

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, 3715444
st190050@stud.uni-stuttgart.de

Gruppennummer: A05

Versuchsdatum: 15.12.2025

Betreuer: Valentin Bayer

Erstabgabedatum: 22. Dezember 2025

Abstract: In diesem Versuch wurde der Einfluss der verschiedenen Parameter bei der ESR-Spektroskopie durch Messung einer DPPH-Probe gezeigt. Anschließend wurde der g -Faktor von DPPH als $g_{\text{DPPH}} = 2,0022 \pm 0,0045$ bestimmt. Außerdem wurden Spektren der beiden Übergangsmetallkomplexe Kupfer(II)acetylacetonat und Vanadylacetat aufgenommen, aus denen deren g -Faktoren als $g_{\text{Cu(AcAc)}_2} = 2,1305 \pm 0,0048$ und $g_{\text{VO(AcAc)}_2} = 1,9811 \pm 0,0044$ bestimmt wurden. Ebenfalls wurden die Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten $\overline{a_{\text{Cu}}} = 8,27$ und $\overline{a_{\text{VO}}} = 10,86$ bestimmt. Zum Schluss wurde das Galvinoxylradikal sowohl durch Messung als auch Simulation untersucht. Dabei wurden die Parameter der Simulation so angepasst, dass die Simulation möglichst nah an den idealen Werten liegt. Aus der experimentellen Messung wurde der g -Faktor als $g_{\text{Galvinoxyl}} = 2,0091 \pm 0,0045$ bestimmt.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1 Theorie | 1 |
| 1.1 g-Faktor | 1 |
| 1.2 Hyperfeinstruktur | 2 |
| 1.3 Heisenbergscher Spinaustausch | 2 |
| 2 Versuchsdurchführung | 3 |
| 2.1 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl | 3 |
| 2.2 Übergangsmetallkomplexe | 4 |
| 2.3 Galvinoxylradikal | 4 |
| 3 Auswertung | 4 |
| 3.1 ESR-Spektren von 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl | 5 |
| 3.2 ESR-Spektren von Kupfer- und Vanadylacetylacetonat | 9 |
| 3.3 ESR-Spektren des Galvinoxylradikals | 12 |
| 4 Fehlerrechnung | 16 |
| 5 Zusammenfassung | 17 |
| 6 Literatur | 18 |

1 Theorie

Die Elektronenspinresonanz ist eine spektroskopische Methode, die sich mit der Untersuchung von Substanzen befasst, die ein ungepaartes Elektron aufweisen. Darunter fallen paramagnetische Verbindungen, organische Radikale und Übergangsmetallkomplexe. Dabei kann das Elektron mit der Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$ zwei Ausrichtungsrichtungen haben. Diese werden durch die Magnetspinquantenzahl m_s beschrieben und als "Spin up" ($m_s = +\frac{1}{2}$) und "Spin down" ($m_s = -\frac{1}{2}$) bezeichnet. Diese Zustände sind energetisch entartet, doch in der ESR-Spektroskopie werden diese durch Anlegen eines externen Magnetfelds aufgehoben. Diese Aufhebung der Entartung nennt sich Zeeman-Effekt. Die Energiedifferenz der beiden Niveaus lässt sich durch die Gleichung

$$\Delta E = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g\mu_B B_0 \quad (1)$$

berechnen. Dabei ist g der g -Faktor, $\mu_B = 9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ das Bohr'sche Magneton und B_0 die Magnetfeldstärke. Wird ein weiteres Magnetfeld, welches senkrecht zum statischen steht, angelegt, so richtet sich der Spin des Elektrons ebenfalls nach diesem aus. Dieses Phänomen wird als magnetische Resonanz bezeichnet, wobei die Resonanzbedingung auf der allgemeinen Bohrschen Frequenzbedingung basiert. Sie lässt sich durch die Formel

$$\Delta E = g\mu_B B_0 = h\nu \quad (2)$$

beschreiben, wobei $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ das Plank'sche Wirkungsquantum und ν die Mikrowellenfrequenz ist.

1.1 g-Faktor

Der g -Faktor, auch Landé-Faktor, ist ein Maß zur Angabe des effektiven magnetischen Moments. Er ist direkt mit dem Eigendrehimpuls und Bahndrehimpuls eines Elektrons verknüpft und liegt für ein freies Elektron bei $g_e = 2,002\,319$. Bei vielen ESR-aktiven Verbindungen liegt der g -Faktor eines ungepaarten Elektrons auf Grund von gequenchter Spin-Bahn-Kopplung nahe an dem eines freien Elektrons, doch bei Übergangsmetallkomplexen ist diese nicht gequencht, weswegen es dort häufig zu großen Abweichungen kommt. Die Bestimmung des g -Faktors für eine unbekannte Substanz erfolgt durch Messung der Verschiebung der zentralen Resonanzlinie zu der eines Standards mit bekanntem g -Faktor. Dabei wird die Gleichung 3 nach dem g -Faktor der unbekannten Substanz umgestellt, um Gleichung 4 zu erhalten.

$$g_x \cdot B_x = g_S \cdot B_S \quad (3)$$

$$g_x = g_S \cdot \frac{B_S}{B_x} \quad (4)$$

Dabei ist g_x der g -Faktor der unbekannten Substanz, g_S der g -Faktor der bekannten Substanz, B_x die Resonanzfeldstärke der unbekannten Substanz und B_S die Resonanzfeldstärke der bekannten Substanz.

1.2 Hyperfeinstruktur

Neben der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld treten ebenfalls Wechselwirkungen mit den Kernspins der anwesenden Kerne auf. Diese Wechselwirkungen werden als Kern-Zeeman-Effekt bezeichnet und lassen sich durch Gleichung 5 beschreiben.

$$E = g\mu_B \vec{B}_0 \vec{S} - g_K \mu_K \vec{B}_0 \vec{I} + a \vec{I} \cdot \vec{s} \quad (5)$$

Dabei ist a die isotrope Hyperfeinstrukturkopplungskonstante, \vec{I} der Kernspin, \vec{s} der Elektronenspin, g_K der Kern- g -Faktor und μ_K das Kernmagneton. Diese zusätzlichen Wechselwirkungen führen zu einer weiteren Aufspaltung der Energieniveaus und werden als Hyperfeinstruktur bezeichnet. Das einfache Spinsystem besitzt nun vier mögliche Energieniveaus aus denen sich die in Gleichung 6 dargestellten Auswahlregeln für ESR-Übergänge ableiten lassen.

$$\Delta m_s = \pm 1 \quad \Delta m_I = 0 \quad (6)$$

Durch die Kopplung der Elektronenspins mit den Kernspins werden, abhängig von der Anzahl der Kernspins, mehrere Übergänge mit unterschiedlichen Energien möglich. Diese werden im Spektrum durch Multipletts sichtbar. Sind die Kerne äquivalent, dann lassen sich die erwarteten Multipletts durch Gleichung 7 berechnen.

$$N = 2nI + 1 \quad (7)$$

Dabei ist N die Zahl der Multipletts, n die Anzahl der äquivalenten Kerne und I der Kernspin. Sind die Kerne nicht äquivalent, so wird, wie in Gleichung 8 dargestellt, das Multiplett für jede Kernsorte berechnet und anschließend multipliziert.

$$N = \prod_i (2n_i I_i + 1) \quad (8)$$

1.3 Heisenbergscher Spinaustausch

Der Heisenbergsche Spinaustausch beschreibt die Umkehr des Elektronenspins beim Zusammenstoß von Radikalen in Lösung. Dabei kommt es zu einer Überlappung der Orbitale der ungepaarten Elektronen. Dies führt zu einer Verkürzung der Lebenszeit des Energiezustandes, wodurch die Unschärfe der Energie zunimmt. Dadurch werden im ESR-Spektrum die Linien so lange breiter, bis sie eine einzelne Linie bilden.

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.

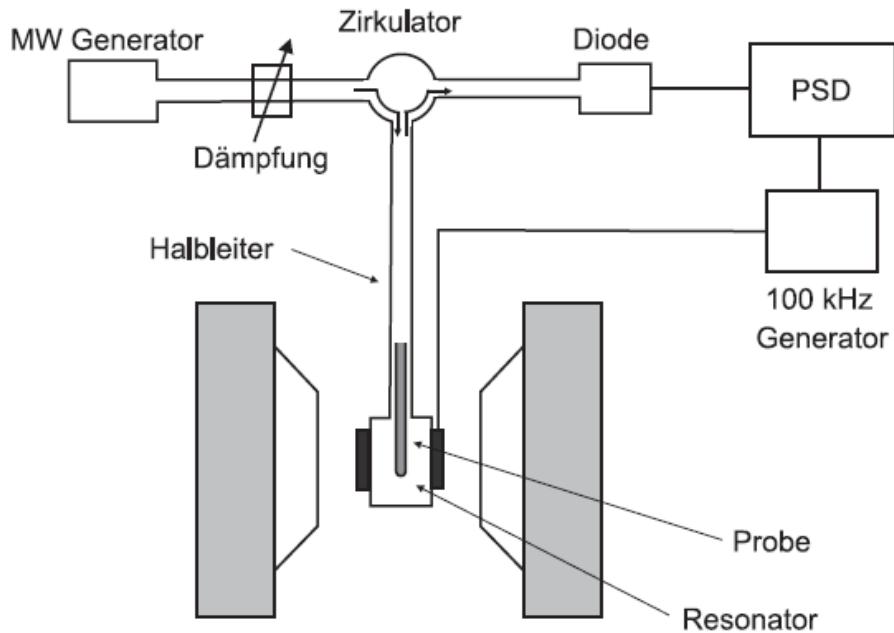


Abb. 1: Schema des Versuchsaufbaus mit Mikrowellen-Generator, Zirkulator, Resonator und Diode.^[1]

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 Übergangsmetallkomplexe

Die schon vorbereiteten Kupfer(II)- und Vanadylacetylacetonat Proben wurden im ESR-Spektrometer untersucht, hierfür wurden die in Tabelle 1 gelisteten Parameter verwendet.

2.3 Galvinoxylradikal

Im letzten Versuchsteil wurde eine Probe aus Galvinoxyl und DPPH in Toluol (5 ml) gelöst und ein kleines Volumen dieser Probe im ESR-Spektrometer untersucht. Anschließend wurde die Lösung eingefroren, unter verminderterem Druck entgast und wieder aufgetaut. Dieser Schritt wurde fünf Mal wiederholt und die Probe wurde erneut im Spektrometer untersucht. Da das Spektrum nach fünf Zyklen noch nicht der Erwartung entsprach, wurden zwei weiter Zyklen durchgeführt, um restlichen Sauerstoff zu entfernen. Zum Schluss wurde das Spektrum von Galvinoxyl mit EPRsim simuliert um einen Vergleich zu idealen Bedingungen zu schaffen.

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 / mT |
|--|-------------------|
| DPPH - start | 336,742 |
| DPPH - optimal | 336,652 |
| DPPH - power var. | 336,652 |
| DPPH - modul. var. | 336,652 |
| $\text{Cu}(\text{AcAc})_2 + \text{DPPH}$ | 318,742 |
| $\text{VO}(\text{AcAc})_2 + \text{DPPH}$ | 338,742 |
| Galvinoxyl | 335,742 |
| Galvinoxyl deox | 335,742 |

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.

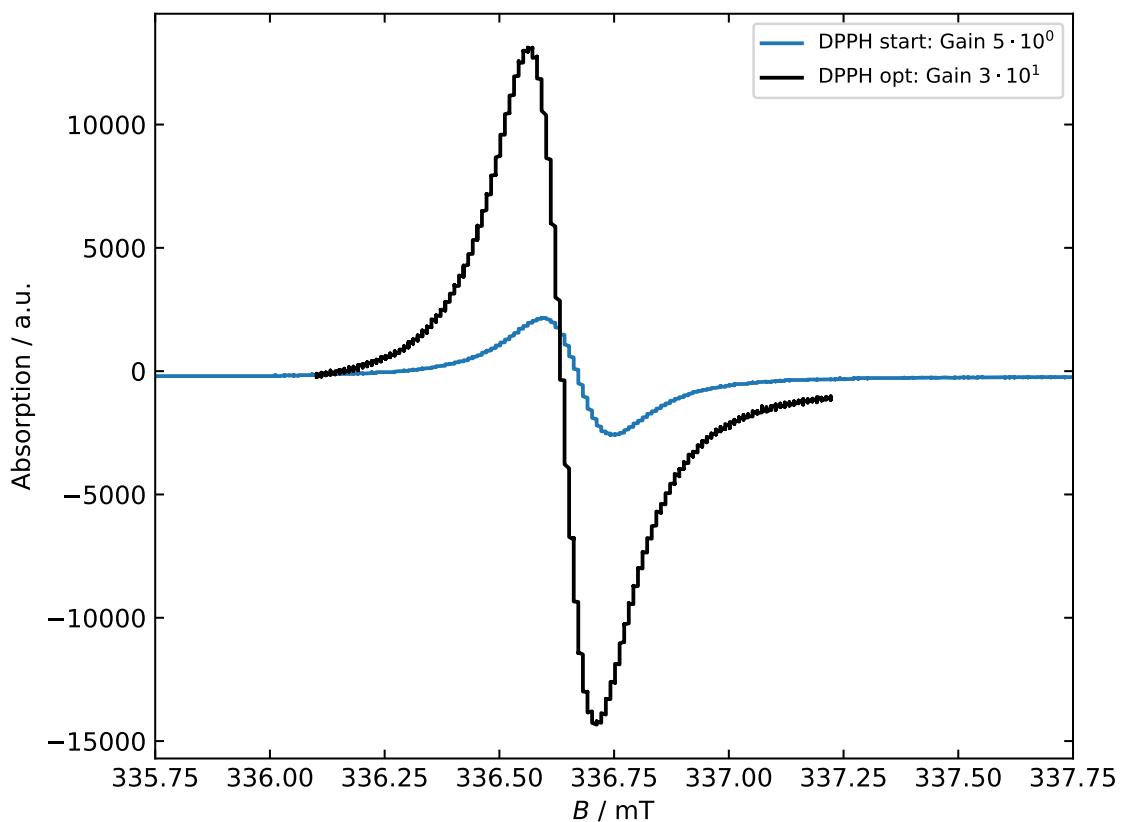


Abb. 2: ESR-Spektrum der DPPH-Probe mit Standardparametern und optimalen Parametern.

Dabei wurde der Wert für *Gain* versechsacht, 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 4 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.

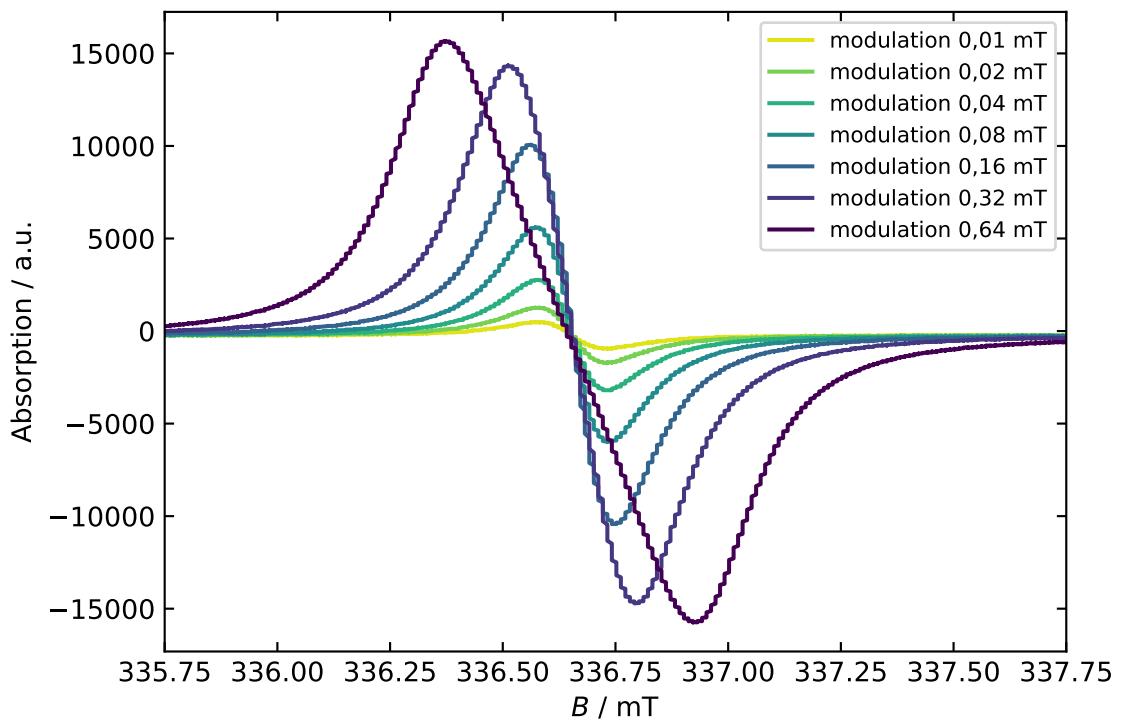


Abb. 4: ESR-Spektren der DPPH-Probe mit variierender Modulationsamplitude zwischen 0,01 mT und 0,064 mT.

In Abbildung 4 lässt sich erkennen, dass die Spektrenhöhe mit zunehmender Modulationsamplitude ansteigt. Jedoch ist dieser Anstieg nicht linear, sondern flacht bei höheren Amplituden 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 Mikrowellen-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 9, die sich durch Umstellen der Gleichung der Resonanzbedingung 2 nach g ergibt, wird der g -Faktor berechnet.

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B_0} \quad (9)$$

$$g_{DPPH} = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 9,434\,02 \cdot 10^9 \text{ Hz}}{9,2741 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \cdot 336,656 \cdot 10^{-3} \text{ T}}$$

$$= 2,0022$$

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 Kupfer- und Vanadylacetyletonat

Das aufgenommene ESR-Spektrum von Kupfer(II)acetylacetonat $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ ist in Abbildung 5 dargestellt. Dabei ist anzumerken, dass der Korrekturfaktor für B_0 hier bereits miteinberechnet worden ist.

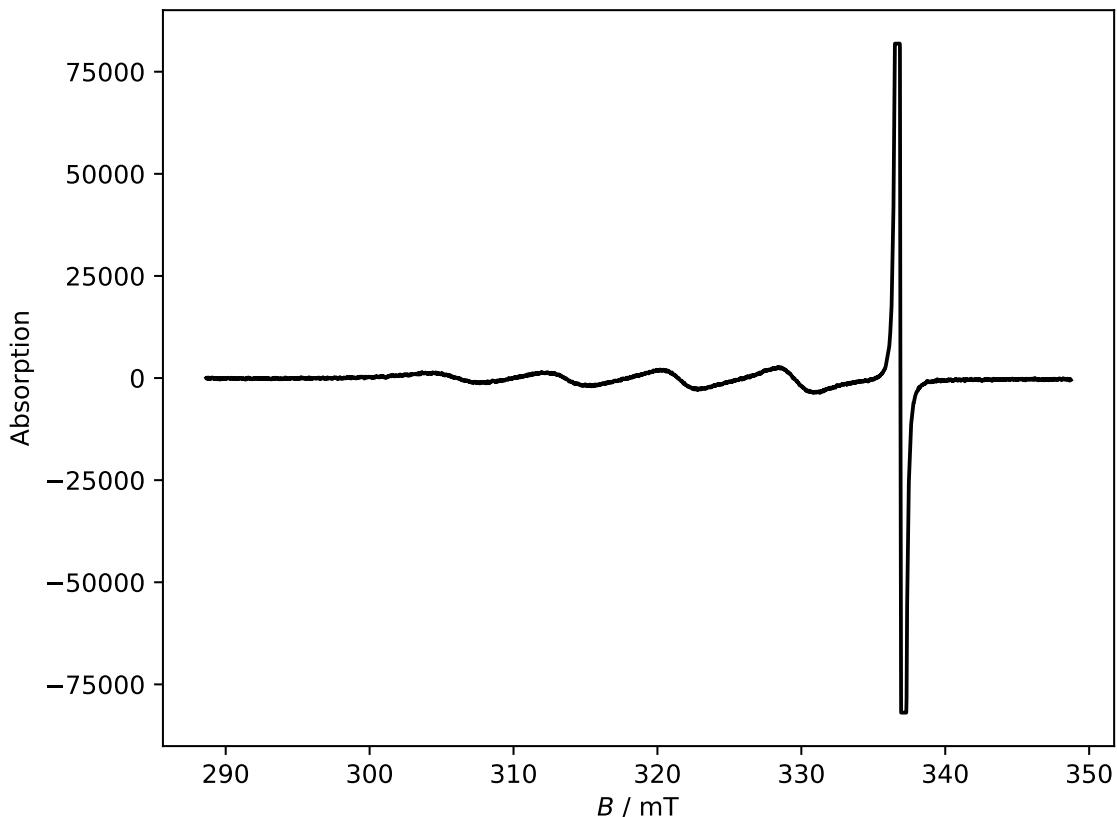


Abb. 5: Das ESR-Spektrum der Kupfer(II)acetylacetonat-Probe mit internem DPPH Standard.

In Abbildung 5 sind fünf Peaks zu beobachten. Dabei besitzt der Peak mit dem höchsten Magnetfeld eine deutlich höhere Absorptionsamplitude als die anderen vier Peaks. Aufgrund der Position des höheren Peaks bei $B_0 = 336,665 \text{ mT}$ kann dieser dem internen Standard DPPH zugeordnet werden. Somit sind der Kupfer(II)acetylacetonat-Probe die vier Peaks mit der kleineren Amplitude zuzuordnen. Die Positionen der Peaks, die sich der Kupferprobe zuordnen lassen, liegen bei $B_{1,\text{Cu}} = 303,622 \text{ mT}$, $B_{2,\text{Cu}} = 311,982 \text{ mT}$, $B_{3,\text{Cu}} = 320,192 \text{ mT}$ und $B_{4,\text{Cu}} = 328,432 \text{ mT}$. Das Spektrum der Kupferprobe ist hierbei um den Mittelwert von dem ersten und dem letzten Peak der Kupferprobe zentriert. Dieses Zentrum des Spektrums berechnet sich wie folgt:

$$\overline{B_{\text{Cu}}} = \frac{328,432 \text{ mT} + 303,622 \text{ mT}}{2} = 316,037 \text{ mT}$$

Das Spektrum der Kupferprobe ist somit um den Wert von $\overline{B_{\text{Cu}}} = 316,037 \text{ mT}$ zentriert.

Ausgehend von diesem Magnetfeld kann nun der g -Faktor mit der Mikrowellenfrequenz $\nu = 9,423\,68 \cdot 10^9 \text{ Hz}$ gemäß Gleichung 9 errechnet werden:

$$g_{\text{Cu}(\text{AcAc})_2,1} = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 9,423\,683\,68 \cdot 10^9 \text{ Hz}}{9,2741 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \cdot 316,037 \text{ mT}} = 2,1305$$

Des Weiteren lässt sich der g -Faktor auch wie in Gleichung 4 berechnen, bei der g -Faktor und Magnetfeld des internen Standard mit einbezogen wird. Der DPPH Peak liegt hier bei $B_0 = 336,665 \text{ mT}$:

$$g_{\text{Cu}(\text{AcAc})_2,2} = 2,0037 \cdot \frac{336,665 \text{ mT}}{316,037 \text{ mT}} = 2,1345$$

Nach Gleichung 7 lässt sich nun der Kernspin wie folgt berechnen:

$$N = \frac{N - 1}{2 \cdot n} = \frac{4 - 1}{2 \cdot 1} = \frac{3}{2}$$

Der Kernspin des Kupfers berechnet sich also zu $N = \frac{3}{2}$.

Die HFS-Konstante a berechnet sich als Differenz zwischen den benachbarten Peaks und ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Berechnete Kopplungskonstante a aus den korrigierten Feldstärkedifferenzen der Kupfer-Peaks $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$. Die Korrektur erfolgte durch Subtraktion von $1,258 \text{ mT}$.

| Peak-Paar | B_n / mT | B_{n+1} / mT | a / mT |
|-----------|-------------------|-----------------------|-----------------|
| 1 & 2 | 303,622 | 311,982 | 8,360 |
| 2 & 3 | 311,982 | 320,192 | 8,210 |
| 3 & 4 | 320,192 | 328,432 | 8,240 |
| \bar{a} | | | 8,270 |

Die Kopplungskonstante \overline{a}_{Cu} beträgt für das $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ dementsprechend $\overline{a}_{\text{Cu}} = 8,27 \text{ mT}$.

In Abbildung 6 ist das ESR-Spektrum der Vanadylacetyleacetonat-Probe mit ebenfalls DPPH als internem Standard zu sehen.

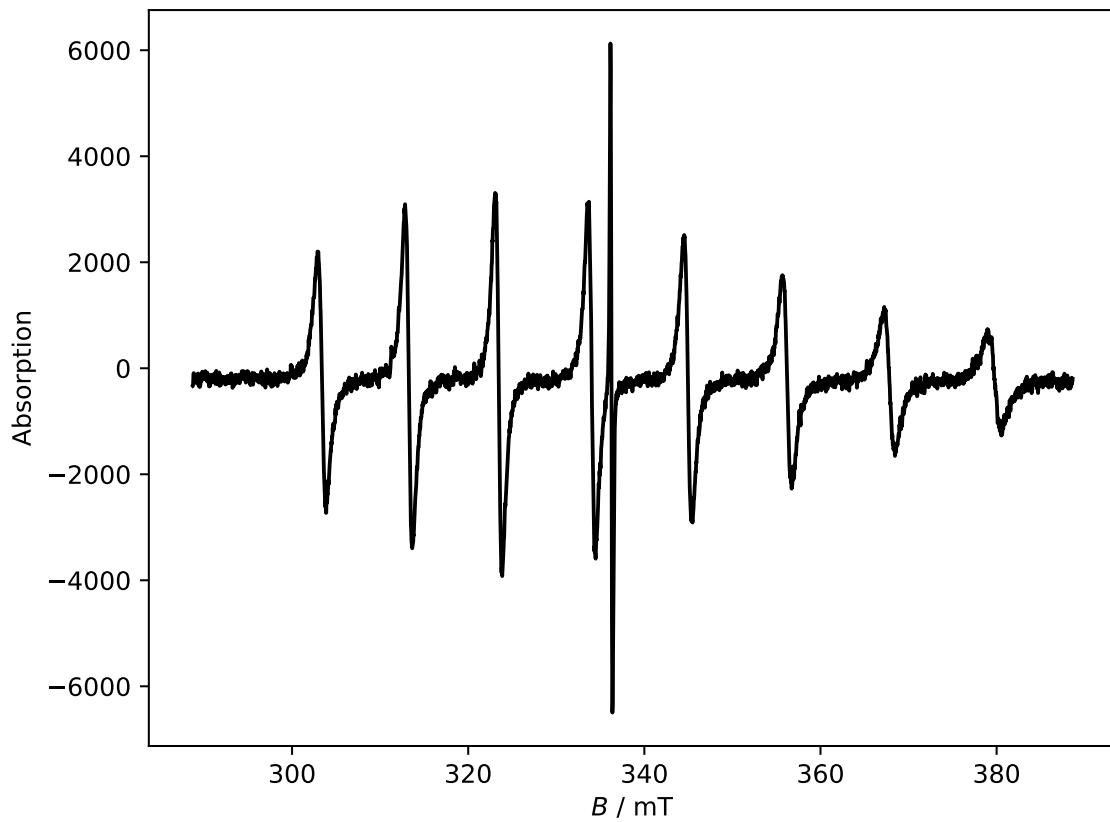


Abb. 6: Das ESR-Spektrum der Vanadylacetylacetonat-Probe mit internem DPPH Standard.

Der große Peak in der Mitte ist hier wieder dem DPPH-Standard zuzuweisen, die Positionen der acht verbleibenden Peaks der Vanadylacetylacetonat-Probe sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Magnetfeldpositionen der acht Hyperfeinpeaks von $\text{VO}(\text{AcAc})_2$ und der berechnete Mittelwert dieser.

| Peak Nr. | B / mT |
|-----------|-----------------|
| 1 | 302,902 |
| 2 | 312,832 |
| 3 | 323,052 |
| 4 | 333,712 |
| 5 | 344,522 |
| 6 | 355,672 |
| 7 | 367,232 |
| 8 | 378,942 |
| \bar{B} | 339,858 |

Analog zur Kupferprobe kann damit nun nach Gleichung 3 ein g -Faktor von $g_{\text{VO}(\text{AcAc})_2,1} = 1,9811$ berechnet werden. Nach Gleichung 4 mit einer DPPH-Peakposition von $B_0 = 336,15 \text{ mT}$ ergibt sich ein g -Faktor von $g_{\text{VO}(\text{AcAc})_2,2} = 1,9818$.

Wieder kann gemäß Gleichung 7 der Kernspin berechnet werden:

$$N = \frac{N - 1}{2 \cdot n} = \frac{8 - 1}{2 \cdot 1} = \frac{7}{2}$$

Der Kernspin des Vanadiums berechnet sich also zu $N = \frac{7}{2}$.

Die Kopplungskonstanten a sind in Tabelle 6 gelistet.

Tabelle 6: Berechnete Kopplungskonstante a aus den jeweiligen Feldstärkedifferenzen der Vanadium-Peaks $\text{VO}(\text{AcAc})_2$.

| B_a / mT | B_b / mT | a / mT |
|-------------------|-------------------|-----------------|
| 302,902 | 312,832 | 9,930 |
| 312,832 | 323,052 | 10,220 |
| 323,052 | 333,712 | 10,660 |
| 333,712 | 344,522 | 10,810 |
| 344,522 | 355,672 | 11,150 |
| 355,672 | 367,232 | 11,560 |
| 367,232 | 378,942 | 11,710 |
| \bar{a} | | 10,863 |

Die Kopplungskonstante a beträgt für das $\text{VO}(\text{AcAc})_2$ dementsprechend $\overline{a}_{\text{VO}} = 10,86 \text{ mT}$.

3.3 ESR-Spektren des Galvinoxylradikals

Abbildung 7 zeigt die Struktur des Galvinoxylradikals. Dabei sind die koppelnden Wasserstoffatome farbig gekennzeichnet. Die vier äquivalenten Wasserstoffatome der beiden Phenylringe sind rot gefärbt und das Wasserstoffatom der Methylgruppe blau.

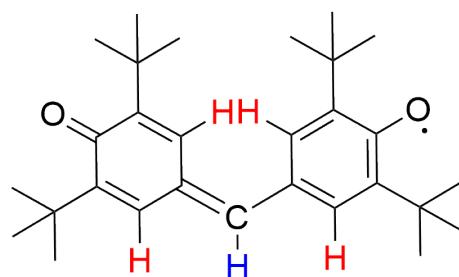


Abb. 7: Struktur von Galvinoxyl mit den koppelnden H-Atomen.

Die erwartete Aufspaltung der Linien lässt sich durch Gleichung 8 berechnen.

$$N = \left(2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 4 + 1 \right) \cdot \left(2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 1 + 1 \right) = 5 \cdot 2 = 10$$

Abbildung 8 zeigt das aufgenommene ESR-Spektrum der hergestellten Galvinoxyl-Lösung vor dem Entfernen von Sauerstoff.

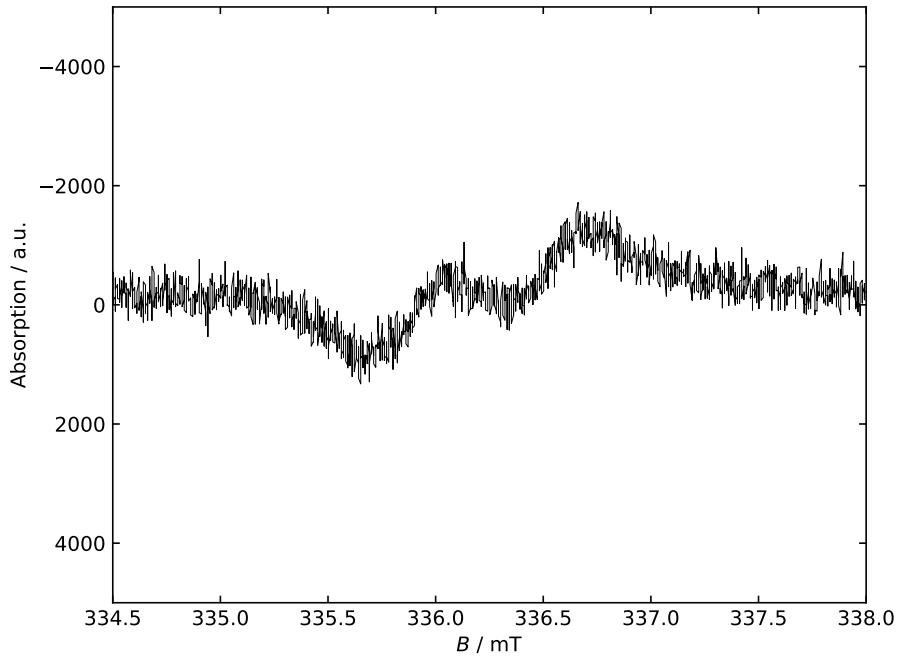


Abb. 8: ESR-Spektrum der hergestellten Galvinoxyl-Probe vor dem Entgasen, aufgenommen mit einer Modulationsamplitude von 0,1 mT.

Im Spektrum sind nicht die erwarteten 10 Signale zu sehen. Das liegt daran, dass die Galvinoxylradikale in der Lösung mit Sauerstoffatomen und anderen Galvinoxylradikalen zusammenstoßen und dadurch ihren Spin umkehren. Um dies zu verhindern, wird mit Hilfe der freeze-pump-thaw Methode der Sauerstoff entfernt. Das daraus resultierende Spektrum ist in Abbildung 9 dargestellt.

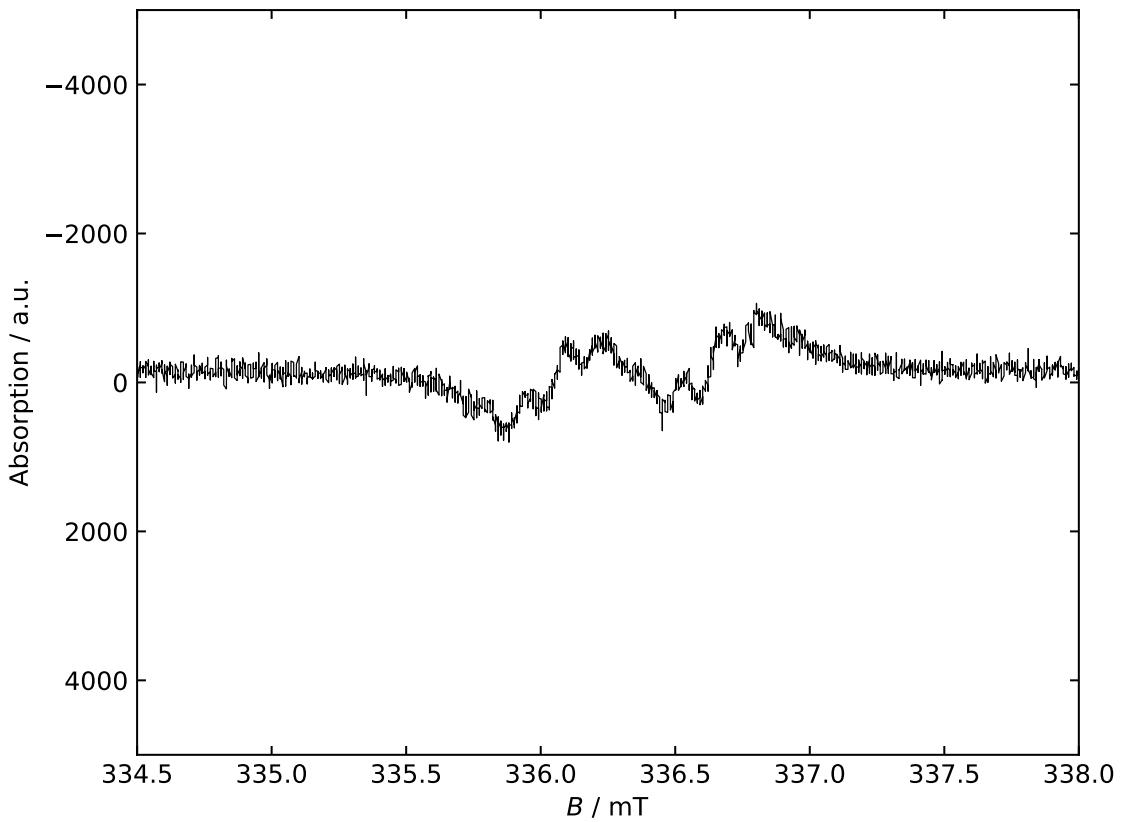


Abb. 9: ESR-Spektrum der hergestellten Galvinoxyl-Probe nach dem Entgasen, aufgenommen mit einer Modulationsamplitude von 0,03 mT.

Das Spektrum zeigt trotz der Entfernung von Sauerstoff nicht die erwarteten 10 Linien. Das lässt sich durch die Konzentration der Lösung erklären, da nur 5 ml Toluol zur Herstellung der Lösung verwendet wurden, weshalb es durch die hohe Konzentration zum Spinaustausch zwischen den Radikalen kommt.

Der g -Faktor von Galvinoxyl kann mit dem Spektrenzentrums $B_0 = 336,254 \text{ mT}$ und der Spektrometerfrequenz $\nu = 9,455\,44 \text{ GHz}$ nach Gleichung 9 berechnet werden.

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_0 \cdot B_0} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 9,455\,44 \cdot 10^9 \text{ Hz}}{9,2740 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \cdot 336,254 \cdot 10^{-3} \text{ T}} = 2,0091$$

Dieser Wert liegt leicht über dem g -Wert eines freien Elektrons, was durch die Qualität der Messung erklärt werden kann.

Die Spektren von komplexen Molekülen sind oft sehr unübersichtlich oder praktisch schwer messbar, weswegen verschiedene Simulationsprogramme zur Visualisierung verwendet werden. In diesem Versuch wurde die Python-Erweiterung EPRsim verwendet, mit der es möglich ist, ESR-Spektren zu simulieren. Die Parameter, die verwendet wurden, um das Spektrum des Galvinoxylradikals zu simulieren, sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Parameter die zur Simulation des ESR-Spektrums von Galvinoxyl verwendet wurden.

| Parameter | Wert |
|-----------|-----------|
| P.Range | [334,337] |
| P.mwFreq | 9,4067 |
| P.g | 2,003 |
| P.Nucs | 'H,H' |
| P.n | [1,4] |
| P.A | [15,3] |
| P.lw | [0.05] |
| P.motion | 'fast' |

Abbildung 10 zeigt das simulierte Spektrum von Galvinoxyl und in Abbildung 11 sind das aufgenommene sowie das simulierte Spektrum von Galvinoxyl abgebildet.

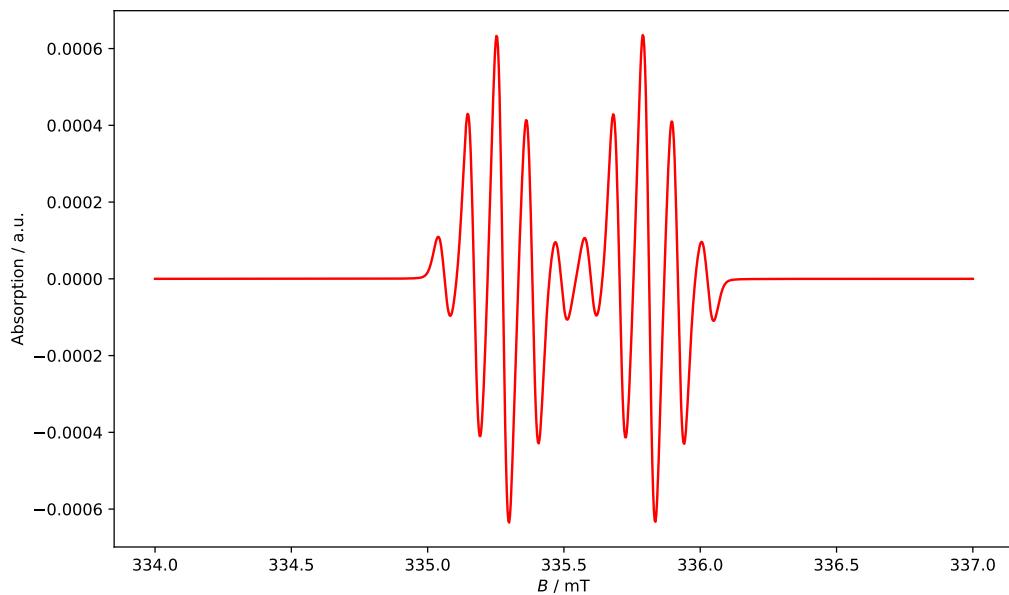


Abb. 10: Simuliertes ESR-Spektrum von Galvinoxyl.



Abb. 11: Simulierte und experimentell aufgenommenes ESR-Spektrum von Galvinoxyl.

Aus dem Vergleich der Spektren wird erkenntlich, dass das experimentelle Spektrum gegenüber dem simulierten verschoben ist und sich keine scharfen Linien ergeben.

4 Fehlerrechnung

Die Fehler der berechneten g -Faktoren werden durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung ausgehend von Gleichung 9 mit den Messfehlern $\Delta\nu = 0,021$ GHz und $\Delta B_0 = 0,005$ mT und Gleichung 11 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.

$$\Delta g = \left| \frac{\partial g}{\partial \nu} \right| \cdot \Delta \nu + \left| \frac{\partial g}{\partial B_0} \right| \cdot \Delta B_0 \quad (10)$$

$$= \left| \frac{h}{\mu_0 \cdot B_0} \right| \cdot \Delta \nu + \left| \frac{h \cdot \nu}{\mu_0 \cdot B_0^2} \right| \cdot \Delta B_0 \quad (11)$$

Als Beispiel ist die Fehlerrechnung für den g -Faktor von DPPH mit Gleichung 11 dargestellt.

$$\begin{aligned}\Delta g_{\text{DPPH}} &= \left| \frac{h}{\mu_0 \cdot B_0} \right| \cdot \Delta \nu + \left| \frac{h \cdot \nu}{\mu_0 \cdot B_0^2} \right| \cdot \Delta B_0 \\ &= \left| \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{9,2741 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \cdot 336,656 \cdot 10^{-3} \text{ T}} \right| \cdot 0,022 \cdot 10^9 \text{ Hz} \\ &\quad + \left| \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 9,43402 \cdot 10^9 \text{ Hz}}{9,2741 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \cdot (336,656 \cdot 10^{-3} \text{ T})^2} \right| \cdot 0,005 \cdot 10^{-3} \text{ T} \\ &= 0,0045\end{aligned}$$

Die Fehler der g -Werte der restlichen Proben werden analog mit Gleichung 11 mit einem Python-Skript berechnet und in Tabelle 8 mit den jeweils verwendeten Parametern aufgeführt.

Tabelle 8: Berechnete Fehler der ermittelten g -Faktoren mit den zugehörigen Werten für ν und B_0 verschiedener Proben.

| Probe | ν / GHz | B_0 / mT | Δg |
|--|--------------------|-------------------|------------|
| DPPH | 9,43402 | 336,656 | 0,0045 |
| $\text{Cu}(\text{AcAc})_2 + \text{DPPH}$ | 9,42368 | 316,037 | 0,0048 |
| $\text{VO}(\text{AcAc})_2 + \text{DPPH}$ | 9,42368 | 339,858 | 0,0044 |
| Galvinoxyl | 9,45544 | 336,254 | 0,0045 |

5 Zusammenfassung

Im ersten Versuchsteil wurde der Einfluss der Mikrowellen-Abschwächung und der Modulationsamplitude auf das ESR-Spektrum der DPPH-Probe untersucht und der g -Faktor als $g_{\text{DPPH}} = 2,0022 \pm 0,0045$ ermittelt.

Im zweiten Versuchsteil wurden die g -Faktoren sowie die Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten a von Kupferacetylacetonat erfolgreich zu $g_{\text{Cu}(\text{AcAc})_2} = 2,1305 \pm 0,0048$ und $\overline{a_{\text{Cu}}} = 8,27$ sowie die von Vanadylacetylacetonat zu $g_{\text{VO}(\text{AcAc})_2} = 1,9811 \pm 0,0044$ $\overline{a_{\text{VO}}} = 10,86$ bestimmt.

Im letzten Versuchsteil sollte der Einfluss von Sauerstoff in einer Lösung auf das ESR-Spektrum untersucht werden. Anschließend wurde das Spektrum mit Hilfe von EPRsim simuliert und die beiden Spektren verglichen. Der g -Faktor wurde als $g_{\text{Galvinoxyl}} = 2,0091 \pm 0,0045$ ermittelt.

6 Literatur

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