

ESR - Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie

Protokoll zum Versuch des PC 2 Praktikums von
Vincent Kümmerle & Elvis Gnaglo & Julian Brügger

Universität Stuttgart

Autoren: Vincent Kümmerle, 3712667
st187541@stud.uni-stuttgart.de

Elvis Gnaglo, 3710504
st189318@stud.uni-stuttgart.de

Julian Brügger,
st190010@stud.uni-stuttgart.de

Gruppennummer: A05

Versuchsdatum: 15.12.2025

Betreuer: Valentin Bayer

Erstabgabedatum: 20. Dezember 2025

Abstract:

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	1
2	Versuchsdurchführung	1
2.1	2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl	1
2.3	Organische Radikale	2
3	Auswertung	2
3.1	ESR-Spektren von 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl	2
3.2	ESR-Spektren von	7
3.3	ESR-Spektren des Galvinoxylradikals	7
4	Fehlerrechnung	7
5	Zusammenfassung	8
6	Literatur	8

1 Theorie

2 Versuchsdurchführung

Es wurden verschiedene Proben im ESR-Spektrometer untersucht, wobei jede Probe in den Resonator eingeführt wurde und nach Abgleichung der Mikrowellenbrücke und Einstellung der Parameter gemessen wurde. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 1 dargestellt.

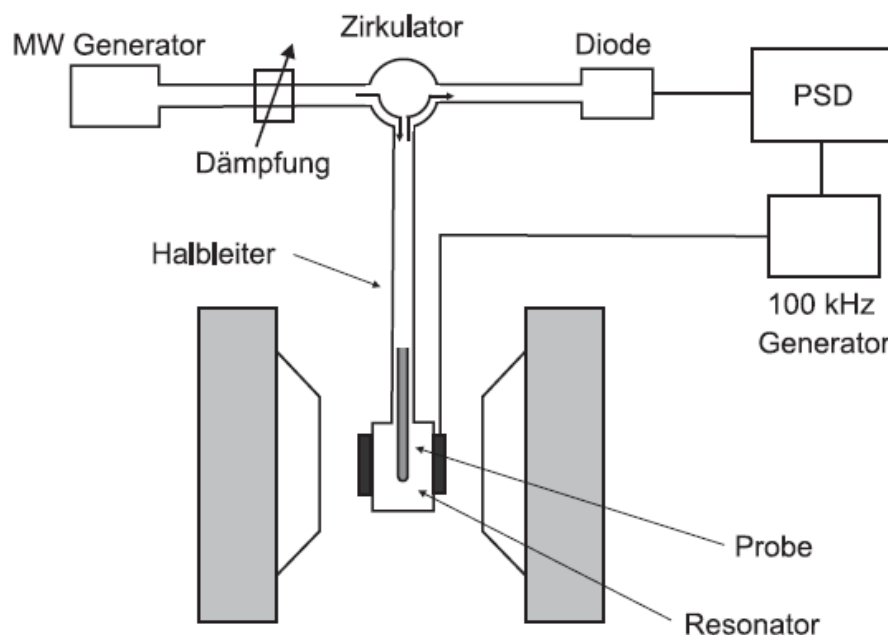


Abb. 1: Schema des Versuchsaufbaus mit Mikrowellen-Generator, Zirkulator, Resonator und Diode.^[1]

2.1 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl

Von der 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl (DPPH)-Probe wurde zuerst ein ESR-Spektrum bei der Standardeinstellung des Geräts mit folgenden Parametern aufgenommen: B_0 : 338 mT, *Sweep*: 5,0 mT, *Sweep time*: 60 s, *Modulation*: 0,01 mT, *MWattenuation*: 20,0 dB, *Gain*: $5 \cdot 10^0$, *Smooth*: 0,1 s. Dann wurden die Parameter B_0 – *Field*, *Sweep* und *Gain* so lange verändert, bis das Spektrum zentriert, die Bildschirmbreite gut genutzt und die Spektrenhöhe optimiert war. Dies war bei den Parametern B_0 : 337.91 mT, *Sweep*: 1.3 mT, *Gain*: $3 \cdot 10^1$ der Fall. Dann wurde zuerst die Mikrowellenleistung mit jeder Messung durch Abschwächung der Mikrowellenstrahlung (MW attenuation) um 3 dB verdoppelt und anschließend die Modulationsamplitude von 0,01 auf 0,64 mT durch Verdopplung von Messung zu Messung variiert. Die Parameter dieser Messungen sind mit den Parametern der restlichen Versuchsteile in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Experimentelle Parameter der ESR Messungen verschiedener Proben.

Probe	B_0 -Field / mT	Sweep / mT	Modulation / mT	MW attenuation / dB	Gain -
DPPH - start	338	5	0,01	20	$5 \cdot 10^0$
DPPH - optimal	337,91	1,3	0,01	20	$3 \cdot 10^1$
DPPH - power var.	337,91	1,3	0,01	20 - 5	$3 \cdot 10^1$
DPPH - modul. var.	337,91	1,3	0,01 - 0,64	30	$3 \cdot 10^1$
Cu(AcAc) ₂ + DPPH	320	60	0,4	20	$5 \cdot 10^1$
VO(AcAc) ₂ + DPPH	340	100	0,2	30	$5 \cdot 10^1$
Galvinoxyl	337	5	0,1	10	$5 \cdot 10^1$
Galvinoxyl deox	337	5	0,03	10	$5 \cdot 10^1$

2.2

2.3 Organische Radikale

3 Auswertung

Für die Auswertung ist zu beachten, dass der Wert des B_0 -Felds aufgrund der näheren Position der Hallsonde zum Magneten als der Position der Probe 1,258 mT höher ist als der reale Wert für B_0 . Somit ergeben sich für die B_0 -Werte aus Tabelle 1 folgende reale B_0 -Werte:

Tabelle 2: Reale B_0 -Werte für die verschiedenen Messungen.

Probe	B_0 -Field
DPPH - start	336,742
DPPH - optimal	336,652
DPPH - power var.	336,652
DPPH - modul. var.	336,652
Cu(AcAc) ₂ + DPPH	3
VO(AcAc) ₂ + DPPH	3
Galvinoxyl	33
Galvinoxyl deox	

3.1 ESR-Spektren von 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl

Abbildung 2 zeigt die aufgenommenen ESR-Spektren der DPPH-Probe mit den Startparametern und optimalen Parametern aus Tabelle 1.

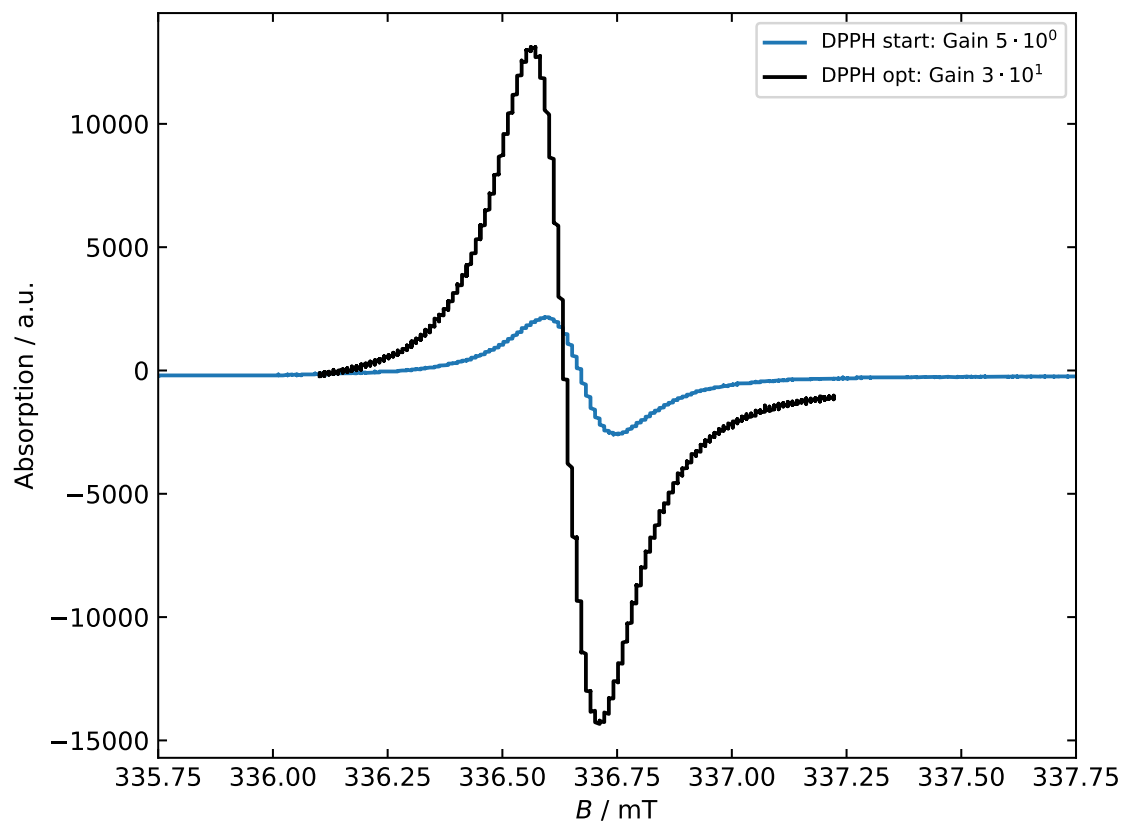


Abb. 2: ESR-Spektrum der DPPH-Probe mit Standardparametern und optimalen Parametern.

Dabei wurde der Wert für *Gain* versechsfacht, um die Spektrenhöhe zu vergrößern, B_0 -Field leicht verringert für die Zentrierung des Spektrums und *Sweep* auf 1,3 mT herabgesetzt, um nur den relevanten Bereich des ESR-Spektrums zu messen.

Abbildung 3 zeigt die aufgenommenen ESR-Spektren der DPPH-Probe mit Werten der MW attenuation zwischen 20 dB und 5 dB. Dabei verdoppelt sich die Mikrowellenleistung von Messung zu Messung in 3 dB Schritten.

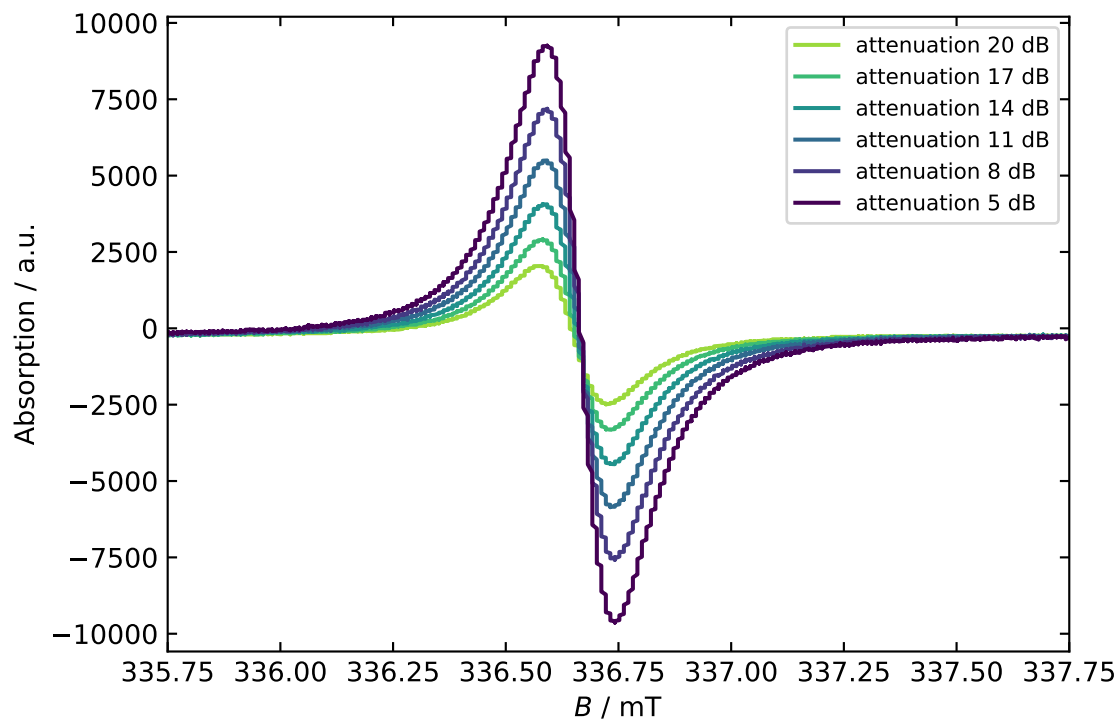


Abb. 3: ESR-Spektren der DPPH-Probe mit variierender MW attenuation zwischen 20 dB und 5 dB.

Aus Abbildung 3 geht hervor, dass die Spektrenhöhe mit höherer Mikrowellenleistung ansteigt, da das ESR-Spektrum bei geringeren Werten der MW attenuation durch eine geringere Abschwächung der Mikrowellen-Strahlung eine höhere Signalintensität aufweist. Zudem lässt sich beobachten, dass auch die Spektrenbreite mit zunehmender Mikrowellenleistung zunimmt.

Abbildung 5 zeigt die aufgenommenen ESR-Spektren der DPPH-Probe mit Werten der Modulationsamplitude zwischen 0,01 mT und 0,064 mT mit Verdopplung von Messung zu Messung.

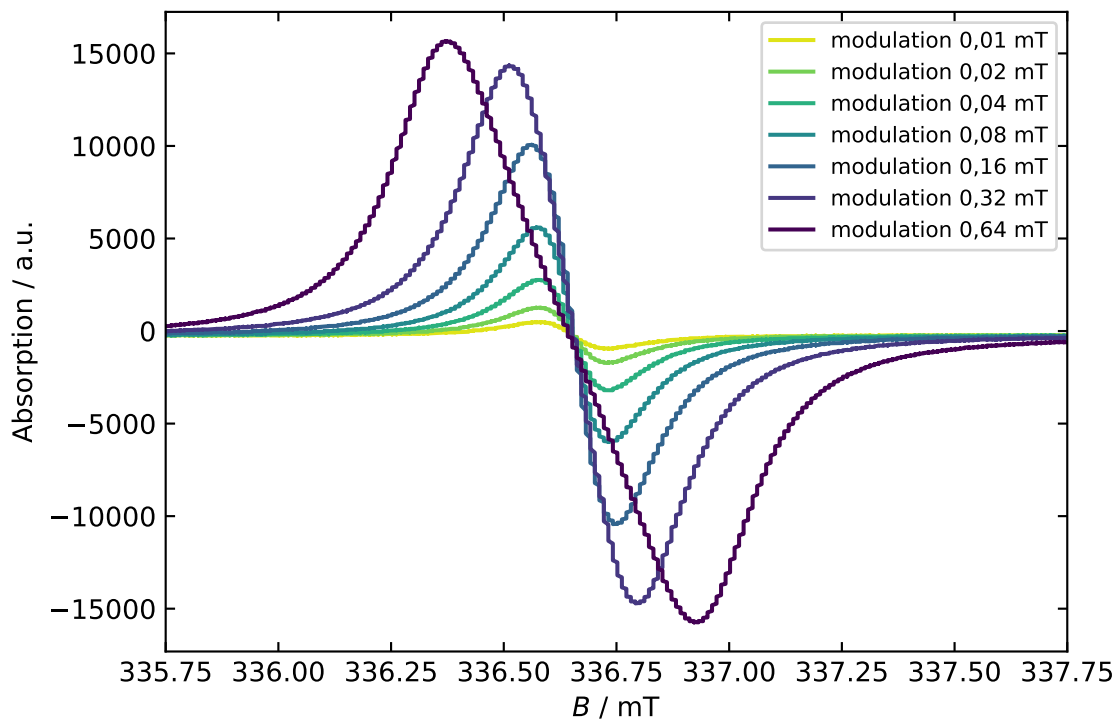


Abb. 4: ESR-Spektren der DPPH-Probe mit variierender Modulationsamplitude zwischen 0,01 mT und 0,064 mT.

In Abbildung 5 lässt sich erkennen, dass die Spektrenhöhe mit zunehmender Modulationsamplitude ansteigt. Jedoch ist dieser Anstieg nicht linear, sondern flacht bei höheren Amplituden ab 0,32 mT ab. Die Linienbreite nimmt von der Modulationsamplitude 0,01 mT bis 0,64 mT zu.

Zur Bestimmung des g-Faktors von DPPH werden die Lagen aller Spektrenzentren der Messungen mit variierender MW-Abschwächung und Modulationsamplitude in Tabelle 2 aufgeführt und der Mittelwert berechnet.

Tabelle 3: Lage der Spektrenzentren mit den zugehörigen Parametern.

Modulation / mT	MW attenuation / dB	Spektrenzentrum / mT
0,01	20	336,647
0,01	17	336,657
0,01	14	336,662
0,01	11	336,662
0,01	8	336,667
0,01	5	336,667
0,01	30	336,647
0,02	30	336,652
0,04	30	336,662
0,08	30	336,652
0,16	30	336,652
0,32	30	336,652
0,64	30	336,647

Die Lage des Spektrenzentrums von DPPH befindet sich also am Mittelwert von $B_0 = 336,656$ mT. Da als halbe Frequenz auf dem Display des Frequenzzählers 4,71701 GHz angezeigt wurde, wird für die Berechnung des g-Faktors die Frequenz $\nu = 9,434\,02$ GHz verwendet. Durch Einsetzen des Bohrschen Magnetons μ_B und des Planck'schen Wirkungsquantum zusammen mit dem Spektrenzentrum und der Frequenz in Gleichung 2, die sich durch Umstellen der Gleichung der Resonanzbedingung ?? nach g ergibt, wird der g-Faktor berechnet.

$$\begin{aligned}
 g &= \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B_0} \\
 g_{\text{DPPH}} &= \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 9,434\,02 \cdot 10^9 \text{ Hz}}{9,2741 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \cdot 336,656 \cdot 10^{-3} \text{ T}} \\
 &= 2,0022
 \end{aligned} \tag{1}$$

Mit dem Literaturwert von DPPH von $g_{\text{Lit}} = 2,0037$ ergibt sich eine absolute Abweichung von 0,0015.^[1] Die Ungenauigkeit des g-Faktors wird in der Fehlerrechnung bestimmt. Die Wellenlänge der verwendeten Mikrowelle lässt sich aus der Frequenz $\nu = 9,434\,02$ GHz mit der Lichtgeschwindigkeit berechnen.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2,997\,92 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{9,434\,02 \cdot 10^9 \text{ Hz}} = 0,0318 \text{ m}$$

Daraus lässt sich schließen, dass der Resonator 3,18 cm lang sein muss, um eine stehende Welle zu generieren, da dann die Wellenlänge der Mikrowelle und die Resonatorlänge ideal zueinander passen.

3.2 ESR-Spektren von

3.3 ESR-Spektren des Galvinoxylradikals

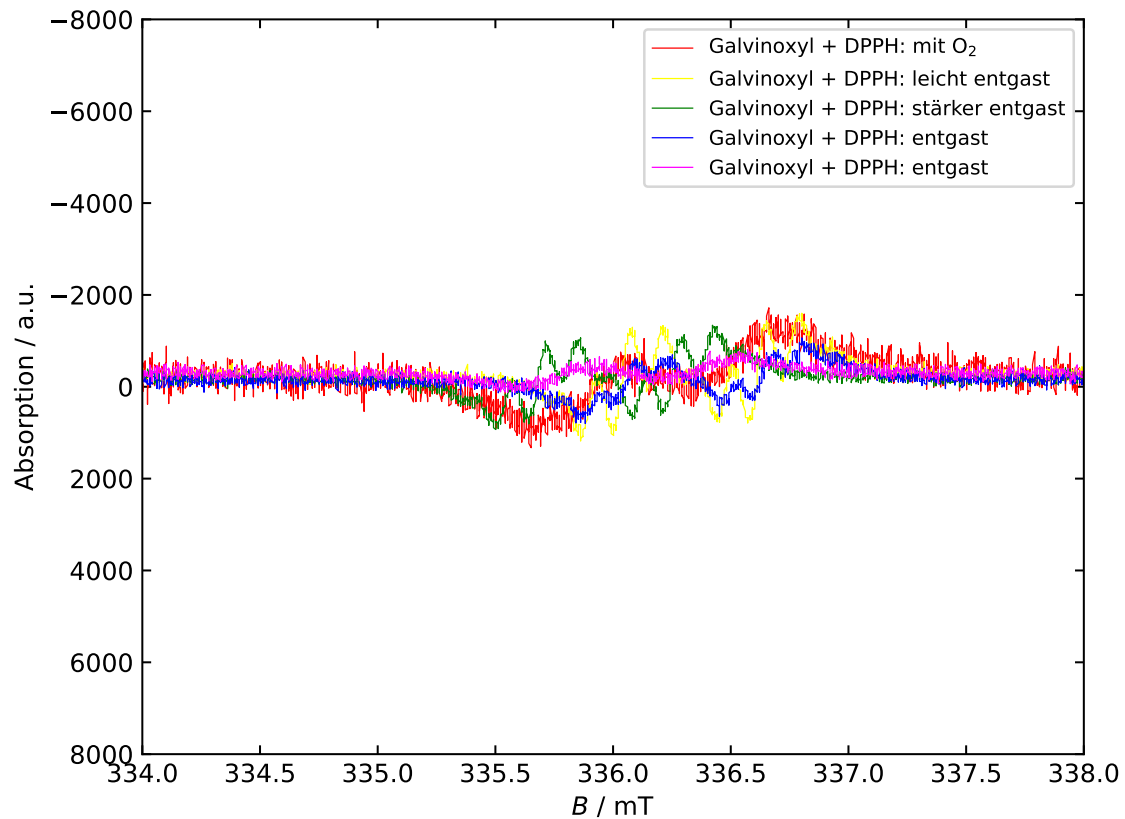


Abb. 5: ESR-Spektren der Galvinoxyl-Probe wobei die Erste mit einer Modulationsamplitude von 0,1 mT und alle anderen mit einer Modulationsamplituden von 0,03 mT aufgenommen wurden.

4 Fehlerrechnung

Die Fehler der berechneten g-Faktoren werden durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung ausgehend von Gleichung 2 mit den Messfehlern $\Delta\nu = 0,022$ GHz und $\Delta B_0 = 0,005$ mT und Gleichung 3 bestimmt, wobei der Messfehler der Frequenz aus der Differenz der Frequenz bei der DPPH-Messung und der Frequenz der Galvinoxyl-Messung ermittelt

und der Fehler des B_0 -Werts abgeschätzt wurde.

$$\Delta g = \left| \frac{\partial g}{\partial \nu} \right| \cdot \Delta \nu + \left| \frac{\partial g}{\partial B_0} \right| \cdot \Delta B_0 \quad (2)$$

$$= \left| \frac{h}{\mu_0 \cdot B_0} \right| \cdot \Delta \nu + \left| \frac{h \cdot \nu}{\mu_0 \cdot B_0^2} \right| \cdot \Delta B_0 \quad (3)$$

Als Beispiel ist die Fehlerrechnung für den g-Faktor von DPPH mit Gleichung 3 dargestellt.

$$\begin{aligned} \Delta g_{\text{DPPH}} &= \left| \frac{h}{\mu_0 \cdot B_0} \right| \cdot \Delta \nu + \left| \frac{h \cdot \nu}{\mu_0 \cdot B_0^2} \right| \cdot \Delta B_0 \\ &= \left| \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{9,2741 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \cdot 336,656 \cdot 10^{-3} \text{ T}} \right| \cdot 0,022 \cdot 10^9 \text{ Hz} \\ &\quad + \left| \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 9,43402 \cdot 10^9 \text{ Hz}}{9,2741 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \cdot (336,656 \cdot 10^{-3} \text{ T})^2} \right| \cdot 0,005 \cdot 10^{-3} \text{ T} \\ &= 0,0047 \end{aligned}$$

Tabelle 4: Berechnete Fehler der ermittelten g-Faktoren verschiedener Proben.

Probe	Δg
DPPH	0,0047
Cu(AcAc) ₂ + DPPH	
VO(AcAc) ₂ + DPPH	
Galvinoxyl	

5 Zusammenfassung

6 Literatur

- [1] H. Dilger, *2025-pc2-script-en*, **2025**.