



A08 Elektronenspinresonanz an paramagnetischen Molekülen am 20. Juli 2007

1 Ziele des Versuchs

Die ESR bildet ein Verfahren zur Untersuchung von paramagnetischen Stoffen. Die Moleküle besitzen spezifische g -Faktoren, womit eine Bestimmung des Moleküls über eine hinreichend genaue g -Messung ermöglicht wird.

2 Physikalische Grundlagen des Versuchs

2.1 Richtungsquantelung des Drehimpulses

Bei der Betrachtung des Spins, der ein magnetisches Moment besitzt, können wir durch anlegen eines äußeren Magnetfeldes herausfinden, dass nur zwei Einstellmöglichkeiten für das magnetische Moment existieren, parallel oder antiparallel. Ein weitere Möglichkeit ein magnetisches Moment zu erzeugen bietet der Bahndrehimpuls. Dieser besitzt wie der Spin in der quantenmechanischen Betrachtung auch nur diskrete Werte, wobei der Zustand eines Elektrons durch Quantenzahlen beschrieben wird, von denen l der Betrag des Bahndrehimpuls eine ist. Die Werte für Betrag und z -Komponente des Bahndrehimpulses ergeben sich als:

$$|l| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad l_z = \hbar m_l$$

Der Betrag des Drehimpulses l kann Werte zwischen 0 und $n-1$ (in einer Schritten) für ein gegebenes n (Hauptquantenzahl) annehmen, während $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ für ein gegebenes l annehmen kann. Da Spin und Bahndrehimpuls gequantelt sind, folgt hieraus auch für den Drehimpuls j , der sich aus Spin s und Bahndrehimpuls l zusammensetzt eine Richtungsquantelung.

2.2 Elektron im äußeren Magnetfeld B_0

Ein freies Elektron (d.h. ohne Bahndrehimpuls) ändert seine Energie in Abhängigkeit seines Spins. Es gilt mit $\mu_s = -g_e\mu_B m_s$ aus Quantenmechanik und Quantenelektrodynamik (mit g-Faktor des freien Elektrons $g_e = 2.002319\dots$):

$$E = E_0 - \mu_s B_0 = E_0 + g_e\mu_B B_0 m_s$$

mit den zwei möglichen Einstellungen $m_s = \pm\frac{1}{2}$. In der ESR ist nun die Idee durch Einstrahlung eines Photons den Spin zu flippen. Dies ist gerade dann möglich, wenn die Energie des Photons der Energiedifferenz zwischen den zwei möglichen Zuständen entspricht, was genau der Fall für: $\Delta E = h\nu = g_e\mu_B B_0$ also $\nu = \frac{g_e\mu_B B_0}{h}$ ist, dies ist die Resonanzbedingung für Übergänge zwischen den beiden Spinzuständen des Elektrons. (Es muss also entweder das passende Magnetfeld zu der Frequenz oder umgekehrt gesucht werden, bei der dieser Übergang induziert wird.)

Betrachten wir nun den Fall eines nicht freien Elektrons, für dieses ist der Bahndrehimpuls $l \neq 0$. Wir erhalten hierbei eine höhere Anzahl an möglichen Einstellungen bezüglich des äußeren Feldes, welche aus der Kopplung des Bahndrehimpulses resultieren. Es gibt insgesamt so viele Einstellungen, wie es Werte von m_l gibt, d.h. $(2l + 1)$.

2.3 Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung resultiert aus dem Vorhandensein des Spins und des Bahndrehimpulses, wobei die durch diese erzeugten magnetischen Momente wie äußere Magnetfelder füreinander aussehen. Sieht jetzt der Spin das äußere Feld, welches aus dem Bahndrehimpuls resultiert, so besitzt er in diesem zwei Einstellungsmöglichkeiten. Hieraus resultiert eine neue Resonanzbedingung, wobei in diese nicht das äußere Feld, sondern das tatsächliche Feld einfließen muss. Bei Molekülen tritt das sogenannte Orbital Quenching ein, welches die Effekte der Spin-Bahn-Kopplung fast vollständig aufhebt, indem es den Bahndrehimpuls aufhebt. Beim Orbital Quenching geht man davon aus, dass man die Wellenfunktion des Elektrons im Molekül durch Linearkombination der Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms darstellen kann. Dies resultiert aus der Annahme, dass der Einfluss der Coulombkraft dominierend sei und andere Wechselwirkungseinflüsse nur als Störungen anzusehen sind. Es wird ein Energieminimum angestrebt, welches als Ruhelage in der Nähe einer positiven Ladung gefunden wird. Dieses zu erreichen ist möglich, indem die Linearkombination $m_l = +1$ und $m_l = -1$ enthält und sich diese somit aufheben. Bildlich stellen wir uns also vor, dass die eine Hälfte im Uhrzeigersinn um die Achse kreist und die andere Hälfte gegen den Uhrzeigersinn, d.h. also insgesamt kreist das Elektron nicht mehr um die Achse und damit verschwindet natürlich auch das zugehörige magnetische Moment.

Der Effekt des Orbital Quenching vermag jedoch den Bahndrehimpuls nicht vollständig auszulöschen, da es noch eine Wechselwirkung der von den Bahndrehimpulsen hervorgerufenen magnetischen Momenten mit dem äußeren Magnetfeld gibt. Hierdurch kann es energetisch günstiger werden, dass der Bahndrehimpuls nicht verschwindet und wir erhalten für die Resonanzbedingung den Term:

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 + \text{const.} \zeta B_0 = g \mu_B B_0$$

mit dem allgemeinen g -Faktor.

2.4 Hyperfeinwechselwirkung

Atomkerne können einen Spin und somit magnetische Momente besitzen. Der Spin der Kerne ist jedoch nicht wie beim Elektron auf $\frac{1}{2}$ beschränkt, sondern die Kerne können ganz bzw. halbzahligen Spin haben mit $m_I = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$. Die magnetischen Kernmomente haben einen Einfluss auf den Elektronenspin, da diese ein zusätzliches Magnetfeld erzeugen, welches den Elektronenspin sieht. Man unterscheidet die Wirkung nun in den Fall von flüssigen und festen Substanzen, wobei in festen Substanzen eine Winkelabhängigkeit und Positionsabhängigkeit auf Grund der Starrigkeit eines Festkörpers existiert, während in flüssigen Substanzen auf Grund der Möglichkeit der Translation und Rotation sich die Effekte herausmitteln, wobei nur der Anteil der Wellenfunktion des Elektrons übrigbleibt, der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Kerns beschreibt. Dies kann man mit Hilfe des Hamiltonians für feste Substanzen:

$$H_{hf} = h \vec{S} \hat{T} \vec{I}$$

mit \hat{T} dem Hyperfeinwechselwirkungstensor, bzw. für flüssige Substanzen mit:

$$H_{hf} = ah \vec{S} \vec{I}$$

mit a der isotropen Hyperfeinwechselwirkungskonstante beschreiben. Die (isotrope) Hyperfeinstrukturkonstante hängt nur von den magnetischen Momenten des Elektrons, des jeweiligen Kerns und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Ort des Kerns ab, welches über die Formel:

$$a = \frac{4\pi}{3} g \mu_B g_K \mu_K |\psi(\vec{r}_K)|^2$$

beschrieben werden kann.

Wir erhalten also insgesamt unter Betrachtung aller Wechselwirkungen den Hamiltonian:

$$H = H_0 + g \mu_B B_0 S_z - g_K \mu_K B_0 I_z + ah \vec{S} \vec{I}$$

und somit die Energieeigenwerte im Spezialfall eines starken Feldes mit $g \mu_B B_0 \gg ah$:

$$E = E_0 + g \mu_B B_0 m_S - g_K \mu_K B_0 m_I + ah m_S m_I$$

2.5 Grundlagen der ESR-Spektroskopie

Wie bereits oben erwähnt werden auf Grund von Photonen/Elektromagnetischewellen-einstrahlung Übergänge induziert, wobei wir bei der ESR folgende Auswahlregeln beachten müssen:

$$\begin{aligned}\Delta m_S &= \pm 1 \\ \Delta m_I &= 0\end{aligned}$$

Wir erhalten hieraus dann die folgenden Resonanzbedingungen für ESR-Übergänge:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0 + ahm_I \quad (1)$$

Praktisch wird der Versuch durchgeführt, indem mit einer konstanten Frequenz, welche über einen Hohlraumresonator bereitgestellt wurde, eingestrahlt wird und dann die Magnetfeldstärke durchgeföhren wird. Für Resonanzen erhalten wir dann einen Ausschlag. Die Anzahl der Ausschläge bestimmt unseren Kernspin I , wobei $m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ mit I halb oder ganzzahlig ist.

Wir können aus (1) durch umstellen und unter der Annahme das $m_I = 0$ sei direkt g bestimmt mit:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_0} \quad (2)$$

während wir für a unter der Annahme $m_I \neq 0$, wobei wir g einsetzen,

$$a = \frac{\nu}{m_I} - g \frac{\mu_B B_I}{hm_I} = \frac{\nu}{m_I} \left(1 - \frac{B_I}{B_0}\right) \quad (3)$$

finden.

ESR-Spektroskopie setzt paramagnetische Moleküle voraus, d.h. ein Molekül, das ein Elektron mit ungepaartem Spin besitzt. Für das Besetzungsverhältnis der Spinzustände gilt die Boltzmannverteilung:

$$\frac{N_\uparrow}{N_\downarrow} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{g\mu_B B_0}{kT}}$$

Die übliche Einstrahlfrequenz um Spinniveauübergänge zu erhalten liegt im Mikrowellenbereich bei ca. 9 GHz , wenn man ein Magnetfeld von $\approx 0.3\text{ T}$ verwendet. Im Fall von Zimmertemperatur ergibt sich ein Besetzungszahlverhältnis von ca. $\frac{N_\uparrow}{N_\downarrow} \approx 0.9986$. Die Besetzungszahlen unterscheiden sich also nur sehr gering (0.15%), d.h. die Zustände, zwischen denen Übergänge erfolgen können sind fast gleich besetzt. Kommt es nun zur Absorption, so muss eine schnelle Relaxation eintreten, damit weitere Absorption stattfinden kann, da ein Übergang nur in freie Zustände möglich ist. Die wichtigsten Relaxationsmechanismen sind die Spin-Gitter-Relaxation mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 und die Spin-Spin-Relaxation mit der transversalen Relaxationszeit T_2 , die beides strahlungslose Prozesse (Energieabgabe in Form von Wärme) sind, die die Boltzmann-Verteilung wiederherstellen. Auf Grund der Heisenbergschen Unschärferelation föhren die

Relaxationsprozesse zu einer Linienverbreiterung, so dass die Resonanzbedingung auch von leicht unterschiedlichen Frequenzen bzw. Magnetfeldern erfüllt werden kann. Eine weitere Linienverbreiterung folgt aus der Inhomogenität des Magnetfeldes, wobei dann der Wert des Feldes über das Volumen der Probe nicht konstant ist.

3 Versuchsaufbau und Messprinzip

3.1 Klystron

Das Klystron dient als Quelle bzw. zur Verstärkung von Mikrowellen, wobei es ein Hohlraumresonator ist. Man unterscheidet Mehrkammerklystrone und Reflexklystrone. Die Erzeugung eines Elektronenstrahls geschieht über z.B. eine Glühkathode, was in beiden Fällen gleich ist. Jedoch besteht das Mehrkammerklystron aus mehreren aufeinanderfolgenden Kammern, während das Reflexklystron nur aus einer Kammer besteht. In diesen Kammern wird durch ein hochfrequentes Wechselfeld die Dichte der Elektronen moduliert, wodurch eine Bündelung auftritt. Diese können nun in einer weiteren Kammer eine dem Inputsignal entsprechende verstärkte Welle erzeugen. Im Fall des Reflexklystron geschieht dies alles in einer Kammer, wobei durch ein angelegtes Gegenfeld am Ende der Kammer die Elektronen zurückreflektiert werden.

3.2 Hohlraumresonator

Der Hohlraumresonator dient zur Verstärkung und Bereitstellung von Mikrowellen, welche im Klystron erzeugt wurden. Die Güte des Resonators lässt sich über $Q = \frac{\nu}{\Delta\nu}$, mit $\Delta\nu$ der Halbwertsbreite, bestimmen.

3.3 Lock-In-Verstärker

Der Lock-In-Verstärker ermöglicht es stark verrauschte schwache Signale zu filtern und über eine Modulation erkennbar zu machen. Man hat so die Möglichkeit ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Dies geschieht über die Einspeisung eines Referenzsignals (Rechteckspannung) zu dem Signal und die Produktbildung, wobei eine Mittelung über einige Perioden stattfindet. Die Lock-In-Methode verändert jedoch zusätzlich den Signalverlauf, was aus der verwendeten Modulation resultiert und in unserem Fall der Ableitung des eigentlichen Signals entspricht. Die Modulation ist notwendig, da wir kein periodisches Eingangssignal haben und das Referenzsignal periodisch sein muss, daher würde bei unmoduliertem Eingangssignal die Produktbildung nicht das gewünschte Produktsignal liefern, obwohl das statistisch verteilte rauschen rausgemittelt werden müsste.

3.4 NMR/Teslameter

Die Messung des Magnetfeldes wird durch NMR ermöglicht mit der Resonanzbedingung $h\nu = \gamma_J B$, wobei somit der Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Frequenz über:

$$B = \frac{h\nu}{\gamma_J}$$

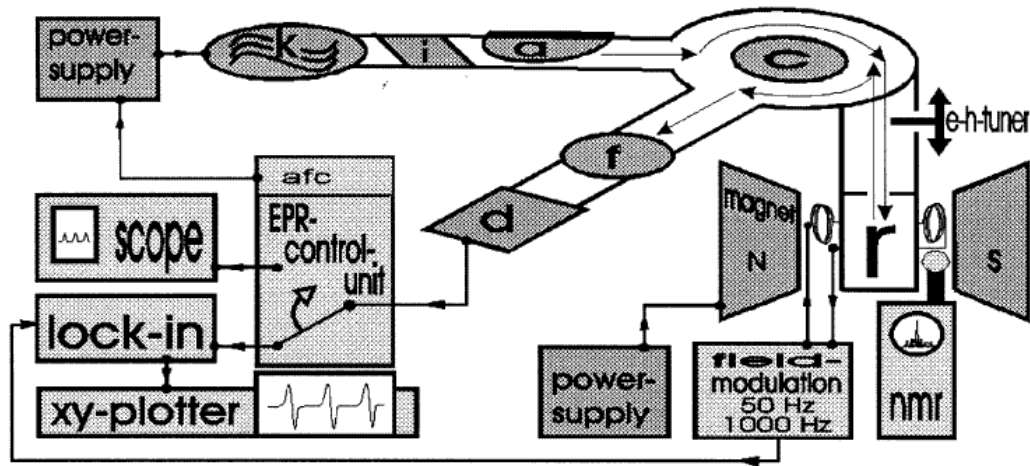
gegeben ist, mit γ_J dem gyromagnetischem Verhältnis.

Die Verwendung eines Teslameters ermöglicht eine direkte Messung des \vec{B} -Feldes durch eine Hall-Sonde. Im aktuellen Versuchsaufbau wird diese anstatt der NMR-Sonde verwendet.

3.5 Kritische Ankopplung

Die kritische Ankopplung ist der Fall, bei dem ein Resonator an die Mikrowellenleitung so angekoppelt ist, dass die gesamte Leistung in den Resonator fließt und dort vollständig durch die Verluste aufgebraucht wird. Die Änderung der Güte, welche aus der erfüllten Resonanzbedingung folgt, dient dann als Indikator für die Resonanz, wobei durch die Änderung der Güte und die hohe Empfindlichkeit der Ankopplung auf die Güte eine Reflektion von Leistung am Resonator, welche dann am Detektor registriert wird, bei Änderung der Güte eintritt, wodurch die Messung über eine hohe Mikrowellenleistung umgangen wird und diese auf eine Nullmessung zurückgeführt wird (ähnlich zum Prinzip der Wheatonsche Brückenschaltung).

3.6 Versuchsaufbau



Im Klystron k, welches durch die Stromversorgung gespeist wird, werden Mikrowellen erzeugt, welche über i dem Richtkoppler und a dem Abschwächer in den Zirkulator c gelangen. Dieser ermöglicht es mit seinem drei Portsystem nur jeweils den nächsten Port zu erreichen, so dass ein Fluss zwischen Klystron direkt zum Detektor nicht möglich ist, was wir zur Messung über eine Nullmessung ausnutzen. Vom Zirkulator geht es in den Hohlraumresonator r (wobei das angelegte B-Feld, welches durch einen Elektromagneten erzeugt wird, über eine NMR Messung/Teslameter bestimmt wird). Von dem Hohlraumresonator geht es zurück in den Zirkulator, welcher weiter zum Frequenzmesser f und schließlich in den Detektor d führt. Dieser lässt sich dann an ein Oszilloskop oder über lock-in an einen XY-Schreiber anschließen.

4 Auswertung

4.1 Güte des leeren Hohlraumresonators

Die Ausmessung des Dip's liefert:

| Position | Frequenz ν in GHz |
|----------|-------------------------|
| links | 9.3280 ± 0.0010 |
| rechts | 9.3325 ± 0.0010 |
| mitte | 9.3301 ± 0.0010 |

Hieraus folgt ein $\Delta\nu = (4.5 \pm 1.4) \cdot 10^{-3} GHz$ und somit folgt für die Güte des Hohlraumresonators:

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu} = (2073 \pm 645)$$

4.2 DPPH (g -Faktor und Halbwertsbreite des EPR-Signals)

4.2.1 g -Faktor

Aus dem im Anhang [2] befindlichen Graphen können wir B_0 bestimmen, welches sich zu:

$$B_0 = (3324 \pm 9)$$

ergibt. Mit der Frequenz $\nu = (9.3301 \pm 0.0010)$ folgt dann für den g -Faktor (Formel (2), da $m_I = 0$):

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_0} = (2.0055 \pm 0.0055)$$

Leider erlaubt der Fehler keine Aussage über das Ergebnis, da sowohl g_e als auch der Literaturwert $g_{DPPH} = 2.0036$ (2) im Fehlerintervall liegen.

4.2.2 Halbwertsbreite

Die Halbwertsbreite kann nicht direkt aus unserem mit der Lock-In-Methode aufgenommenen Graphen bestimmt werden, da durch die Modulation des ursprünglichen Signal die Ableitung des Signals dargestellt wird. Somit sind Maximum und Minimum im Graphen eigentlich Wendepunkte. Durch Bildung des Verhältnisses zwischen dem Abstand der Wendepunkte (ΔB_{WP}) zum Abstand der Extrema (Halbwertsbreite), erhalten wir:

$$\frac{\Delta B}{\Delta B_{WP}} = \sqrt{2\ln 2}$$

Mit $\Delta B_{WP} = (2.40 \pm 0.03) G$ aus dem Graphen erhalten wir also die Halbwertsbreite:

$$\Delta B = (2.83 \pm 0.04) G$$

4.3 g -Faktor, Hyperfeinwechselwirkungskonstante und Kernspin

4.3.1 Vanadylacetylacetonat

Der g -Faktor ergibt sich mit (2) und da kein mittlerer Peak existiert, verwenden wir die zwei mittleren Peaks und bilden ihr arithmetisches Mittel zu: $B_0 = (3358 \pm 23) G$, somit:

$$g = (1.985 \pm 0.014)$$

was mit dem Literaturwert von $g = (1.970 \pm 0.001)$ verträglich ist.

Die Hyperfeinwechselwirkungskonstante bestimmen wir durch Mittelung der einzelnen Abstände der Nulldurchgänge im Lock-In-Bild, welche den Peaks im wirklichen Bild entsprechen:

| m_I | a in MHz |
|----------------|----------------|
| $\frac{7}{2}$ | (281 ± 29) |
| $\frac{5}{2}$ | (287 ± 28) |
| $\frac{3}{2}$ | (291 ± 28) |
| $\frac{1}{2}$ | (300 ± 28) |
| $-\frac{1}{2}$ | (295 ± 27) |
| $-\frac{3}{2}$ | (335 ± 31) |
| $-\frac{5}{2}$ | (311 ± 29) |
| $-\frac{7}{2}$ | (318 ± 29) |

Somit ergibt sich eine Hyperfeinwechselwirkungskonstante von:

$$a = (301 \pm 11) \text{ MHz}$$

Wir erhalten einen Kernspin aus den 8 Peaks über $2I + 1 = 8 \Leftrightarrow I = \frac{7}{2}$, d.h. der Kernspin ist $\frac{7}{2}$.

4.3.2 Nitroxidradikal

Der g -Faktor ergibt sich mit (2) und kann direkt aus dem mittleren Peak, welcher mit $B_0 = (3323 \pm 10) G$ gefunden werden kann, zu:

$$g = (2.0061 \pm 0.0061)$$

bestimmt werden, was mit dem Literaturwert von $g = (2.006 \pm 0.001)$ verträglich ist.

Die Hyperfeinwechselwirkungskonstante bestimmen wir wieder durch Mittelung der einzelnen Abstände der Nulldurchgänge im Lock-In-Bild, welche den Peaks im wirklichen Bild entsprechen, diesmal haben wir jedoch nur 3 anstatt 8 Peaks und da ein Peak $m_I = 0$ besitzt, d.h. keine Hyperfeinwechselwirkung, besitzen wir nur 2 Peaks zur Bestimmung der Hyperfeinwechselwirkungskonstante:

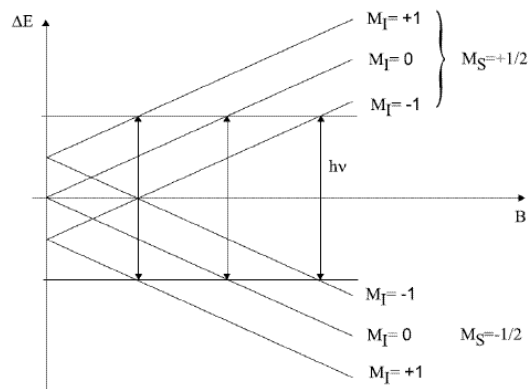
| m_I | a in MHz |
|-------|------------------|
| 1 | (44.9 ± 3.6) |
| -1 | (42.1 ± 2.7) |

Es ergibt sich eine Hyperfeinwechselwirkungskonstante von:

$$a = (43.1 \pm 2.2) \text{ MHz}$$

Wir erhalten einen Kernspin aus den 3 Peaks über $2I + 1 = 3 \Leftrightarrow I = 1$, d.h. der Kernspin ist 1.

4.3.3 Skizze des Energieniveaudiagramms für $S = \frac{1}{2}$ und $I = 1$



4.4 Empfindlichkeit des Spektrometers

Die Empfindlichkeit kann nach [2] über:

$$E = \frac{N}{n \Delta B S/R}$$

bestimmt werden. Wir können die Anzahl ungepaarter Elektronenspins in der Probe N über $N = c\pi r^2 h$ berechnen, wobei $r = \frac{d}{2} = 1.5 \text{ mm}$ (Probenröhrchendurchmesser), $h = 23 \text{ mm}$ und $c = (1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = (6 \pm 2) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$, womit wir $N = (10 \pm 2) \cdot 10^{16}$ erhalten. Die Anzahl der Peaks ist für das Nitroxidradikal gleich 3, während ΔB und S/R von der Detektionsart abhängig ist.

4.4.1 Direkte Detektion

Wir setzen $\Delta B = (10 \pm 2) \text{ G}$ und $S/R = (5 \pm 1)$ ein und erhalten für die Empfindlichkeit der direkten Detektion:

$$E = (6.7 \pm 2.3) \cdot 10^{18} \text{ T}$$

4.4.2 Lock-In-Detektion

Mit den Werten $\Delta B = (2.72 \pm 0.13)$ und $S/R = (112 \pm 47)$ für die Lock-In-Detektion erhalten wir eine Empfindlichkeit von:

$$E = (1.11 \pm 0.52) \cdot 10^{18} T$$

4.5 Kupfersulfat-Einkristall

Die Aufnahme der Winkelabhängigkeit der Probe erlaubt die Bestimmung des winkelabhängigen g -Faktors, wobei in diesem Fall zwei Hauptwerte für den g -Tensor auf Grund der tetragonalen Symmetrie existieren. Es ergibt sich folgende Tabelle aus den winkelabhängigen Messungen:

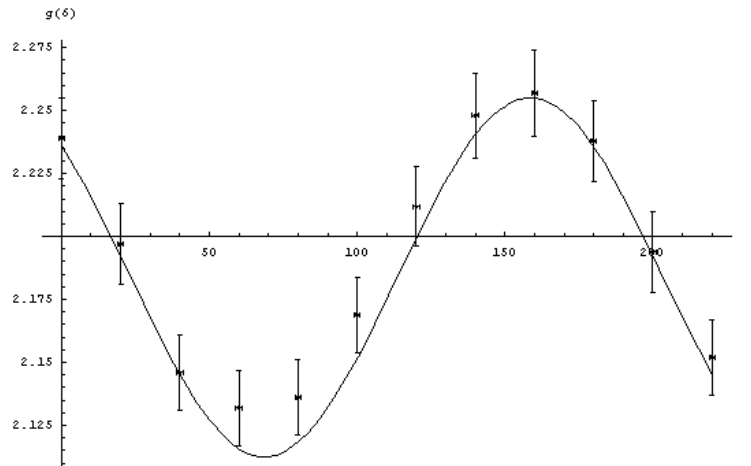
| Winkel in ° | B_0 in G | g |
|-------------|-------------|-----------------|
| 0 | (2977 ± 21) | (2.239 ± 0.016) |
| 20 | (3034 ± 21) | (2.197 ± 0.016) |
| 40 | (3107 ± 21) | (2.146 ± 0.015) |
| 60 | (3126 ± 21) | (2.132 ± 0.015) |
| 80 | (3121 ± 21) | (2.136 ± 0.015) |
| 100 | (3073 ± 21) | (2.169 ± 0.015) |
| 120 | (3013 ± 21) | (2.212 ± 0.016) |
| 140 | (2966 ± 22) | (2.248 ± 0.017) |
| 160 | (2953 ± 22) | (2.257 ± 0.017) |
| 180 | (2979 ± 21) | (2.238 ± 0.016) |
| 200 | (3039 ± 21) | (2.194 ± 0.016) |
| 220 | (3097 ± 21) | (2.152 ± 0.015) |

Man sieht bereits die 180°-Symmetrie, d.h. 180° entspricht wieder 0°, wobei man hieraus auch den Fehler, welcher aus der Winkeleinstellung bzw. der nicht-perfekten Symmetrie (Verunreinigungen/Defekte, Verschiebungen, etc.) folgt erkennen kann, indem man z.B. 40° und 220° vergleicht, wobei hier ein Fehler von min. 10 G zu erkennen ist, welcher jedoch nicht nur aus dem Winkelfehler folgt.

Wir können g in Abhängigkeit des Winkels plotten und einen Fit (siehe [2]) mit:

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

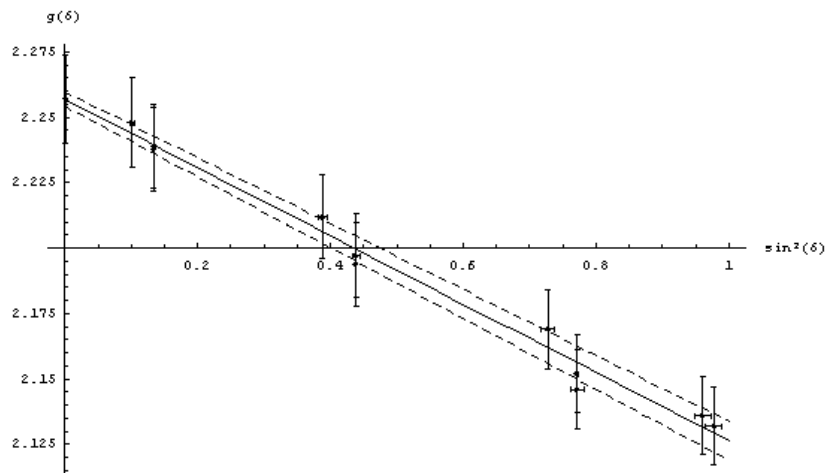
hineinlegen, nachdem wir $\delta_0 = \theta - \delta$ bestimmt haben, welcher ein Verschiebungswinkel ist. Diesen erhalten wir mit Mathematica über die Funktion FindFit, wobei sich folgender Graph ergibt:



Aus der Regression bzw. der Auftragung von $g(\delta)$ über $\sin^2(\delta)$ erhalten wir die g -Faktoren aus der Steigung, bzw. dem Achsenabschnitt:

| Parameter | Messwert | Literaturwert |
|-----------------|--|--------------------|
| Achsenabschnitt | $g_{\parallel} = (2.26 \pm 0.01)$ | (2.27 ± 0.01) |
| Steigung | $g_{\perp} - g_{\parallel} = (-0.13 \pm 0.01)$ | (-0.19 ± 0.02) |
| Berechnung | $g_{\perp} = (2.13 \pm 0.02)$ | (2.08 ± 0.01) |

Man kann an den Messpunkten (bzw. deren Fehlern) erkennen, dass die Regressionsfehler, die Mathematica ausgibt zu klein sind, daher haben wir diese auf die 2. Nachkommastelle aufgerundet.



5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Messung ist vermutlich eine der experimentell anspruchsvollsten im Fortgeschrittenen Praktikum, da viele Einstellungen vorgenommen werden müssen, bis man ein gutes

Ergebnis erhält, wobei hierbei das Geschick der Experimentatoren stark über die Qualität der Ergebnisse entscheidet.

Die Messung der Hohlraumresonatorgüte ergab sich zu $Q = (2073 \pm 65)$, was mit einem Fehler von 3% als befriedigend anzusehen ist. Der Fehler resultiert aus der Abschätzung der halben Höhe und dem Ablesefehler am Frequenzmesser, wobei der Schätzfehler größer ist, da wir jedoch ein relativ gutes Bild hatten, war eine Bestimmung leicht durchzuführen.

Der g -Faktor des DPPH wurde zu $g = (2.0055 \pm 0.0055)$ bestimmt, was ein unbefriedigendes Ergebnis ist, da auch der g -Faktor des Elektrons in diesem Bereich liegt und somit die Messung einen zu großen Fehler (0.3%) besitzt, welcher verringert werden müsste. Der Fehler folgt aus der Ableseungenauigkeit des Graphen aus dem XY-Schreibers und dem Fehler der Frequenz, welche beide ca. zu gleichen Teilen eingehen. Leider haben wir versäumt eine weitere Frequenzmessung für die Proben durchzuführen und haben daher nicht überprüft, ob das einbringen dieser bzw. Einstellung der kritischen Ankopplung einen signifikanten Unterschied in der Frequenz verursacht.

Die Halbwertsbreite des EPR Signals für DPPH ergibt sich zu $\Delta B = (2.83 \pm 0.04) G$ mit einem Fehler von unter 2%.

Die Messung der g -Faktoren von Vanadylacetylacetonat und Nitroxidradikal sind mit den Literaturwerten verträglich $g_{Van} = (1.985 \pm 0.014)$ im Vergleich zu $g_{Lit, Van} = (1.970 \pm 0.001)$ und $g_{Nit} = (2.0061 \pm 0.0061)$ im Vergleich zu $g_{Lit, Nit} = (2.006 \pm 0.001)$. Hierbei fällt auf, dass die Fehler für die g -Faktor Bestimmung alle sehr groß ausgefallen sind, jedoch an den Messergebnissen zu erkennen ist, dass sie den Literaturwerten näher sind, als der Fehler vermuten lassen würde, daher besteht die Möglichkeit, dass der Fehler überschätzt wurde, insbesondere für DPPH.

Die Hyperfeinwechselwirkungskonstanten ergeben sich zu $a_{Van} = (301 \pm 11) MHz$ und $a_{Nit} = (43.1 \pm 2.2) MHz$, somit ist die Hyperfeinwechselwirkungskonstante von Vanadylacetylacetonat ca. eine Größenordnung größer als die von Nitroxidradikal.

Die Empfindlichkeit der Lock-In-Detektion ist ca. 6 mal höher als die der direkten Detektion, wobei diese mit $E_{direkt} = (6.7 \pm 2.3) \cdot 10^{18} T$ und $E_{lock-in} = (1.11 \pm 0.52) \cdot 10^{18} T$ gegeben sind.

Die g -Faktoren des Kupfersulfatkristalls konnten zu $g_{\parallel} = (2.26 \pm 0.01)$ im Vergleich zu $g_{\parallel, Lit} = (2.27 \pm 0.01)$ und $g_{\perp} = (2.13 \pm 0.02)$ im Vergleich zu $g_{\perp, Lit} = (2.08 \pm 0.01)$ bestimmt werden. Während der parallele gleich ist, ist der senkrechte nur verträglich, d.h. er liegt gerade noch so im 3-fachen Fehler.

6 Anhang

- [1] Messprotokoll
- [3] Mathematica Printout
- [2] Messgraphen

7 Quellen

- [1] einfache Einführung EPR (s. Praktikumsordner A8 2 Ex FB Physik FU Berlin Bibliothek Handapparat)
- [2] Fortgeschrittenenpraktikumsskript Versuch A08 - Elektronenspinresonanz an paramagnetischen Molekülen