

# Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)

Michael Prim, Tobias Volkenandt  
Gruppe 37

10. Dezember 2007

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Ziel des Versuchs</b>	<b>2</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1 Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	2
2.2 Zeeman-Effekt . . . . .	2
2.3 Elektronen-Spin-Resonanz . . . . .	3
2.4 Linienform . . . . .	3
<b>3 Versuchsaufbau und -durchführung</b>	<b>4</b>
3.1 Aufbau . . . . .	4
3.2 Vorversuch . . . . .	4
3.3 Qualitative Elektronen-Spin-Resonanz . . . . .	4
3.4 Magnetfeldabhängigkeit der Resonanz . . . . .	5
3.5 Bestimmung des $g$ -Faktors . . . . .	5
3.6 Messung der Linienbreite . . . . .	5
<b>4 Versuchsauswertung</b>	<b>6</b>
4.1 Ergebnisse der Vorversuche . . . . .	6
4.2 Bestimmung des $g$ -Faktors . . . . .	6
4.3 Messung der Linienbreite . . . . .	10

## 1 Ziel des Versuchs

Bei diesem Versuch geht es darum, Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) in einer Probe zu beobachten. Die Hintergründe, die zu diesem Effekt führen, sollen verstanden werden. Zusätzlich wird der  $g$ -Faktor des Elektrons bestimmt.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Spin-Bahn-Kopplung

Aus der Atomphysik ist bekannt, dass die Elektronen eines Atoms nur bestimmte, quantisierte Energiezustände (Niveaus) einnehmen können. Durch Absorption oder Emission eines Photons sind Übergänge zwischen diesen Energieniveaus möglich. Dabei entspricht die Energie des Photons genau der Energiedifferenz der Niveaus:

$$\Delta E = E_i - E_j = h \cdot \nu$$

Die Lage der Niveaus wird durch den Gesamtdrehimpuls  $J$  des Elektrons beeinflusst. Dieser ergibt sich aus der Addition von Spin  $S$  und Bahndrehimpuls  $L$ , womit ein magnetisches Moment  $\mu_j$  folgt:

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

Dabei ist  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$  das Bohr'sche Magneton und  $g$  der Landé-Faktor. Dieser berechnet sich aus den Quantenzahlen von  $J$ ,  $L$  und  $S$  gemäß:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Für freie Elektronen ist  $g = 2$ , da  $s = \frac{1}{2}$  und  $j = l = 0$ . In der Realität beobachtet man nur geringfügige Abweichungen von diesem Wert, die durch Effekte höherer Ordnung der Quantenelektrodynamik verursacht werden.

Für Elektronen im Festkörper weicht  $g$  ebenfalls nur leicht ab. Je stärker jedoch innere Wechselwirkungen sind, desto größer sind die Abweichungen. In vielen Fällen ist der  $g$ -Faktor zudem anisotrop, ändert sich also mit der Richtung im Kristall.

### 2.2 Zeeman-Effekt

Setzt man Atom und Elektron einem Magnetfeld  $B$  aus, so verändern sich die Energieniveaus zusätzlich. Sie spalten weiter auf. Dieser Effekt wird als Zeeman-Effekt bezeichnet. Die Energie der Niveaus ist dann gegeben durch:

$$E_{Zeeman} = g \cdot \mu_B \cdot B \cdot m_j$$

Für die neuen Quantenzahlen  $m_j$  gilt die Auswahlregel  $\Delta m_j = 1$  weswegen man für den Abstand der Energieniveaus erhält:

$$\Delta E_{Zeeman} = g \cdot \mu_B \cdot B$$

Wobei  $g$  und  $\mu_B$  wie oben den Landé-Faktor bzw. das Bohr'sche Magneton beschreiben und  $B$  die Stärke des angelegten äußeren Magnetfeldes ist.

### 2.3 Elektronen-Spin-Resonanz

In der ESR wird nun versucht genau den Zeeman-Effekt zu nutzen. Dazu bringt man ein Atom in ein äußeres Magnetfeld und bestrahlt es zusätzlich mit einer elektromagnetischen Welle. Den größten Effekt wird man dann beobachten, wenn die eingestrahlte Welle in Resonanz mit dem Atom ist. Wenn also die Energie der Photonen genau dem Energieabstand der Niveaus entspricht. Da die Photonenergie allein durch die Frequenz bestimmt ist, erhält man:

$$E_\gamma = \Delta E_{Zeeman} \quad \Rightarrow \quad h \cdot \nu = \hbar \cdot \omega = g \cdot \mu_B \cdot B$$

Misst man also eine Resonanz, kann aus der Frequenz der eingestrahlten Photonen leicht auf die Energieniveaus im Atom geschlossen werden. Dies bringt Aufschluss über verschiedene (chemische) Eigenschaften des Atoms und begründet die Bedeutung der ESR. Die Frequenz  $\omega$  wird auch als Larmor-Frequenz bezeichnet. Wie man leicht erkennt, ist sie von der Stärke des angelegten Magnetfeldes abhängig.

Neben der Resonanzbedingung ist für die Stärke des Effekts noch eine andere Größe maßgeblich. Da Atome Strahlung absorbieren aber auch emittieren können, spielen die Besetzungszahlen der Zustände eine Rolle. Vernachlässigt man die Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander, so erhält man ein System mit zwei möglichen Zuständen. Für das Verhältnis der Besetzungszahlen gilt dann im thermischen Gleichgewicht:

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}$$

Entwickelt man die Exponentialfunktion und verwendet die Gesamtteilchenzahl  $n = n_1 + n_2$  erhält man einen einfacheren Ausdruck für die Differenz der Besetzungszahlen:

$$\Delta n \approx n \cdot \frac{\Delta E}{2kT} = n \cdot \frac{g\mu_B B}{2kT}$$

Die Besetzungsdifferenz ist also abhängig von der Gesamtteilchenzahl, was grundsätzliche Untersuchungen zur Konzentration in Proben möglich macht. Zudem ist sie abhängig von der magnetischen Feldstärke und der Temperatur. Durch günstige Wahl dieser Parameter lässt sich also die Absorption beeinflussen.

### 2.4 Linienform

Da die ESR auf der Absorption von Strahlung beruht, erwartet man im Resonanzfall eine konkrete Absorptionslinie. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die Linie durch verschiedene Effekte in der Probe verbreitert wird. Sie geht dann im Grenzfall in eine gauß- oder lorentzförmige Kurve über. Ursachen für diese Verbreiterung sind zum Beispiel fluktuierende, interne Magnetfelder oder aber auch Inhomogenitäten im äußeren Magnetfeld. Zudem kann die Absorption bei zu starker Einstrahlung in eine Sättigung getrieben werden.

## 3 Versuchsaufbau und -durchführung

### 3.1 Aufbau

Bei den Versuchen soll Elektronen-Spin-Resonanz an Diphenyl-Picryl-Hydrazyl (DPPH) beobachtet werden. Es handelt sich hierbei um ein organisches Radikal.

Dieses kann mit Hilfe eines Probenhalters in ein Magnetfeld gebracht werden. Das Magnetfeld wird durch ein Helmholtzspulenpaar erzeugt. Im Probenhalter ist der Schwingkreis für die einzustrahlenden Wellen integriert. Die Frequenz kann über einen Drehknopf geregelt werden, ist jedoch abhängig von der Spule, die auf den Probenkopf aufgesetzt ist. Hierfür stehen drei Spulen zur Verfügung: Spule E ( $13 - 30\text{MHz}$ ), Spule F ( $30 - 75\text{MHz}$ ) und Spule G ( $75 - 130\text{MHz}$ ). Die Resonanzbedingung kann über eine Wechselstromwiderstandsänderung in der Probe gemessen werden. Der Probenhalter besitzt einen entsprechenden Ausgang, an dem das Signal abgegriffen werden kann.

Der Probenhalter kann auf zwei Arten versorgt werden. Die erste bedient sich des ESR-Betriebsgeräts. Dieses Gerät wird an die Netzspannung angeschlossen und stellt dann die Stromversorgung für das Helmholtzspulenpaar zur Verfügung. Gleichzeitig bietet es eine Anzeige für die eingestellte Larmorfrequenz und stellt Ausgänge für ein Oszilloskop bereit. Über diese Ausgänge kann dann der Spulenstrom, sowie das ESR-Signal gemessen werden.

Die zweite Art verwendet den ESR-Adapter. Dieser muss mit  $12\text{V}$ -Gleichstrom versorgt werden und bietet lediglich eine Weiterleitung des ESR- und des Frequenz-Signals. Letzteres kann mit Hilfe des ESR-Betriebsgerätes angezeigt werden. Das Helmholtzspulenpaar muss nun separat versorgt werden, was über einen Regeltrafo geschehen kann. Dieser fährt den eingestellten Strom periodisch bis zum Maximum durch. Ist dies nicht erwünscht, kann eine Gleichspannungsquelle in Reihe geschaltet werden. Der Regeltrafo durchläuft dann nur einen kleinen Bereich um den eingestellten Wert der Gleichspannungsquelle. Der Spulenstrom kann über einen  $1\Omega$ -Widerstand als Spannung abgegriffen und am Oszilloskop zusammen mit dem ESR-Signal dargestellt werden. Zur Sicherheit, dass die Spulen nicht mit einem Strom größer  $3\text{A}$  belastet werden, wird ein Amperemeter ( $3\text{A}$ -Messbereich) in Reihe geschaltet.

Es muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass der zweite Versuchsaufbau nicht mehr am Praktikumsort vorhanden ist und daher nur der Vollständigkeit halber aufgeführt wurde. Alle Messungen wurden mit dem ersten Versuchsaufbau durchgeführt.

### 3.2 Vorversuch

Wir bauen die Messapparatur mit dem ESR-Betriebsgerät ohne Helmholtzspulen auf. Wir setzen den Probenhalter mit Spule E ein, verwenden aber keine Probe. Das Signal wird lediglich mit einem Amperemeter ( $300\text{mA}$ -Messbereich) gemessen. Gegenüber der Probenspitze platzieren wir einen passiven Schwingkreis, dessen Spannung wir mit einem Voltmeter ( $1\text{V}$ -Messbereich) messen können. Die Resonanzfrequenz des passiven Schwingkreises ist nicht bekannt. Wir fahren dann die Frequenz des Anregerkreises durch und beobachten die Messgeräte. Wenn Anregerkreis und passiver Kreis in Resonanz sind, wird dem Anregerkreis Energie entzogen. Die Spannung im passiven Kreis steigt auf ein Maximum, während der Strom im Anregerkreis auf ein Minimum abfällt.

### 3.3 Qualitative Elektronen-Spin-Resonanz

Wir bauen den Versuch mit dem ESR-Betriebsgerät auf und setzen die Probe ein. Wir platzieren sie so, dass sie in der Mitte zwischen den Helmholtzspulen liegt. Wir spielen verschiedene Frequenzen

durch (alle Spulen  $E - G$  verwenden) und stellen das äußere Magnetfeld so ein, dass wir am Oszilloskop eine Resonanz beobachten.

### 3.4 Magnetfeldabhängigkeit der Resonanz

Wir behalten den Versuchsaufbau bei und stellen Frequenz und Magnetfeld so ein, dass wir zwei Signale auf dem Oszilloskop beobachten. Diese entstehen immer, wenn die maximale Feldstärke größer als die Resonanzfeldstärke ist, da dann beim Durchlaufen zwei Mal die Resonanz getroffen wird.

Beim Entfernen der Probe verschwindet das Signal, womit gezeigt ist, dass die Resonanz durch die Probe verursacht wird.

Wir verändern bei fester Anregungsfrequenz zum Einen die Amplitude der Anregung und zum Anderen die des Magnetfelds und beobachten die Änderungen im ESR-Signal.

Wir nehmen Messreihen der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke für alle 3 Spulen auf.

### 3.5 Bestimmung des $g$ -Faktors

Aus den im Versuch vorher gewonnenen Messreihen errechnen wir den  $g$ -Faktor des Elektrons. Er ergibt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden.

### 3.6 Messung der Linienbreite

Wir belassen den Versuchsaufbau wie er ist, verwenden jedoch wieder alle 3 Spulen und stellen die Signale auf dem Oszilloskop dar. Mit dessen Hilfe bestimmen wir die Linienbreite der Resonanz. Dazu bewegen wir den Cursor in das Minimum des ESR-Signals, wechseln dann auf das Spulen-Signal und lesen den Wert ab. Wir springen zurück auf die ESR-Kurve, suchen die Hälfte des Maximums und lesen den Wert des Spulen-Signals ab. Die Differenz der beiden Werte ist die Linienbreite, also die halbe Breite beim halben Wert des Resonanzmaximums.

## 4 Versuchsauswertung

Im Rahmen der Versuchsauswertung wurden, soweit nichts anderes erwähnt, ROOT<sup>1</sup> und MATHEMATICA<sup>2</sup> zur Fehlerrechnung und grafischen Darstellung der Messergebnisse verwendet. Darüber hinaus wurden die gängigen Formeln für Stichprobenmittelwert, Stichprobenvarianz und Gauß'scher Fehlerfortpflanzung verwendet. Bei korrelierten Fehlern wird ggf. die Größtfehlerabschätzung anstelle der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung verwendet, sofern nicht alle Elemente der Kovarianzmatrix bekannt sind. Darauf wird jedoch im Text explizit hingewiesen.

Von einer Wiedergabe der Messwerte im Protokoll sehen wir aus Gründen der Übersichtlichkeit ab. Sie finden sich im Messprotokoll.

### 4.1 Ergebnisse der Vorversuche

Wir konnten im ersten Vorversuch deutlich beobachten, wie dem Anregerkreis Energie entzogen wurde. Bei einer Resonanzfrequenz von  $14.5\text{MHz}$  sank die Stromstärke im Anregerkreis rasch von ursprünglich ca.  $70\mu\text{A}$  auf ca.  $30\mu\text{A}$  und nahm wieder zu, als der Resonanzbereich verlassen wurde.

Weiterhin konnten wir qualitativ die Existenz von ESR nachweisen indem wir mit allen 3 gegebenen Spulen am Oszilloskop eine Resonanz beobachten konnten. Durch die Entfernung der Probe verschwindet die Resonanz, was zum Schluss führt, dass selbige für die ESR verantwortlich ist.

Bei der Modulation der Amplitude des Anregerkreises konnten wir mit steigender Feldstärke eine Aufspaltung des Resonanzpeaks in zwei Resonanzpeaks beobachten. Die Resonanzen treten richtungsunabhängig bei  $\pm B$  auf.

Durch Variation der Frequenz konnten wir eine Magnetfeldabhängigkeit der Resonanz beobachten. Es zeigte sich weiterhin, dass mit steigender Amplitude des Anregerkreises die Resonanzen deutlicher sichtbar waren, weshalb in allen weiteren Messungen die Amplitude des HF-Oszillators auf das Maximum eingestellt wurde.

### 4.2 Bestimmung des $g$ -Faktors

Für die drei gegebenen Spulen bestimmten wir die Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke  $B$ . Letztere ergibt sich aus einer Eichgeraden, welche in der Vorbereitungsmappe angegeben war:

$$B = I \cdot 3.96 \frac{\text{mT}}{\text{A}}$$

Die Stromstärke  $I$  wurde indirekt über die Spannung  $U_B$  an einem Widerstand  $R$  bestimmt. Wir konnten einen linearen Zusammenhang zwischen Resonanzfrequenz und Magnetfeldstärke beobachten, welcher sich gemäß der Vorbereitung wie folgt ergibt:

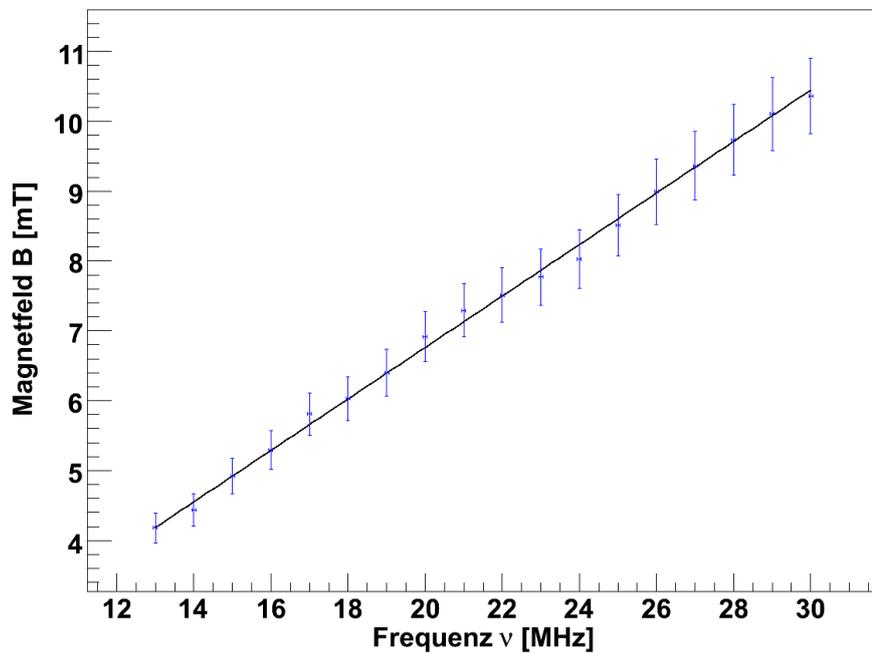
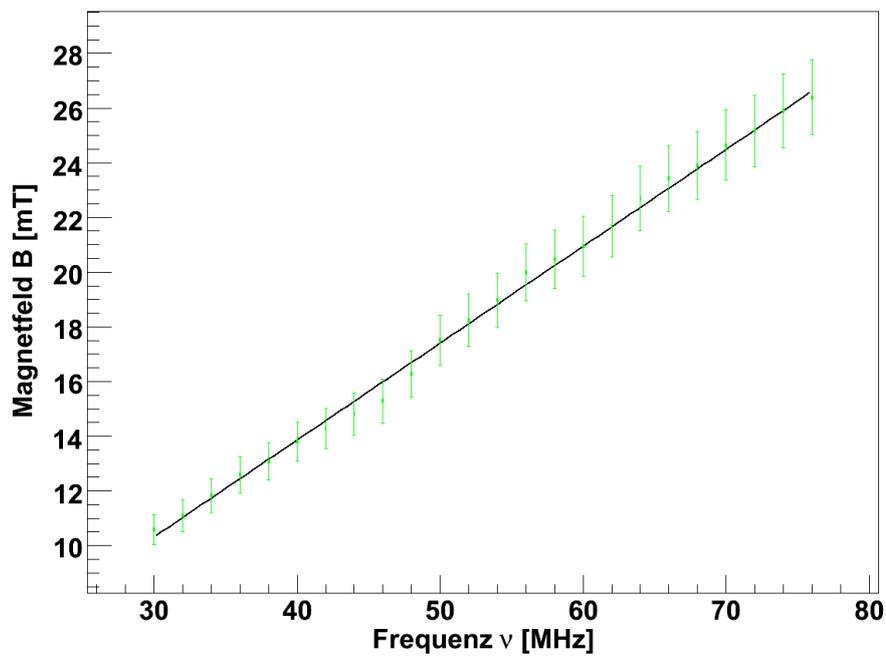
$$B = \frac{h}{g \cdot \mu_B} \cdot \nu$$

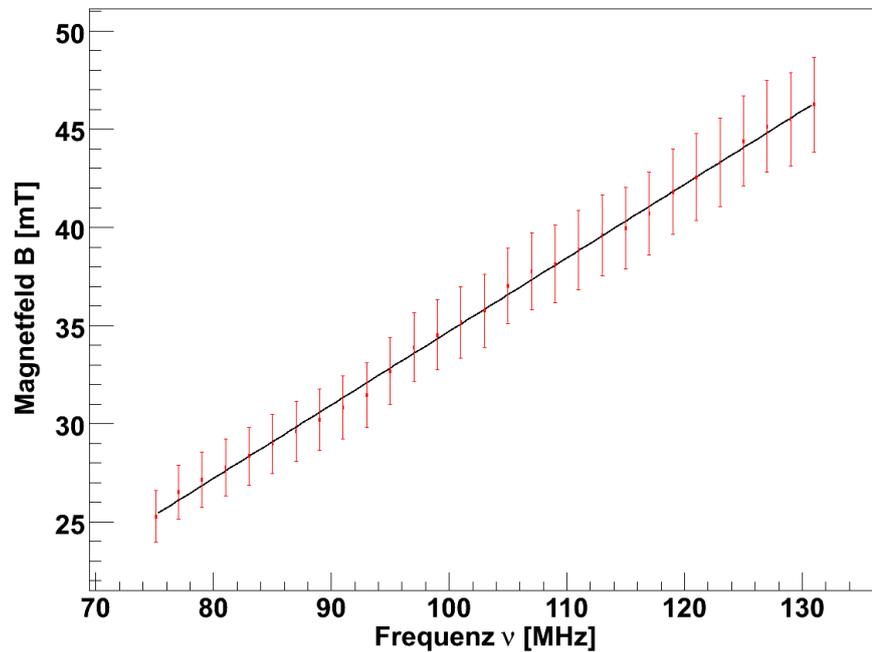
In den Abbildungen 1 bis 3 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt.

---

<sup>1</sup><http://root.cern.ch>

<sup>2</sup><http://www.wolfram.com>

Abbildung 1: Messreihe Spule E mit  $n = 20$  WindungenAbbildung 2: Messreihe Spule F mit  $n = 10$  Windungen

Abbildung 3: Messreihe Spule G mit  $n = 2$  Windungen

Für die Fehlerbetrachtung wurden folgende Annahmen über die Genauigkeit der einzelnen Größen gemacht:

- Frequenz  $\nu$ :  $\pm 0.05 \text{ MHz}$
- Spannung  $U_B$ :  $\pm 1\%$
- Widerstand  $R = 1.07 \Omega$ :  $\pm 1\%$
- Faktor 3.96 in der Eichgeraden:  $\pm 5\%$

Der Fehler der Stromstärke ergibt sich aus der Fortpflanzung des Fehlers in  $U_B$  und  $R$ . Mit der Stromstärke kann anschließend die Magnetfeldstärke bestimmt werden, wobei sich hier der Fehler der Stromstärke und der Fehler des Eichgeradenfaktors fortpflanzen. Der derart berechnete Fehler des Magnetfeldes ist in y-Richtung in den Abbildungen eingetragen. In x-Richtung ist der Fehler in der Frequenz aufgetragen, welcher gegenüber dem Fehler im Magnetfeld jedoch fast schon vernachlässigbar klein ist. Der große Fehler im Magnetfeld resultiert vor allem aus der Annahme, dass die Eichgerade einen Fehler von 5% aufweist. Dieser wurde uns vom Betreuer genannt und ist in Anbetracht der wöchentlichen Umbauten, die an der Apparatur durchgeführt werden sicherlich sinnvoll.

Unter Berücksichtigung aller Fehler führten wir nun eine Geradenanpassung an die drei Abbildungen durch. Der  $g$ -Faktor bestimmt sich anschließend aus deren Steigung  $m$  zu:

$$g = \frac{h}{\mu_B \cdot m}$$

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dargestellt. Der Fehler des  $g$ -Faktors resultiert aus der Fortpflanzung des Fehlers der Steigung bei der Umrechnung. Hierbei sind die Konstanten wie folgt gegeben:

- $h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
- $\mu_B = 9.274015 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$

Spule	$g$ -Faktor
$E_{n=20}$	$1.940 \pm 0.086$
$F_{n=10}$	$2.017 \pm 0.077$
$G_{n=2}$	$1.907 \pm 0.103$

Tabelle 1: Ergebnisse der  $g$ -Faktor Bestimmung

Bildet man abschließend den gewichteten Mittelwert aus den drei unabhängigen Messungen, so ergibt sich als Endergebnis für den  $g$ -Faktor des Elektrons:

$$g = 1.950 \pm 0.050$$

Dieses Ergebnis ist sehr gut mit dem Literaturwert von  $g = 2.002319304$  verträglich.

### 4.3 Messung der Linienbreite

Wir untersuchten für jede Spule bei drei verschiedenen Frequenzen im jeweils zulässigen Frequenzbereich die Resonanz und ermittelten mit Hilfe des Oszilloskops die Linienbreite, also die halbe Breite beim halben Resonanzmaximum.

Es ergaben sich die in Abbildung 4 dargestellten Ergebnisse. Hierbei ist auffällig, dass bei der kleinen Spule mit  $n = 2$  Windungen tendenziell höhere Werte auftreten als bei den beiden anderen Spulen. Dies ist vermutlich auf einen uns nicht bekannten systematischen Effekt zurückzuführen. Davon abgesehen sind die gemessenen Linienbreiten weitestgehend gleichverteilt und es kann zumindest qualitativ von einer Frequenzunabhängigkeit gesprochen werden.

Als gewichtetes Mittel über alle Linienbreiten ergibt sich ein Wert von:

$$B_{Linienbreite} = 1.956mT \pm 0.003mT$$

Die Fehler, Messunsicherheiten wie deren Fortpflanzung, bestimmen sich analog zum letzten Kapitel.

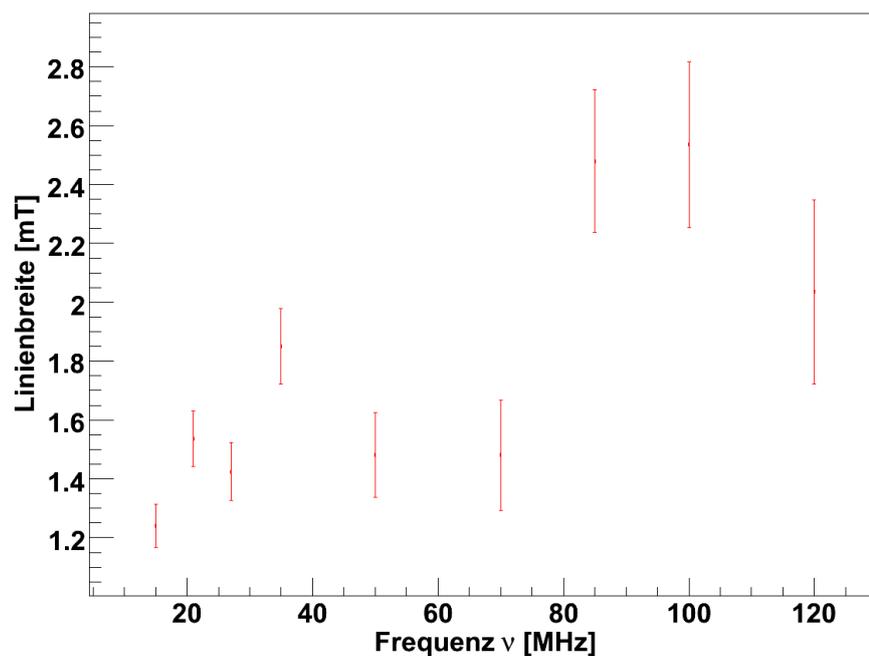


Abbildung 4: Linienbreite bei verschiedenen Resonanzfrequenzen