

Elektronenspin-Resonanz

1. Einleitung und Problemstellung

Die Hüllenelektronen eines Atoms, die einen Bahndrehimpuls besitzen, erzeugen auch ein magnetisches Moment. Zwischen beiden Größen besteht ein einfacher Zusammenhang, der im folgenden Kapitel abgeleitet werden soll. Es gibt aber auch viele experimentelle Hinweise darauf (siehe z.B. Kap. 3), dass Hüllenelektronen mit verschwindendem Bahndrehimpuls und freie Elektronen ebenfalls ein magnetisches Moment tragen. Man muss daraus den Schluss ziehen, dass ein Elektron einen sogenannten „Eigendrehimpuls“ oder „**Spin**“ besitzt. Das ist ein Ergebnis, das klassisch nicht erklärbar ist¹. Von Interesse ist nun der Betrag dieses magnetischen Momentes und sein Zusammenhang mit dem Spin. Es soll daher das Ziel dieses Experimentes sein, das magnetische Moment des freien Elektrons zu messen. Hierbei werden Methoden der Hochfrequenz-Spektroskopie verwendet: In eine Probe, welche freie Elektronen enthält, werden Hochfrequenzquanten mit genau definierter Energie eingestrahlt. Die Versuchsbedingungen werden solange variiert, bis eine Resonanzabsorption der Quanten auftritt. Aus der Resonanzbedingung lässt sich dann das magnetische Moment berechnen.

2. Der Zusammenhang zwischen Bahndrehimpuls und magnetischem Moment in der Quantenmechanik

In einem Polarkoordinatensystem $\{r, \vartheta, \varphi\}$ lässt sich die Wellenfunktion ψ für ein Atom in der Eielektronennäherung darstellen als

$$(1) \quad \psi_{n,\ell,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \Theta_{\ell,m}(\vartheta) \phi(\varphi) = R_{n,\ell}(r) \Theta_{\ell,m} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \quad .$$

Hierin bedeuten n die Hauptquantenzahl, ℓ die Bahndrehimpulsquantenzahl und m die Orientierungsquantenzahl. Die Funktion R stellt die Radial-, Θ die Breitenkreis- und ϕ die Azimutalabhängigkeit der Wellenfunktion dar. Alle 3 Funktionen sind normiert; es gilt

$$(2) \quad \int_0^{\infty} r^2 R^2(r) dr = 1 \quad ,$$

$$(3) \quad \int_0^{\pi} \Theta^2(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = 1$$

sowie

¹ Das klassische Modell eines Kreisstromes, welcher ein magnetisches Moment erzeugt, das gleich dem Produkt aus Stromstärke und umschlossener Fläche ist, lässt sich hier nicht anwenden, da das Elektron keine „Struktur“ hat. Es ist unmöglich, beispielsweise einen Radius oder eine Umlauffrequenz anzugeben.

$$\int_0^{2\pi} \phi(\varphi) \phi^*(\varphi) d\varphi = 1 \quad .$$

Aus (1) lässt sich nun die Stromdichte \vec{S} (Dimension: 1/Zeit·Fläche) eines Teilchenstromes bestehend aus Elektronen gemäß

$$(4) \quad \vec{S} = \frac{\hbar}{2im_0} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

($\hbar = h/2\pi$, h = Plancksches Wirkungsquantum, m_0 = Elektronenruhemasse)

errechnen. \vec{S} besitzt die Komponenten S_r , S_ϑ und S_φ . Man erkennt sofort an (4), dass S_r und S_ϑ verschwinden müssen, da R und Θ reelle Funktionen sind. Im Atom existiert also nur die azimutale Teilchenstromdichte S_φ , die ein magnetisches Moment hervorrufen kann. Für sie ergibt sich aus (1) und (4) unter Berücksichtigung von

$$\nabla_\varphi = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} :$$

$$(5) \quad S_\varphi = \frac{\hbar}{2im_0} R^2 \Theta^2 \left\{ \frac{e^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} - \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{e^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \right\}$$

$$= \frac{\hbar R^2 \Theta^2}{2im_0 2\pi r \sin \vartheta} \{ im e^{-im\varphi} + im\varphi + im e^{im\varphi} - im\varphi \} = \frac{\hbar R^2 \Theta^2}{m_0 2\pi} \frac{m}{r \sin \vartheta} .$$

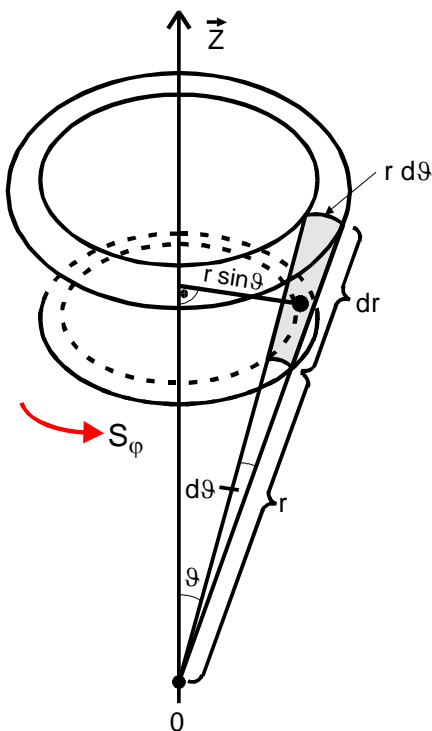


Abb.1: Skizze zur Berechnung des magnetischen Momentes, welches durch die Stromdichte S_φ entsteht

Durch Multiplikation mit der Elementarladung e_0 erhält man daraus die elektrische Stromdichte j_φ

$$(6) \quad j_\varphi = -e_0 S_\varphi$$

in azimutaler Richtung. Daraus folgt, dass der Strom, der durch ein Flächenelement df fließt, den Betrag

$$(7) \quad dI_\varphi = j_\varphi df$$

hat. Gemäß Abb.1 hat df den Wert

$$(8) \quad df = r d\vartheta \cdot dr \quad .$$

dI_φ umläuft nach Abb.1 die Fläche

$$(9) \quad F(\vartheta) = \pi r^2 \sin^2 \vartheta \quad .$$

Da ein magnetisches Moment gleich dem Produkt aus Kreisstrom und umlaufener Fläche ist, gilt

$$(10) \quad d\mu_z = F(\vartheta) dI_\varphi \quad .$$

Daraus folgt durch Zusammenfassung der

Gleichungen (5) bis (10)

$$d\mu_z = -\frac{e_0}{2} \frac{\hbar}{m_0} R^2 \Theta^2 r^2 \sin \vartheta \, dr \, d\vartheta \quad .$$

Das gesamte magnetische Moment erhält man schließlich durch Integration über die Querschnittsfläche der Elektronenhülle

$$\mu_z = -\frac{1}{2} \frac{e_0}{m_0} \hbar m \int_0^\infty r^2 R^2(r) \, dr \int_0^\pi \Theta^2(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta \quad .$$

Auf Grund der Normierungsbedingungen (2) und (3) ist

$$(11) \quad \mu_z = -\frac{1}{2} \frac{e_0}{m_0} m \hbar =: \mu_B m \quad .$$

Da $m\hbar$ die Komponente eines Drehimpulses $\vec{\ell}$ zu einer von außen vorgegebenen z-Richtung ist, hat man mit (11) den gesuchten Zusammenhang zwischen magnetischem Moment und dem Drehimpuls eines Elektrons erhalten. Das Produkt der Naturkonstanten in (11) trägt den Namen **Bohrsches Magneton** μ_B ². Es hat den Wert

$$\mu_B := -\frac{1}{2} \frac{e_0}{m_0} \hbar = (9,274015 \pm 0,000003) \cdot 10^{-24} \text{ Joule/Tesla} \quad .$$

Es ist sozusagen das zur quantenmechanischen Drehimpulseinheit gehörende magnetische Moment.

3. Richtungsquantelung und Energieniveaufspaltung im Magnetfeld

Neben der Quantelung des Drehimpulsbetrages existiert auch eine Quantelung seiner

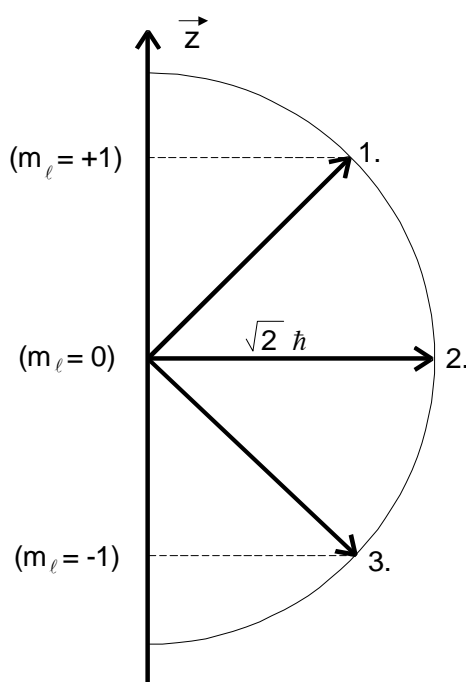


Abb.2: Richtungsquantelung eines Bahndrehimpulses mit $\ell = 1$

Richtung: Die möglichen Orientierungen eines Drehimpulses $\vec{\ell}$ relativ zu einer ausgezeichneten Raumachse, etwa einer Magnetfeldrichtung, sind so festgelegt, dass seine Komponente ℓ_z in dieser mit \vec{z} bezeichneten Richtung nur ein ganzzahliges Vielfaches des Wertes \hbar sein kann

$$(12) \quad \ell_z = m_\ell \hbar \quad (m_\ell \text{ ganzzahlig}) \quad .$$

Da eine Komponente eines Vektors höchstens gleich seinem Betrag ist, kann die sogenannte Orientierungsquantenzahl m_ℓ nur die Werte

$$(13) \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

annehmen. Es gibt daher genau $2\ell + 1$ Einstellmöglichkeiten eines Drehimpulses mit der Quantenzahl ℓ relativ zu einer Feldrichtung. In Abb. 2 sind für $\ell = 1$ die drei Einstellmöglichkeiten eines Drehimpulses relativ zur \vec{z} -Achse wiedergegeben.

² benannt nach dem dänischen Physiker Nils H. D. Bohr (1885 – 1962)

Ein magnetisches Moment \vec{M} , das in ein äußeres, homogenes Magnetfeld \vec{B} gebracht wird, erhält potentielle Energie; und zwar gilt, wie aus der Elektrodynamik folgt,

$$(14) \quad E_{\text{mag}} = \vec{M} \cdot \vec{B}.$$

Die potentielle Energie eines makroskopischen magnetischen Momentes kann gemäß (14) kontinuierlich zwischen $-MB$ und $+MB$ variieren. Für das magnetische Moment eines Bahnelektrons existieren wegen der Richtungsquantelung (12) und (13) jedoch nur **endlich viele** (und zwar $2\ell+1$) Energiewerte. Es folgt nämlich aus (11), (13) und (14)

$$(15) \quad E_{\text{mag}}(m_\ell) = \mu_z B = m_\ell \mu_B B \text{ für } m_\ell = -\ell, \dots, 0, \dots, \ell.$$

Das Elektron eines Einelektronenatoms besitzt bei Abwesenheit äußerer magnetischer

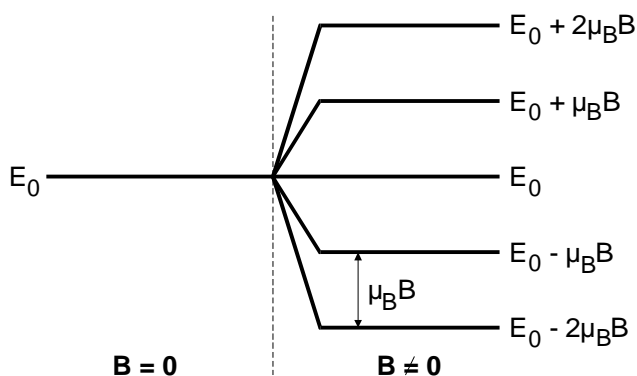


Abb. 3: Aufspaltung des Energieniveaus E_0 eines Hüllenelektrons mit $\ell = 2$ beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes mit der Flussdichte B

oder elektrischer Felder eine wohl definierte Energie E_0 . Sobald aber ein äußeres Magnetfeld \vec{B} eingeschaltet wird, spaltet das Energieniveau E_0 in $2\ell + 1$ äquidistante Niveaus auf (siehe Abb.3 für $\ell = 2$). Man bezeichnet die Aufspaltung des Energieniveaus eines Elektrons durch den Einfluß äußerer Magnetfelder als **Zeeman-Effekt**³. Er hat bei der Strukturaufklärung der Elektronenhüllen von Atomen eine große Rolle gespielt.

4. Die Aufspaltung eines Energieniveaus im Magnetfeld infolge des Elektronenspins

Eines der wichtigsten Experimente, die auf die Existenz des in Kap. 1 erwähnten Spins hindeuten und das zugleich seinen Betrag zu berechnen gestattet, ist der **Stern-Gerlach-Versuch**⁴. Hier schickt man gemäß Abb.4 einen Strahl von Einelektronenatomen, die **kein** resultierendes Bahnmoment⁵ besitzen, durch ein inhomogenes Magnetfeld mit $\partial B_z / \partial z \neq 0$ sowie $\partial B_x / \partial z \approx 0$ und $\partial B_y / \partial z \approx 0$. Ein derartiges Magnetfeld kann durch die spezielle, in Abb.4 wiedergegebene Gestalt der Polschuhe erzeugt werden.

Das Magnetfeld bewirkt nun nach der in Kap.3 beschriebenen Weise eine Orientierung der Spinmomente aufgrund der Richtungsquantelung. Zusätzlich übt es aber auch (als

³ benannt nach dem niederländischen Physiker Pieter Zeeman (1865 – 1945)

⁴ benannt nach dem deutsch-amerik. Physiker Otto Stern (1888 – 1969) und dem deutschen Physiker Walter Gerlach (1889 – 1979)

⁵ Es wurden Ag-Atome verwendet, da hier das äußerste Elektron als einziges für den Spin und das magnetische Moment des **gesamten** Atoms verantwortlich ist. Sämtliche anderen Atome der Hülle kompensieren ihre Drehimpulse zu Null. Freie Elektronen lassen sich für dieses Experiment nicht verwenden, da sie wegen ihrer Ladung eine starke Ablenkung durch die Lorentz-Kraft erfahren würden.

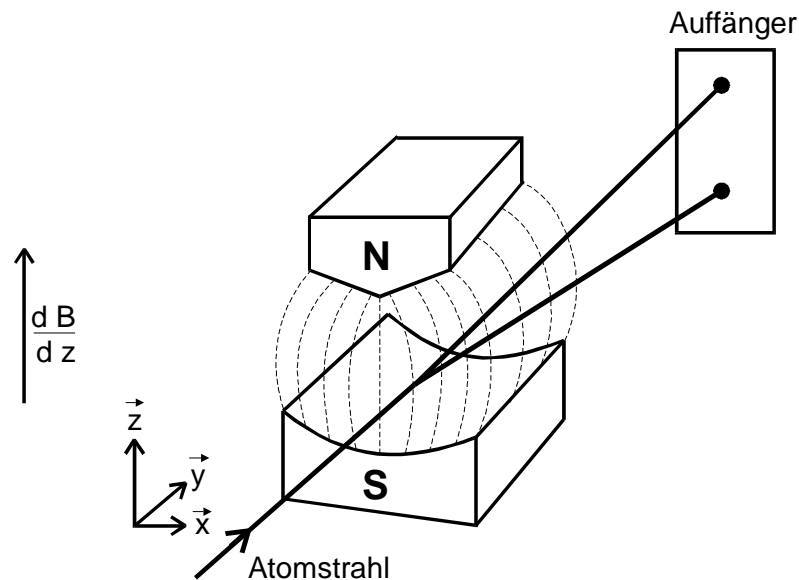
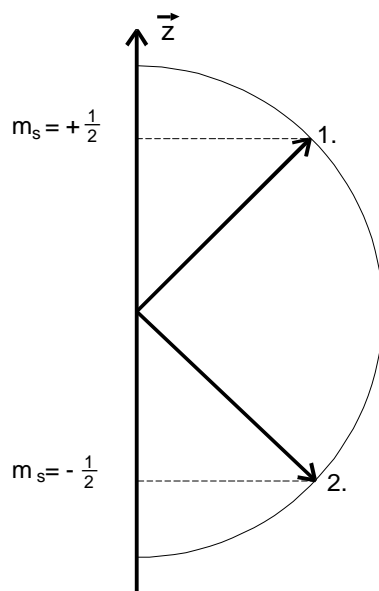


Abb. 4: Prinzipielle Versuchsanordnung des Stern-Gerlach-Experimentes

inhomogenes Feld) auf die magnetischen Momente μ_s eine Kraft aus, welche gegeben ist durch

$$F_z = \mu_{s,z} \frac{\partial B_z}{\partial z} .$$

Es erfolgt also eine Ablenkung des Strahles je nach Orientierung des Momentes relativ zu $\partial B_z / \partial z$. Als Ergebnis des Experimentes beobachtet man eine Aufspaltung des Strahls in **zwei** Teilbündel. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass der Elektronenspin bzw. sein magnetisches Moment genau zwei Einstellmöglichkeiten relativ zum

Abb.5: Die Einstellmöglichkeiten des Elektronenspins relativ zu einem Magnetfeld in \vec{z} -Richtung

Feld besitzt. Die Spinquantenzahl s errechnet man dann als Konsequenz aus (13) gemäß

$$2s + 1 = 2$$

zu $s = \frac{1}{2}$. Die Spin-Orientierungsquantenzahl kann somit nur die Werte

$$m_s = -\frac{1}{2} \quad \text{und} \quad m_s = +\frac{1}{2}$$

annehmen. Damit gilt für die z-Komponente S_z des Spins

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

In Abb.5 sind die nach diesen Ergebnissen möglichen Einstellungen des Spins relativ zu einem äußeren Magnetfeld (z-Richtung) eingezeichnet.

Es ist nun von Interesse, das zum Spin des Elektrons gehörende magnetische Moment μ_s zu kennen. Das soll das Ziel des vorliegenden Experimentes sein. Man drückt es zweckmäßigerweise in Einheiten des Bohrschen Magnetons aus: Für die

(messbare) z-Komponente schreibt man daher

$$(16) \quad \mu_{S_z} = -g m_s \mu_B = -g \frac{1}{2} \mu_B .$$

Hier wird ein Zahlenfaktor g eingeführt, der von 1 verschieden sein kann, da man annehmen muss, dass der Zusammenhang (11) zwischen Drehimpulseinheit und zugehörigem magnetischen Moment beim Elektronenspin ein anderer ist als beim Bahndrehimpuls; g wird als **gyromagnetisches Verhältnis** oder als **Landé-Faktor⁶ des Elektrons** bezeichnet

μ_{S_z} lässt sich beispielsweise aus dem Stern-Gerlach-Experiment berechnen. Hierzu müssen die Größe der Strahlaufspaltung, die Geometrie der Versuchsanordnung, die Feldinhomogenität sowie die Geschwindigkeit der Atome bekannt sein. Im vorliegenden Experiment soll jedoch ein Verfahren der Hochfrequenz-Spektroskopie zur Anwendung kommen, das im folgenden Kapitel näher beschrieben werden wird.

5. Beschreibung des Messprinzips

Zur Messung des gyromagnetischen Verhältnisses wird hier die Elektronenspin-Resonanz-Methode (kurz: ESR) benutzt: Man bringt eine Substanz, die freie Elektronen enthält, in ein homogenes Magnetfeld mit der Flussdichte B und erzeugt dadurch eine Aufspaltung des vorher einfachen Energieniveaus E_0 in zwei Unterniveaus (siehe Abb.6). Der Energieunterschied zwischen beiden beträgt gemäß (14) und (16)

$$(17) \quad \Delta E = g \mu_B B.$$

Bei einer großen Zahl von Elektronen ist der obere Zustand im thermischen Gleichgewicht gemäß der Maxwell-Boltzmann-Statistik etwas schwächer besetzt als der untere. Das Besetzungsverhältnis ergibt sich aus (17) zu

$$\frac{N(m_S = -\frac{1}{2})}{N(m_S = +\frac{1}{2})} = \exp\left(\frac{-g \mu_B B}{k T}\right).$$

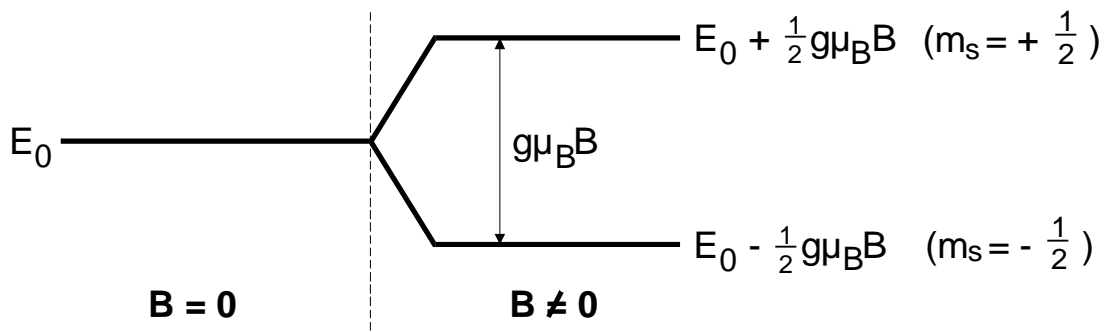


Abb. 6: Aufspaltung des Energieniveaus E_0 freier Elektronen nach dem Einschalten eines Magnetfeldes mit der Flussdichte B

Wenn man jetzt dem System Energie in Form von "Lichtquanten" zuführt, deren Energie genau gleich der Energiedifferenz der beiden Niveaus ist, also

$$(18) \quad h\nu = g \mu_B B,$$

dann sind die Elektronen in der Lage, in den höheren Zustand überzugehen, wobei sie ihren Spin gemäß Abb.5 umklappen. Man bezeichnet diesen Vorgang als Elektronen-

⁶ benannt nach dem deutsch-amerik. Physiker Alfred Landé (1888 – 1975)

spin-Resonanz. Der Effekt äußert sich makroskopisch dadurch, dass die Probe im Resonanzfalle "Lichtquanten" absorbiert. Die angeregten Elektronen verbleiben natürlich nicht im Zustand höherer Energie, sondern sie geben ihre gewonnene Energie durch komplizierte Wechselwirkungsprozesse an ihre Umgebung (z.B. an das Kristallgitter) ab.

Man kann die Größenordnung der Resonanzenergie (18) abschätzen, wenn man der Einfachheit halber zunächst einmal $g = 1$ setzt. Für $B = 10 \text{ mT}$, ein Feld, das sich bequem mit Luftspulen erzeugen lässt, bekommt man $h\nu \approx 9 \cdot 10^{-26} \text{ Joule} \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$ (zum Vergleich $kT = 0,025 \text{ eV}$ bei $T = 290^\circ \text{ K}$). Es folgt weiter $\nu = 140 \text{ MHz}$. Die Frequenz der einzustrahlenden "Lichtquanten" liegt also im Hochfrequenz-Gebiet. Die Elektronenspin-Resonanz fällt damit in den Bereich der Hochfrequenz-Spektroskopie (oder in den Bereich der Mikrowellen-Spektroskopie, wenn man zu Feldern in der Größenordnung Tesla übergeht, was in der Praxis häufig vorkommt).

Der prinzipielle Aufbau einer Elektronenspinresonanz-Apparatur ist in Abb.7 wiedergegeben:

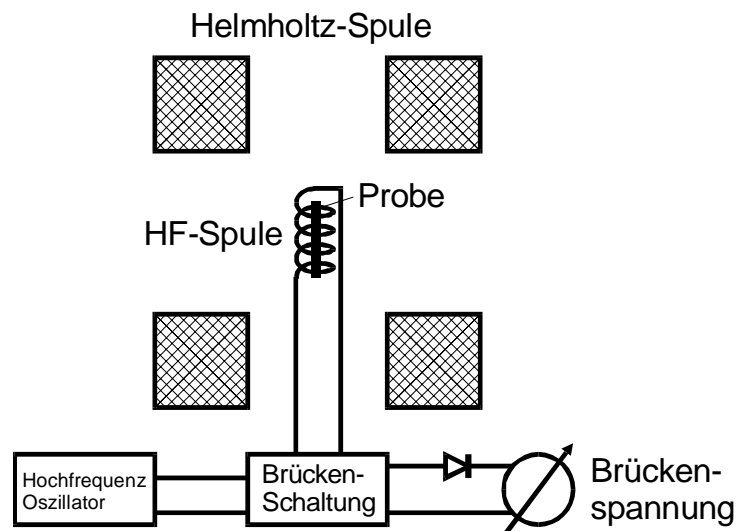


Abb.7: Prinzipieller Versuchsaufbau zur Elektronen-Resonanz

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem homogenen Magnetfeld, das von einer Helmholtz-Spule erzeugt wird. Um die Probe herum ist eine kleine Spule gewickelt, die über eine Brückenschaltung (siehe V 302) von einem HF-Generator gespeist wird. Der Strom durch diese Spule erzeugt ein hochfrequentes Magnetfeld, das den in Abb.6 eingezeichneten Übergang induziert. Dadurch entsteht eine Änderung der makroskopischen Magnetisierung der Probe. Diese bewirkt wiederum eine geringfügige Variation des komplexen Widerstandes der HF-Spule. Da dieselbe in eine Brückenschaltung eingebaut ist, entsteht bei der Resonanz eine Verstimmung der zuvor abgeglichenen Brücke. Die dadurch auftretende Brückenspannung kann mit einem empfindlichen Messinstrument nachgewiesen werden.

6. Vorstellung einer realen Apparatur für die ESR

Der Gesamtaufbau der Messapparatur ist schematisch in Abb.8 dargestellt. Ein quarz-stablisierter HF-Generator (Genauigkeit $\pm 2 \cdot 10^{-5}$) erzeugt einen hochfrequenten Wech-

selbststrom, der über die in Abb.8 eingezeichnete Brückenschaltung in eine HF-Spule, in deren Innern sich die Probe befindet, fließt. Die Brücke wird mittels der Stellelemente R

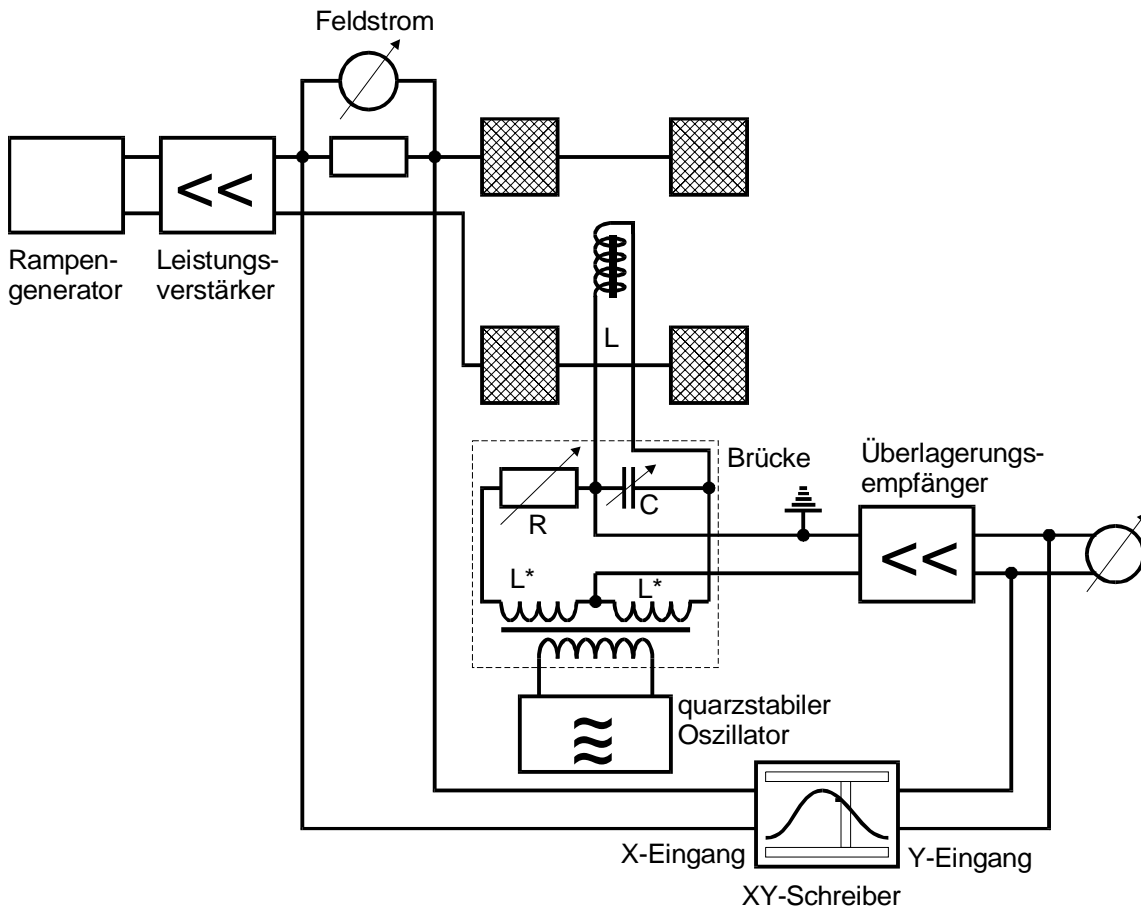


Abb.8: Schematische Darstellung der Messapparatur zur ESR

und C so abgeglichen, dass bei abgeschaltetem Gleichfeld die Brückenspannung praktisch null ist. Sie kann am Ausgang der Brücke abgenommen werden. Da sie bei sorgfältig abgeglichener Brücke sehr gering ist, muss sie stark nachverstärkt werden, damit sie mit einem herkömmlichen Drehspulinstrument gemessen werden kann. Außerdem müssen Störspannungen, die bei einer empfindlichen Messapparatur immer auftreten, wirksam unterdrückt werden. Diese beiden Forderungen kann beispielsweise ein sogenannter Überlagerungsempfänger (auch Superheterodyn-Empfänger genannt) erfüllen. Ein solches Gerät ist gemäß Abb.9 aufgebaut.

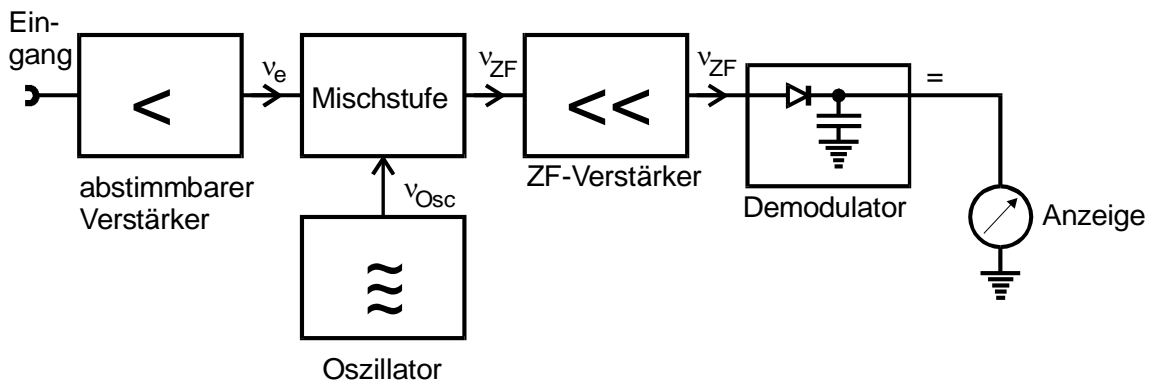


Abb.9: Blockschaltbild eines Überlagerungsempfängers

Ein Vorverstärker, der auf die Signalfrequenz ν_e abgestimmt werden kann, verstärkt das Eingangssignal geringfügig und unterdrückt Spannungen mit anderen Frequenzen weitgehend. Dadurch verbessert sich das Signal-Stör-Verhältnis bereits an der Eingangsstufe des Empfängers merklich. Das leicht verstärkte Signal wird dann in einer Mischstufe einer Spannung mit der Frequenz ν_{Osz} , die ein separater Oszillator erzeugt, überlagert, sodass Schwebungserscheinungen (siehe V 355) auftreten. Die Schwebungsfrequenz ν_{ZF} - auch Zwischenfrequenz genannt - hat den Wert

$$\nu_{\text{ZF}} = \nu_e - \nu_{\text{Osz}} \quad (\nu_e > \nu_{\text{Osz}}) .$$

Man wählt nun ν_{Osz} so, dass ν_{ZF} in einen Frequenzbereich fällt, in dem sich Wechselspannungen mit herkömmlichen elektrischen Bauelementen bequem verstärken lassen. Das geschieht im nachfolgenden ZF-Verstärker, einem Selektivverstärker, der mittels mehrerer eingebauter Schwingkreise hoher Güte (siehe V 354) genau auf ν_{ZF} abgestimmt ist. Er trägt die Hauptlast der Verstärkung des gesamten Empfängers. Hier findet auch die wirksamste Unterdrückung von Spannungen mit unerwünschten Frequenzen statt; denn, angenommen am Eingang läge eine Störspannung mit einer Frequenz $\nu \neq \nu_e$ an, dann wäre auch die Schwebungsfrequenz $\nu - \nu_{\text{Osz}} \neq \nu_{\text{ZF}}$, und daher würde diese Spannung - sofern $|\nu - \nu_e|$ größer als die Breite der Durchlaßkurve des ZF-Verstärkers ist - von diesem nicht weiter verstärkt. Störspannungen, deren Frequenzen dicht bei ν_e liegen, werden leider nur wenig unterdrückt. Es bleibt also immer ein geringer Rest von Störungen erhalten.

An den ZF-Verstärker schließt sich eine Demodulatorstufe an, in der die ankommende hochfrequente Wechselspannung gleichgerichtet und geglättet wird, sodass sie mittels eines Drehspulinstrumentes gemessen werden kann.

Zum Aufsuchen einer Resonanz schaltet man einen Rampengenerator ein, der eine zeitproportionale Spannung liefert. Mit dieser erzeugt man über einen Leistungsverstärker einen variablen Strom, der die Feldspulen aussteuert. Ist bei einem bestimmten Strom die Resonanzfeldstärke erreicht, dann ändert sich der komplexe Widerstand des Brückenzweiges, in dem die Probenspule liegt, und es entsteht eine hochfrequente Brückenspannung, die vom Empfänger verstärkt, gleichgerichtet und vom Messinstrument angezeigt wird. Man gibt die Ausgangsspannung auch auf den Y-Eingang eines XY-Schreibers. Wenn man dann noch an den X-Eingang des Gerätes eine Spannung legt, die proportional zum Feldstrom ist, dann zeichnet der Schreiber die Resonanzkurve auf, die eine der beiden in Abb.10 wiedergegebenen Gestalten haben sollte. Nach Eichung der X-Achse lässt sich aus dem Diagramm die Resonanzflussdichte B_{res} ermitteln und daraus nach (18) g errechnen.

7. Bedienung der Messapparatur

Da in diesem Experiment mit relativ schwachen Magnetfeldern gearbeitet wird, muss das Erdmagnetfeld bei den Messungen sorgfältig berücksichtigt werden. Das geht am besten, wenn man dafür sorgt, dass Erd- und Helmholtz-Feld entweder parallel oder antiparallel sind. Man stellt zu diesem Zwecke eine Bussole auf und wartet, bis sich ihre Nadel in die Nord-Süd-Richtung (= Richtung der Horizontalkomponente des Erdfeldes)

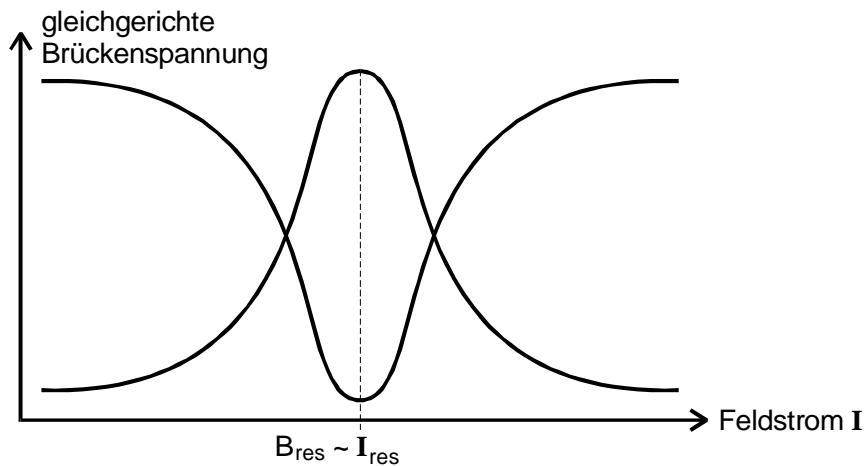


Abb.10: Mögliche Absorptions-Resonanzsignale bei der ESR

eingestellt hat. Dann justiert man die Achse des Helmholtz-Spulenpaares parallel zu dieser Richtung ein. Sodann dreht man den Teilkreis der Bussole um die angezeigte Nord-Süd-Richtung um 90° . Die Nadel spielt dann genau in die Erdfeldrichtung ein. Man richtet nun die Spulenachse wiederum parallel zur Nadel aus und hat damit eine der beiden gewünschten Feldorientierungen hergestellt.

Im nächsten Schritt müssen die Brücke und der Empfänger auf die gewünschte Messfrequenz ν_e abgeglichen werden. Man schraubt dazu die passende Probenspule in das Brückengehäuse ein und stellt am Überlagerungs-Oszillator eine Frequenz ν_{Osz} ein, sodass

$$\nu_{\text{Osc}} + \nu_{\text{ZF}} = \nu_e$$

ist. Wenn man nun eine hochfrequente Spannung an die Brücke legt, wird man im allgemeinen einen Ausschlag des Messinstrumentes im Empfänger beobachten. Die angezeigte Spannung regelt man durch Abstimmung des Vorverstärkers auf den Maximalwert ein, wobei die ZF-Verstärkung eventuell verringert werden muss, da das Gerät leicht übersteuert werden kann. Sodann muss die Brücke mit Hilfe der drei Stellglieder "R", " C_{grob} " und " C_{fein} ", (letzteres ist im Empfängergehäuse untergebracht) sorgfältig abgeglichen werden. Der Ausschlag des Instrumentes im Empfänger sollte jetzt minimal bei voller ZF-Verstärkung sein. Danach verstimme man die Brücke wieder mit dem R-Stellglied, sodass am Ausgang des Demodulators eine Spannung von ca. 150 bis 700 mV steht. Diese Maßnahme ist notwendig, damit man eine Resonanzkurve von der in Abb.10 angegebenen Gestalt erhält. Im allgemeinen Fall hat die Resonanzkurve eine kompliziertere Form. Sie stellt eine Überlagerung aus den Kurven nach Abb.10 und Abb.11 mit variablen Anteilen dar, aus der die Lage der Resonanzstelle nur schwer abzulesen ist. Diese Erscheinung rührt daher, dass durch das Verhalten der Probe im HF-Feld die Brücke nach Betrag **und** Phase verstimmt wird.

Nach diesen Vorbereitungen kann man versuchen, eine Resonanzstelle zu finden. Man schaltet dazu den Rampengenerator ein und erzeugt eine zeitproportionale Änderung des Magnetfeldes. An dem Verhalten des XY-Schreibers (Bedienungsanleitung bei der Apparatur) lässt sich feststellen, ob in dem Feldvariationsbereich eine Resonanzstelle gemäß Abb.10 liegt oder nicht. Wenn ja, dann regelt man in weiteren Durchläufen alle

wesentlichen Parameter so ein, dass die Lage der Resonanzstelle gut messbar ist. Anschließend eiche man die X-Achse des Schreibers mit Hilfe des Digitalamperemeters,

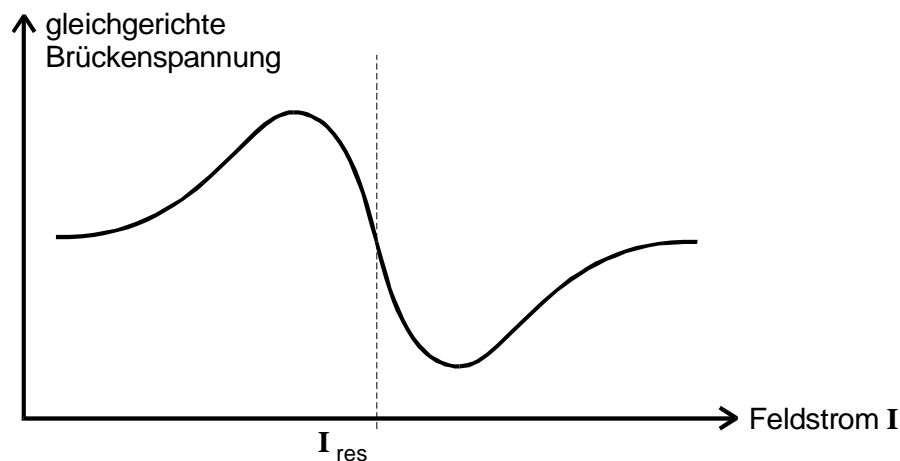


Abb.11: Sogenanntes Dispersions-Resonanzsignal (Es kann beobachtet werden, wenn die Brücke in Abb.8 nach dem Abgleich mit dem Stellglied „C“ verstimmt wird.)

um die Resonanzflussdichte genau angeben zu können. Das Feld einer Helmholtz-Spule errechnet man gemäß

$$B(I) = \frac{8}{\sqrt{125}} \mu_0 \frac{n}{r} I$$

(μ_0 = Induktionskonstante)

aus dem Feldstrom I , dem Spulenhalmes $r = 0,1 \text{ m}$ und der Windungszahl $n = 156$. Wenn zunächst keine Resonanz beobachtet werden kann, muss der durchlaufene Feldbereich geändert werden.

8. Aufgabe

Für mindestens 5 verschiedene Frequenzen messe man die Resonanzflussdichten für die ESR an der Substanz Diphenylpicrylhydrazyl aus. Dabei schalte man das Helmholtz-Feld sowohl parallel als auch antiparallel zum Erdfeld ein. Mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung ermittle man aus den Messergebnissen die Totalflussdichte des Erdmagnetfeldes am Messort und das gyromagnetische Verhältnis des freien Elektrons.

9. Zusatzbemerkung

Um zu verstehen, dass die elektrisch nicht leitende Substanz Diphenylpicrylhydrazyl praktisch freie Elektronen enthalten kann, betrachte man die Strukturformel dieses Stoffes und den Aufbau der Elektronenhülle des Stickstoff-Atoms in Abb.12.

Letztere enthält 7 Elektronen. 4 davon besitzen den Bahndrehimpuls 0. Ihre Spins stehen, wie in Abb.12 angedeutet, paarweise antiparallel, sodass diese 4 keinen Beitrag zu den magnetischen Eigenschaften des N-Atoms leisten. Die restlichen 3 haben den Bahndrehimpuls $\ell = 1$ ⁷, ihre Spins sind nicht abgesättigt⁸; sie bedingen also den

⁷ Der Gesamtbahndrehimpuls verschwindet jedoch: $\sum_{i=1}^3 \vec{\ell}_i = 0$

⁸ Das folgt aus den Hundschen Regeln (siehe z.B. V606).

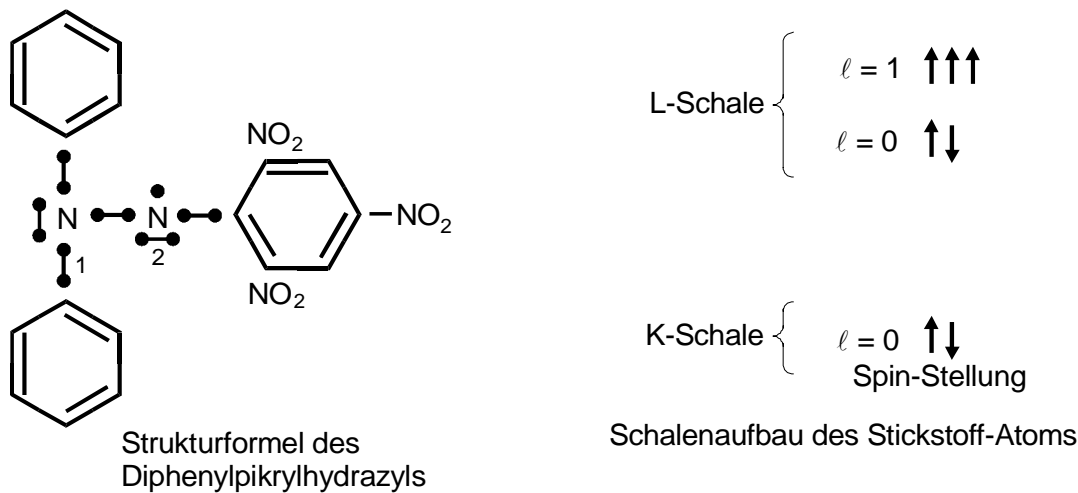


Abb. 12

Magnetismus des N-Atoms. Die Verhältnisse ändern sich, sobald das N-Atom eine homöopolare Bindung eingeht. Das ist der Fall beim Diphenylpicrylhydrazyl, wie man an seiner Strukturformel erkennt. Die Bindungsstriche zwischen den Atomen symbolisieren ein Elektronenpaar, zu dem jeder der beiden Bindungspartner ein Elektron beisteuert. Die beiden Elektronen kompensieren ihre Spins, sodass sie nach außen hin magnetisch nicht mehr in Erscheinung treten. Beim N-Atom 1 in der Strukturformel gemäß Abb.12 sind daher sämtliche Elektronenspins kompensiert. Beim N-Atom 2 liegen die Verhältnisse anders. Hier ist genau ein Elektron an keiner Bindung beteiligt ("freies Radikal"). Sein Spin ist also nicht kompensiert, und damit bleibt auch das zugehörige magnetische Spinmoment vollständig erhalten. Wesentlich ist, dass der Bahndrehimpuls dieses Elektrons ($\ell = 1$) im zeitlichen Mittel verschwindet und daher kein magnetisches Bahnmoment zu beobachten ist. Dies ist ein Effekt, der durch das inhomogene elektrische Feld, welches von den im Kristallgitter angeordneten Atomrümpfen erzeugt wird, bedingt ist⁹. Die Quantenmechanik kann zeigen, dass in einem solchen Feld der Operator \mathcal{L} keine Konstante der Bewegung mehr ist (Näheres hierzu siehe z.B: C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Stichwort: Auslöschung des Bahndrehimpulses). Man kann daher in guter Näherung das magnetische Moment des freien Elektrons in der Substanz Diphenylpicrylhydrazyl messen.

10. Literatur

Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. IV, Teil I, Verlag W. de Gruyter

S. Altschuler, B. Kosyrew, Paramagnetische Elektronenresonanz, Verlag Harri Deutsch

⁹ Klassisch lässt sich diese Erscheinung etwa folgendermaßen erklären: In einem inhomogenen, periodischen elektrischen Feld ändert die Elektronenbahn ständig ihre Orientierung, sodass die Komponenten des Bahndrehimpulses in Bezug auf eine vorgegebene Richtung ebenso oft positiv wie negativ ist.