

Fortgeschrittenenpraktikum – Auswertung

Elektronenspinresonanz an paramagnetischen Molekülen

Erik Streb*, Martin Kavalar†

8. August 2007

Betreuer: Herr Dr. Teutloff

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	2
2	Theoretischer Hintergrund	2
2.1	Magnetisches Moment	2
2.2	Hamiltonoperator und Energieeigenwerte	2
2.3	Hyperfeinwechselwirkung	3
2.4	Boltzmannverteilung	3
2.5	Messgleichungen	4
3	Versuchsaufbau	4
3.1	Klystron	5
3.2	Lock-In-Detektion	5
3.3	Güte des Hohlraumresonators	6
4	Durchführung	6
4.1	Güte des Hohlraumresonators	6
4.2	DPPH	6
4.3	Nitroxidradikal (Tanol)	7
4.4	Vanadylacetylacetonat	7
4.5	Kupfersulfat-Einkristall	7

*E-Mail: mail@erikstreb.de

†E-Mail: kavalar@gmail.com

1 Einführung

Elektronenspinresonanz (ESR) ist eine spektroskopische Methode, die 1944 vom russischen Physiker Jewgeni Konstantinowitsch Sawoiski eingeführt wurde. Sie dient der Untersuchung paramagnetischer Proben, d. h. Molekülen, bei denen sich die Elektronenspins nicht aufheben. Die ungepaarten Elektronenspins werden in ein Magnetfeld gebracht, in dem sie sich Ausrichten und durch Mikrowellen (Frequenzen des X-Bandes von etwa 9,5 GHz, $\lambda \approx 3$ cm) angeregt werden. Dabei wird gemessen, bei welcher Magnetfeldstärke diese Absorption stattfindet.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Magnetisches Moment

Das magnetische Moment μ_J eines freien Elektrons steht mit dessen Gesamtdrehimpuls über die folgende Beziehung in Zusammenhang

$$\vec{\mu}_J = -\mu_B \vec{J} g_J \quad (1)$$

Wobei $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ das Bohrsche Magneton und g_J der Landésche g-Faktor (für ein Elektron ist $g_J \approx 2$) ist. Dieser Faktor soll in den Aufgaben zu diesem Versuch für verschiedene paramagnetische Proben ermittelt werden.

2.2 Hamiltonoperator und Energieeigenwerte

In einem äußeren Magnetfeld B_0 ergibt sich der Hamiltonoperator $H = H_0 + \vec{B}_0 \vec{\mu}_J = H_0 + g_J \mu_B \vec{B}_0 \vec{J}$ und damit die $2J + 1$ diskreten Energieeigenwerte

$$E = E_0 + g_J \mu_B B_0 M_J \quad (2)$$

Dies ist auch bekannt als sogenannte Zeemanaufspaltung. Erlaubt sind jedoch nur die Übergänge zwischen benachbarten Zeemantermen ($\Delta M_J = \pm 1$). Daraus ergibt sich für die Übergänge zwischen zwei Niveaus (die durch Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung induziert wurden)

$$\Delta E = g_J \mu_B B_0 = h\nu \quad (3)$$

und daraus die Frequenz

$$\nu_0 = \frac{g_J}{h} \mu_B B_0 = \frac{\gamma_J}{2\pi} B_0, \quad (4)$$

wobei γ_J als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet wird.

Es gilt für die Besetzungswahrscheinlichkeit der unterschiedlichen Zeeman-Niveaus die Boltzmann-Verteilung, d. h. nur $\exp(-\Delta E/k_B T)$. Um das daraus zu erwartende schwache Signal zu verstärken, wird die Lock-In-Verstärkung genutzt (siehe Abschnitt 3).

2.3 Hyperfeinwechselwirkung

Da wir in unserem Versuch je ein ungepaartes Elektron haben, lässt sich ein effektiver Spin-Hamiltonoperator aufstellen

$$H = \mu_B \vec{B}_0 \hat{G} \vec{S} \quad (5)$$

Dabei ist \vec{S} ein Elektronenspinoperator ($S_Z = \pm \frac{1}{2}$) und \hat{G} ein Tensor, dessen Diagonalelemente aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung vom g -Wert des freien Elektrons ($g \approx 2$) abweichen können.

Berücksichtigt man neben der die Spin-Bahn-Wechselwirkung auch noch die Hyperfeinaufspaltung (Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin), so ergibt sich ein Hamiltonoperator

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

Der Index K bezeichnet die Werte des Kernmagnetons und des Kern- g -Faktors. \hat{T} ist der Hyperfeinwechselwirkungstensor. Aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung tritt eine Aufspaltung in $2I + 1$ Linien in Abhängigkeit vom Kernspin I auf.

Liegen die paramagnetischen Substanzen in Lösung vor, so entfallen aufgrund der Brownschen Bewegung die Winkelabhängigkeiten und der Hamiltonoperator vereinfacht sich zu

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

Hierbei ist a die Hyperfeinwechselwirkungskonstante

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

$|\psi(r_K)|^2$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Ort r_K des betrachteten Kerns.

Ist das äußere Magnetfeld groß gegenüber dem inneren, so ergeben sich in erster Ordnung der Störungstheorie folgende Energieeigenwerte

$$E = E_0 + g \mu_B B_0 m_s - g_K \mu_K B_0 m_I + ah m_s m_I. \quad (9)$$

2.4 Boltzmannverteilung

In einem System aus zwei Energieniveaus kann man die Verteilung zwischen den beiden Niveaus mit Hilfe der Boltzmann-Statistik berechnen, wobei N_1 für die Anzahl der Elektronen im energetisch niedrigeren Zustand steht und N_2 für die im energetisch höheren Zustand.

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{h\nu R}{k_B T}}$$

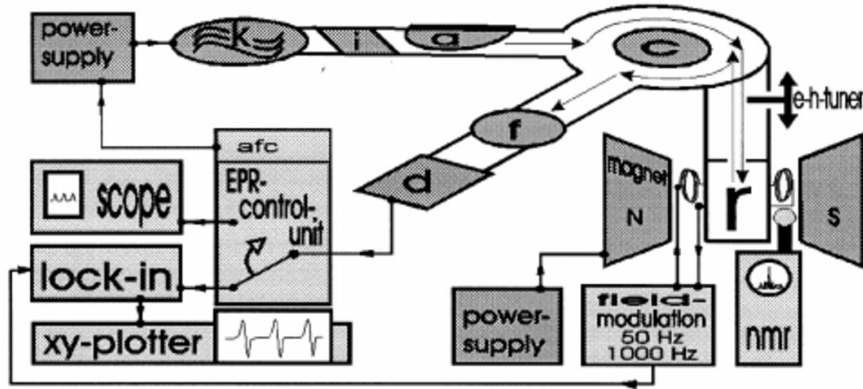


Abbildung 1: Blockdiagramm des Versuchsaufbaus.

2.5 Messgleichungen

Mit den Auswahlregeln $\Delta m_s = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$ ergeben sich also Resonanzfrequenzen für

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0 + ahm_I. \quad (10)$$

Verschwindet der Kernspin bzw. ist $m_I = 0$, gilt für den Landéschen g-Faktor

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_0}. \quad (11)$$

Somit ergibt sich für die Hyperfeinstrukturkonstante

$$a = \frac{g\mu_B}{h} \Delta B = \frac{g\mu_B 2\pi}{h\gamma_H} \Delta\nu_B. \quad (12)$$

Hier ist B_0 das Resonanzmagnetfeld des Übergangs $m_I = 0$ und B_1 das Resonanzmagnetfeld des Übergangs mit $m_I \neq 0$ ($\Delta B = B_1 - B_0$).

3 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist im Blockdiagramm in Abbildung 1 skizziert. Ein Klystron (k) dient zur Produktion der Mikrowellen. Diese werden in einen Resonator (r) geleitet, der sich in einem Magnetfeld befindet und in den die Probe eingebracht werden kann. Zur Frequenzmessung dient ein weiterer (geeicht) Resonator (f), an den ein Detektor (d) angeschlossen ist. Durch Variation des angelegten Magnetfeldes B_0 , das mit einer NMR-Sonde gemessen wird, wird die Resonanzbedingung der Übergänge aufgesucht. Ist diese Bedingung erfüllt, wird Mikrowellenleistung durch die Probe absorbiert und der Resonator verstimmt, was durch eine Spannungsänderung am Detektor sichtbar wird. Die verwendete Lock-In-Detektion liefert Signale in Form der ersten Ableitung und verbessert das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

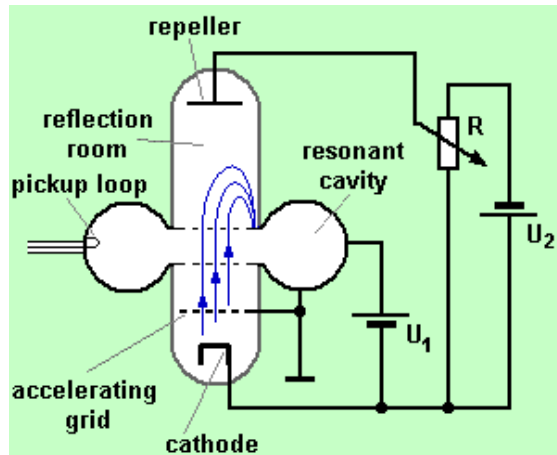


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Reflex-Klystrons.

3.1 Klystron

Im Klystron (siehe Schema in Abbildung 2) wird an einer Kathode ein Elektronenstrom erzeugt, der durch einen Resonator geleitet wird, in dem durch das dort vorhandene Wechselfeld die Geschwindigkeiten der Elektronen moduliert werden. Einige Elektronen werden abgebremst, andere beschleunigt und durch das folgende auseinanderlaufen formieren sich Elektronenpakete. Im Falle eines Reflex-Klystrons werden diese an einem negativ geladenen Reflektor reflektiert und nochmals durch den selben Resonator geleitet. Bei Wiedereintritt in den Resonator sollte die Paketformung im Elektronenstrahl maximal sein, damit möglichst viel der Energie des Strahls zur Verstärkung der Mikrowellenfrequenz genutzt werden kann. Durch Änderung der am Reflektor anliegenden Spannung lässt sich die Frequenz im Resonator beeinflussen, was auch zur automatischen Frequenzstabilisierung genutzt werden kann.

3.2 Lock-In-Detektion

Für die Lock-In-Detektion wird das angelegte Magnetfeld künstlich frequenzmoduliert (in unserem Fall mit einer Frequenz von $\nu_{\text{lock-in}} = 1 \text{ kHz}$). Der Lock-In erzeugt ein Schaltsignal, das mit dieser Modulation phasensynchron ist und nutzt dieses Signal um das gemessene Signal gleichzurichten (mit dem Schaltsignal zu multiplizieren). Das Ergebnis wird dann über einen gewissen Zeitraum (analog) gemittelt. Die Zeitkonstante für diese Mittelung sollte einigen Phasen der Modulation entsprechen. So kann ein schwaches Signal aus relativ starkem Rauschen „gefiltert“ werden, wobei das Ergebnis jedoch die Ableitung des Signals ist.

3.3 Güte des Hohlraumresonators

Die Güte eines Hohlraumresonators entspricht dem Verhältnis von Resonanzfrequenz zur Halbwertsbreite der Resonanzkurve

$$G = \frac{\nu}{\Delta\nu_{1/2}} \quad (13)$$

Im Fall der Resonanz wird die gesamte eingestrahlte Leistung als Wärme abgegeben, d. h. der Resonator reflektiert bei der Frequenz ν keine Mikrowellenstrahlung. Dies ergibt eine kleine Spitze im Frequenzspektrum und die Halbwertsbreite dieses Maximums (FWHM) ist $\Delta\nu_{1/2}$.

Bei der Versuchsdurchführung sucht man genau diesen Resonanzfall auf und misst dann, wie sich die Güte verändert wenn man das Magnetfeld zuschaltet.

4 Durchführung

4.1 Güte des Hohlraumresonators

Zur Bestimmung der Güte des Hohlraumresonators haben wir zunächst die Resonanzfrequenz gemessen und anschließend die relativ schwer abzuschätzende Halbwertsbreite. Dabei blieb der Resonator die ganze Zeit leer. Mittels Gleichung (13) ergab sich für die Güte

$$G = \frac{9,30}{9,328 - 9,273} = 169,1 \pm 0,3$$

Eventuell haben wir hier die Halbwertsbreite etwas zu breit abgeschätzt, da die Güte verglichen mit anderen Messungen etwas niedrig ist.

4.2 DPPH

Mit einer eingebauten DPPH-Probe haben wir bei einer Resonanzfrequenz von $\nu = (9,3165 \pm 0,0005)$ GHz mit Hilfe des Oszilloskops die kritische Magnetfeldstärke gesucht. Nachdem wir diese zwischen 3315,78 GHz und 3330,24 GHz gefunden hatten, schalteten wir den Lock-In-Verstärker dazu und zeichneten den Verlauf auf. Anhand des Plots konnten wir $B_0 = 3321,99 \pm 0,04$ G bestimmen. Mittels Gleichung (11) ergab sich für den Landé-Faktor

$$g = 2,004 \pm 0,002$$

Dies stimmt mit dem Literaturwert von $g = 2,0036$ überein. Der relativ kleine Fehler ergibt sich aus der Bestimmung des Magnetfeldes und der Frequenz der Mikrowellen.

Die Halbwertsbreite entnahmen wir ebenfalls dem Plot, indem wir den Abstand der beiden Spitzen ausmaßen, womit $\Delta B = (2,7 \pm 0,4)$ Gs ist.

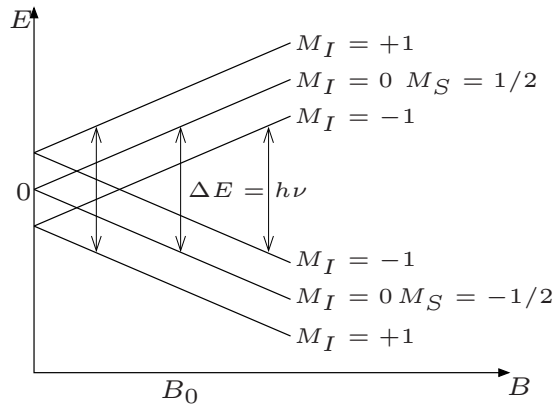


Abbildung 3: Energieniveaudiagramm für $S = \frac{1}{2}$ und $I = 1$.

4.3 Nitroxidradikal (Tanol)

An Tanol haben wir mittels der ESR-Messung bei der Resonanzfrequenz $\nu = (9,3140 \pm 0,0005)$ GHz genau drei äquidistante Maxima beobachten können, woraus sich der Kernspin schlussfolgern lässt, da m_I genau $2I + 1$ Werte annimmt und die Auswahlregel $\Delta m_I = 0$ gelten muss. Aus $2I + 1 = 3$ folgt, dass der Kernspin $I = 1$ ist. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, ist also das mittlere Maximum nicht durch die Hyperfeinwechselwirkung verschoben und wir können direkt aus diesem Maximum den g-Faktor zu $g = 2,005 \pm 0,002$ bestimmen. Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert aus dem Skript $g = 2,006$ überein. Mittels Gleichung (12) und den Nulldurchgängen der beiden äußeren Maxima kann man die Hyperfeinwechselwirkungskonstante a bestimmen. Sie betrug bei uns

$$a = (46,3 \pm 0,06) \text{ MHz}$$

4.4 Vanadylacetylacetonat

Auch für Vanadylacetylacetonat haben wir die Hyperfeinwechselwirkungskonstante bestimmt. Das Resonanzfrequenz betrug dort $\nu = (9,3100 \pm 0,0005)$ GHz. Die acht Linien brachten uns auf einen Kernspin $I = \frac{7}{2}$. Die Abstände ΔB werden anscheinend zu größeren Magnetfeldstärken hin größer. Das über alle 8 Werte gemittelte Magnetfeld ergab in Übereinstimmung mit dem Literaturwert einen Landé-Faktor von $g = 1,970 \pm 0,004$. Die Hyperfeinwechselwirkungskonstante bestimmten wir zu $a = (296 \pm 14)$ MHz.

4.5 Kupfersulfat-Einkristall

Im Gegensatz zu den vorherigen Fällen, wo ein isotroper g-Faktor angenommen werden konnte, handelte es sich hier um einen Kristall mit definierten Vorzugsrichtungen. In unserem Fall lag eine magnetische Hauptachse vor, und der zu einer bestimmten Winkeleinstellung gehörende g-Faktor ergab sich aus dem g-Faktor parallel zur Hauptachse

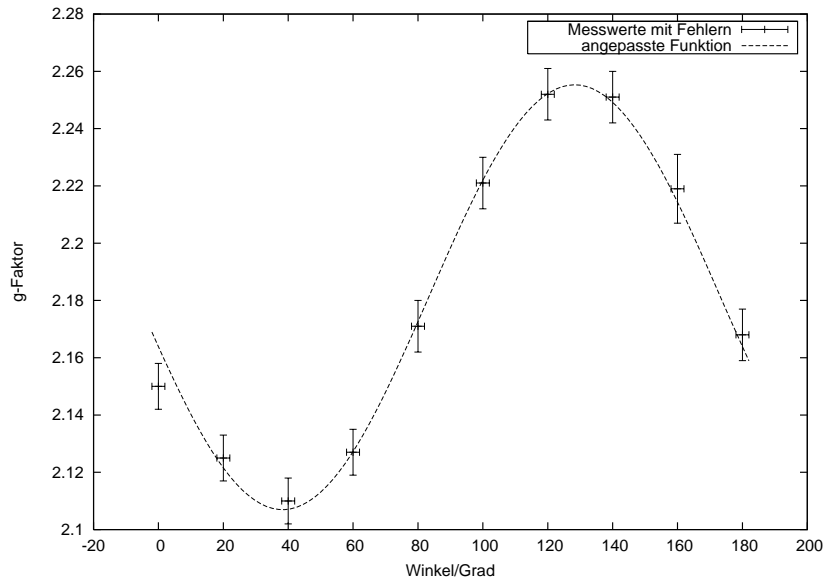


Abbildung 4: Messwerte des Landé-Faktors am Kupfersulfat-Einkristall bei verschiedenen Winkeln.

und dem g-Faktor senkrecht zur Hauptachse:

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

Wir bestimmten nun die g-Faktoren bei verschiedenen Winkeleinstellungen analog zum Vorgehen bei der DPPH-Probe, wobei zu beachten war, dass die von uns abgelesenen Winkel θ aufgrund der Unbestimmtheit der Bezugsachse um einen konstanten Winkel δ_0 vom Winkel δ zwischen Magnetfeld und magnetischer Hauptachse des Kristalls abwichen. Dies wurde berücksichtigt, indem die gemessenen Werte an eine Kurve $a + b \cdot \sin^2(\theta + \delta_0)$ angepasst wurden (siehe Abbildung 4).

Die abgelesenen Nulldurchgänge wurden in g-Faktoren umgerechnet. Die Anpassung an die Kurve ergab die Parameter

$$g_{\parallel} = 2,255 \quad g_{\perp} = 2,107 \quad \delta_0 = -38,283^\circ$$

was bei Annahme eines großen Fehlers durch die ungenauen Plotablesungen einigermaßen mit den Literaturwerten von

$$g_{\parallel,\text{lit}} = 2,27 \quad g_{\perp,\text{lit}} = 2,08$$

übereinstimmt.

Als Versuch die Ergebnisse noch zu verbessern wurden die g-Faktoren gegen $\sin(\theta + \delta_0)$ aufgetragen (Abbildung 5). Hier ergeben sich die richtungsabhängigen g-Faktoren direkt aus Achsenabschnitt und Steigung der angepassten Funktion. Aus der Abweichung der Messwerte von der Anpassung wird deutlich, dass die Messwerte nicht sehr genau waren.

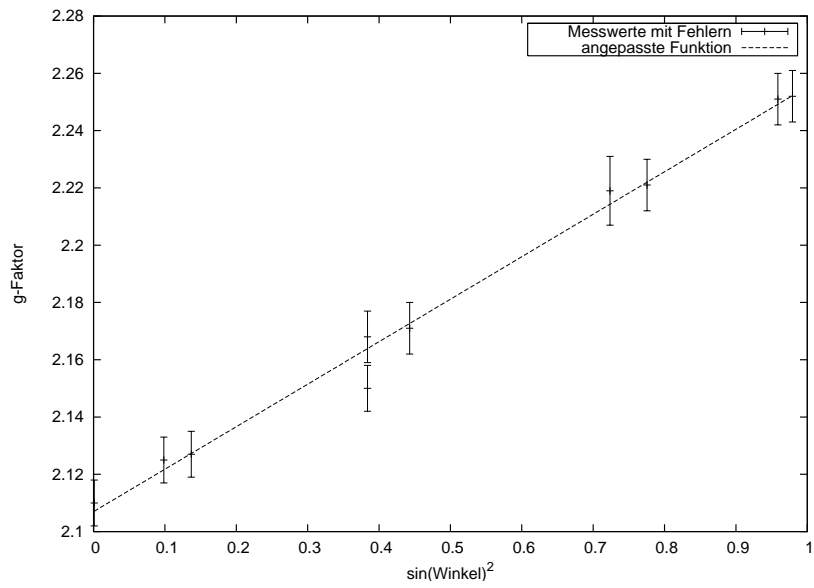


Abbildung 5: Messwerte des Landé-Faktors am Kupfersulfat-Einkristall gegen $\sin^2(\delta)$ aufgetragen.

5 Schlussbemerkung

Die Durchführung war vor allem durch Probleme bei der Magnetfeldbestimmung erschwert und lieferte deshalb nur Ergebnisse mit meist recht großem Fehler. Trotzdem lagen alle Messungen erstaunlich gut bei den Literaturwerten.