

3.7 Elektronenspinresonanz, Bestimmung des g-Faktors

Stichwörter: Elektronenspinresonanz, Zeeman-Effekt, Spin, Paramagnetismus, Photon, Landé-Faktor, Bahndrehimpuls, Schwingkreis, Thomsonsche Schwingungsgleichung, Helmholtzspulenpaar

Hinweis: zu diesem Versuch wird kein Laborbericht verlangt. Daher wird eine sehr gute Vorbereitung erwartet. Lesen Sie mindestens die am Ende angegebene Literatur gut durch, und recherchieren Sie in anderen Quellen (z.B. andere Aufbauten, Erwartungswerte, usw.) vor dem Versuchstag.

1 Einführung

Die Elektronenspinresonanz (ESR) ist ein Verfahren, das in vielen Bereichen, wie z.B. der Untersuchung von Kristallstrukturen oder von chemischen Reaktionen, eingesetzt werden kann. Es wurde erstmals von E. K. Zavoisky (Kasan 1945) beschrieben und nutzt den Effekt aus, dass ein paramagnetischer Stoff wegen der Aufspaltung der Spinzustände in einem Magnetfeld hochfrequente elektromagnetische Strahlung absorbiert (Zeeman-Effekt). Nach einem ähnlichen Prinzip arbeitet auch die in der Medizin heute häufig eingesetzte Kernspinresonanz (NMR).

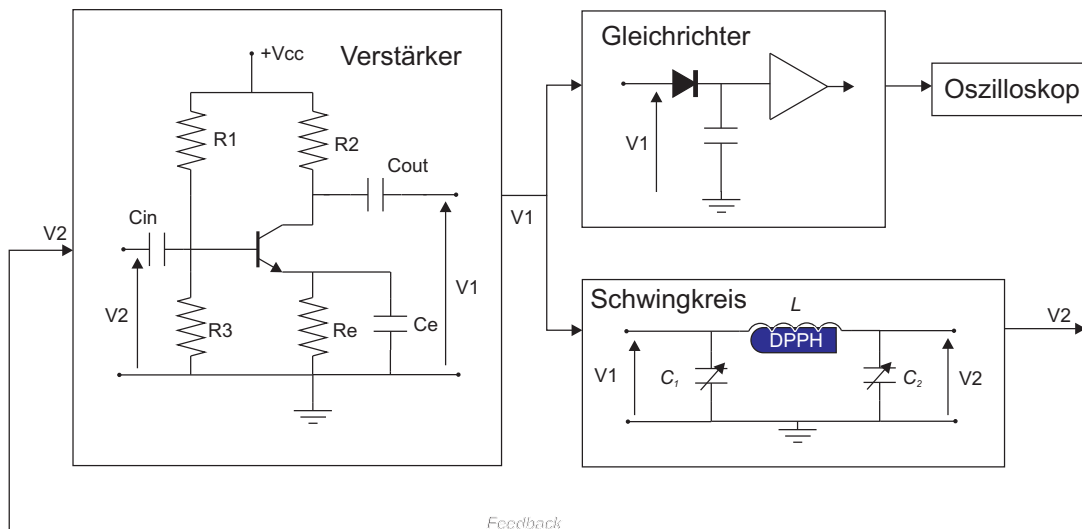


Abbildung 1: Schematische Schaltung des Aufbaus

Elektronenspinresonanz findet man ausschließlich bei paramagnetischen Materialien, da nur hier die Bahndrehimpulse und Spins der Elektronen einen von Null verschiedenen Gesamtdrehimpuls ergeben können. Im Versuch soll eine Probe aus Diphenyl-Picryl-Hydrazyl (DPPH) untersucht werden. Sie befindet sich in der Spule eines Colpitts Oszillators (siehe Abbildung 1). Wenn Die Spannung V_{cc} größer als null wird, laden sich die Kondensatoren des Schwingkreises C_1 und C_2 auf. Sobald sie geladen sind, entladen sie sich über der Spule L . Wenn die Spule geladen ist, entlädt sie sich über die Kondensatoren. Dieser Prozess bringt die Schaltung zum oszillieren. Der Verstärker misst die Spannung V_2 , und verstärkt diese, um die verluste in dem

Schwingkreis aufzuheben, damit die Oszillationen erhalten bleiben. Die Frequenz der Oszillation entspricht immer der Resonanzfrequenz des Schwingkreises und man kann sie mit den variablen Kondensatoren C_1 und C_2 und verschiedenen Spulen einstellen. In unserem Fall ist die Frequenz von 15 bis 130 MHz einstellbar. Senkrecht zu der Spule liegt ein magnetisches Gleichfeld an. Die o.g. Absorption führt zu einer messbaren Änderung des Wechselstromwiderstandes des Schwingkreises, die zu einer niedrigeren Spannung V_2 und V_1 führt. V_1 wird gleichgerichtet und im Oszilloskop gemessen. Die organische Verbindung DPPH ist ein Radikal, bei dem an einem Stickstoffatom ein ungepaartes Elektron auftritt (Abb. 2). Diese Elektronen sind, da sie keinen Bahndrehimpuls besitzen ($l = 0$), für Elektronenspin-Resonanzversuche besonders gut geeignet.

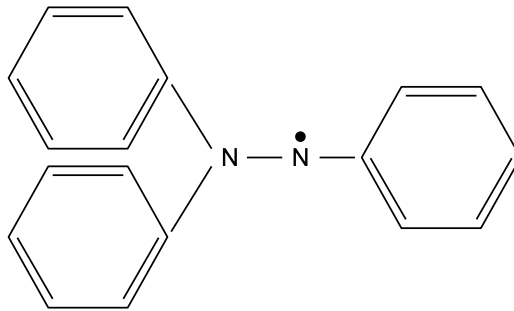


Abbildung 2: Diphenyl-Picryl-Hydrazyl DPPH

2 Theoretische Grundlagen

Der Gesamtdrehimpuls eines Elektrons setzt sich zusammen aus dem Bahndrehimpuls \vec{L} und dem Spin \vec{S} . Zu jedem gehört ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{L} \quad \text{und} \quad \vec{\mu}_S = -g_S \cdot \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{S}. \quad (1)$$

Dabei sind $\mu_B = \frac{\hbar \cdot e}{2 \cdot m_e}$ das *Bohrsches Magneton*, und $\hbar (= h/2\pi)$ das *Plancksche Wirkungsquantum*. g_S heißt *Landé* oder *g-Faktor*. Er ist durch die klassische Quantenmechanik nicht zu erklären. Erst durch die relativistische Beschreibung des Elektrons über die Dirac-Gleichung ergibt sich der Wert $g_S = 2$, d.h. der Spin erzeugt ein doppelt so großes magnetisches Moment wie eine mit dem Drehimpuls $\hbar/2$ im klassischen Sinn rotierende Ladung. Die Quantenelektrodynamik, die auch noch die Möglichkeit der Erzeugung und Vernichtung von Elektron-Positron-Paaren berücksichtigt, zeigt schließlich, dass der Wert etwas größer als 2 ist ($g_S = 2,0023$).

Aus der Quantenmechanik ergibt sich für den Drehimpuls \vec{L} die Bedingung

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar. \quad (2)$$

Dabei ist l die *Drehimpulsquantenzahl*. Für die z-Komponente (Richtung des äußeren Magnetfeldes) ergibt sich die Bedingung:

$$L_z = m \cdot \hbar \quad \text{mit} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l. \quad (3)$$

Man erhält also insgesamt die *ungerade* Zahl von $2l + 1$ Werten und die gleiche Anzahl von Energieniveaus.

Für den Spin gelten ähnliche Regeln:

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar \quad (4)$$

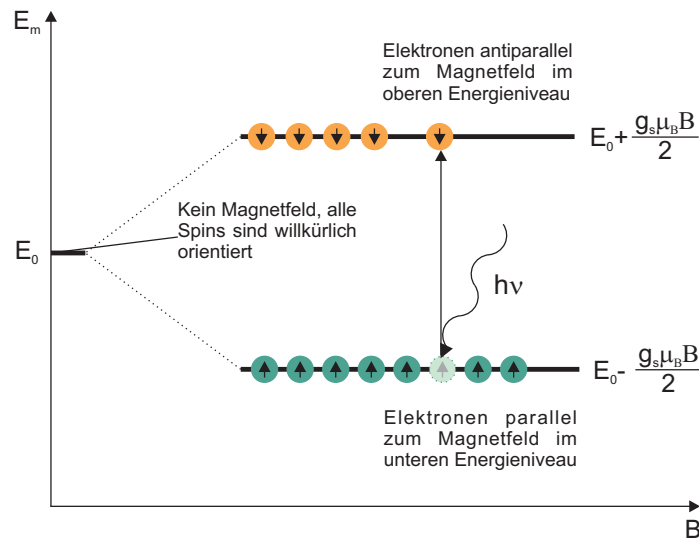


Abbildung 3: Aufspaltung eines Energieniveaus im Magnetfeld und Resonanzbedingung

$$S_z = m_s \cdot \hbar. \quad (5)$$

Bei Fermionen hat die Spinquantenzahl s halbzahlige Werte ($\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \dots$). Es gibt also eine *gerade* Anzahl von Energieniveaus. Für das Elektron als Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen sind zwei Zustände ($m_s = \pm\frac{1}{2}$) möglich.

Damit gibt es auch für das magnetische Moment μ nur zwei mögliche Werte. Für die z-Komponente erhält man mit Gl. (1):

$$\mu_z = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B. \quad (6)$$

Befindet sich das Elektron in einem in Richtung der z-Achse ausgerichteten Magnetfeld \vec{B} , hat es die zusätzliche potentielle Energie

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z \cdot B. \quad (7)$$

Man sieht, dass sich das Energieniveau W_0 , das ein Elektron ohne Magnetfeld einnimmt, in die beiden Werte

$$W_m = W_0 \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B B \quad (8)$$

aufspaltet (siehe Abb. 3).

Wird nun zusätzlich senkrecht zum statischen Magnetfeld \vec{B} ein hochfrequentes magnetisches Wechselfeld mit der Frequenz f angelegt, tritt genau dann eine Resonanzabsorption auf, wenn die Energie der eingestrahnten Photonen $W = hf$ gleich der magnetischen Energieaufspaltung ist. Damit erhält man die Bedingung:

$$hf = g_s \mu_B B \quad (9)$$

$$\begin{aligned} h &= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\ \mu_B &= 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 . \end{aligned}$$

Dies gilt unter der Annahme, dass das Elektron keinen Bahndrehimpuls besitzt ($L = 0$), was für die zu untersuchende Substanz DPPH erfüllt ist.

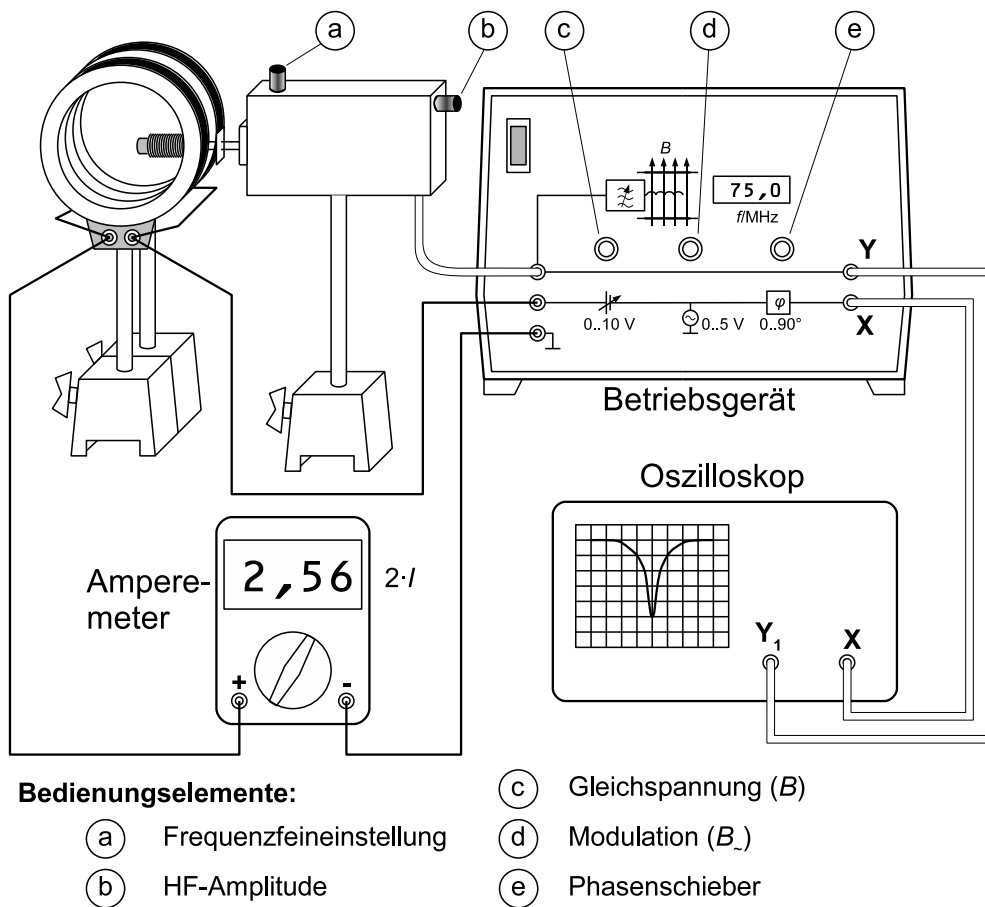


Abbildung 4: Versuchsaufbau

3 Aufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4 dargestellt. Links oben sind die beiden Helmholtzspulen zu sehen, in deren Mitte sich die Hochfrequenzspule mit der DPPH-Probe befindet. Zum Einstellen der Resonanzbedingung (siehe Gl. (9)) wird nicht die Frequenz angepasst, sondern die Stärke des äußeren Magnetfeldes verändert. Um dies auf einem Oszilloskop darstellen zu können, wird das magnetische Gleichfeld moduliert. Das Oszilloskop wird in den x-y-Betrieb geschaltet und wie folgt mit dem Betriebsgerät verbunden:

1. **y-Achse:** Eine zur Amplitude des Hochfrequenzfeldes proportionale Spannung
Einstellung: AC, $0,5 \text{ Vcm}^{-1}$
2. **x-Achse:** Eine zum Feld der Helmholtz-Spulen proportionale Spannung
Einstellung: AC, 2 Vcm^{-1}

Der Spulenabstand der Helmholtzspulen muss gleich dem Spulenradius $r = 6,8 \text{ cm}$ gewählt werden. Bei der Messung ist außerdem zu beachten, dass die Spulen parallel geschaltet sind. Daher wird auf dem Amperemeter der Strom $2 \cdot I$ angezeigt.

Bei bekannter Spulen-Stromstärke I lässt sich die magnetische Flussdichte B des nahezu homogenen Magnet-

feldes innerhalb des Helmholtz-Spulenpaares nach dem *Biot-Savartschen-Gesetz* berechnen:

$$B = \mu_0 \left(\frac{4}{5}\right)^{3/2} \cdot \frac{nI}{r} \quad (10)$$

n – Windungszahl je Spule

r – Spulenradius

I – Stromstärke je Spule

Mit den Konstanten

$$\mu_0 = 1,2566 \cdot 10^{-6} \text{ Vs (Am)}^{-1}$$

$$n = 320$$

$$r = 6,8 \text{ cm}$$

ergibt sich

$$\frac{B}{\text{mT}} = 4,23 \frac{I}{\text{A}} \quad (11)$$

4 Durchführung

Vorbereitung einer Messung:

1. Je nach Frequenzbereich des hochfrequenten Wechselfeldes wird eine der folgenden auswechselbaren Steckspulen ausgewählt:

Steckspule E $f \approx 13 \text{ MHz} \dots 30 \text{ MHz}$

Steckspule F $f \approx 30 \text{ MHz} \dots 75 \text{ MHz}$

Steckspule G $f \approx 75 \text{ MHz} \dots 130 \text{ MHz}$

2. Die DPPH-Probe wird vorsichtig in die Spule eingesetzt.
3. Das Grundgerät wird so verschoben, dass sich die Spule genau in der Mitte zwischen den beiden Helmholtzspulen befindet.

Durchführung einer Messung:

1. Setzen Sie als erstes die Spule E ein und stellen die Resonanzfrequenz f auf 15 MHz (a).
2. Die Phasenverschiebung (e) wird auf 0° gestellt. Bei geringer Amplitude des Wechselfeldes (d) wird dann das Gleichfeld (c) langsam erhöht bis zwei Resonanzspitzen auf dem Oszilloskop sichtbar werden. Man sieht zunächst zwei Spitzen, weil das magnetische Wechselfeld pro Periode die Resonanzstelle zweimal durchläuft und die beiden auf dem Oszilloskop dargestellten Spannungen zueinander phasenverschoben sind.
3. Mit dem Phasenschieber (e) werden die beiden Resonanzspitzen zur Deckung gebracht und das Gleichfeld (c) so eingestellt, dass die Spitze sich genau in der Bildschirmmitte (symmetrisch zu $x = 0$) befindet (Abb. 5). Dabei sollte das aufmodulierte Wechselfeld möglichst klein gewählt werden (Abb. 6).
4. Die Resonanzfrequenz f wird um 5 MHz erhöht. Nach Gl. (9) erfordert das ein größeres magnetisches Feld B , so dass die Resonanzspitze sich nach rechts verschiebt.
5. Stellen Sie das Gleichfeld (c) so ein, dass sich die Resonanzspitze wieder in der Bildschirmmitte befindet (symmetrisch zu $x = 0$).

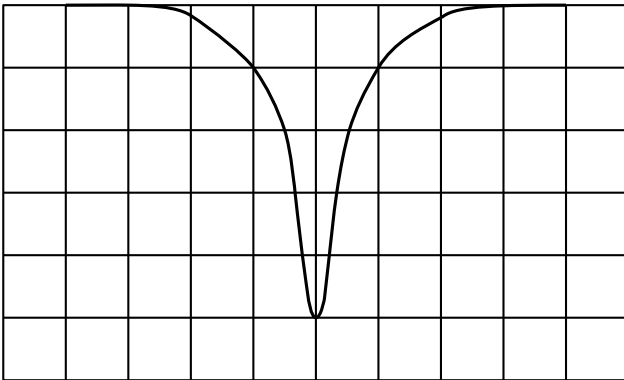


Abbildung 5: Oszillogramm

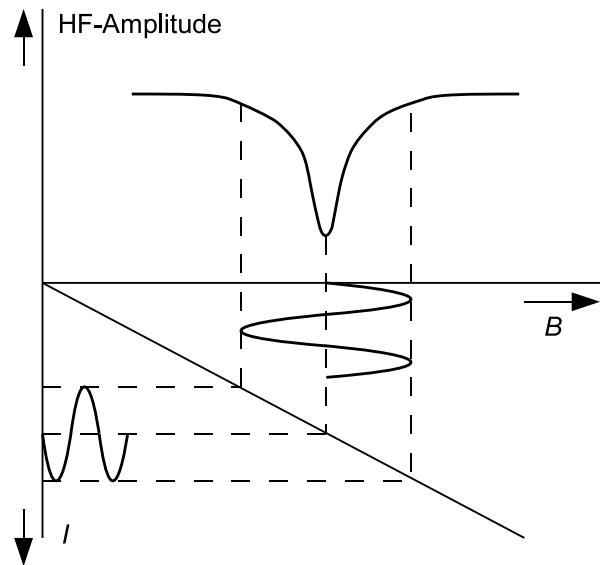


Abbildung 6: Bei sym. Resonanzimpuls markiert sein Maximum die Größe des magnetischen Gleichfeldes

Aufgaben:

1. Messen Sie bei aufsteigenden Frequenzen f beginnend bei 15 MHz nach dem beschriebenen Verfahren die zugehörigen Ströme I . Die Schrittweite wird wie folgt gewählt

Für Spulen E,G	: 5 MHz – Schritte
Für Spule F	: 3 MHz – Schritte
2. Berechnen Sie die magnetischen Flussdichten nach Gl. (11) und tragen Sie die Resonanzfrequenz f als Funktion von B auf.
3. Bestimmen Sie aus der Geradensteigung den Wert von g_S .
4. Diskutieren Sie mögliche zufällige und systematische Fehler dieses Versuches.

Literatur:

H. Haken und H.C. Wolf: *Atom und Quantenphysik*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 8. Auflage (2004), Kapitel 13 und 14.
 Video zur Elektronenspinresonanz (Universität Göttingen): <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/1685>.

Spezielle Literatur zur Elektronenspinresonanz:

F. Schneider und M. Plato: *Elektronenspin-Resonanz*, Verlag Karl Thieme KG, München.
 W. Low: *Paramagnetic Resonance in Solids*, Academic Press 1960, New York und London.
 C.P. Slichter: *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row 1963.
 G.E. Pake, W.A. Benjamin: *Paramagnetic Resonance*, 1962, New York.