

A8: Elektronenspinresonanz an paramagnetischen Molekülen

1. Übersicht zum Thema und Zusammenfassung der Ziele

Elektronenspinresonanz (ESR/EPR: electron paramagnetic resonance) ist ein in Physik und Chemie weit verbreitetes spektroskopisches Verfahren zur Untersuchung paramagnetischer Stoffe. Der Versuch soll die Praktikanten mit den wesentlichen Elementen eines EPR-Spektrometers vertraut machen. Isotrope Hyperfeinwechselwirkungskonstanten und g-Faktoren paramagnetischer Moleküle sind zu bestimmen.

2. Theoretische Grundlagen

Dem Gesamtdrehimpuls $\hbar J$ eines freien Atoms lässt sich ein magnetisches Dipolmoment zuordnen [1]:

$$\vec{\mu}_J = -g_J \mu_B \vec{J}$$

mit $2\pi \hbar = h = \text{Plancksches Wirkungsquantum}$
 $g_J = \text{Landescher g-Faktor}$ (1)
 $\mu_B = \text{Bohrsches Magneton}$

Wegen der **Richtungsquantelung*** des Drehimpulses J ergeben sich in einem äußeren Feld B_0 zum **Hamiltonoperator**

$$H = H_0 + g_J \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{J}$$
 (2)

diskrete **Energieeigenwerte***

$$E = E_0 + g_J \mu_B B_0 M_J$$
 (3)

H_0 und E_0 bezeichnen den Hamiltonoperator bzw. die Eigenwerte ohne äußeres Feld B_0 . Die magnetische Quantenzahl M_J kann die Werte von $-J, -J + 1, \dots, +J$ annehmen.

Ein magnetisches Wechselfeld, das senkrecht zu B_0 polarisiert ist, kann mit der **Auswahlregel*** $\Delta M_J = \pm 1$ magnetische Dipolübergänge bei der Frequenz

$$\nu_0 = \frac{1}{h} g_J \mu_B B_0 = \frac{\gamma_J}{2\pi} B_0$$
 mit $\gamma_J = \text{gyromagnetisches Verhältnis}$ (4)

induzieren [1]. Dieser Vorgang wird als *Elektronenspinresonanz* bezeichnet. In Kristallgittern von Molekülen und Ionen kommt es zur **Auslöschung des Bahnmoments** [5] EPR lässt sich in diesen Fällen nur beobachten, wenn ein oder mehrere ungepaarte Elektronenspins vorliegen.

* Mit * gekennzeichnete Themenkreise sind zu Versuchsbeginn zu beherrschen, die übrigen im **Fettdruck** sind bei der Nachbesprechung zu diskutieren!

Dieser Versuch beschränkt sich auf die Untersuchung **paramagnetischer Ionen und Moleküle** mit je einem ungepaarten Elektron. In diesen Fällen lässt sich ein effektiver **Spinhamiltonoperator** für das Elektron aufstellen [1]:

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{h} \mu_B \vec{B}_0 \hat{G} \vec{S} \quad \text{mit} \quad \vec{S} = \text{Elektronenspinoperator } (S_z = \pm 1/2) \quad (5)$$

\hat{G} ist ein Tensor, dessen Hauptwerte G_{xx} , G_{yy} , G_{zz} auf Grund der **Spin-Bahn-Kopplung*** vom g -Wert des freien Elektrons ($g = 2.002322$) abweichen können [1]. Wechselwirkt das ungepaarte Elektron mit einem Kern, dessen Kernspin nicht verschwindet ($I \neq 0$), so erweitert sich der Hamiltonoperator zu [1]:

$$H = \mu_B \vec{B}_0 \hat{G} \vec{S} - g_K \mu_K \vec{B}_0 \vec{I} + h \vec{S} \hat{T} \vec{I} \quad \text{mit} \quad \hat{T} = \text{Hyperfeinwechselwirkungstensor} \quad (6)$$

$g_K = \text{Kern-g-Faktor}$
 $\mu_K = \text{Kernmagneton}$

Der zweite Term beschreibt die Wechselwirkung des Kernspins mit dem äußeren Feld B_0 [1]. Der dritte Term beschreibt die **Hyperfeinwechselwirkung*** zwischen Elektron- und Kernspin. [1].

Befindet sich die paramagnetische Substanz in Lösung, so bewirkt die Brownsche Molekularbewegung bei Raumtemperatur, dass die winkelabhängigen Anteile der Wechselwirkung in Gl. (6) entfallen. Der Hamiltonoperator vereinfacht sich zu [1]:

$$H = g \mu_B \vec{B}_0 \vec{S} - g_K \mu_K \vec{B}_0 \vec{I} + a h \vec{S} \vec{I} \quad (7)$$

Eine charakteristische Größe für eine solche Substanz ist der isotrope g-Faktor $g = 1/3 \cdot (G_{xx} + G_{yy} + G_{zz})$. Die **isotrope Hyperfeinwechselwirkungskonstante** (hfc) a ist gegeben mit [1]:

$$a = \frac{4}{3} \pi g \mu_B g_K \mu_K |\Psi(r_K)|^2 \quad (8)$$

$|\Psi(r_K)|^2$ gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Ort r_K des betrachteten Kerns an.

Im Spezialfall des starken Feldes $g \mu_B B_0 \gg a h$ ergeben sich in erster störungstheoretischer Näherung die Energieeigenwerte [1]:

$$E = E_0 + g \mu_B B_0 M_S - g_K \mu_K B_0 M_I + a h M_S M_I \quad (9)$$

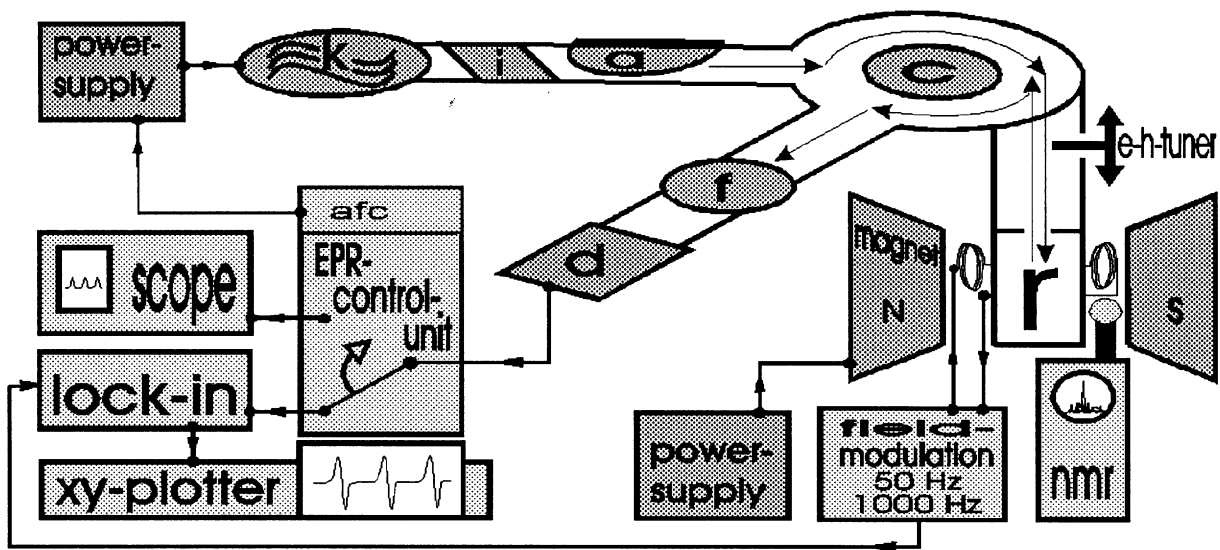
Die magnetischen Quantenzahlen M_S und M_I laufen von $-S$, $-S+1$ bis ... $+S$ bzw. von $-I$, $-I+1$ bis ... $+I$. Mit den Auswahlregeln $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$ ergeben sich die Resonanzbedingungen für **ESR-Übergänge**:

$$\underline{\underline{\Delta E = h \nu = g \mu_B B_0 + a h M_I}} \quad (10)$$

3. Versuchsaufbau

Die Wahl des Hohlraumresonators r legt die erforderliche Klystronfrequenz (ca. 9,4 GHz) des EPR-Spektrometers fest. Temperaturschwankungen führen zum Driften der Resonatorfrequenz. Mit Hilfe einer automatischen Frequenzkontrolle (afc) kann das Mikrowellenfeld der driftenden Resonatorfrequenz angepasst werden [4]. Die Resonanzbedingung Gl.(10) wird durch Variation des äußeren Magnetfeldes B_0 aufgesucht. Der Hub der Amplitudenmodulation des B_0 -Feldes (von 10 bis 200 G bei $\nu = 50$ Hz) wird so gewählt, dass die ESR-Übergänge gut erfasst werden. Ist die Resonanzbedingung für einen der Übergänge erfüllt, so wird Mikrowellenleistung von der Probe absorbiert, und der Resonator verstimmt. Aus der Schwächung der Resonatorgüte Q resultiert eine Änderung der absorbierten Mikrowellenleistung, die am Detektor zu einer Spannungsänderung führt [5]. Die Detektorspannung wird auf dem Schirm des Oszillographen über dem variierten Feldbereich dargestellt. Die Methode der Lock-in-Detektion wird bei kleiner Feldmodulationsamplitude und einer Frequenz von $\nu_{\text{lock-in}} = 1$ kHz betrieben. Sie ergibt Signale in Form der ersten Ableitung und verbessert das Signal-zu-Rausch-Verhältnis gegenüber der Oszilloskopdarstellung. Ein xy-Schreiber registriert die Signale. Die Bestimmung der Magnetfeldstärke erfolgt mit einem NMR-Feldmesser. Die NMR-Sonde ist im homogenen Magnetfeldbereich platziert und enthält Glycerin als ^1H -Protonenresonanzprobe.

3.1. Blockdiagramm



3.2. Geräteliste

3.2.1. Mikrowellenbrücke

k:	Klystron mit Netzteil	d:	Detektor
i:	Richtkoppler	e-h-tuner:	Gleitschraubentransformator
a:	Abschwächer	r:	Hohlraumresonator
c:	Zirkulator	magnet:	Elektromagnet mit Netzgerät
f:	Frequenzmesser (geeichter Hohlraumresonator von 8,2-12,4GHz)		

3.2.2. Nachweiselektronik

EPR-Steuereinheit mit Feldsweep, Phasenschieber, Vorverstärker und afc, Oszilloskop, Lock-in-Verstärker, xy-Schreiber, Feldmodulationsverstärker mit Helmholtzspulenordnung, Kernresonanzmesser mit 15 MHz-Frequenzzähler

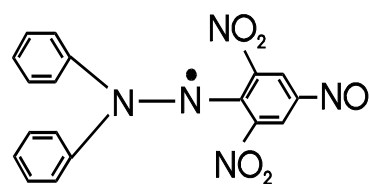
4. Technik der verwendeten Geräte

Machen Sie sich mit dem **Prinzip eines Klystrons** [2], den verwendeten Mikrowellenbauteilen, der Ausbreitung von Mikrowellen in Hohlleitern und den Schwingungsmoden von Rechteckhohlraumresonatoren vertraut [5]. Eignen Sie sich Grundkenntnisse über die Funktionsweise der Frequenzstabilisierung an, die am Klystron mit einer Korrektur der Reflektorspannung arbeitet (afc=automatic-frequency-control) [4]. Erwerben Sie sich Grundwissen über die Methode der **Lock-in-Detektion** zur Steigerung der Signalempfindlichkeit [3]. Bedienungsanleitungen für das Klystron und das Kernspinresonanz-Feldmessgerät befinden sich am Versuchsplatz. Beachten Sie die Hinweise zur Bedienung des Mikrowellenteils der Apparatur!

5. Probenverzeichnis

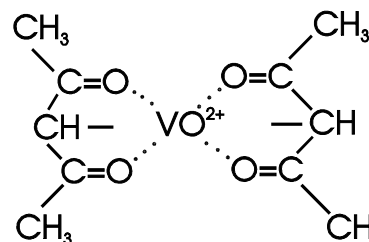
5.1. DPPH-Probe

(Diphenylpicrylhydrazylradikal [1])
Polykristalline Probe, ca. 0.5 mg.
Literaturwert für $g = 2.0036(2)$



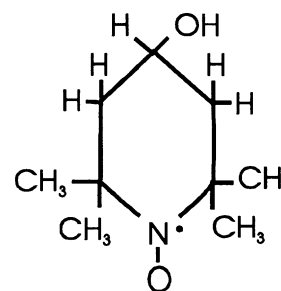
5.2. Vanadyl-acetylacetonat

in Methylenchlorid.
Konzentration: 10^{-3} Mol/l ($\pm 20\%$)
Literaturwert für $g = 1.970(1)$



5.3. Nitroxidradikal (Tanol)

in Äthanol.
Konzentration: 10^{-3} Mol/l ($\pm 20\%$)
Literaturwert für $g = 2.006(1)$



5.4. Kupfersulfat-Einkristall ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$)

Literaturwerte: $g_{\perp} = 2,08(1)$ und $g_{\parallel} = 2,27(1)$

Die tetragonale Symmetrie von Kupfersulfat lässt nur 2 Hauptwerte für den g -Tensor zu (g_{\parallel} heißt, B_0 liegt parallel zur magnetischen Hauptachse des Kristalls, und für g_{\perp} steht das B-Feld entsprechend senkrecht zur selben). Der Kristall ist im Probenröhrchen so ausgerichtet, dass die magnetische Hauptachse in der Drehebene liegt.

6. Aufgaben

- 6.1. Ermitteln Sie die Güte des leeren Hohlraumresonators aus der Messung der Halbwertsbreite der Resonanzkurve [5].
- 6.2. Messen Sie den g-Faktor der DPPH-Probe, und bestimmen Sie die Halbwertsbreite des EPR-Signals von DPPH.
- 6.3. Bestimmen Sie g-Faktor, Hyperfeinwechselwirkungskonstante und Kernspin des betrachteten Kerns für das Vanadylacetylacetonat und das Nitroxidradikal. Geben Sie die hfc-Konstanten a in MHz an, und skizzieren Sie das Energieniveaudiagramm für $S = 1/2$ und $I = 1$.
- 6.4. Schätzen Sie mit Hilfe der Nitroxid-Probe die Empfindlichkeit des Spektrometers für die direkte Detektion und die Lock-in-Detektion ab.
- 6.5. Bestimmen Sie den g-Faktor des orientierten Kupfersulfat-Einkristalls in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Magnetfeld- und Kristallachsen.

7. Hinweise zur Versuchsdurchführung

7.1. zu Aufgabe 6.4

Sie sollen die technische Größe E (Empfindlichkeit des EPR-Spektrometers) abschätzen. E definiert sich durch die nötige Anzahl ungepaarter Elektronenspins N , für die ein hypothetisches Spektrum mit einer Hyperfeinlinie und einer Linienbreite von $\Delta B = 1$ Gauß ein Signal mit einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis S/R von 1:1 liefert. Ist die Anzahl der Elektronenspins gegeben, so können Sie mit der zu bestimmenden Linienbreite ΔB , dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis S/R und der Anzahl der Hyperfeinlinien n die Empfindlichkeit des Spektrometers bestimmen:

$$E = \frac{N}{n \Delta B S/R} \frac{\text{Spins}}{\text{Gauß}} \quad (11)$$

7.2. zu Aufgabe 6.5

Der Kristall mit Halterung ist vorsichtig ohne Anstoßen einzusetzen. Für beliebige Winkel δ zwischen äußerem Feld B_0 und magnetischer Hauptachse ergibt sich für den g-Faktor [1]:

$$g(\delta) = [g_{//}^2 \cos^2 \delta + g_{\perp}^2 \sin^2 \delta]^{1/2} \quad (12)$$

Beim Kupfersulfat ergibt sich wegen $g_{//} > g_{\perp}$ und $g_{\perp} - g_{//} < g_{//}$ durch eine Reihenentwicklung in 1. Näherung:

$$g(\delta) = g_{//} + (g_{\perp} - g_{//}) \sin^2 \delta \quad (13)$$

Tragen Sie den gemessenen g-Faktor grafisch über $\sin^2 \delta$ auf. **Beachten Sie**, dass der gemessene Laborwinkel ($\theta = \delta_0 + \delta$) um einen zunächst unbekanntem Winkel δ_0 von δ abweicht !

7.3. Fehlerrechnung

Bestimmen Sie während der Versuchsdurchführung die Hauptkomponenten für den Fehler der g-Faktoren und der hfc-Konstanten! Beachten Sie, dass sich auf Grund der endlichen ESR-Linienbreiten Ablesefehler am Oszilloskop ergeben!

7.4. Konstanten

Plancksches Wirkungsquantum:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Bohrsches Magneton:	$\mu_B = 9.274015 \times 10^{-24} \text{ J/T}$
Gyromagnetisches Verhältnis der Protonen:	$\gamma_H = 2.67522 \times 10^8 \text{ rad/Ts}$
Resonatorhöhe:	$r_h = 23 \text{ mm}$
Probenröhrcheninnendurchmesser:	$d = 3 \text{ mm}$

8. Literaturhinweise

8.1. Gebrauchsanleitungen

- Manual für das Klystron-Netzgerät der Firma Philips
- Bedienungsanleitung für das Kernresonanz-Magnetfeld-Messgerät der Firma AEG
- Hinweise zur Bedienung des Mikrowellenteils des ESR-Spektrometers

8.2. Literaturzitate

- [1] A. Carrington and A. D. Mc Lachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", Harper & Row, New York 1969 (Kapitel 2, 6.1, 9.1-9.4, 10.1-10.5)
- [2] G. Klages, "Einführung in die Mikrowellenphysik" (Kapitel 4 §2)
- [3] K.D. Kramer, "Elektronikpraktikum", Bertelsmann-Verlag, Düsseldorf 1973 (S. 65 ff, S.99 ff und S.192 ff)
- [4] C. P. Poole, "Elektron Spin Resonance", 2. Aufl., Wiley & Sons 1983 (S. 85 ff)
- [5] F. Schneider und M. Plato, "Elektronenspinresonanz", Verlag Thiemig, München 1971 (Kapitel 1, 2.1, 2.2, 3.3)

8.3. Weiterführende Literatur

- Einführungsskripte aus dem Praktikumsordner
- C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Harper & Row, NY 1963, (insbesondere Kapitel 4.3 und 4.6)
- K. Scheffler, H. B. Stegmann "Elektronenspinresonanz", Springer Verlag 1970
- E. Dormann, "Elektronenspinresonanz" im 24. IFF-Ferienkurs "Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen" (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1993), Kapitel 4
- M. Farle, "Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers", Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 755-826
- M. Fuhs und K. Möbius, "Pulsed-High Field / High-Frequency EPR Spectroscopy" in Lecture notes in Physics, Vol. 595, "High Magnetic fields" Eds.: C. Bertier, P.L. Levy, G. Martinez (Springer, 2002), S. 476