schwankungen unterworfen ist, da das Netzgerät hierbei die Spannung stabil zu halten versucht. Bei der Bestimmung der Halbwertsbreite (Aufg. 3(b), siehe auch weiter unten) wird diese Methode dennoch benötigt, da hierbei in der Nullstellung auch tatsächlich *kein* Strom fließt.

2. Der Drehknopf “V” des Netzgerätes wird bis zum rechten Anschlag gedreht und die Stromstärke mit dem Drehknopf “A” variiert. Dies hat den Vorteil, daß die Stromstärke stabil gehalten wird (i.a. empfohlene Methode, allerdings nicht für Aufg. 3(b), da hierbei in der Nullstellung bereits ein geringer Strom fließt).

Achten Sie stets auf die Stromanzeige des Multimeters – diese darf 1.5 A nicht überschreiten!

- Hat das Erdmagnetfeld einen Einfluß auf die Messung? Falls ja: Wie kann dieser effektiv berücksichtigt werden?
- Entfernt man das Probengefäß aus dem Resonator, verschwindet das ESR-Signal.
- Gehen Sie *vorsichtig* mit dem Probengefäß um! Die Probesubstanz DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) ist sehr giftig bei Verschlucken und außerdem reizend für Augen, Haut und Atmungsorgane.

1. Zur Bestimmung des g-Faktors:

Drücken Sie am ESR-Betriebsgerät die Taste “~” (mittlerer Druckknopf), und stellen sie den Amplitudenregler (2 in Abb. 7) auf Maximum. Stellen Sie den Strom auf einen Wert zwischen 1.0 und 1.5 A ein. (Achtung: 1.5 A nicht überschreiten!)

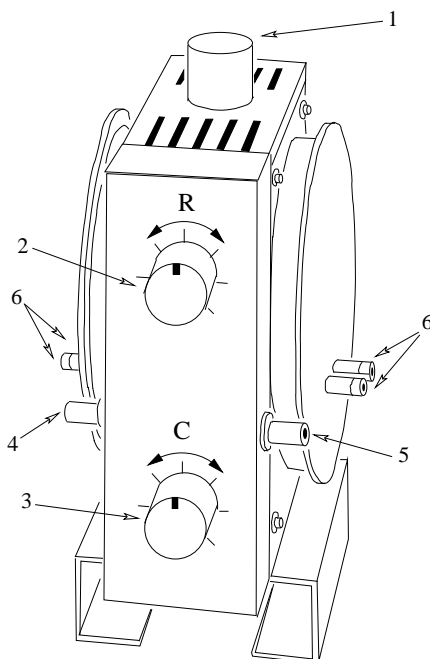


Abbildung 6: ESR-Resonator. 1: Verschluss der Kapsel mit der Probesubstanz, 2: Regelung des Brückenwiderstands, 3: Regelung der Schwingkreiskapazität, 4: HF-Eingang (BNC-Kabel vom ESR-Betriebsgerät), 5: ESR-Signal-Ausgang (BNC-Kabel zum ESR-Betriebsgerät), 6: Anschlüsse der Helmholtz-Feldspulen.

Verändern Sie mit dem Kapazitätsregler am Resonator (3 in Abb. 6), vom linken Anschlag ausgehend, die Abstimmung der Brückenschaltung, bis Sie das Absorptionssignal sehen. Es sollten zwei Glockenkurven zu sehen sein (Vor- und Rücklauf

des Elektronenstrahls), die in Form und Amplitude allerdings nicht ganz übereinstimmen müssen. Bringen Sie dann beide Linien mit dem Phasenregler (7 in Abb. 7) am ESR-Betriebsgerät zur Übereinstimmung. Stellen Sie den Widerstandsregler am Resonator (2 in Abb. 6) so ein, daß das Absorptionssignal maximale Amplitude hat. Variieren Sie nun die Abstimmung der Brücke (mit 6.3), bis das Signal möglichst symmetrisch aussieht (beiderseits des Resonanzsignals sollte der gleiche Wert erreicht werden), und stellen Sie die Stromstärke so ein, daß das Absorptionssignal auf dem Oszilloskopschirm zentriert ist (d.h. das Extremum auf der y-Achse liegt – justieren Sie ggf. mit 7.7 nach, so daß beide Kurven weiterhin übereinander liegen). Die angezeigte Stromstärke ist dann I_r .

2. Zur Bestimmung der Halbwertsbreite:

Stellen Sie die Oszilloskopanzeige nun so ein, daß die x-Achse das Signal bei seiner halben Höhe schneidet.

- (a) Durch Variation der Stromstärke können Sie das Signal nun entlang der x-Achse verschieben. Lesen Sie auf diese Weise die Stromstärken ab, die der Halbwertsbreite des ESR-Signals entsprechen.
- (b) Hierzu *muß* die Stromstärke wie oben beschrieben durch Variation der Spannung eingestellt werden. Lesen Sie ab, an welchen Stellen das Signal die x-Achse schneidet. Da dies von der Oszilloskopempfindlichkeit abhängt, sollte diese ab jetzt **nicht mehr verändert werden**. Versorgen Sie den Resonator nun mit reinem Gleichstrom, trennen Sie die Verbindung zwischen ESR-Betriebsgerät und dem X-Eingang des Oszilloskops und schließen Sie diesen X-Eingang des Oszilloskops mit dem entsprechenden Adapter an die Gleichspannungsausgänge des Universalnetzgerätes an. Auf dem Oszilloskopschirm sollte nun lediglich ein Punkt zu sehen sein (ggf. Intensität verringern, damit der Bildschirm nicht beschädigt wird), der allerdings unter Umständen erst einmal außerhalb des Anzeigebereichs liegt. Positionieren Sie diesen mit Hilfe der Y-Positionsregler des Oszilloskops auf der X-Achse (X-Positionsregler *nicht* berühren!), und verschieben Sie ihn dadurch längs dieser Achse, daß Sie die Gleichspannung (und damit die Stromstärke, s.o.) variieren. Befindet sich der Punkt an den soeben gemessenen Schnittpunkten des ESR-Signals mit der x-Achse, lesen Sie die Stromstärke ab. Anmerkung: Hierzu muß ggf. die Polarität dadurch geändert werden, daß man den Adapter anders herum anschließt.

Vergleichen Sie die mit diesen zwei Methoden erhaltenen Werte. Geben Sie die Halbwertsbreite als magnetische Flußdichte ΔB an und vergleichen Sie mit dem laut PHYWE zu erwartenden Wert $\Delta B = 2.7 \cdot 10^{-4}$ T.

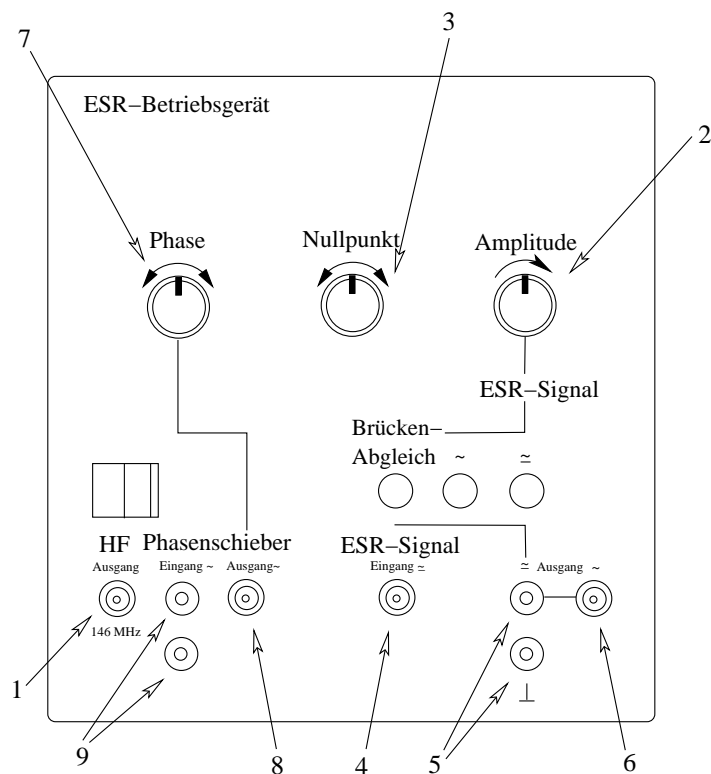


Abbildung 7: ESR-Betriebsgerät. 1: HF-Ausgang (BNC-Kabel zum Resonator), 2: Amplitudenregler zum Einstellen der Höhe des ESR-Signals, 3: Regler zum Einstellen des Arbeitspunktes des internen Verstärkers – bei gedrückter Taste “~” (empfohlen!) funktionslos, 4: ESR-Signal-Eingang (BNC-Kabel vom Resonator), 5: Verstärkerausgang zum Anschluß eines Voltmeters – bei gedrückter Taste “~” abgeschaltet, 6: Verstärkerausgang zum Anschluß eines Oszilloskops, 7: Phasenregler zur Verschiebung der Phasenlage der Wechselspannung zur externen x-Ablenkung des Oszilloskops, 8: Ausgang des Phasenschiebers (Anschluß an x-Eingang des Oszilloskops), 9: Eingang des Phasenschiebers (Wechselspannung 2 V 50 Hz).