

ESR

Michael Springer & Kopp

1 Einleitung

Bei der Elektronenspinresonanz – kurz ESR – handelt es sich um ein spektroskopisches Verfahren, in dem man das Verhalten von ungepaarten Elektronen in einem externen Magnetfeld untersucht.

Weil hier für die eigentliche Spektroskopie Mikrowellen verwendet werden, wird sich der erste Teil des Versuchs mit der Erzeugung, Leitung, allgemeinen Charakteristika etc. von Mikrowellen befassen.

Im zweiten Teil werden wir dann die ESR-Versuche wirklich durchführen. Dazu untersuchen wir Eigenschaften des Aufbaus und optimieren bzw. eichen die Anlage für Messungen und untersuchen den Einfluss verschiedener Parameter auf die Messwerte.

Über die aufgenommenen Spektroskopiekurven bestimmen wir den g -Faktor von Mangan-II-Ionen, die Hyperfeinstrukturkonstante von Mangan-II-Ionen und TEMPO¹, außerdem Komponenten des g -Tensors von Kupfer-II-Ionen.

Indem wir die Linienformen von DPPH und Mn-II genauer untersuchen, können wir darüber hinaus den Kernspin von Stickstoff-14 und Mangan-55 bestimmen und jeweils die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der ungepaarten Elektronen am Ort des Kerns berechnen.

Im letzten Teil des Versuchs konnten wir darüber hinaus noch einen weiteren Quantenmechanischen Effekt beobachten: Den Spin-Austausch und die damit verbundene Lebensdauer der Zustände.

¹(2,2,6,6-Tetramethyl-1-Piperidin-1-Oxyl) in Toluol gelöst

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen: Mikrowellen	4
2.1	Erzeugung von Mikrowellen im Klystron	4
2.2	Leitung im Hohlleiter	4
2.3	Wellenlänge im Leiter	5
2.4	Stehende Welle – SWR	6
2.5	Fehlanpassung	6
2.6	Foliendämpfer	7
3	Experimentelle Grundlagen: Mikrowellen	7
3.1	Gütebestimmung eines Resonators	7
3.2	Bestimmung der Tatsächlichen Dämpfung	8
3.3	Dämpfungskennlinien	8
3.4	Messung des SWR	9
3.5	Messung der Mikrowellenfrequenz	10
4	Theoretische Grundlagen: ESR	11
4.1	ESR-fähige Stoffe	11
4.2	Grundlegendes Prinzip	11
4.3	Hyperfeinstruktur	12
4.3.1	Einheiten von a	13
4.4	Mehrere Kerne	15
4.5	Isotrope vs Anisotrope Aufspaltung	15
4.6	Spin-Austausch	16
4.7	Linienform	17
5	Experimentelle Grundlagen: ESR	17
5.1	Aufbau	17
5.2	Lock-In-Messverfahren	19
5.3	Automatic Frequency Control (AFC)	20
6	Mikrowelle	20
6.1	Kennlinie der Detektordiode	20
6.2	Kalibrierkurve Foliendämpfer	21
6.3	Charakteristik der Klystronmoden	23
6.4	Wellenlängen im Leiter	24
6.5	Stehwellenverhältnis	27
6.5.1	3dB-Methode	27
6.5.2	SWR-Meter-Methode	27

6.5.3	Abschwächungsmethode	28
6.5.4	Vergleich der Methoden	28
6.5.5	Mit Anpassung durch Gleitschraubentransformator . .	28
7	ESR-Spektroskopien	29
7.1	Resonatorgüte	29
7.2	Bestimmung guter Parameter des ESR-Aufbaus	30
7.3	Einfluss der Parameter	32
7.4	Kalibrierung mit DPPH	34
7.5	Fehlerabschätzung durch den „Thermischen Drift“	35
7.6	Verdünnung des DPPH	35
7.7	g-Tensor von Kupfersulfat	36
7.8	Kernspin	37
7.9	g-Faktorn von Mn-II-Ionen	37
7.10	Hyperfeinstrukturkonstanten a	38
7.11	Spindichte	38
7.12	Linienformen in Tempo	38
7.13	Spinaustausch	39
8	Zusammenfassung	46
8.1	Mikrowellen	46
8.2	ESR	46

2 Theoretische Grundlagen: Mikrowellen

2.1 Erzeugung von Mikrowellen im Klystron

Ein kontinuierlicher Elektronenstrom wird aus einer Kathode abgegeben. Die Elektronen durchqueren einen Hohlraumresonator mit zwei Gittern, die von den Elektronen passiert werden. In dem Hohlraumresonator ist eine stehende (elektromagnetische) Welle. Das oszillierende Elektrische Feld derselben wirkt auf den Elektronenstrom. Hier werden Elektronen abgebremst oder Beschleunigt, je nachdem wie das E-Feld gerade orientiert ist (bei stehenden elektromagnetischen Welle oszilliert das E-Feld). Als Effekt davon bilden die Elektronen nunmehr kleinen Grüppchen – d.h. „Verdickungen“ und „Verdünnungen“ im Elektronenstrom hinter dem Resonator.

Haben die Elektronen die beiden Gitter einmalig durchquert, treffen sie auf einen Reflektor. Dort werden sie zurückgeworfen und nehmen den Weg zurück zum Hohlraumresonator. Die Spannung am Reflektor („Reflektorspannung“) kann von uns moduliert werden.

Die Reflektorspannung muss nun so gewählt werden, dass die Elektronen, die zurückkommen, beim Durchqueren des Gitters ein E-Feld darstellen, das gerade in Phase mit dem E-Feld der stehenden EM-Welle im Resonator ist. Dann wird Energie aus dem Elektronenstrom gezogen und das E-Feld – und damit die EM-Welle – im Resonator gestärkt. Die Elektronen bilden das (oszillierende) E-Feld dadurch, dass am Ort des Gitters die örtliche „Haufenbildung“ einer zeitlichen „Haufenbildung“ entspricht. Die verschiedenen „Verdickungen“ und „Verdünnungen“ gehen mit einer erhöhten bzw. verminderten Ladungsdichte – und damit einem E-Feld einher.

Die Stehende Welle im Resonator wird schließlich als Mikrowelle ausgekoppelt.

Die Mikrowellenfrequenz hängt damit von der Abmessung des Resonators, aber auch von der Frequenz der Reflektorspannung ab. Die Größe des Resonators ist durch eine Stellschraube verstellbar, womit man das Klystron bei gegebener Reflektorspannung genauer auf eine Frequenz einstellen kann.

2.2 Leitung im Hohlleiter

Wir leiten die Mikrowellen in Hohlleitern. Hier ist um den luftgefüllten Bereich, in dem sich die Mikrowellen fortpflanzen sollen eine metallene Hülle mit rechteckigem Querschnitt.

Die metallene Hülle ist ein Leiter und ein solcher stellt Randbedingungen an die Elektromagnetische Welle dar: Das Elektrische Feld darf nur noch eine Normal- und das magnetische Feld eine Parallelkomponente auf die jeweiligen

Leiter haben.

Mit diesen Bedingungen folgt, dass im Hohlleiter nur bestimmte – diskrete – Wellen zugelassen sind. Diese unterscheiden sich dadurch, wie viele Bäuche bzw. Knoten die spezielle Welle in die beiden Richtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung hat. Die Randbedingungen diktieren nun, diese Anzahlen jeweils ganzzahlig sein müssen. Eine solche, durch zwei Ganzzahlen charakterisierte Welle bezeichnet man als Mode.

2.3 Wellenlänge im Leiter

Für die Wellenlänge im Hohlleiter gilt für magnetische EM-Wellen

$$\lambda_H = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{m\lambda_0}{2a}\right)^2 - \left(\frac{n\lambda_0}{2b}\right)^2}} \quad (1)$$

wobei a und b die Querschnittslänge des Leiters (im Inneren) bezeichnet und n und m Modenzahlen ($n, m \in \mathbb{N}$) der Welle sind.

Diese Formel ergibt sich folgendermaßen:

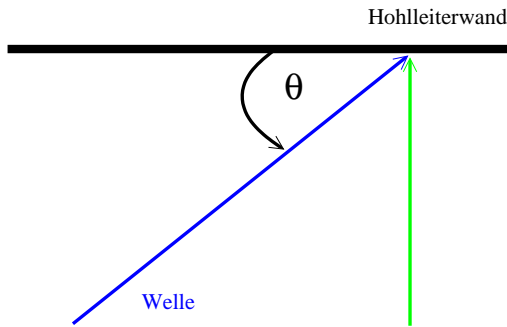


Abbildung 1: Der blaue Pfeil entspricht λ und der grüne λ_i .

Eine Welle im Hohlleiter kann man in drei Komponenten zerlegen – eine Komponente für jede Raumrichtung des Leiters. Bewegt sich die Welle oBdA in x -Richtung, dann erhält man praktisch drei überlagerte Wellen in x -, y - und z -Richtung, wobei die beiden letzteren den Randbedingungen dergestalt unterworfen sind, dass

$$\delta_i = \frac{\lambda}{\sin \theta_i} \cdot \frac{n_i}{2} = \lambda_i \cdot \frac{n_i}{2} \quad (2)$$

mit $n_i \in \mathbb{N}$ (δ_i ist die Ausdehnung des Hohlraumes in die entsprechende Raumrichtung wobei die Wellen unter dem Winkel θ_i an die jeweilige Hohlleiterwand stoßen; $i \in \{y, z\}$) gilt. Der $\sin \theta_i$ -Term ergibt sich aus der Skizze.

Für $\theta_i \rightarrow 90^\circ$ ist dies die Bedingung für eine stehende Welle in y - und z -Richtung; die Phase der Wellen muss nun so angepasst sein, dass die Randbedingungen (vgl. Kap. 2.2) eingehalten werden. Der Grenzfall $\sin \theta_i \rightarrow 1$ ermöglicht also die größte Welle in die jeweilige Richtung. Dieser Fall wird in der Natur angenommen, es ist also in y - und z -Richtung

$$\lambda_i = \frac{2\delta_i}{n_i} . \quad (3)$$

Um nun auf die Wellenlänge in Ausbreitungsrichtung zu kommen, zerlegt man den Wellenvektor \mathbf{k} in die drei cartesischen Komponenten – hier kann man Pythagoras anwenden. Für den Wellenvektor

$$k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i}$$

gilt, kann man zusammensetzen

$$\frac{1}{\lambda_0^2} = \frac{1}{\lambda_x^2} + \frac{1}{\lambda_y^2} + \frac{1}{\lambda_z^2}. \quad (4)$$

In diese Gleichung kann man nun (3) einsetzen. Mit den Notationen $n_1 = m, \delta_1 = a, n_2 = n, \delta_2 = b$ und $\lambda_x = \lambda_H$ erhält man einfach (1).

2.4 Stehende Welle – SWR

Wir Verwenden einen Kurzschluss um im Wellenleiter eine Stehende Welle zu erzeugen: Der Kurzschluss reflektiert die Welle mit geringen Verlusten. Um die Stehende Welle zu charakterisieren verwendet man das Stehwellenverhältnis S . Es definiert als

$$S = \frac{E_{\max}}{E_{\min}} = \sqrt{\frac{P_{\max}}{P_{\min}}}, \quad (5)$$

wobei sich min und max auf Minimum und Maximum der stehenden Welle beziehen.

Damit ist S ein relatives Maß dafür, wie groß der Anteil stehender Wellen an Wellen überhaupt im Wellenleiter ist.

2.5 Fehlanpassung

Von der Fehlanpassung eines Mikrowellenleiters spricht man dann, wenn die Impedanz eines Leiters sich ändert, bzw. zwei Leiter mit unterschiedlichen Impedanzen zusammengeschlossen werden. Die Welle wird dann nur mehr zum Teil weitergeleitet, sondern teilweise auch reflektiert. Ein fehlangepasstes Bauteil kann so Schaden am Gerät verursachen wenn zu viel Leistung – möglicherweise auch unbemerkt – reflektiert wird.

Wir realisieren die Fehlanpassung dadurch, dass wir zwei Leiter um 90° gegeneinander verdreht aneinandersetzen. Dadurch ragen Kanten in den Hohlraum die Leistung reflektieren. Außerdem ändert sich so für eine Mode beim Durchqueren dieser Stelle die Randbedingungen – es sollte ab da also eine andere Mode propagieren.

Um die Fehlanpassung auszugleichen verwenden wir einen Gleitschraubentransformator kurz vor der Fehlanpassung. Dieser hat einen metallenen Stift eingebaut, den man in zwei Raumrichtungen (entlang der Leitung und herein oder heraus) bewegen kann. Man versucht nun, diesen Stift so einzuführen, dass die von der Fehlanpassung reflektierten Mikrowellen nochmals an dem Stift reflektiert werden und sich so gegenseitig (so weit als möglich) gegenseitig weginterferieren.

2.6 Foliendämpfer

Bei dem verwendeten Foliendämpfer ist das Dämpfungsglied ein Widerstandsfolie, welche im Hohlleiter mittels einer Mikrometerschraube parallel zum E-Feld bewegt werden kann. Die Folie fängt also die auf sie eintreffende Energie ab und dämpft so das dahinter liegende E-Feld.

Da der Betrag des E-Feldes innerhalb des Hohlleiters durch eine Sinuskurve beschrieben wird ($E \propto \sin y$), wird das Dämpfungsverhalten sich entsprechend quadratisch zu einem Sinus ($P_{\text{Verlust}} \propto \sin^2 y$) verhalten, weil ohmsche Verluste mit $P = U I \propto E^2$ gehen. An den Wänden des Hohlleiters ist die Intensität des Feldes nahezu 0 (die Folie hat eine endliche Ausdehnung, also ist die Dämpfung immer ungleich 0), so wird auch die Dämpfung nahezu 0 sein, in der Mitte des Hohlleiters jedoch erreicht der Sinus sein Maximum, ebenso tut dies die Abschwächung durch die Folie, da hier die meist Energie absorbiert werden kann.

3 Experimentelle Grundlagen: Mikrowellen

3.1 Gütebestimmung eines Resonators

Um die Güte eines Resonators zu bestimmen, stellt man das Klystron mit der Stellschraube so ein, dass im Oszilloskop (x -Achse: Reflektorspannung des Klystrons, y -Achse: Messdiode die Signal misst, das aus dem Resonator zurückkommt) ein symmetrisches Bild zu sehen ist – also zwei gleich hohe Hügel beidseitig eines – tiefen – Dips.

Man verschiebt nun den kleinen Dip des Frequenzmessers (y -Achse am Oszi: Messdiode, die Signal hinter Frequenzmesser angibt) auf x -Höhe des Minimums des Dips und misst die Frequenz ν_0 , anschließend misst man die Frequenz dort, wo die halbe Intensität am Dip erreicht ist; dies liefert auf den verschiedenen Seiten ν_r und ν_l .

Die Güte ist dann

$$Q = \frac{\nu_0}{|\nu_r - \nu_l|} . \quad (6)$$

Die eigentliche Definition der Güte ist

$$Q = 2\pi \frac{\text{Energie im Resonator}}{\text{Energie die pro Periode aus dem Resonator „leckt“}} , \quad (7)$$

daher auch der Name „Güte“: Je besser der Resonator ist, desto kleiner ist der Energie„verlust“ pro Periode und damit umso größer die Güte Q .

3.2 Bestimmung der Tatsächlichen Dämpfung

Um die tatsächliche Dämpfung zu bestimmen, verwenden wir zwei Exponentialhörner. Eines entlässt die Mikrowellen aus dem Hohlleiter in den freien Raum. Sie sind so geformt, dass die Mikrowellen sich mit einer ebenen Front ausbreiten.

Stellt man die beiden Hörner einander Öffnung gegen Öffnung (also genau spiegelbildlich) gegenüber, so ist die dadurch erhaltene Dämpfung 0 dB. Nun verdreht man eines der beiden Hörner um 45° . Da die Intensität I zum E-Feld quadratisch proportional ist

$$I \propto E^2$$

halbiert sich so die transmittierte Intensität, weil vom E-Feld nur der auf das neue Signalthorn projizierte Anteil – also eben der Cosinus-Anteil – durchkommt und so

$$I' = I \cdot (\cos(45^\circ))^2 = \frac{1}{2} I .$$

Setzen wir die anfängliche Dämpfung der Signalthörner, die gegeneinander um 0° verdreht sind auf 0 dB, so Dämpfen wir mit einer Drehung um 45° auf 50%, also um

$$D = 10 \log \frac{0.5I}{I} \approx 3.01 \text{ dB} ,$$

wobei wir die Definition für Dämpfung gemessen in Dezibel impliziert haben:

$$D := 10 \log \frac{I}{I_0} . \quad (8)$$

3.3 Dämpfungskennlinien

Mit jeder Drehung von 0° auf 45° erhöht man die Dämpfung also um ca. 3 dB.

Um nun eine Kennlinie der Diode zu bestimmen, stellt man eine tatsächliche Dämpfung von 0 mit den Exponentialhörnern ein und misst die von der Diode angezeigte Dämpfung. Anschließend verdreht man die Hörner um 45° gegeneinander und liest wieder zusätzlich die von der Diode angezeigte

Dämpfung ab. Nun bringt man die Exponentialhörner wieder in die Kein-Verlust-Grundstellung und erhöht die Dämpfung über ein anderes Dämpfungsglied (bei uns ein Foliendämpfer), bis man den selben Wert auf der Diode abliest, den man eben mit den Hörnern in 45°-Stellung hatte. Anschließend dreht man die Hörner wieder auf 45° und hat die tatsächliche Dämpfung wieder um ca. 3 dB erhöht, und kann wieder die Dämpfung von der Diode messen und auftragen.

3.4 Messung des SWR

Für die Messung des SWR gibt es verschiedene Methoden mit Vor- und Nachteilen – vgl Kap. 6.5.4.

Bei allen verwendet man einen Stehwellendetektor. Dieser wird in den Wellenleiter so eingebaut, dass sich in ihm eine stehende Welle bildet. Der Stehwellendetektor hat eine Messdiode, die in der Mitte des Hohlleiters liegt und entlang des Leiters verschoben werden kann. An der Außenseite kann man die Sondenposition bis auf 1/10 mm ablesen. Um die Genauigkeit zu steigern, ist der Kurzschluss nicht fest, sondern mit einer Mikrometerschraube verschiebbar. Dadurch kann man Feinabstimmungen vornehmen, weil stets nur die Relative Position gemessenen Werte zueinander von Bedeutung ist.

3dB-Methode Hier misst man, wie weit man die Sonde nach rechts und links bewegen muss, um von einem Minimum auf die doppelte Intensität zu kommen. Da diese logarithmisch gemessen wird (statt P wird $10 \log(P/P_0)$ angezeigt) ist bei der doppelten Intensität die Anzeige um $10 \log(2P) = 10 \log(P) + 10 \log(2) = 10 \log(P) + 3.0103 \text{ dB}$ höher – daher der Name (da bei uns nicht Intensität sondern Absorption gemessen wird, wird das „–“ durch „+“ ersetzt). Die Differenz zwischen linker und rechter Position ist Δd .

Für das SWR gilt dann [Phi09, S. 15]

$$S = \sqrt{1 + \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi \Delta d}{\lambda_h}}} . \quad (9)$$

SWR-Meter Methode Die Diode wird auf Minimum bzw. Maximum geschoben (diese kann man jeweils am SWR-Meter abschätzen). Der Abstand der beiden Werte ist nicht wichtig. Aus den gemessenen Dämpfungswerten folgt:

Hier misst man Minimum und Maximum direkt aus. Dazu wendet man auf Gl. (5) $10 \log \cdot$ an und nutzt die Logarithmengesetze:

$$\begin{aligned} 10 \log S &= \frac{1}{2}(10 \log P_{\max} - 10 \log P_{\min}) \Rightarrow \\ S &= 10^{\frac{1}{20}(10 \log P_{\max} - 10 \log P_{\min})} = 10^{\frac{1}{20}(D_{\max} - D_{\min})} . \end{aligned} \quad (10)$$

Abschwächermethode Hier sucht mit dem Stehwellendetektor man bei eingefahrenem Foliendämpfer $x_0 = 0$ ein Maximum und ein Minimum und notiert die Dämpfungswerte. Das Maximum dämpft man nun mit dem Foliendämpfer so weit herunter, bis das SWR-Meter den Wert anzeigt, den man vorher bei dem Minimum gemessen hatte. Dazu muss man den Dämpfer auf x_1 ausfahren.

Über die Kalibrierkurve des Foliendämpfers (vgl. Kap. 3.3) kann man die entsprechenden Dämpfungswerte D_{\max} und D_{\min} bestimmen und so mit (10) das SWR bestimmen.

3.5 Messung der Mikrowellenfrequenz

Hinter dem Klystron ist ein Frequenzmesser angebracht. Dieser besteht aus einem Hohlraum mit leitender Ummantelung, in den Mikrowellen ein- und austreten können – damit ist es also ein Resonator. Die Größe desselben ist verstellbar. Zu jeder Größe gehört eine (Grund)Resonanz. Hat die Mikrowelle genau die entsprechende Frequenz, so wird im Resonator des Frequenzmessers Leistung aus der Mikrowelle gezogen. Dies bemerkt man dadurch, dass die Diode eine leichte Dämpfung wahrnimmt, wenn die Resonanzfrequenz getroffen wird. Praktisch kann man also an der Stellschraube so lange drehen, bis man ein kurzes abrutschen der Leistung bemerkt und anschließend die Frequenzmesser-Stellschraube fein nachregulieren, bis man ein Minimum in der Leistung erreicht hat. Außen am Frequenzmesser kann man an der Stellschraube die Frequenz ablesen, die zum entsprechenden Resonator gehört und so die Frequenz bestimmen.

Verwendet man ein Oszilloskop mit Diodenspannung über Reflektorspannung (in Sinus-Betrieb), so kann man die eingestellte Resonanzfrequenz des Frequenzmessers als Dip wahrnehmen.

4 Theoretische Grundlagen: ESR

4.1 ESR-fähige Stoffe

Die verwendeten Proben müssen ungepaarte Elektronen aufweisen. Dazu gehören bspw. freie Radikale, viele ionisierte Übergangsmetalle oder sogar Defekte in Materealien – und natürlich auch Atome und Moleküle (bzw. jew. Ionen) mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen. Und auch wenn freie Elektronen stets nur kurzzeitig auftauchen (und sofort wieder absorbiert werden), so spielen sie doch eine bedeutende Rolle in Prozessen wie Photosynthese, Oxidation, Katalysationen, Polymerisationen, Aus diesem Grund findet die ESR-Spektroskopie in zahlreichen Wissenschaftsgebieten (Physik, Chemie, Materialwissenschaften uvm.) Anwendungen.

4.2 Grundlegendes Prinzip

Die zu untersuchenden Stoffe müssen ungepaarte Elektronen aufweisen, weil man Übergänge ungepaarter Elektronen in einem externen Magnetfeld ausnutzt. Ein ungepaartes Elektron hat aufgrund seines Spins \mathbf{s} ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$ mit

$$\boldsymbol{\mu} = g \mu_B \mathbf{s} , \quad (11)$$

wobei $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ mit der Elektronenmasse m das *Bohr'sche Magneton* eine Naturkonstante ist und g der *Landé-Faktor*, der von den Quantenzahlen des Elektrons abhängt. Für freie Elektronen ist $g^{\text{frei}} = 2.0023$. Bei gepaarten Elektronen heben sich die Momente zweier gepaarter Elektronen gegenseitig weg.

Bringt man ein Elektron in ein externes Magnetfeld \mathbf{B}_0 ein, so liefert dieses eine Quantisierungsrichtung $\mathbf{e}_z := \hat{\mathbf{B}}_0$, um welche das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu}$ präzessieren wird.

Es hängt nur von der Spinquantenzahl s ab, wie viele Einstellmöglichkeiten das Elektron in diesem Magnetfeld hat: Es sind $2s + 1$. Da Elektronen $s = \frac{1}{2}$ haben, können sie sich parallel und antiparallel (zwei Einstellmöglichkeiten) ausrichten.

Da von der Orientierung des Dipols $\boldsymbol{\mu}$ im Feld eine Energie abhängt nach

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 , \quad (12)$$

haben die beiden Ausrichtungen des Elektrons verschiedene Energien, weil $\boldsymbol{\mu}$ für die verschiedenen Ausrichtungen verschiedene Vorzeichen hat. Offensichtlich sind diese nach (12) zur B-Feldstärke \mathbf{B}_0 proportional. Hier ist zu beachten, dass ΔE eine Aufspaltung des Energieniveaus des Elektrons bei

angelegtem B-Feld ist: Für $\mathbf{B}_0 = \mathbf{0}$ ist ja $\Delta E = 0$, also haben beide Zustände die selbe Energie – der Zustand ist entartet. Diese Aufspaltung der Niveaus wird als *Zeeman-Effekt* bezeichnet.

Eine solche Energie ΔE , nötig um den Spin „umzuklappen“ kann nun von Photonen geliefert werden. Diese müssen folglich die Energie $\Delta E = h\nu$ mitbringen.

Zusätzlich zu \mathbf{B}_0 tritt dann noch ein Wechselfeld \mathbf{B}_1 senkrecht zu \mathbf{B}_0 auf. Dieses muss eben mit der *Larmorfrequenz* schwingen um das präzedierende $\boldsymbol{\mu}$ zu drehen. Dies kann man auch klassisch dadurch begründen, dass die Präzession selbst mit der Larmorfrequenz geschieht. Hat die Störung die selbe Frequenz, so kommt es ständig zu einer Vergrößerung (oder Verkleinerung) der Neigung von $\boldsymbol{\mu}$ gegen \mathbf{B}_0 : $\boldsymbol{\mu}$ dreht sich um.

Kombiniert man eben gesagtes mit den Gleichungen (11) und (12), so erhält man

$$\Delta E = |g\mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}_0| = \boxed{g\mu_B B_0 = h\nu} \quad (13)$$

wobei verwendet wurde, dass $\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}_z = \pm m_s$ mit der Magnetquantenzahl $m_s \in \{-s, \dots, s\} = \pm \frac{1}{2}$ ist², und damit die Differenz der beiden Energieniveaus $g\mu_B B_0(+\frac{1}{2} - (-\frac{1}{2}))$ beträgt. Dies ist die Grundgleichung der ESR-Spektroskopie.

Man strahlt nun in eine Probe (Mikro)Wellen einer festen Frequenz ν ein und variiert das B-Feld \mathbf{B}_0 so lange, bis die Resonanzbedingung (13) erfüllt ist. In dem Moment wird die Probe einen Teil der Mikrowellen absorbieren und über Relaxationen diese Energie wieder abgeben – aber bei einer anderen Frequenz, oder gar nicht in Form von Strahlung. Misst man also die (Mikro)Wellen Intensität, die von der Probe zurückstrahlt, wobei man stets die selbe Intensität an Mikrowellen eingibt, und variiert dabei B_0 , so wird man für bestimmtes \mathbf{B}_0 eine Verminderung der Intensität feststellen können. Mit (13) kann man so $g = \frac{h\nu}{\mu_B B_0}$ bestimmen.

4.3 Hyperfeinstruktur

Der Kern des Atoms bzw. Moleküls, mit welchem Spektroskopie betrieben wird, hat oft ein magnetisches Moment. Analog zu Gl. (11) resultiert dieses aus einem Kernspin \mathbf{i} .

²Quantenmechanisch: \mathbf{s} ist ein Drehimpuls, gehorcht also den Standardoperationen für Drehimpulse. L_z ist die Komponente in Quantisierungsrichtung des Drehimpulsoperators (Hier wäre eigentlich S_z angebracht). Damit gilt

$$L_z \mathbf{s} = m_s \hbar \mathbf{s} \text{ bzw. } (\boldsymbol{\mu})_z = g\mu_B m_s .$$

Wie bei den Elektronen ist es auch bei Kernen so, dass die Kernteilchen mit Spin $i = \frac{1}{2}$ dem Pauliprinzip unterworfen sind, sich aber damit zwei Teilchen – eines mit $m_i = -\frac{1}{2}$ und eines mit $m_i = +\frac{1}{2}$ – am selben Ort aufhalten können. Damit löschen sich die Spins solcher Kernteilchen gegenseitig aus. Trotzdem haben Kerne oft einen Spin $I \neq 0$.

Das magnetische Moment von Kernen ist jedoch wesentlich schwächer, weil für das analoge Magneton, das *Kernmagneton*

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_N} = \mu_B \frac{m_e}{m_N}$$

gilt (wobei m_N die Masse eines Nukleons und m_e die eines Elektrons ist) und $m_e/m_N \sim 0.0005$. Deshalb sind die „Hyperfeineffekte“ entsprechend weniger stark ausgeprägt.

Das Elektron spürt nun das B-Feld, welches vom Kern generiert wird, und es kommt wieder zu einer Aufspaltung nach Art von (12) (das Kern-B-Feld zusammen mit \mathbf{B}_0 bilden ein Gesamt-B-Feld). Da jetzt auch das B-Feld quantisiert ist mit $2I+1$ Einstellmöglichkeiten, gibt es $(2I+1) \cdot 2$ verschiedenen Energieniveaus. Da aber die Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$ erfüllt sein muss, gibt es nur $2I+1$ mögliche Übergänge – also so viele Linien.

Man führt die *Hyperfein-Kopplungskonstante* a ein, die angibt, wie stark das Kern-B-Feld zum Gesamt-B-Feld beiträgt:³

$$B_g = B_0 + a m_I . \quad (14)$$

Da die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden m_I wegen der Auswahlregel $|\Delta m_I| = 1$ stets 1 ist, unterscheidet sich das B-Feld zweier benachbarter Linien um a :

$$\Delta B = a . \quad (15)$$

In Abb. 2 ist dies skizziert.

4.3.1 Einheiten von a

In der Literatur wird a auf verschiedene äquivalente Arten definiert. In diesem Protokoll ist a „direkt“ in Tesla angegeben

$$[a] = \text{T} .$$

wie es die Definition in (14) gebietet.

³Auch hier nutzt man wieder die Quantisierungsrichtung von \mathbf{B}_0 aus – vgl Fußnote 2.

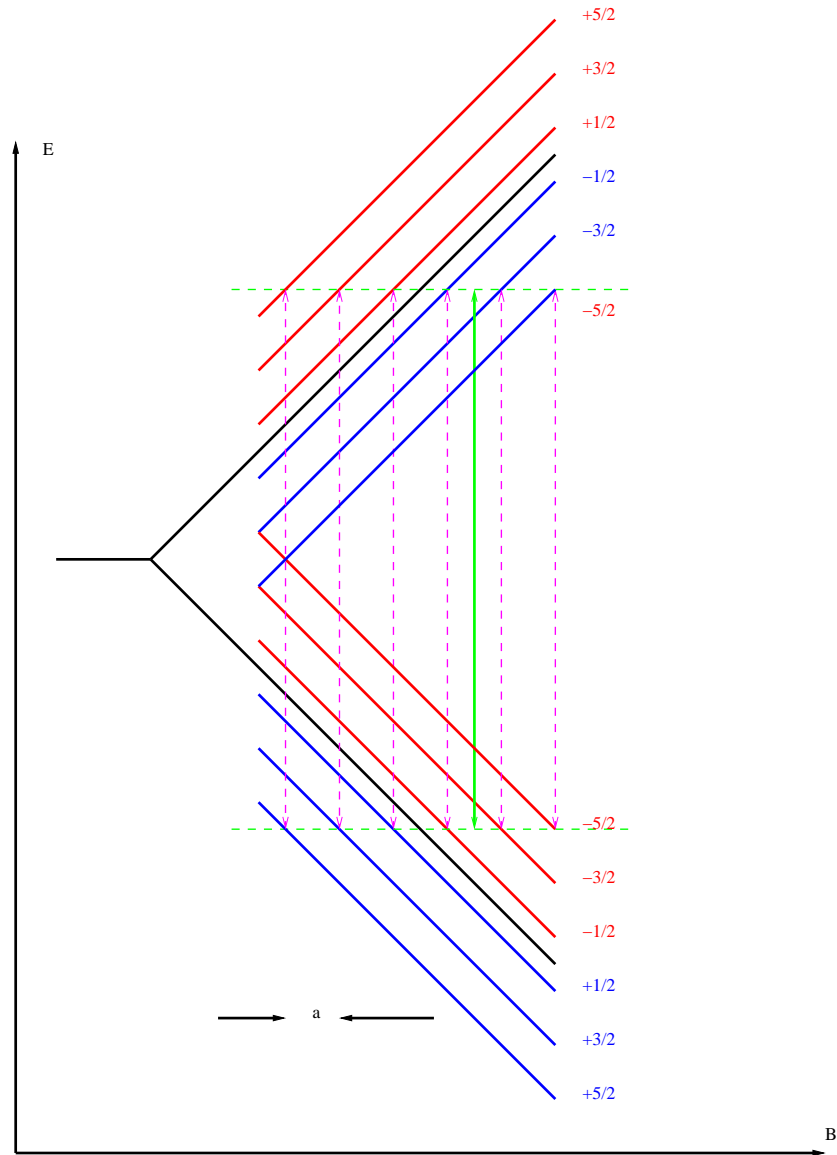


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Hyperfeinaufspaltung für ein Kern mit $I = 5/2$: Grün ist $h\nu$ eingezeichnet, mit lila sind die einzelnen Übergänge skizziert – man sieht, hier wird die Auswahlregel $\Delta m_I = 0$ erfüllt: Rechts sind die m_I angegeben. Bei den lilafarbenen Vertikalen nimmt man eine Absorptionslinie wahr. Sie sind durch a getrennt. Der Obere Zweig gehört zu $m_s = 1/2$, der untere zu $m_s = -1/2$. Die Farben der Aufspaltung haben keine tiefere Bedeutung.

In Gl. (18) taucht die Konstante a' auf. Über die Grundgleichung (13) ist nämlich jede Differenz in Magnetfelder ΔB direkt mit einer Energie ΔE

verknüpft:

$$a' = g_e \mu_B a \quad [a'] = \text{J} . \quad (16)$$

Die Konsistenz mit Gl. (18) kann man nachprüfen mit

$$[g_e] = [g_K] = 1 , \quad [\mu_0] = \frac{\text{T m}}{\text{A}} \quad \text{und} \quad [\mu_B] = [\mu_K] = \frac{\text{J}}{\text{T}} .$$

In Kap. 7.13 taucht außerdem noch eine Konstante a'' auf – dies ist noch die Umrechnung der Energie a' in eine (Dreh)Frequenz (wichtig: Nicht „normale“ Frequenz ν , sondern $\omega = 2\pi\nu$) ω über $E = h\nu = \hbar\omega$:

$$a'' = \frac{a'}{\hbar} \quad [a''] = \frac{1}{\text{s}} . \quad (17)$$

4.4 Mehrere Kerne

Bei mehreren Kernen kommt es nun dazu, dass eine Linie durch den Ersten Kern $2I_1 + 1$ -fach aufgespalten wird, anschließend durch den zweiten Kern nochmals jede entstandene Linie $2I_2 + 1$ -fach usw. Natürlich ist der Einfluss eines Kernes auf das Elektron davon abhängig, wie nahe das Elektron dem Kern kommt bzw. wie die Wellenfunktion des Elektrons über die Kerne verteilt, also wie sie delokalisiert ist: Je größer die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem Kern desto größer der Einfluss.

Uns interessiert hier der Spezialfall, dass die Wellenfunktion eines Elektrons zwischen zwei Kernen gleichmäßig verteilt ist. Nehmen wir weiter an, dass die Kerne jeweils $I = 1$ haben, so ist in Abb. 3 die Aufspaltung durch zwei Kerne skizziert. Wichtig ist, dass es fünf Linien geben wird, wobei die Amplituden das Verhältnis $1 : 2 : 3 : 2 : 1$ haben.

4.5 Isotrope vs Anisotrope Aufspaltung

Elektronen in s-Orbitalen halten sich mit einer bestimmten, nicht verschwindenden Wahrscheinlichkeit $|\psi(0)|^2$ am Kern auf. Damit können sie dort direkt mit dem magnetischen Moment des Kernels (welches über den Kern verteilt ist) wechselwirken. Dies bezeichnet man als *Kontakt-Wechselwirkung*; sie ist *isotrop*.

Nach⁴ [HW04, Gl. 19.7] ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern gegeben durch

$$|\psi(0)|^2 = \frac{3}{2} \frac{a'}{\mu_0 g_e \mu_B g_I \mu_K} = \frac{3}{2} \frac{a}{\mu_0 g_I \mu_K} , \quad (18)$$

⁴Wobei hier ein Tippfehler ist ;-)

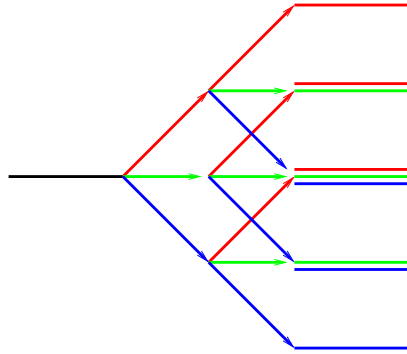


Abbildung 3: Linienaufspaltung bei zwei äquivalenten Kernen mit $I = 1$. Schwarz ist die „normale“ Linie (ohne Hyperfeinstruktur). Jeder Kern spaltet jede Linie in $2I + 1 = 3$ neue Linien auf – symbolisiert durch die Farben. Rechts sieht man, dass nach der Aufspaltung durch zwei Kerne die Intensität der Linien das Verhältnis $1 : 2 : 3 : 2 : 1$ hat – weil entsprechende Linien wieder „mehrfach besetzt“ sind. Rot bedeutet hier, dass der entsprechende Kern $m_I = 1$, grün $m_I = 0$ und blau $m_I = -1$ hat. Der gesamte Kernspin rechts ist dann von oben nach unten $2; 1; 0; -1; -1$.

wobei $a' = g_e \mu_B a$ die Hyperfeinstrukturkonstante in Energie umgerechnet ist.

Bei Elektronen mit nichtverschwindendem Drehimpuls l (also in p-, d-, f-, ... Orbitalen) verschwindet die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort. Die Wechselwirkung geschieht über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Elektron und Kern. Diese ist winkelabhängig und damit anisotrop.

Bewegen sich jedoch Moleküle schnell in einer Lösung, so mittelt sich der anisotrope Anteil heraus – besonders bei größerer Konzentration. Der isotrope Anteil bleibt dagegen erhalten. Die Stoffe zeigen dann trotzdem eine isotrope Hyperfeinaufspaltung.

4.6 Spin-Austausch

Überlappen zwei Elektronenorbitale verschiedener Atome, so muss man das Pauliprinzip beachten: Elektronen können als Fermionen nur dann den selben Ort einnehmen, wenn sie entgegengesetzten Spin haben. Dadurch kann aber auch die Coulombabstoßung zweier Elektronen mit entgegengesetztem Spin größer sein, weil sie ja näher aneinander kommen können und die Coulombabstoßung $\sim 1/r^2$ ist. Spin-Austausch-Effekte machen sich also umso stärker bemerkbar, je näher die Atome/Moleküle einander kommen – und damit je höher die Teilchenkonzentration ist.

Ein Effekt ist bspw. dass sich ein Spinumklapp fortbewegt, ohne dass die Elektronen selbst sich bewegen – sie beeinflussen jeweils einen Nachbarn und beide klappen (entspr. entgegengesetzt: $\uparrow + \downarrow \rightarrow \downarrow + \uparrow$) um – sobald die Wellenfunktionen genügend überlappen.

4.7 Linienform

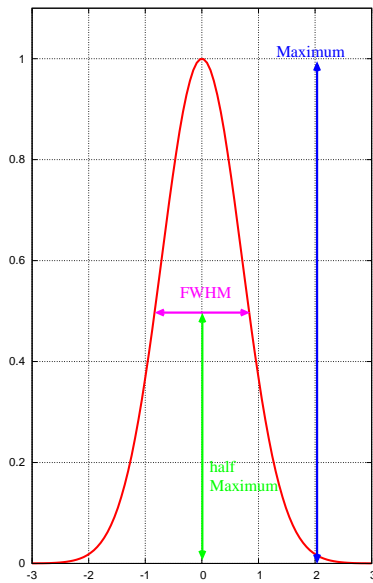


Abbildung 4: FWHM einskizziert bei einer Gaußglocke

Wie allgemein bei Resonanzeffekten wird man auf einer gewissen Breite um B_0 ebenfalls ein Absinken der Intensität feststellen können, sodass B_0 die Abszisse des Maximums einer Absorptionskurve (geformt ähnlich einer Lorentzkurve) ist.

Die Spektren haben die Gestalt einer Lorentzkurve. Wir verwenden dafür die Darstellung

$$L(x) = \frac{2}{\pi} A \frac{w}{4(x - x_0)^2 + w^2} + y_0 \quad (19)$$

Damit ist nämlich das Maximum bei $(x_0, \frac{2A}{\pi w})$, w ist direkt die FWHM-Linienbreite und das Integral $\int_{-\infty}^{\infty} L(x) dx = A$. Aus technischen Gründen (vgl. Kap. 7.3) nehmen wir stets die erste Ableitung dieser Gleichung auf, also

$$\frac{dL}{dx}(x) = -\frac{16 w (x - x_0) A}{\pi (4 (x - x_0)^2 + w^2)^2} \quad (20)$$

In diesem Protokoll bezieht sich „Linienbreite“ stets auf die FWHM: *Full width at half maximum* – also die volle Breite der Kurve bei halber maximaler Höhe (vgl. Skizze).

5 Experimentelle Grundlagen: ESR

5.1 Aufbau

In Abb. 5 ist der Aufbau des ESR-Versuchs Schematisch aufgezeichnet. Auch hier werden die Mikrowellen mittels eines Klystrons erzeugt und in Hohlleitern transportiert. Der Einwegeleiter direkt dahinter verhindert, dass reflektierte Mikrowellen wieder in das Klystron gelangen.

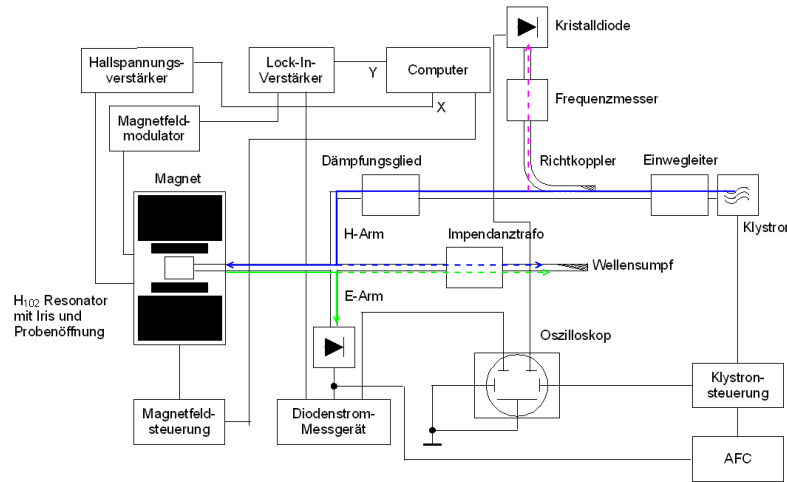


Abbildung 5: Aufbau des ESR-Versuchs. Blau durchgezogen ist die einlaufende Mikrowelle, die Reflektierte ist grün. Gestrichelt sind die Mikrowellen gezeichnet, die absorbiert werden.

Ein kleiner Teil der erzeugten Mikrowellen wird ausgekoppelt (dazu liegen zwei Hohlleiter direkt nebeneinander und sind an bestimmten Stellen durchbrochen und dadurch verbunden) und die Frequenz wird gemessen (vgl. Kap. 3.5).

Der Rest läuft durch einen einstellbaren Dämpfer (damit die Diode keine zu starken Intensitäten abbekommt) zu einem sog. *Magischen T*. Durch seine spezielle Bauart werden die Mikrowellen zu gleichen Teilen in zwei verschiedene, entgegengesetzte, Richtungen geleitet: Der eine Teil wird in einem Wellensumpf vernichtet (die Mikrowelle wird praktisch ohne Reflektion absorbiert), der andere Teil läuft in den Messresonator.

Dieser steht zwischen zwei Lorentzspulen, die ein homogenes Magnetfeld \mathbf{B}_0 darin erzeugen. Zudem sind zwei kleinen Spulen angebracht, die das große B-Feld \mathbf{B}_0 leicht variieren – dies ist wichtig für die Messung; vgl. Kap. 5.2. Die Stärke des Magnetfelds im Resonator wird durch eine Hallsonde gemessen.

Die Mikrowellen, die den Resonator wieder verlassen, kommen wieder in das Magische T, wo sie so aufgeteilt werden, dass die Hälfte im Wellensumpf absorbiert wird und die andere Hälfte gelangt in eine Messdiode. Die hier gemessenen Daten werden demoduliert (vgl. wieder Kap. 5.2) und am Computer auf die y -Achse der Diagramme aufgetragen, die x -Achse bildet die Spannung, die an der Hallsonde anliegt und proportional zum B-Feld im

Resonator ist.

5.2 Lock-In-Messverfahren

Mit den beiden in Kap. 5.1 erwähnten kleinen Spulen wird das Magnetfeld B_0 leicht – sinusförmig – variiert. Frequenz und Amplitude der Variation gehören zu den später zu optimierenden Parametern.

In Abb. 6 ist skizziert, wie sich die Modulation des B-Feldes auswirkt: Die große Kurve ist die Absorptionskurve⁵ der Probe aufgetragen über das B-Feld. Unten sieht man die Variation des Signals an einer Stelle (gestrichelte Linie) mit bestimmter Amplitude (durchgezogene Linie). Hier ist die Vertikale eine Zeitachse. An der Kurve sieht man jeweils nach rechts das Signal weglaufen, das generiert wird – hier ist die Horizontale eine Zeitachse. Hier ist die Amplitude des Signals dadurch bestimmt, wie steil die Absorptionskurve an der Stelle der vertikalen gestrichelten Linie ist – deshalb erhält man in den Plots stets die *differenzielle* Absorptionskurve, weil man stets die Steigung, also die Ableitung, der eigentlichen Kurve misst.

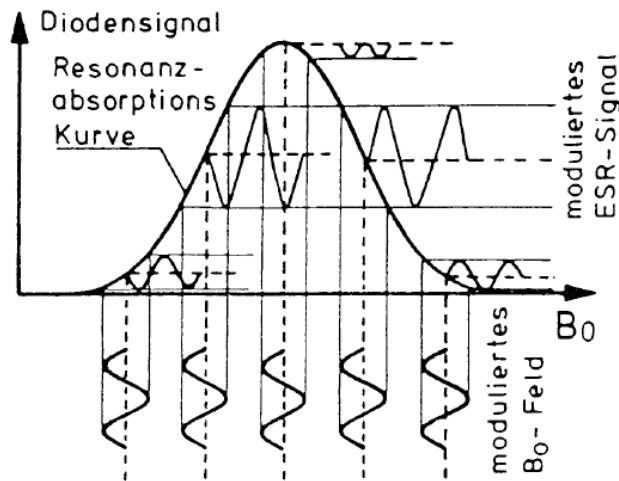


Abbildung 6: Messverfahren: Modulation des B-Feldes. Bild von Bietsch, W. und W. Hartl: Elektronenspinresonanz (ESR)

Wichtig ist jetzt noch, dass die Signale, die nach rechts weglaufen zeitlich gemittelt werden. Im Endeffekt erhält man dadurch die horizontalen gestrichelten Linien. Dies ist die Demodulation des aufmodulierten Signals. Dadurch sinkt die Auflösegenauigkeit – und es steigt die Linienbreite – wenn

⁵Eigentlich müsste die Kurve nach unten zeigen, weil ja bei Absorption das Diodensignal kleiner wird. Die Vorzeichenumkehr ist ein technischer Effekt des Lock-In-Amplifiers.

man eine große Amplitude verwendet, weil die Mittlung über einen größeren B-Feld-Bereich geht.

5.3 Automatic Frequency Control (AFC)

Bei dem Versuch ist es wichtig, dass die Mikrowellenfrequenz möglichst konstant ist. Wir verwenden deshalb ein sog. AFC. Das Klystron muss so feinabgestimmt werden, dass es in einem $U_{\text{Reflektor}}-P_{\text{Diode}}$ -Diagramm ein symmetrisches Minimum hat. Das Minimum kommt durch Absorption im Resonator zustande. „Symmetrisch“ bedeutet hier, dass die Maxima neben dem Minimum gleich hoch sein sollen und dass die „Hänge“ des Minimums auf beiden Seiten möglichst gleich sind. Das AFC „erkennt“ dann das Minimum und sobald das Klystron von der Frequenz abweicht, wird seine Reflektorspannung leicht angepasst um es wieder auf die richtige Frequenz zu bringen.

Das Klystron muss derartig jedesmal abgestimmt werden, wenn eine Probe gewechselt wurde (oder aus sonstigen Gründen die Dämpfung zu hoch war als dass die hintere Diode das AFC hinreichend mit Daten versorgen konnte). Auch ist es wichtig, vor jeder Messung zu überprüfen, ob das Klystron seine Frequenz hält, weil die Messung sonst keine sinnvollen Daten liefert.

6 Mikrowelle

6.1 Kennlinie der Detektordiode

In Abb. 7 sieht man, dass die gemessene mit der tatsächlichen Dämpfung linear zusammenhängt – allerdings mit zwei verschiedenen Linearitäten (deshalb auch zwei verschiedene lineare Fits).

Erwartet hätten wir einen einfacheren linearen Zusammenhang. Dass es sich nicht um eine Ursprungsgerade handelt, ist durch die logarithmische Auftragung der Dämpfung nicht weiter verwunderlich.

Interessant ist auch, dass keine der beiden Geraden parallel zu $f(x) = x$ ist. Selbst wenn man den Offset (y -Achsenabschnitt) der Messwerte verschiebt, so erhält man in keinem Messbereich die korrekte Dämpfung direkt von der Diode angezeigt.

Im ersten – kleinen – Kennlinienbereich gibt die Messung mit Diode eine zu niedrige Dämpfung an; sie misst also eine zu hohe Intensität.

Beachtet man, dass wir bei den Messungen stets mit logarithmischen Größen rechnen, so kann man sich den Kurvenverlauf auch quantitativ erklären: Der erste „steilere“ Bereich ist der „quadratische“ Bereich der Diode, dahinter

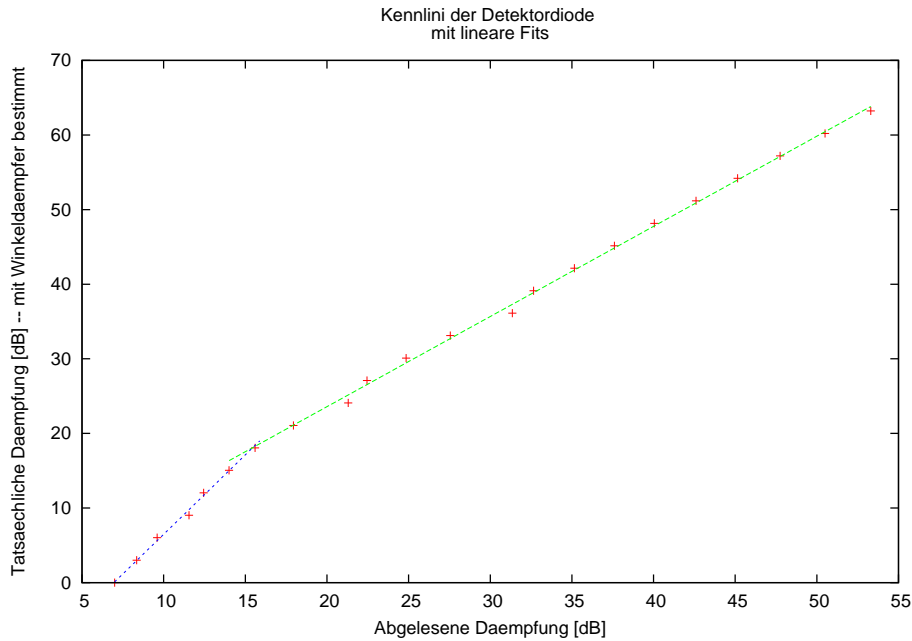


Abbildung 7: Kennlinie der Detektordiode – tatsächliche über gemessene Dämpfung

geht sie in den Proportionalbereich über. Durch die Logarithmierung entsprechen diese Potenzen den Steigungen der Kurve.

6.2 Kalibrierkurve Foliendämpfer

In Abb. 8 ist die Kalibrierkurve des Foliendämpfers aufgenommen. Im Bereich für nur wenig eingeschobene Folie ist die Dämpfung quadratisch angefitet, für stärker eingeschobene Folie linear. Ab ca. 5mm Eintauchtiefe der Folie ist dieser lineare Fit nicht mehr gültig.

In Abb. 9 ist zum Vergleich eine logistische Kurve angefitet. Offensichtlich passt sie wesentlich besser zu dem Messwerten; die Fits in Abb. 8 sind gewissermaßen die Taylorentwicklung der besseren Kurve. Die logistische Kurve hat die Vorschrift

$$D(x) = \frac{63.49852}{1 + \exp(-1.026462 * (x - 3.897382))} . \quad (21)$$

Die Eintauchtiefe bezeichnet hier den Abstand der parallelen leitfähigen Folie von der Außenwand. Innerhalb des Hohlleiters ist die E-Feld-Verteilung theoretisch im Idealfall eine Sinuskurve (also $E = E_0 \sin(x)$, wobei x die

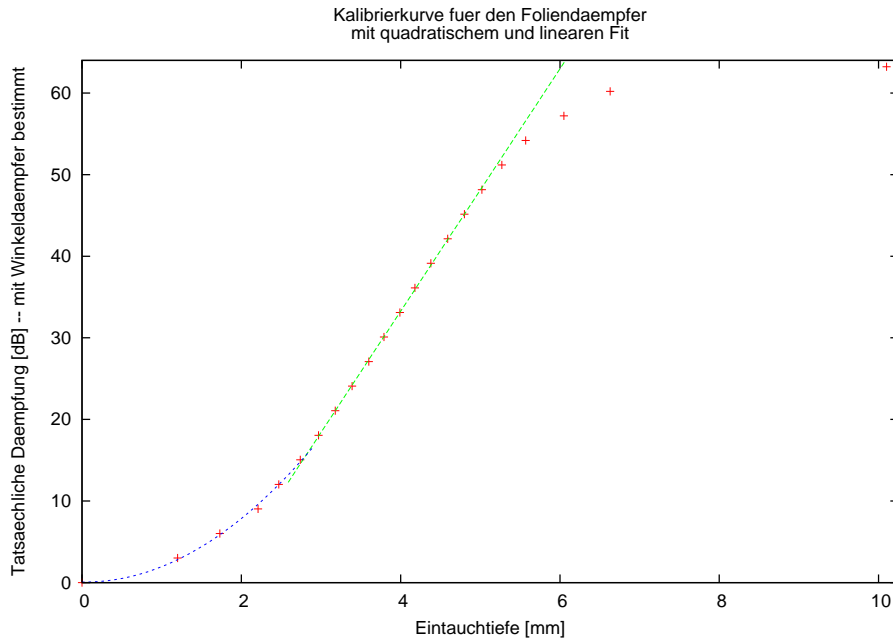


Abbildung 8: Kalibrierkurve des Foliendämpfers – Tatsächliche Dämpfung über Eintauchtiefe

Entfernung von der Wand ist). In der Praxis wird es zu einem ähnlichen Verlauf kommen.

Ist der Foliendämpfer komplett eingefahren, so liegt an ihm nur ein sehr kleines E-Feld vor, was von Randbedingungen im Hohlleiter diktiert wird. Damit sind die ohmschen Verluste in der Folie auch nur sehr klein ($P_{\text{Verlust}} \propto E^2$). Je weiter das Fähnchen in die Mitte geht, desto größer ist hier das E-Feld und damit die ohmschen Verluste und damit auch die Dämpfung. Das E-Feld steigt stark an – ebenso also die Dämpfung und damit unsere Kurve – und geht schließlich in einen Sättigungsbereich über. Hier hat eine Verschiebung der Dämpfungsfolie dann immer weniger Effekt.

Eine durch diese Überlegung erhaltene Kurve ist ebenfalls in Abb. 10 angegeben. Man sieht (an den Boxen – sie geben die Abweichung von den Messwerten an), dass sie für die „mittleren“ Werte – also Eintauchtiefen zwischen 2 mm und 8 mm – eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten zeigt, am Rande jedoch nicht mehr übereinstimmt. Dies liegt vermutlich daran, dass in der Realität das E-Feld nicht wirklich auf 0 V/m abfällt – außerdem hat auch hier der Foliendämpfer eine dämpfende Wirkung, weil er eine endliche Dicke hat.

Möchte man die Kalibrierkurve als „Arbeitswerkzeug“ verwenden – also

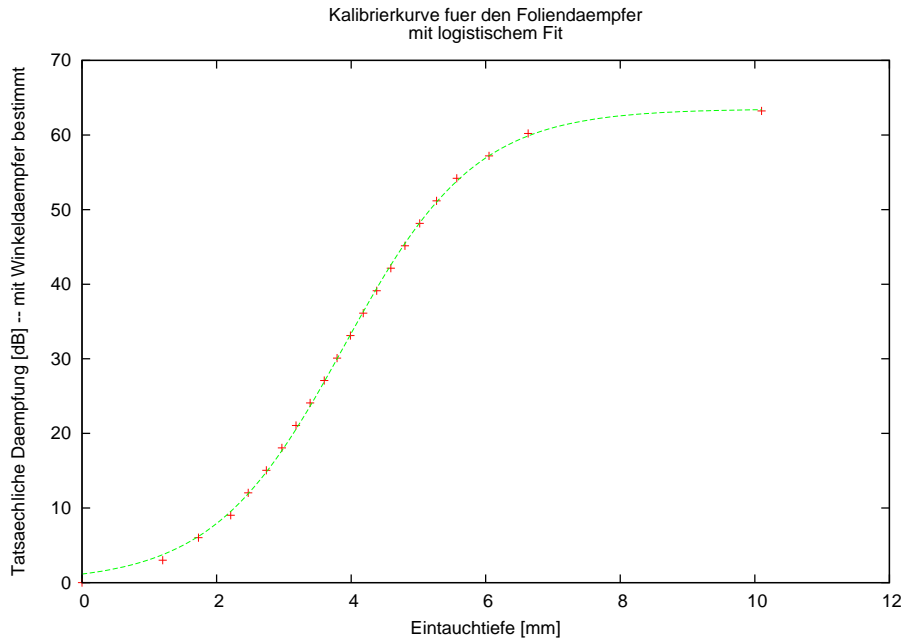


Abbildung 9: Kalibrierkurve des Foliendämpfers – Tatsächliche Dämpfung über Eintauchtiefe.

nur um die tatsächliche Dämpfung herauszubekommen, wenn man die Eintauchtiefe kennt – so kann man getrost (21) verwenden. Die Theoriekurve verifiziert die zugrundegelegte Theorie.

6.3 Charakteristik der Klystronmoden

Abb. 11 zeigt eine Übersicht über die einzelnen Moden, in Abb. 12 sind sie nochmal einzeln aufgeführt.

Wir bestimmen die Bandbreite stets als FWHM (vgl Kap. 4.7) der Amplitude.

Die Abstimmempfindlichkeit A geben wir als

$$A = \frac{\Delta\nu}{\Delta U} \quad (22)$$

an.

So ergeben sich die folgenden Größen (abgelesen aus den Schaubildern):

Spannung bei Maximum [V]	$\Delta\nu$ [MHz]	ΔU [V]	A [MHz/V]
175.0	99.1	31.4	3.14
121.4	124.1	22.4	5.54
80.4	122.0	15.0	8.13

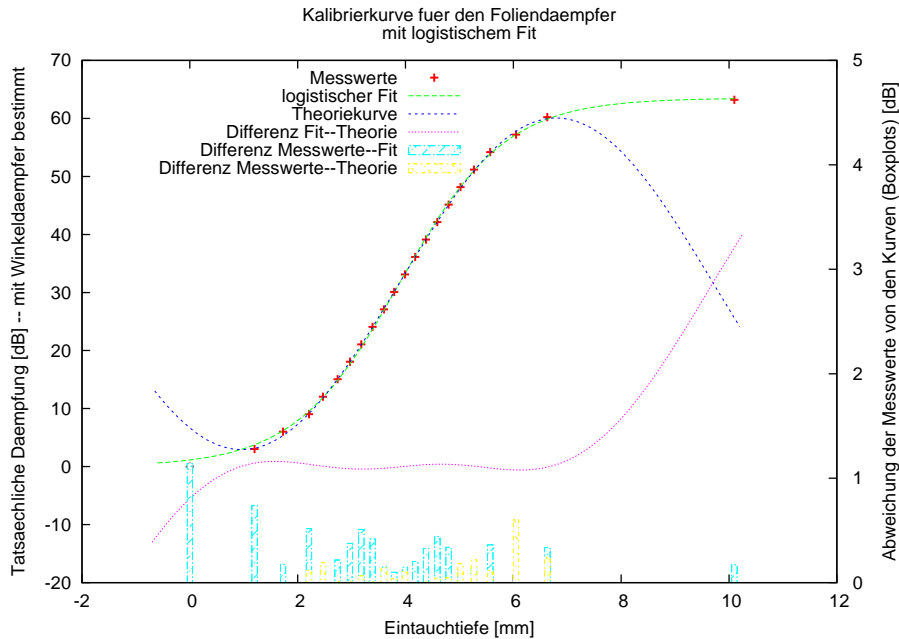


Abbildung 10: Kalibrierkurve des Foliendämpfers – Tatsächliche Dämpfung über Eintauchtiefe. Hier ist einmal eine logistische Kurve angefittet – weil die Messwerte eben so aussehen – und eine Theoriekurve, die die Wellenverteilung im Leiter zugrundelegt.

Man sieht deutlich, die Abstimmgenauigkeit bei großen Spannungen besser ist, ebenso ist hier (Vgl. Abb. 11) die absolut erreichbare Leistung am größten.

6.4 Wellenlängen im Leiter

Es ist experimentell sinnvoller, ein Maximum zu suchen, das SWR auf diese Dämpfung eingestellt zu lassen, und dann mit dem Stehwellen-Detektor weitere Maxima zu suchen. Anschließend stellt man den Stehwellen-Detektor und damit auch das SWR auf ein Minimum ein und bestimmt alle Minima nacheinander.

Wir haben jetzt zu beachten, dass die Intensität mit $I \propto E^2$ geht. D.h. wenn wir den Abstand zwischen zwei Maxima bzw. zwischen zwei Minima berechnen, so bekommen wir nicht die Wellenlänge, sondern nur die *halbe* Wellenlänge, weil $E \propto \cos(y) \Rightarrow I \propto \cos^2(y)$.

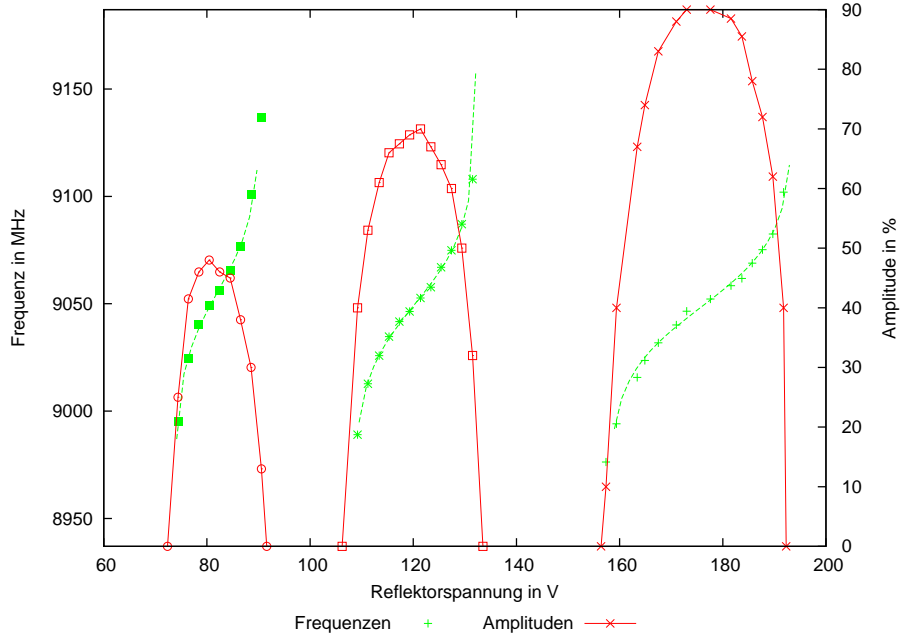


Abbildung 11: Übersicht über die Klystronmoden mit Leistung und Frequenzen über Spannung

Nach Auswertung aller – verwertbaren – Daten⁶ erhält man

$$\lambda_h = 50.28 \text{ mm} \pm 2.76 \text{ mm} , \quad (23)$$

wobei „ \pm “ stets die mittlere Abweichung vom Mittelwert angibt.

Zur Kontrolle haben wir die Messung noch mit Oszilloskop und einer sinusförmigen Reflektorspannung durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass wir an einem Oszilloskop direkt die Spannung des Reflektors (x -Achse) und der Diode (y -Achse) anschließen konnten. Hier kann man beim verschieben des Frequenzmessers einen kleinen Dip wandern sehen und diesen so gut auf die Frequenz einstellen, außerdem die Maxima und Minima besser beobachten als im SWR-Meter, weil dieses bei unserem Versuch sehr stark geschwankt hat, sodass man nicht sicher sein konnte, ob man sich wirklich an einem Minimum befindet oder ob gerade nur der Messzeiger schwankt. Die so erhaltene Wellenlänge

$$\lambda_h^{\text{sin}} = 48.34 \text{ mm} \pm 1.92 \text{ mm} . \quad (24)$$

ist einfach ein Vergleichswert für die Größenordnung.

Die Frequenz, bei der wir diese Versuche durchgeführt haben, lag bei ca.

$$\nu = 9109.5 \text{ MHz}$$

⁶Offensichtliche Ausreißer wurden gestrichen

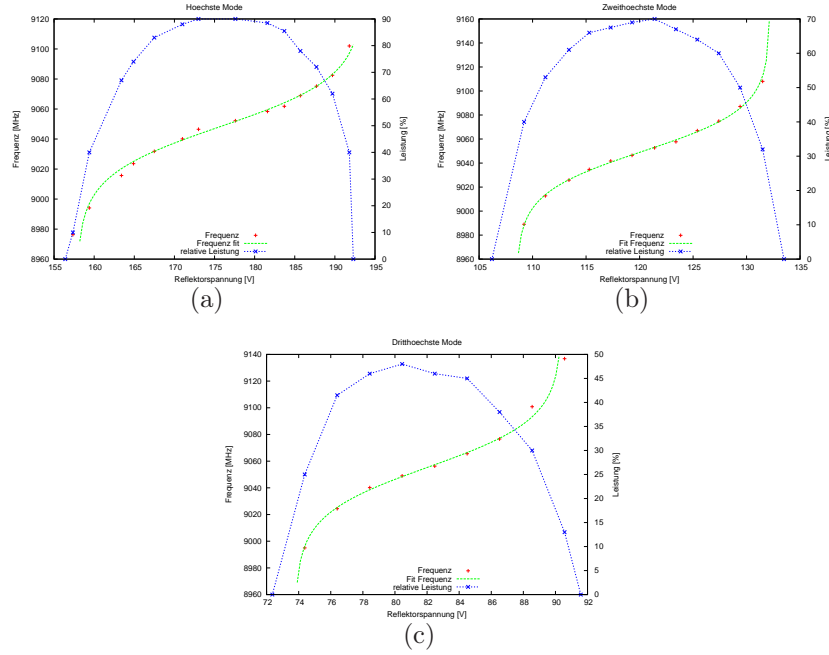


Abbildung 12: Die drei Moden einzeln

was einer Vakuumwellenlänge (wir nehmen an, dass $c_{\text{Luft}} = 1$ gilt) von

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu} = 32.9 \text{ mm}$$

entspricht.

Bei uns handelt es sich vermutlich um eine Grundmode, also $m = 1$ und $n = 0$. Aus den Din-Norm-Bestimmungen des Wellenleiters („R100“) folgt

$$a = 22.869 \text{ mm} \text{ und } b = 10.160 \text{ mm} .$$

Berechnet man mit diesen Werten aus (1) λ_H für $m = 1$ und $n = 0$, so erhält man

$$\lambda_H = 47.38 \text{ mm} .$$

Dass es sich um eine andere Mode als die angenommene handelt kann man ausschließen, weil für größere m, n die Wurzel stets negativ wird und damit $\lambda_H \notin \mathbb{R}$.

Wir haben damit eine Differenz zwischen den aus der Frequenz berechneten und den gemessenen Werten von

$$\text{absolut: } \Delta\lambda_h = 0.96 \text{ mm} \text{ und relativ: } \delta\lambda_h = \frac{\Delta\lambda_h}{\bar{\lambda}_h} = 0.020 ,$$

wobei wir die Messwerte aus der Sinus-Messung verwendet haben, weil wir hier genauer (als mit dem stark schwankenden SWR-Meter) bestimmen konnten, wann wir ein Maximum und wann wir ein Minimum an der Sonde haben.

Die Abweichung zwischen dem Theoretischen und dem Gemessenen Wert liegt offenbar innerhalb der Genauigkeit von λ_h , weswegen wir damit eigentlich glücklich sein können.

6.5 Stehwellenverhältnis

Wir konnten nur die Versuche mit Kurzschluss durchführen. Beim Wellensump konnten wir keine stehenden Wellen nachweisen: Die Ausschläge gingen im Rauschen unter. Mit dem Wellensumpf konnten wir lediglich die Frequenz $\nu \approx 9042.0$ MHz bestimmen.

6.5.1 3dB-Methode

Ein Minimum lag bei 68.72 mm und 24.55 dB. Der Wert $24.55 \text{ dB} - 10 \lg 2 \approx 21.54 \text{ dB}$ wurde angenommen bei

$$d_1 = 79.4 \text{ mm} \text{ und } d_2 = 79.64 \text{ mm} \Rightarrow \Delta d = 0.24 \text{ mm} .$$

Damit folgt mit $\lambda_h = 50.28 \text{ mm}$ aus Kap. 6.4, eingesetzt in Gl. (9)

$$S = \sqrt{1 + \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi \Delta d}{\lambda_h}}} = 66.70 .$$

Leider ist in dieser Messung ein Fehler, weil wir beim Versuch selbst die Kalibrierkurve für die Diode hätten verwenden müssen. Doch der Fehler ist nicht besonders groß, weil für diese Werte (über 14dB) der zweite lineare Fit aus Abb. 7 gültig ist und dieser nur wenig von der Identität $f(x) = x$ abweicht.

6.5.2 SWR-Meter-Methode

Das Maximum lag bei 10.70 dB, das Minimum bei 24.55 dB; es folgt aus Gl. (10)

$$S = 10^{\frac{D_{\max} - D_{\min}}{20}} = 4.93 . \quad (25)$$

Hier haben wir aber noch auf die Angaben der Diode vertraut. Liest man aus Abb. 7 die korrekten Werte ab, so bekommt man mit $D'_{\max} = 7.97 \text{ dB}$ und $D'_{\min} = 29.07$ den neuen Wert

$$S' = 10^{\frac{D'_{\max} - D'_{\min}}{20}} = 11.35 .$$

6.5.3 Abschwächungsmethode

Sucht man bei abgeschalteter Dämpfung ($x_0 = 0$ mm) ein Maximum und ein Minimum und dämpft dann mit dem Foliendämpfer das Maximum (also mit der Messsonde auf das Maximum eingestellt) so lange, bis man den Wert des Minimums erhalten hat – der Foliendämpfer hat dann die Eintauchtiefe $x_1 = 4.46$ mm – so kann man mit Gl. (10) wieder S berechnen, indem man mit der aus dem Fit gewonnenen Gleichung (21) die jew. Dämpfungen bestimmt. Diese sind $D_{\max} = 0$ dB und $D_{\min} = 40.67$ dB. Es gilt dann

$$S = 108.01 .$$

6.5.4 Vergleich der Methoden

Die direkte Messmethode (also SWR-Meter-Methode) eignet sich gut für Messungen im „quadratischen“ Bereich der Diode. Dies ist bei uns der steile Bereich bis zu gemessenen 14dB. Damit ist diese Methode gut für kleine SWR geeignet.

Bei zu großen SWR kann die Leistung an der Detektordiode so hoch sein, dass diese nicht mehr im quadratischen Bereich arbeitet.

Um diese „Überlastung“ zu überwinden verwendet man die 3-dB-Methode. Bei dieser muss die Diode nicht mehr im quadratischen Bereich arbeiten liegen (also über 14dB). Damit eignet sie sich am besten für die Messung großer SWR.

Die Abschwächungsmethode versucht, Fehler auszumärzen, die sich dadurch ergeben, dass man nicht mehr im quadratischen Bereich der Sonde arbeitet. Der Fehler dieser Methode hängt von der Genauigkeit des (Folien)Dämpfers ab. Hiermit kann man große SWR bestimmen.

6.5.5 Mit Anpassung durch Gleitschraubentransformator

Nach einiger Suche konnten wir eine Eintauchtiefe $z = 10.0$ mm und $y = 96.9$ mm finden, sodass sich bei Fehlanpassung des Exponentialhornes auf der ganzen Reichweite des Stehwellendetektors die Messwerte nur wenig änderten: Ein Maximum lag im Oszilloskop bei 0.50 V, ein Minimum bei 0.21 V, also einer Differenz von $\Delta U = 0.29$ V.

7 ESR-Spektroskopien

7.1 Resonatorgüte

Die Güte des Resonators **ohne eingebaute Proben** ist (Berechnung stets nach (6)):

$$Q^{\text{leer}} = 2164.7 \text{ bei } \nu_0 = 9.525 \text{ GHz} .$$

Die Güte des Resonators mit der eingesetzten Probe „**polykristallines DPPH**“ ist

$$Q^{\text{DPPH}} = 2058.9 \text{ bei } \nu_0 = 9.514 \text{ GHz} ,$$

also wird die Güte durch das Einführen der Probe nur leicht verschlechtert.

Für **polykristallines Kupfersulfat** ist die Güte

$$Q^{\text{Cu}^{2+}} = 2245.6 \text{ bei } \nu_0 = 9.514 \text{ GHz} ,$$

also etwas besser als ohne Probe und für **wässrige Mangan-II-Lösung**

$$Q^{\text{Mn}^{2+}} = 2060.4 \text{ bei } \nu_0 = 9.523 \text{ GHz} ,$$

also wieder so wie beim DPPH.

Wenn die Probe im Resonator Mikrowellenenergie absorbiert, so verringert sich Q , weil die „Energieverluste“ größer sind – vgl. Gl. (7). Wir sind deshalb etwas verwirrt, dass die Güte mit der Kupferprobe besser ausgefallen ist.

Ebenfalls interessant ist, dass eine Probe eigentlich die Impedanz des Resonators ändert und dadurch ergibt sich eine neue Resonanzfrequenz. Diese muss man einstellen, um weiterhin kritisch zu koppeln. Bei der Mangan-Lösung haben wir jedoch praktisch die selbe Frequenz wie beim leeren Resonator und trotzdem ist die Güte anders.

Um zu sehen wie relevant unsere Ergebnisse sind ist nun eine Fehlerrechnung unabdingbar. In diese wird die Umrechnungsfunktion einbezogen, welche uns den Wert welchen wir vom Frequenzmesser ablesen in unsere wahre Frequenz umrechnet:

$$\nu = K - c \cdot x , \quad (26)$$

wobei hier x_0 der an der Mikrometerschraube abgelesene Wert (in mm) von ν_0 , usw. ist, $K = 10.529 \text{ GHz}$ und $c = 0,1284 \text{ GHz / mm}$.

Diese Formel wird dann in Gleichung (6) eingesetzt und man erhält:

$$Q = \frac{K - cx_0}{|c(x_r - x_l)|} \quad (27)$$

Da man davon ausgehen kann, dass beim Bestimmen von x jeweils (beim Oszilloskop und Frequenzmesser) ein Fehler mindestens in der letzten Nachkommastelle gemacht wurde geht man von $\Delta x = 0.003 \text{ GHz}$ aus. Bei den Werten aus der Umrechnungsformel kann man ebenfalls von einem Fehler in der letzten bestimmten Stelle ausgehen, daher $\Delta K = 0.001 \text{ GHz}$ und $\Delta c = 0.0001 \text{ GHz/mm}$.

Die sich ergebende Fehlerfortpflanzung für Q lautet dann

$$\Delta Q = \frac{K}{c^2(x_r - x_l)} \Delta c + \left(\frac{1}{x_r - x_l} + \frac{2(K - cx_0)}{c(x_r - x_l)^2} \right) \Delta x + \frac{\Delta K}{c(x_r - x_l)} . \quad (28)$$

Daraus ergeben sich dann folgende Werte:

$$\begin{aligned} \Delta Q^{\text{leer}} &= 416.5 \\ \Delta Q^{\text{DPPH}} &= 327.9 \\ \Delta Q^{\text{Cu}} &= 467.7 \\ \Delta Q^{\text{Mn}} &= 373.1 . \end{aligned}$$

Damit können die ungewöhnlichen Ergebnisse von oben leicht durch Fehler erklärt werden. Die Aussage der Messung der Resonatorgüte beläuft sich so allerdings dann darauf, dass sie sich beim Einsetzen verschiedener Proben nicht weitläufig ändert.

Für die Güte gilt

$$Q = \frac{1}{\frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_s}} \text{ mit } Q_s = \frac{1}{4\pi\eta\chi''} \quad (29)$$

D.h. sie addiert sich wie parallele Widerstände aus den Güten von leerem Resonator Q_0 und der Probe Q_s . In der zweiten Formel ist nun η der Filling-Factor (gibt an, welchen Anteil des Resonators die Probe belegt) und χ'' die Mikrowellen-Suszeptibilität des Materials.

Für uns entscheidend ist, dass diese Größen von der *Relaxationszeit* T_2 der Ausrichtung von $\boldsymbol{\mu}$ im B-Feld abhängen.

7.2 Bestimmung guter Parameter des ESR-Aufbaus

Um eine optimale Konfiguration zu erhalten, hatten wir folgende Idee:

1. Wir setzen alle Parameter so, dass der „interessante“ Bereich der Kurve auf dem Bildschirm liegt (also insbesondere muss die Dämpfung so eingestellt werden, dass die y-Achse nicht überschritten wird, also alle Messwerte innerhalb ± 10 liegen).

Hier kann man schon sehen, dass man – wie erwartet – die Kurvenhöhe durch die Dämpfung einstellen kann: Vgl. Abb. 13(c).⁷

2. Nur die Frequenz der Magnetfeldmodulation wird verändert und die optimale Frequenz wird bestimmt. Wir haben dabei versucht die Dämpfung so anzupassen, dass wir weiterhin den Messbereich weitgehend ausnutzen.

Bei uns sah es so aus als würden kleine Frequenzen schärfere Kurven ergeben. Siehe Abb. 13(a). Als gute Frequenz haben wir so $\nu = 20\text{kHz}$ bestimmt.

Was wir nicht beachtet haben, war die Tatsache, dass bei anderen Stoffen der Amplitudenausschlag bei Resonanz auch bei abgeschalteter Dämpfung sehr gering sein kann, d.h. dass auch noch so schön schmale (d.h. scharfe) Kurven uns wenig bringen, wenn sie in der Intensität so schwach sind, dass sie im Rauschen untergehen. In 13(b) sieht man, dass die Amplitude bei großen Frequenzen abnimmt. (Vgl. Kap. 7.3.)

3. Anschließend haben wir die Amplitude des aufmodulierten B-Feldes⁸ variiert und dabei die Dämpfung wieder so angepasst, um den Messbereich wieder weitestgehend auszunutzen. Bei kleinen Amplituden hatten wir scharfe Linien – vgl. 13(d).

Den schärfsten Peak haben wir bei ca. $A = 3\text{ V}$ ermittelt.

4. Dann haben wir die Integrationszeit variiert.⁹ Hier sieht man lediglich, dass bei kleiner Integrationsdauer die Kurve stärker verwackelt ist. Vgl. Abb. 13(e) Bei sehr großer Dauer würde die Kurve wohl verschmieren, so große Zeiten konnten wir aber gar nicht einstellen. Um auf Nummer sicher zu gehen haben wir eine recht kurze Integrationszeit gewählt.

Insgesamt ergaben sich hier als beste Einstellungen:

Frequenz der Modulation:	20 kHz
Amplitude der Modulation:	3 V
Integrationszeit:	30 ms
Dämpfung:	7 dB

⁷Für die Verschiebung der Kurve nach links siehe Absatz unten.

⁸Bzw. eigentlich die Amplitude der Ansteuerungsspannung des B-Feldes

⁹Im Programm muss man entsprechend den Delay anpassen: Ist der Delay kleiner als die Integrationszeit, so macht das keinen Sinn, weil dann mehrmals Daten abgefragt werden, obwohl das Messgerät noch beim selben auszugebenden Wert beim integrieren ist – also der selbe Wert mehrfach aufgenommen wird.

Leider ergab sich, nachdem wir lange die verschiedenen Einstellungen durchvariiert hatten, dass die Kurven sich auch völlig ohne unser Zutun veränderten – vgl. Abb. 13(f). Woran genau das liegt können wir nicht sagen, es war an dem entsprechenden Versuchstag aber sehr heiß bei uns. Möglicherweise hat sich also bspw. ein bestimmtes Bauteil aufgeheizt und verbogen etc.

Die Parameter die wir gefunden haben, sollten eine möglichst kleine Linibreite der Kurven ermöglichen. Für manche Messungen war dadurch aber die Amplitude des Messsignals so viel zu klein, dass die Messungen im Rauschen untergingen. Dann mussten wir Parameter so abändern, dass wir noch einen Linienverlauf durch das Rauschen sehen konnten – entsprechend vergrößerte sich hier aber die Linienbreite.

7.3 Einfluss der Parameter

Erhöht man die Modulationsamplitude so steigt die Amplitude der Kurven. Wir haben das besonders geschickt [Ironie] gemacht, weil wir die Dämpfung mit angeglichen haben. Weil wir aber auch die Dämpfung variiert haben, können wir über die angepasste Dämpfung nachträglich abschätzen, wie hoch die Kurve eigentlich sein sollte. Daraus ergibt sich obige Behauptung. Diese passt zu der Aussage aus 7.2: Hier hatten wir gesagt, dass wir bei kleinen Amplituden eine scharfe Kurve bekommen.

Beide Effekte kann man durch das Messverfahren erklären; vgl. dazu auch Kap. 5.2. Wird die Amplitude der unteren Kurven (bezieht sich auf Abb. 6) erhöht, so wird auch die der rechts weglaufenden erhöht – das ist eben das was wir beobachten.

Erhöht man die Modulationsfrequenz, erkennt man, dass die Amplitude der Kurven abnimmt.

Dies hat damit zu tun, dass das modulierende B-Feld von einer kleinen Spule erzeugt wird. Was wir variieren (und messen) können ist die Frequenz der ansteuernden Spannung. Da eine Spule einen frequenzabhängigen Widerstand $Z = i\omega L$ hat, hat die Spule für höhere Frequenzen eine höhere Impedanz ($\Im Z$). Das Magnetfeld etabliert sich nicht sofort, weil die das B-Feld aufbauende Spannung durch eine Induktionsspannung gehemmt wird. Das B-Feld folgt der Spannung also nicht exakt sondern „hinkt“ hinterher. Für große Frequenzen wird dieses Verhalten immer problematischer, weil die Spannung in der Spule ihre Höchstwerte nicht mehr erreichen kann, weil sie vorher schon „abgedämpft“ wird. Je größer die Frequenz, umso weniger weit schafft es die Spannung in der Spule – und damit wird für hohe Frequenzen

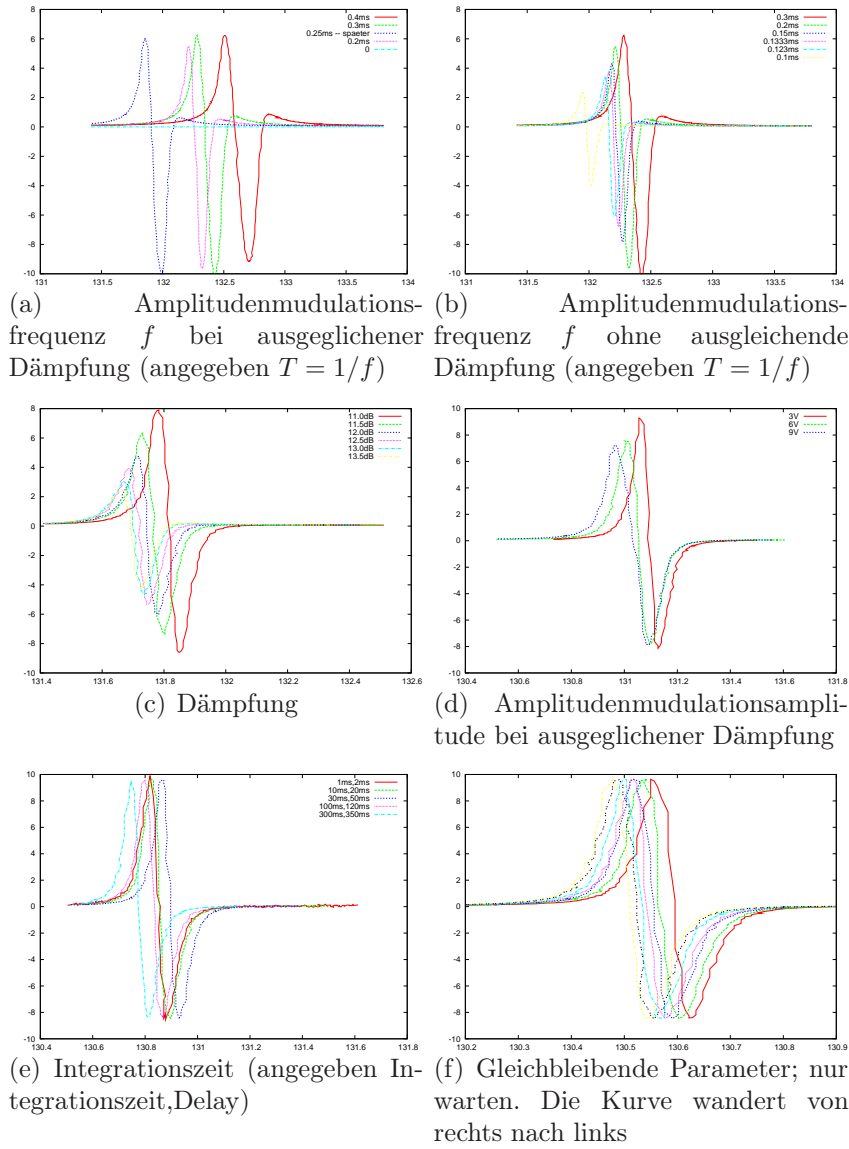


Abbildung 13: Kurvenveränderung bei Variation der Parameter; jeweils absorption in relativer Einheit über Spannung in mV – bzw. B/κ in mT.

bei gleichbleibender Maximalspannung \hat{U} der Sinusspannung trotzdem das B-Feld kleiner.

7.4 Kalibrierung mit DPPH

Polykristallines DPPH wird oft zum Eichen ebensolcher Versuche verwendet. Es hat einen g -Faktor von

$$g^{\text{DPPH}} = 2.0036 . \quad (30)$$

Wir verwenden die Formel

$$h\nu = \hbar\omega = g\mu_B B_0 \quad (31)$$

von der die Frequenz ν bekannt ist, weil wir diese bei jedem Versuch mit dem Frequenzmesser bestimmen, das Bohr'sche Magnetron μ_B ist eine Konstante und g ist in (30) angegeben.

Bei unseren Messungen brauchen wir eigentlich stets eine Intensitätskurve in Abhängigkeit des angelegten B-Feldes B_0 – haben aber nur die Spannung, die an einer Hallsonde abfällt. Für diese Hallspannung gilt

$$U_H \propto B_0 \text{ also } B_0 = \varkappa U_H . \quad (32)$$

Dadurch, dass sich die Kurven ständig verschoben haben, haben wir vor und nach wichtigen Messungen eine Kalibrierung mit bekanntem g -Faktor gemacht – also besagtes \varkappa aus (32) bestimmt: Bei einer Eichung ist im Resonanzfall ν und U_H bekannt; man verwendet dann

$$\varkappa = \frac{h\nu}{g\mu_B U_H} . \quad (33)$$

In Tab. 1 ist aufgezeigt, wie sich \varkappa bei verschiedenen Eichungen unter den selben Bedingungen ändert. Wir können \varkappa also höchstens mit einer Genauigkeit von $\Delta\varkappa = 0.05 \text{ T/V}$ angeben. Auf diese Abschätzung kommen wir, wenn wir annehmen, dass \varkappa ähnlich weiterwächst und die Zeit vergleichen, die wir für die einzelnen Versuche benötigt haben.

ν [GHz]	U_H [mV]	\varkappa [mT/mV]
9.5162	130.27	2.6049
9.5157	130.09	2.6084
9.5152	129.85	2.6131
9.5287	129.75	2.6188

Tabelle 1: Verschiedene Werte für \varkappa

7.5 Fehlerabschätzung durch den „Thermischen Drift“

Um nun zu sehen welchen Einfluss dieser als thermischer Drift angenommene Fehler auf spätere Ergebnisse hat wollen wir eine Fehlerabschätzung für g^{Mn} anstellen.

Aus Tabelle 1 sehen wir, dass \varkappa über die Zeit in der mehrere Messungen direkt nacheinander durchgeführt wurde um ca. 0,5% variiert.

Für die Messungen mit Mn^{2+} ist es, da hier mehr Zeit verstreicht, wegen Probenwechsel usw., sinnvoll einen Fehler von 1% anzunehmen. Dieser Fehler überträgt sich direkt auf das Mittel des B-Feld-Wertes für Mn, also $\Delta B_0 = 339,2313 \text{ mT}$.

Mit Gl. (13) ergeben sich dann Werte für g^{Mn} , $g_+ = 1,9860$, $g_0 = 2,0058$, $g_- = 2,0261$. Die Abweichung liegt bei ca. ± 0.02 , also bei ungefähr 1%, was doch als relativ großer Einfluss betrachtet werden kann.

Betrachten wir dem gegenüber eine Variation der Frequenz in der letzten messbaren Stelle so erhalten wir für g^{Mn} lediglich eine Änderung in der fünften Nachkommastelle, wohingegen der thermische Drift eine Änderung in der zweiten Nachkommastelle bewirkt hat.

Für genauere Messungen müsste dieser thermische Drift also genauer untersucht und gegebenen Falls herausgerechnet werden.

7.6 Verdünnung des DPPH

Für mehrere Verdünnungen von DPPH wurden ESR-Spektren aufgenommen. Wir haben mehrere Eichungen vor und zwischen den Versuchen durchgeführt. Die \varkappa unterscheiden sich in der zweiten Nachkommastelle. Als Mittelwert erhält man

$$\varkappa = 2.6094 \frac{\text{mT}}{\text{mV}} .$$

In Abb. 14 sind nun die verschiedenen Spektren für verschiedene Verdünnungen aufgetragen. Für die geringste Verdünnung ist noch keine Hyperfeinstruktur zu sehen – die Spektren sehen noch so aus, wie die Kalibrierkurve des polykristallinen DPPH – vgl 13. Die Linienbreite beträgt hier $w = 2.140 \text{ mT}$.

Bei der nächsthöheren Verdünnung kann man die Hyperfeinstruktur erkennen: Es ergibt sich nicht mehr nur ein Absorptionsmaximum sondern fünf. Die angefittete Kurve besteht deshalb aus einer Überlagerung von fünf differenziellen Lorentzkurven. Für die einzelnen Linienbreiten ergibt sich $w \in \{1.3706, 1.5854, 1.7743, 1.2966, 1.1623\} \text{ mT}$.

Interessanter ist aber das Verhältnis der Absorptionsmaxima. Wir nutzen dafür die in Kap. 4.7 angegebenen Relationen um aus den Fitparametern die

Maxima zu rekonstruieren und erhalten (auf das erste Maximum normiert):

$$1,00 : 2,14 : 4,69 : 1,57 : 0,79$$

Diese Zahlen entsprechen recht gut den Verhältnissen, die in 4.4 hergeleitet wurden.

Für die maximale zur Verfügung stehende Verdünnung 1 : 50 erkennt man keine Hyperfeinstruktur mehr: Das Signal ist zu stark verrauscht. Legt man hier eine einzelne Lorentzkurve durch, so erhält man die Linienbreite $w = 2.593 \text{ mT}$. Könnte man auch hier noch die Hyperfeinaufspaltung sehen, so müssten sich wieder fünf Absorptionsmaxima diese Breite „teilen“ und hätten so eine Linienbreite von $w \sim 0.5 \text{ mT}$.

Bei stärkerer Verdünnung wird also die Linienbreite kleiner, weil die Elektronen nicht mehr so stark von anderen Molekülen beeinflusst werden.

7.7 g-Tensor von Kupfersulfat

In Abb. 15 sieht man mehrere Absorptionspeaks. Das liegt daran, dass der g -Faktor für Kupfersulfat (CuSO_4) kein Skalar sondern ein Tensor ist. Das Kupfersulfat liegt in Pulverform vor. Man kann deshalb davon ausgehen, dass kleine Kristallstückchen in jeder beliebigen Orientierung gleichverteilt vorliegen. Das Absorptionsspektrum, das man so erhält nimmt deshalb jeden Wert an, den der g -Tensor liefern kann, weil Kristalle in jeder Richtung liegen.

Die herausstechenden Peaks sind die Hauptwerte (Eigenwerte) des Tensors; es handelt sich um einen Symmetrischen Tensor und als solcher ist seine korrespondierende Matrix stets auf Diagonalgestalt zu bringen. Rein Mathematisch dürfte nur bei einem der Peaks auch wirklich ein Peak vorliegen, nämlich beim Spektralmaß. Daraus, dass wir zwei haben, können wir schon schließen, dass diese recht nahe beieinander liegen müssen.

Aus dem Fit ergeben sich für die B-Feld-Werte bei Absorption:

$$304.15 \text{ mT} \text{ und } 326.05 \text{ mT} .$$

Als Frequenz haben wir $\nu = 9.5142 \text{ GHz}$ verwendet.

Aus [AK49] wissen wir, dass der rechte Wert zu g_{\perp} gehört und der linke zu g_{\parallel} . Benutzen wir (13), so erhalten wir

$$g_{\parallel} = 2.2350 \text{ und } g_{\perp} = 2.0849 .$$

Die beiden Werte haben eine Abweichung voneinander von ca. 7%; damit ist noch verständlich, dass wir zwei Peaks bekommen haben.

Vergleicht man dies mit Literaturwerten ($g_{\parallel} = 2.38$ und $g_{\perp} = 2.05$), so sieht unser Wert für g_{\perp} noch ganz gut aus (relative Abweichung $\delta g_{\perp} = 1.7\%$), wohingegen $\delta g_{\parallel} = 6.3\%$ beträgt. Möglicherweise liegt das daran, dass schon ein Teil des Kristallwassers verschwunden ist.

7.8 Kernspin

Vergleicht man die Messwerte aus Kap. 7.6 mit den theoretischen Überlegungen aus Kap. 4.4, so kann man darauf schließen, dass Stickstoff den Kernspin

$$I^N = 1$$

hat, weil man in der Hyperfeinaufspaltung in Abb. 14 fünf Linien erkennen kann, die die Intensitätsverhältnisse aufweisen, die wir (ungefähr) für zwei äquivalente Kerne mit $I = 1$ erwartet hätten.

In Abb. 16 sieht man die Absorptionskurve von wässriger Mn^{2+} -Lösung. Für Mn-II-Ionen ergibt sich durch die Eichung $\kappa = 2.6269 \text{ T/V}$. Hier konnte man perfekt sechs Lorentzkurven anfitten. Für die Amplitudenverhältnisse ergibt sich

$$1,0000 : 1,0099 : 1,0127 : 1,0178 : 1,0132 : 1,0404 .$$

Offensichtlich hat also nur ein Kern Einfluss auf die Hyperfeinstruktur. Da dieser sechsfach aufspaltet muss

$$I^{\text{Mn}^{2+}} = \frac{5}{2}$$

sein, weil dann die Aufspaltung $2I + 1 = 6$ ist.

7.9 g-Faktorn von Mn-II-Ionen

In Abb. 16 sieht man deutlich die Hyperfeinaufspaltung. Um den g-Faktor zu bestimmen, muss diese zurückgerechnet werden, damit man nur ein einfaches Absorptionsspektrum hat. Die Mitte der sechs B-Feld-Werte ist

$$\bar{B}_0 = 339.2313 \text{ mT}$$

und die Resonanzfrequenz

$$\nu = 9.5234 \text{ GHz} .$$

Mit Gl. (13) ergibt sich so

$$g^{\text{Mn}} = 2.0058 .$$

7.10 Hyperfeinstrukturkonstanten a

a ist in Gl. (14) definiert. Aus Gl. (15) wissen wir, dass wir a einfach ablesen können als Differenz zweier benachbarter B-Felder.

Für Mangan-II-Ionen erhält man als Mittelwert

$$\begin{aligned} a^{\text{Mn}} &= 9,2978 \text{ mT} \\ &= (8,7348 + 8,9983 + 9,2279 + 9,5832 + 9,9447)/5 \text{ mT} , \end{aligned}$$

und für Stickstoff gilt

$$a^{\text{N}} = 1,7839 \text{ mT} = (1,9743 + 1,4237 + 1,7708 + 1,9668)/4 .$$

7.11 Spindichte

Setzt man in (18) die in 7.10 bestimmten a -Werte ein, so erhält man

$$\begin{aligned} (|\psi(0)|^2)^{\text{Mn}} &= 1.590 \cdot 10^{30} \frac{1}{\text{m}^3} \\ (|\psi(0)|^2)^{\text{N}} &= 1.044 \cdot 10^{30} \frac{1}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

7.12 Linienformen in Tempo

Wir untersuchen eine Probe von TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-Piperidin-1-Oxyl) in Toluol gelöst bei verschiedenen Konzentrationen. Interessant ist für uns, dass es sich um ein Nitroxid-Radikal handelt, also ein Stickstoffatom, welches zwei gesättigte Bindungen zu beliebigen Atomen (hier zwei Kohlenstoff) und eine zu einem Sauerstoffatom hat. Das Sauerstoff bindet ein Elektron des eigentlich freien Elektronenpaares des Stickstoff und hier bildet sich ein Radikal. Mit diesem können wir Spektroskopie machen.

Siehe dazu die Abb. 17 und 18.

Bei niedrigen Konzentrationen ist erst noch ein starkes Rauschen zu sehen, aber trotzdem ist die Hyperfeinstruktur erkennbar.

Mit höherer Konzentration (10-25 mmol/L) werden die drei Kurven zunehmend besser erkennbar – hier ist man im Bereich des langsamen Spinaustauschs¹⁰ – wobei sie sich bei 25 mmol/L schon wieder beginnt aufzulösen um bei 50 mmol/L dann in eine einzelne differentielle Lorentzkurve überzugehen; die Hyperfeinstruktur verschwimmt ($\Delta B \propto c$). Die einzelnen Moleküle haben mehr und mehr Kontakt und es findet vermehrt Spin-Austausch statt. Hier ist man bei einem mittleren Spinaustausch.

¹⁰ „langsam“ bedeutet hier, dass die Frequenz, mit der Spinaustausch stattfindet klein ist

Wird die Konzentration nun weiter erhöht, so bleibt es zwar bei einer differentiellen Lorentzkurve, aber die Linienbreite verschmälert sich zusehens ($\Delta B \propto 1/c$). Nun sind die Hyperfeinstrukturen beinahe vollkommen ineinander übergegangen, es finden kaum mehr Übergänge von Einem in den Anderen statt. Dies ist der schnelle Spinaustausch.

7.13 Spinaustausch

In Abb. 19 ist die mittlere Linienbreite über die Konzentration aufgetragen: Für kleine Konzentrationen ist die Hyperfeinstruktur sichtbar und deshalb mehrer Peaks mit mehreren Breiten. Hier ist auch für die niedrigen Konzentrationen, die eine Hyperfeinstruktur „erlauben“ (also die, die Abb. 17 abdeckt), eine Gerade angefügt.

Laut [JNM80] folgt hier die Linienbreite ΔB der Gleichung

$$A(\Delta B - \Delta B_0) = k_c c, \quad (34)$$

wobei $A = \frac{3}{2} 1.52 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{mT s}}$, ΔB_0 die Linienbreite ohne Spinaustausch, c die Konzentration in Mol/L und k_c die Reaktionsrate der Austauschwechselwirkung ist. Der Fit ergibt

$$k_c = 15.12 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{Mol s}}$$

Laut [JNM80], sollte sich für TEMPO in Wasser $k_c \sim 0.9 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{Mol s}}$ ergeben. Da wir TEMPO in Toluol gelöst haben, ist dieser Wert lediglich gut um die Größenordnung abzuschätzen. Das Lösungsmittel hat einen zu großen Einfluss um einfach ignoriert zu werden. Werte für k_c reichen in [JNM80, Tab 1.1] von $3 \cdot 10^7$ bis $1.5 \cdot 10^{10} 1/\text{Mol} \cdot \text{s}$, abhängig vom genauen Stoff und dem Lösungsmittel. Eine kurze Fehlerrechnung zeigt für uns, dass $\Delta k_c \sim 3.3 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{Mol s}}$ sein dürfte...

Wir haben außerdem weitere Abschätzungen versucht: Als Linienbreite ohne Spin-Austausch liefert der Fit $\Delta B_0 = 0.5195 \text{ mT}$; das entspricht einer Frequenz von

$$a'' = \frac{g\mu_B \Delta B_0}{\hbar} = 91.63 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}}.$$

Am Umschlagpunkt zwischen langsamem und schnellem Spinaustausch sollte

$$k_c c \sim a'' \quad (35)$$

gelten, und damit für $c = 25 \text{ mMol/L}$

$$k_c \sim \frac{a''}{c} = 3.36 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{Mol s}}.$$

Schließlich haben wir noch die Relation $\Delta B \propto 1/c$ für den schnellen Austauschbereich ausgenutzt – genauer ist nämlich

$$\frac{g\mu_B\Delta B}{\hbar} = \frac{a''^2}{4k_c c} . \quad (36)$$

Ein Fit liefert $a''/(4k_c g\mu_B) = 37.75 \text{ mT} / \text{mMol/L}$ und damit

$$k_c \sim 3.15 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{Mol s}} .$$

Die Lebensdauer der Spinzustände lässt sich über die Linienbreite abschätzen: Die endliche Lebensdauer eines Energieniveaus führt durch die Heisenberg'sche Unschärferelation zu einer Verbreiterung (Spin-Gitter-Relaxation T_1), außerdem verbreitern kleine Energievariationen – charakterisiert durch $1/T_2'$ – die Resonanzkurve.

Für die Spin-Spin-Relaxation T_2 gilt dann

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1} \quad (37)$$

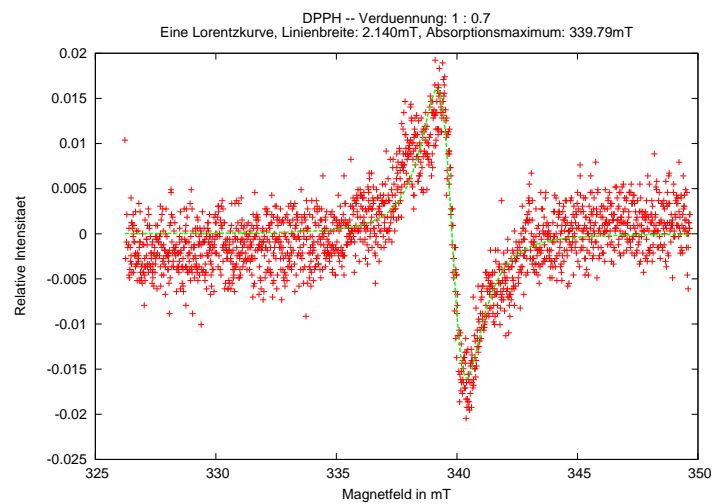
und man kann abschätzen

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi T_2} . \quad (38)$$

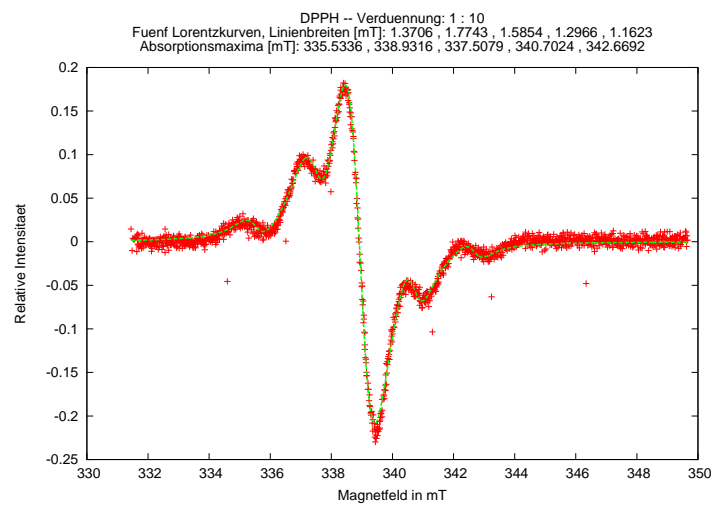
Ziehen wir für $\Delta\nu$ nun wieder (13) zur Rate, erhalten wir

$$T_2 = \frac{2\pi}{\Delta\nu} = \frac{2\pi\hbar}{g\mu_B\Delta B} . \quad (39)$$

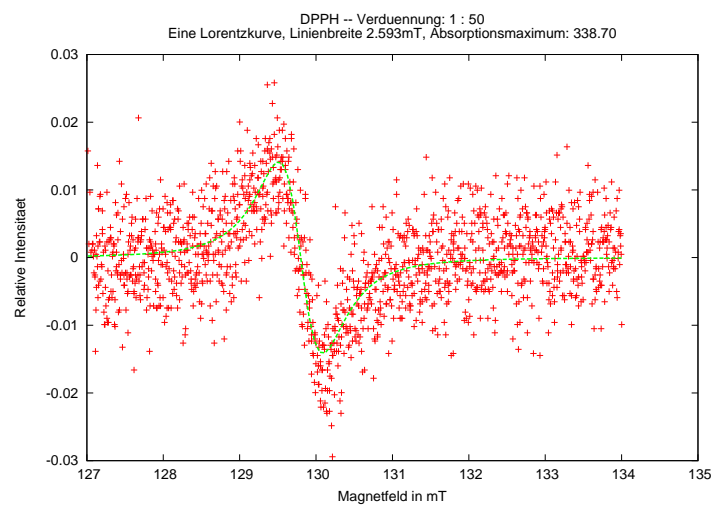
Analog zu Abb. 19 ist dies in Abb. 20 zu sehen.



(a) 1 : 0.7



(b) 1 : 10



(c) 1 : 50

Abbildung 14: DPPH-Spektren bei verschiedenen Verdünnungen

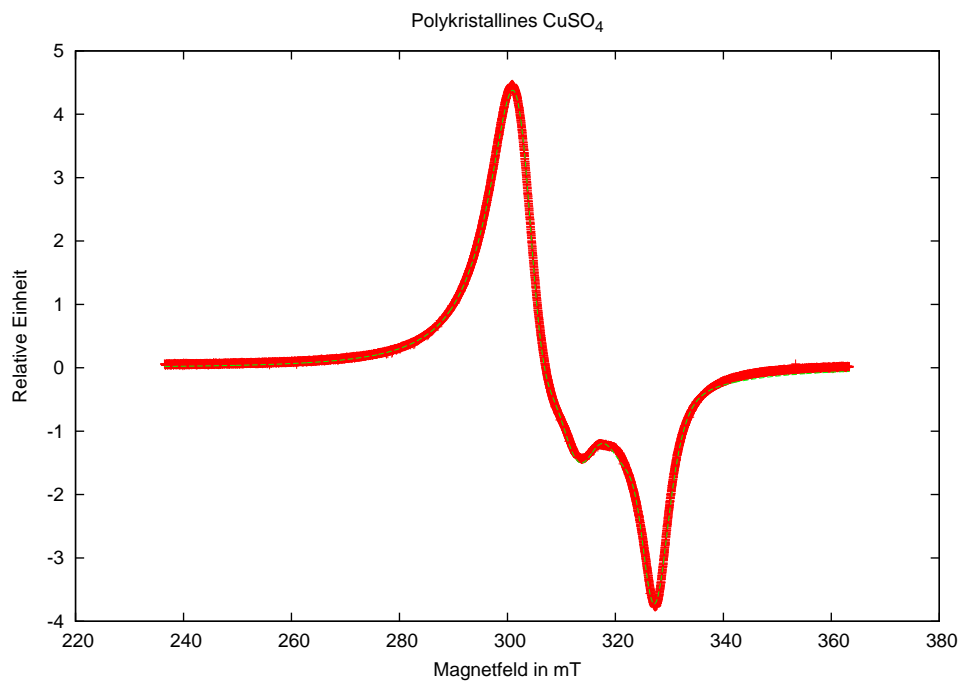


Abbildung 15: Absorptionsspektrum von polykristallinem Kupfersulfat

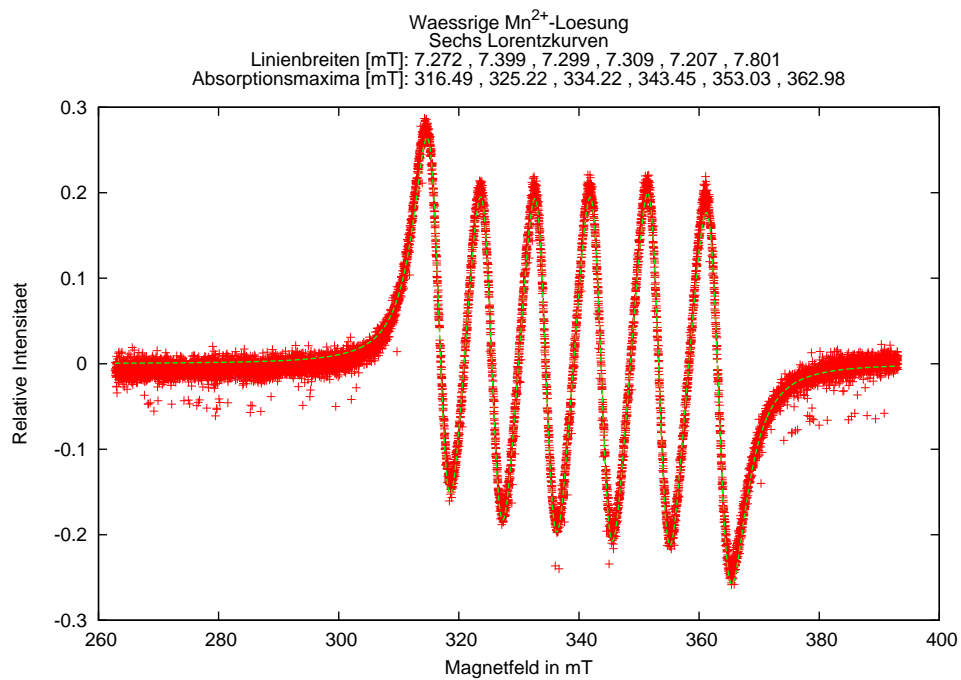


Abbildung 16: ESR-Spektrum von wässriger Mn^{2+} -Lösung

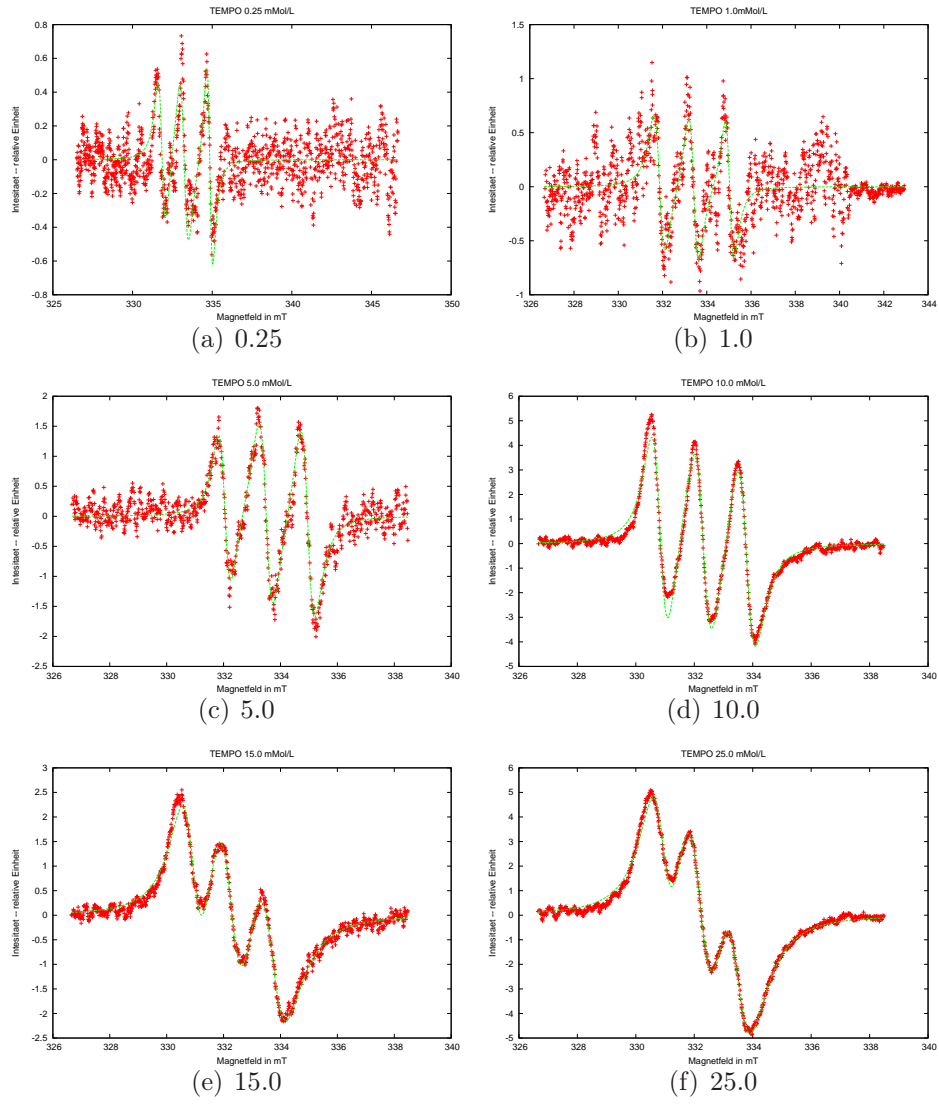


Abbildung 17: Die TEMPO-Proben mit erkennbarer Hyperfeinaufspaltung; angegeben ist die Konzentration in mMol/L .

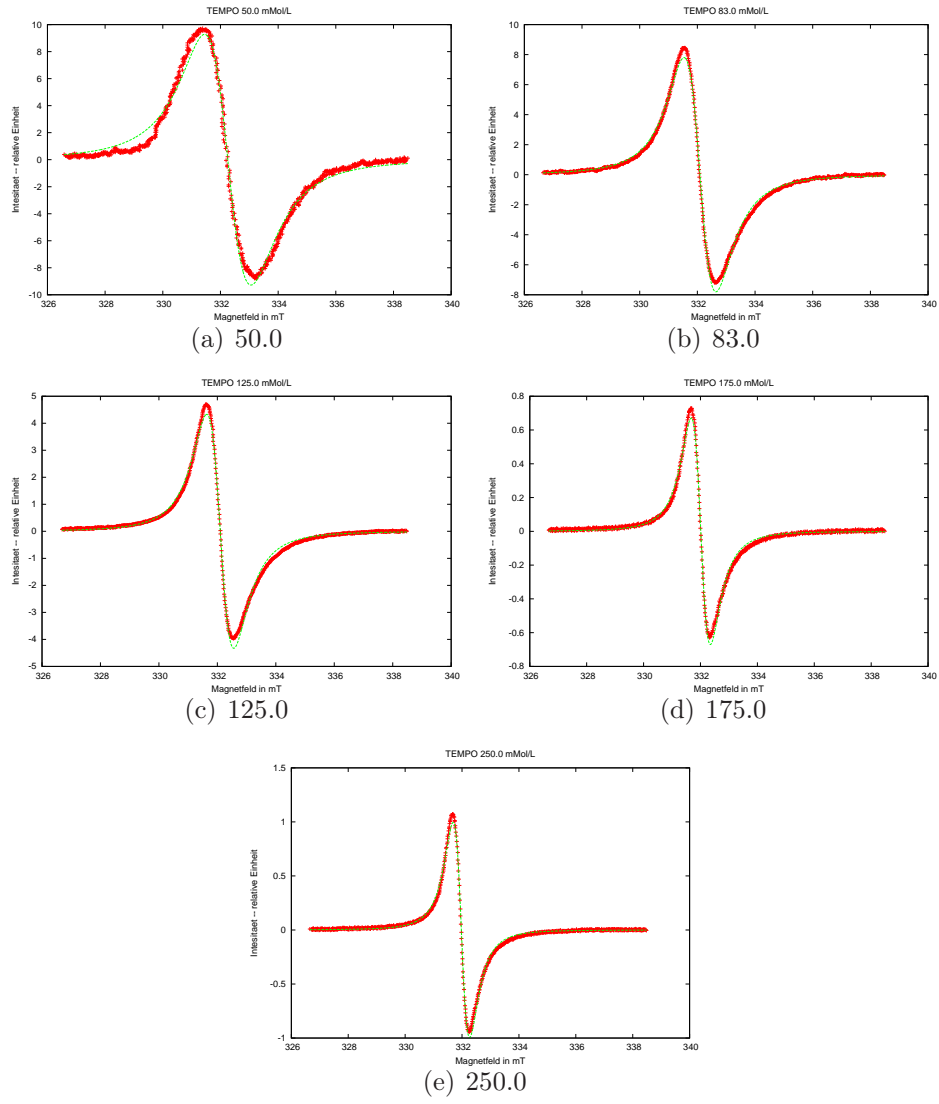


Abbildung 18: Die TEMPO-Proben ohne erkennbare Hyperfeinaufspaltung; angegeben ist die Konzentration in mMol/L .

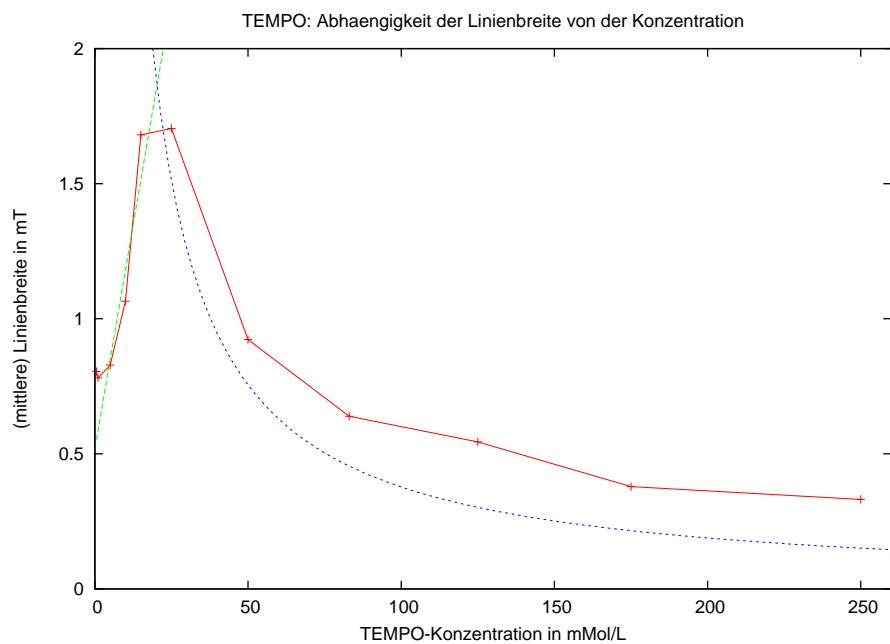


Abbildung 19: TEMPO: Abhängigkeit der Linienbreite von der Konzentration

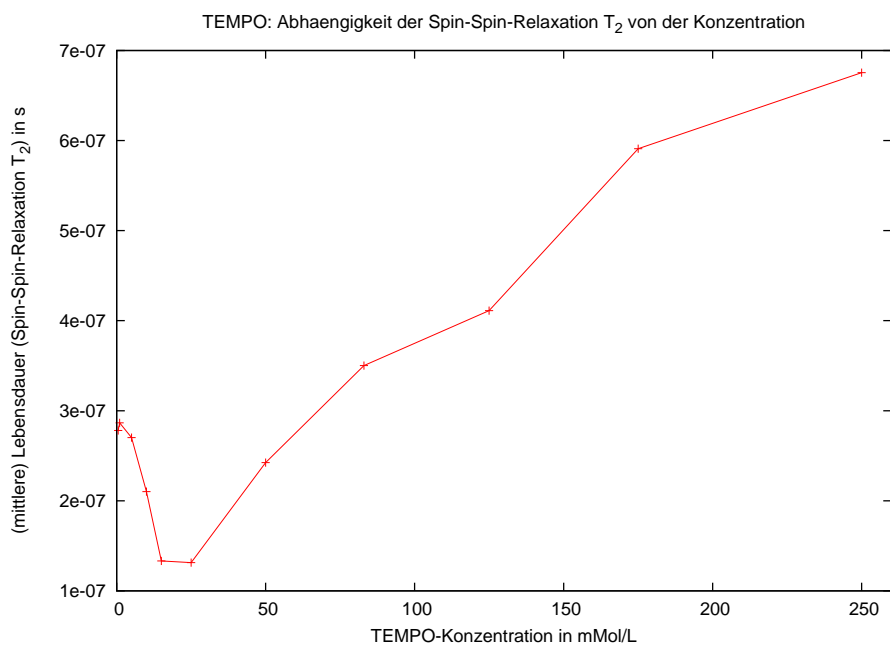


Abbildung 20: TEMPO: Abhängigkeit der Spin-Spin-Relaxation von der Konzentration

8 Zusammenfassung

8.1 Mikrowellen

Das durchgeführte Praktikum lässt sich grob in zwei Teile aufteilen: Der erste ist einzig der Erzeugung und Charakterisierung von Mikrowellen mittels eines Klystrons und deren Leitung in Hohlleitern gewidmet.

Da hier jedoch eher das Erlernen des Umgangs mit Mikrowellen im Vordergrund steht und nicht bestimmte Resultate kann die Zusammenfassung dieses Teils kurz gehalten werden.

Die Kennlinie für die Detektrodiode wurde aufgenommen und durch zwei lineare Fitkurven beschrieben, welche sehr dicht an den Messwert liegen.

Die ermittelte logistische Kalibrierkurve des Foliendämpfers stimmt bis auf Werte für die größten und kleinsten Eintauchtiefen sehr gut mit den Theoretischen Model überein, ob dies nun auf einem Messfehler beruhen sollte oder systematisch ist, ist von nicht all zu großer Relevanz, da bei weiteren Versuchen nicht einmal Eintauchtiefen nahe diesen Wertes benötigt werden.

Für die Charakteristik der Klystronmoden sei gesagt, dass sich wie erwartet für hohe Spannungen eine bessere Abstimmgenauigkeit ergibt.

Die Wellenlänge im Wellenleiter wurde auf zwei Weisen gemessen und einmal über die – genauer bestimmbare – Frequenz errechnet. Der errechnete Wert liegt bei 47.38 mm und der gemessene weicht lediglich um ca. 2% ab. Somit kann man trotz großer Abweichungen bei der Messung von ca. 2 mm doch von einer Wellenlänge von ungefähr 48 mm ausgehen.

Die Ergebnisse der Stehwellenverhältnisse – kurz SWR – waren wesentlich uneinheitlicher, sie reichten von 11.35 bis 108.01. Nun liefert jede der drei verwendeten Bestimmungsmethoden für einen bestimmten Bereich von SWR genauere Werte, jedoch müsste man hier wissen, in welche Bereich das SWR liegt um zu sagen welche der Methoden das genauere Ergebnis liefert.

8.2 ESR

Im zweiten Teil des Versuchs wurden für die ESR-Messungen komplett neue Aufbauten verwendet.

Für Werte des g -Tensors von Kupfersulfat erhielten wir $g_{\parallel} = 2,24$ und $g_{\perp} = 2,08$, was jeweils um 6,3% und 1,7% von den Literaturwerten ($g_{\parallel} = 2,38$ und $g_{\perp} = 2,05$) abweicht.

Durch Abzählen der differentiellen Lorentzkurven konnte auch der Kernspin für Stickstoff-14, $I^N = 1$ und Mangan-55, $I^{Mn^{2+}} = \frac{5}{2}$ bestimmt werden. Gefestigt wurde die Analyse durch die gute Übereinstimmung der theoretisch

erwarteten und durch Fits an den Messwerten bestimmten Intensitätsverteilungen der Absorptionsmaxima. Die so bestimmten Kernspins werden durch Literaturwerte bestätigt.

Aus dem einfachen Absorptionsspektrum von Mn^{2+} konnten wir dann auch den gyromagnetischen Moment von Mn bestimmen, $g^{\text{Mn}} = 2.0058$.

Aus den Breiten der Hyperfeinaufspaltungen wurden die Hyperfeinstrukturkonstanten für Mangan und Stickstoff berechnet, $a^{\text{Mn}} = 9.2978 \text{ mT}$, $a^{\text{N}} = 1.7839 \text{ mT}$. Setzt man diesen Wert in die Formel für die Spindichte ein so erhält man

$$\begin{aligned} (|\psi(0)|^2)^{\text{Mn}} &= 1.590 \cdot 10^{30} \frac{1}{\text{m}^3}, \\ (|\psi(0)|^2)^{\text{N}} &= 1.044 \cdot 10^{30} \frac{1}{\text{m}^3}. \end{aligned}$$

Bei der ESR-Spektroskopie von TEMPO ist zu sehen, dass bei höheren Konzentrationen, ca. 25 mmol/L, die Hyperfeinstruktur schon wieder verwischt. Unter einer Konzentration von 50 mmol/L ist $\Delta B \propto c$, bei erhöhter Konzentration aber $\Delta B \propto 1/c$, dies ist mit dem vermehrten Spinaustausch zwischen den Molekülen zu begründen.

Bei der Auswertung der Spinaustauschkonstante traten Schwierigkeiten auf; die von uns gefundene Konstante ist $k_c = 15.12 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{Mol s}}$ dem gegenüber der Literaturwert $k_c \sim 0.9 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{Mol s}}$ lautet – wobei dieser für ein anderes Lösungsmittel gemacht wurde und das Lösungsmittel einen nicht vernachlässigbaren Einfluss hat. Eine kurze Fehlerrechnung zeigt allerdings auch, dass $\Delta k_c \sim 3.3 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{Mol s}}$ ist.

Die Lebensdauer der Spinzustände lässt sich auch aus der Breite der Linien der Hyperfeinstruktur errechnen. Sie nimmt bis zu ca. 25 mmol/L ab, dann aber mit steigen der Konzentration wieder kontinuierlich zu.

Literatur

- [AK49] Robert D. Arnold and Arthur F. Kip. Paramagnetic resonance absorption in two sulfates of copper. *Phys. Rev.*, 75(8):1199–1205, Apr 1949.
- [Ful74] A.J. Baden Fuller. *Mikrowellen: Lehrbuch für Studenten der Elektrotechnik und Physik höherer Semester*. Vieweg, 1. Aufl. edition, 1974.
- [HW93] Hermann Haken and Hans C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer, 5., verb. u. erw. Aufl. edition, 10 1993.

- [HW04] Hermann Haken and Hans Christoph Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer, 2nd enlarged ed. edition, 6 2004.
- [JNM80] Kirill I. Zamaraev Jurij N. Molin, Kev M. Salichov. *Spin exchange: principles and applications in chemistry and biology*. Springer, 1980.
- [Phi09] Philips. *Anleitung*. (beim Versuch), 2009.
- [Sys06] Stanford Research Systems. Model sr830: Dsp lock-in amplifier, 10 2006.