

# Elektronen-Spin-Resonanz-Laborprotokoll

Katharina Breitenecker  
e9726120@student.tuwien.ac.at

Herbert V. Riedel  
e9725348@student.tuwien.ac.at

21. April 1999\*

---

\*Zeitpunkt der experimentellen Durchführung

### Zusammenfassung

Dies stellt das Laborprotokoll von den, in der Laborübung am Mittwoch, den 21. April 1999, im Rahmen der LVA durchgeführten *Experimente* dar.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
1.1	Paramagnetismus . . . . .	3
1.2	Paramagnetische Resonanzen . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Aufbau eines ESR-Spektrometers</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Messungen</b>	<b>5</b>
3.1	Resonanzabsorption eines HF-Schwingkreises . . . . .	5
3.2	Elektronen-Spin-Resonanz . . . . .	7

# 1 Einleitung und Theoretische Grundlagen

## 1.1 Paramagnetismus

Paramagnetische Materialien besitzen eine sehr kleine, magnetische Suszeptibilität. Die Atome in diesen Materialien haben sehr kleine positive magnetische Momente, die untereinander nur sehr schwach wechselwirken, ohne äußeres Magnetfeld sind diese in alle Richtungen verstreut. Legt man ein äußeres Magnetfeld an, neigen sie dazu, sich parallel zu diesem äußeren Magnetfeld auszurichten. Dem entgegen wirken aber die thermischen Bewegungen, sodaß es von der Stärke des äußeren Magnetfeldes und der Temperatur abhängt, wie viele magnetische Momente sich ausrichten.

In Labors gelingt es, so starke magnetische Felder bei einer Temperatur von nur einigen Kelvin zu erzeugen, sodaß fast alle magnetischen Momente des Stoffes sich ausrichten. Aber schon bei einigen Kelvin mehr, richten sich nur mehr vergleichsweise wenige aus.

Als gutes Beispiel zur Vorstellung dient flüssiger Sauerstoff. Er ist paramagnetisch und wird durch einen Permanentmagneten, der den Sauerstoff umgibt angezogen. In einem homogenen magnetischen Feld erfährt ein magnetischer Dipol zwar ein Drehmoment, aber keine Gesamtkraft. In einem inhomogenen Feld wirkt auf einen Dipol eine Kraft, die vom Feldgradienten abhängt. Hier sammelt sich der flüssige Sauerstoff an den Rändern der Pole, da dort der Feldgradient am größten ist.

## 1.2 Paramagnetische Resonanzen

Bei *Paramagnetischen Resonanzen* handelt es sich um eine Gruppe von Erscheinungen, die man folgendermaßen beschreiben kann: die Energieniveaus eines Paramagnetischen Systems<sup>1</sup> spalten sich unter gewissen Bedingungen in einem Magnetfeld auf.

Zwischen je zwei solcher benachbarten Niveaus können Strahlungsübergänge induziert und als Resonanzabsorption beobachtet werden. Alle Eigenschaften dieser Absorption<sup>2</sup> sind abhängig vom eingeprägten Magnetfeld, von den individuellen Eigenschaften des Systems und von dessen Umgebung. Da das energetische Auflösungsvermögen der meisten Spektrometer für paramagnetische Resonanzen liegt einige Größenordnungen unter der natürlichen Linienbreite, sodaß auch die Form einzelner Resonanzkurven zur Information hinzugezogen werden kann. Die Empfindlichkeit ist ebenfalls sehr hoch, sodaß auch noch sehr geringe Substanzen bequem nachweisbar sind. Die wesentlichen Anwendungsgebiete sind:

- Messung von magnetischen Feldern,

---

<sup>1</sup>das können sein: Atomkerne, Atome, Ionen oder Moleküle

<sup>2</sup>Frequenz, spektrale Breite, Absorptionskoeffizient, usw.

- Untersuchungen zum Aufbau der Nebengruppenelementen,
- Untersuchung der Konstitution von Molekülen,
- Untersuchung des Ablaufes chemischer Reaktionen (z. B. Radikalbildung und Rekombination),
- Untersuchung von Strahlungseinflüssen (z. B. Fehlstellenbildung),
- Nachweis geringer Substanzmengen.

Die Paramagnetische Resonanz steht in enger Beziehung zu anderen physikalischen Phänomenen, allen voran den *optischer Zeemaneffekt* und *MASER-Effekt*.

Die Einordnung der paramagnetischen Resonanzen in eine physikalische Phänomenologie kann im wesentlichen von zwei Standpunkten her vorgenommen werden, von der *Spektroskopie* oder vom *Paramagnetismus*:

Bei den beobachteten Strahlungsübergängen handelt es sich um *magnetische Dipolstrahlung*, die in Absorption beobachtet wird, im Gegensatz zur meist üblichen optischen Emissionsspektroskopie im Radio- und Mikrowellenbereich. Es sind *Resonanzen* innerhalb von Elektronen- bzw. Kernzuständen, die sich nur in der Magnetquantenzahl unterscheiden. In der üblichen optischen Spektroskopie kann diese Resonanz nur indirekt als Linienaufspaltung im Magnetfeld (optischer Zeemann-Effekt) ermittelt werden. Die Wechselwirkungen der einzelnen Oszillatoren untereinander ist nur sehr schwach (verglichen mit anderen Spinwellen-Resonanzen). Andere nicht-paramagnetische Resonanzen sind die *Zyklotron-Resonanz*, *Plasma-Resonanz* und *Helikon-Resonanz*. Die Paramagnetische Resonanz kann auf zwei verschiedene Arten behandelt werden, klassisch, oder quantenmechanisch, wie bei der *Elektronenspinresonanz*.

Um die Kernaussagen dieses Protokolls zu verstehen, seien hier kurz die theoretischen Grundlagen zur Elektronenspinresonanz erwähnt:

**Zeeman-Effekt** Infolge der verschiedenen Energien bei verschiedenen Momenten spalten auch die die Spektrallinien von Atomen, die sich in einem Magnetfeld befinden, in mehrere bei einander liegende Linien auf. Es gibt den *Normalen Zeeman-Effekt*, der in drei Linien aufspaltet, und den *Anormalen Zeeman-Effekt*, der in wesentlich mehr Linien aufspaltet.

**Einstein-DeHaas-Effekt** Zeigt den Zusammenhang zwischen Spin und magnetischen Moment durch Versuche an einem Stück Eisen.

**Stern-Gerlach-Versuch** Ein Magnetfeld übt eine ausrichtende Kraft auf den Dipol aus. Infolge der Kreiseigenschaften des Atoms wird die Drehachse senkrecht zur wirkenden Kraft abgelenkt und präzessiert um die Richtung des Magnetfeldes mit der *Larmorfrequenz*.

**Pauliprinzip** Zwei Elektronen dürfen nicht in allen 5 Quantenzahlen übereinstimmen, sondern zwei benachbarte müssen einen um die Größe  $\hbar$  verschiedenen Drehimpuls in Richtung des Magnetfeldes haben.

**Uhlenbeck, Goudsmith** Mathematische Einführung des Elektronenspins

**Rabi** Induzierte Übergänge zwischen verschiedenen Spinzuständen

## 2 Aufbau eines ESR-Spektrometers

Die Probe<sup>3</sup> befindet sich in einem Hohlraumresonator  $R$  an einer Stelle des maximalen magnetischen Wechselfeldes. Die Aufspaltung der Energieniveaus wird durch ein äußeres Magnetfeld bewirkt, das aus einem starken, nur langsam veränderlichen Gleichfeld besteht, dem ein schwaches Wechselfeld überlagert ist.

Aufspaltendes Feld und Mikrowellen-Magnetfeld stehen aufeinander senkrecht, da dann Resonanzabsorption maximal wird. Die Ermittlung der Mikrowellenabsorption geschieht in einer Brückenordnung. Die vom Mikrowellengenerator kommende Strahlung wird in zwei leistungsgleiche Teile aufgespalten. Ein Teil gelangt zum Meßresonator, der andere Teil zu einem bezüglich Phase und Amplitude einstellbaren Reflexionsteil. Der vom letzteren reflektierte Mikrowellenanteil wird mit der vom Resonator reflektierten Strahlung so überlagert, daß Auslöschung eintritt, es liegt dann Brückengleichgewicht vor.

Jede Änderung der Absorption im Resonator macht sich als entsprechende Änderung seines Reflexionsvermögens bemerkbar. Es kommt zur Störung des Brückengleichgewichts. Die durch die Modulation hervorgerufene periodische Änderung des Brückengleichgewichts wird durch den Detektor aufgenommen und im Schmalbandverstärker verstärkt.

## 3 Messungen

### 3.1 Resonanzabsorption eines HF-Schwingkreises

Dieser Versuch diente dazu, die Messung des Absorptionsverhalten eines HF-Schwingkreises zu demonstrieren.

---

<sup>3</sup>in unserem Falle *Diphenyl-picryl-hydrazyl*, kurz DPPH genannt, ein freies Radikal, bei dem am Stickstoffatom ein ungepaartes Elektron auftritt, mit diesem macht man Resonanz, weil es keinen Bahndrehimpuls hat

$f$ [mHz]	$I$ [ $\mu\text{A}$ ]
11,50	63,7
11,60	63,7
11,70	63,8
11,80	63,3
11,90	61,0
12,01	55,9
12,05	54,9
12,24	34,9
12,29	46,6
12,33	48,0
12,50	57,4
12,61	62,4
12,73	63,6

Tabelle 1: Meßreihe zur Absorption

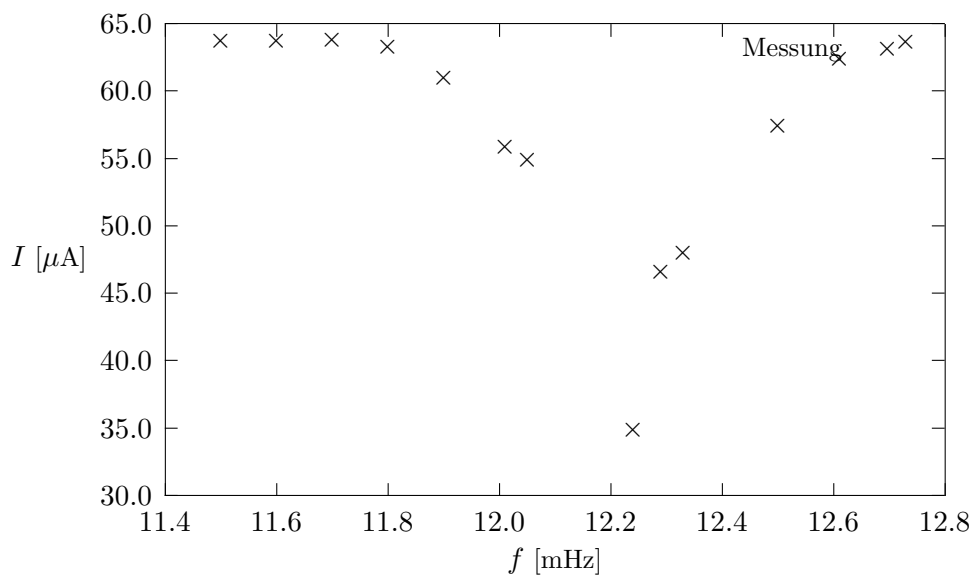


Abbildung 1: Absorption des HF-Schwingkreises)

$f$ [mHz]	$I$ [ $\mu$ A]
56,83	1,410
69,35	1,808
39,748	0,988
29,881	0,800
63,020	1,557
47,967	1,216

Tabelle 2: Meßreihe im mittleren Frequenzbereich

### 3.2 Elektronen-Spin-Resonanz

Für die Kraftflußdichte  $B$  der Helmholtz-Spulen gilt

$$B = \mu_0 \left(\frac{4}{5}\right)^{3/2} \frac{n}{r} I. \quad (3.1)$$

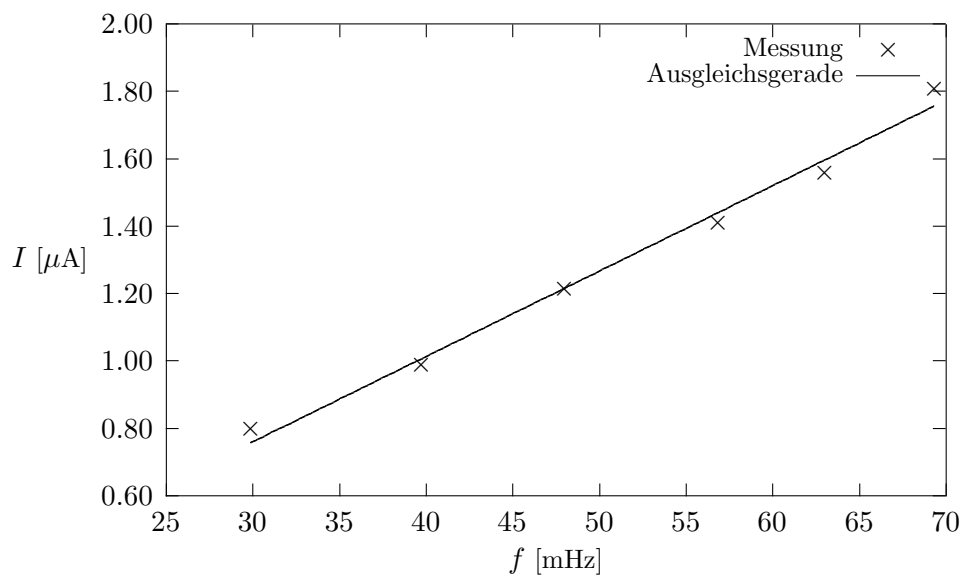
Für das gyromagnetische Verhältnis  $g_s$  folgt aus der Literatur

$$g_s = \frac{hf}{\mu_B B}, \quad (3.2)$$

wobei  $g_s \approx 2$  ergeben sollte. Durch Einsetzen der Abmessungen  $n = 320$  und  $r = 0.068$  m ergibt sich schließlich

$$g_s \approx 1.6885 \cdot 10^{-8} \frac{f}{I} \quad [\text{SI-Einheiten}] \quad (3.3)$$

Dies ergibt aber keine sinnvollen Werte für  $g_s$  wenn man die gemessenen Werte für  $I$  und  $f$  einsetzt.

Abbildung 2: Meßwerte mit Ausgleichsgerade ( $I = 0.0253f$ )

## Literatur

- [1] Horst Stöcker (Hrsg.). *Taschenbuch der Physik (2. Auflage)*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1994.