

Fortgeschrittenen Praktikum 2008

Elektronenspinresonanzspektroskopie

Daniel Endres, Christian Schneider

Inhaltsverzeichnis

1) Vorbereitung.....	2
1.1) Zeeman-Effekt.....	2
1.2) Feinstruktur.....	2
1.3) Hyperfeinstruktur.....	3
1.4) Auswahlregeln.....	3
1.5) Absorption/Emmission.....	3
1.5.1) Absorption.....	3
1.5.2) Spontane Emission.....	4
1.5.3) Induzierte Emission.....	4
1.6) Relaxation.....	4
1.7) Linienverbreiterung.....	5
1.8) Vergleich ESR, Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Mößbauer-Spektroskopie.....	5
1.8.1) ESR.....	5
1.8.2) NMR.....	5
1.8.3) Mößbauerspektroskopie.....	5
1.9) Lock-In Verstärker.....	5

1) Vorbereitung

1.1) Zeeman-Effekt

Als Zeeman-Effekt bezeichnet man die Aufspaltung von Spektrallinien, wenn ein äußeres Magnetfeld anliegt. Dies kommt daher, dass unterschiedliche magnetische Momente im Magnetfeld verschiedene potentielle Energien haben.

$$E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.1)$$

Das magnetische Moment $\vec{\mu}_J$ zum Gesamtbahndrehimpuls setzt sich zusammen aus einem Anteil für den Spin $\vec{\mu}_S$ und einer Komponente des Bahndrehimpulses $\vec{\mu}_L$:

$$\vec{\mu}_S = -g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (1.2)$$

$$\vec{\mu}_L = -\frac{\mu_L}{\hbar} \vec{L} \quad (1.3)$$

$$\Rightarrow \vec{\mu}_J = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} (g_S \vec{S} + \vec{L}) \quad (1.4)$$

Hierbei ist $\mu_B = \frac{e \hbar}{2m_e}$ das Bohrsche Magneton und $g_S \approx 2$ der Landé-Faktor des Elektrons. Für ein Niveau das mit zwei Elektronen ($S = \pm \frac{1}{2} \hbar$) besetzt ist gilt für die Energiedifferenz im Magnetfeld:

$$\Delta E = E_+ - E_- = (E_0 + \vec{B} \cdot (\vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L)) - (E_0 + \vec{B} \cdot (-\vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L)) = 2\vec{B} \cdot \vec{\mu}_S \quad (1.5)$$

E_0 ist hierbei die Energie des ursprünglichen Zustands. Wenn das Magnetfeld parallel zum Spin ist ergibt sich

$$\Delta E = 2B g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \frac{1}{2} \hbar \approx 2B \mu_B = h \nu \quad (1.6)$$

wobei ν die Frequenz des beim Übergang emittierten bzw. absorbierten Photons ist.

1.2) Feinstruktur

Elektronenspinresonanzspektroskopie

Bei genauerer Betrachtung von Linien von entarteten Energieniveaus zeigt sich, dass diese nicht exakt identische Energien haben, sondern ebenfalls aufspalten. Die Aufspaltung liegt in der Größenordnung von $10^{-4} \cdot E$, wobei E die ursprüngliche Energie des Zustandes ist.

Ursprung der aufgehobenen Entartung sind additive Korrekturen des Hamiltonoperators aufgrund der relativistischen kinetischen Energie, für die Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen und dem sogenannten Darwin-Term, der berücksichtigt, dass das E -Feld der Elektronen aufgrund der Ortsunschärfe der Elektronen nicht exakt lokalisiert ist.

1.3) Hyperfeinstruktur

Die Hyperfeinstruktur spaltet Energieniveaus noch wesentlich geringer auf als die Feinstruktur. Die Ursache ist die Kopplung des Gesamtdrehimpulses der Elektronen \vec{J} und des Kernspins \vec{I} zum Atomdrehimpuls \vec{F} . Dieser ist ebenfalls gequantelt:

$$|\vec{F}| = \sqrt{F(F+1)} \cdot \hbar \quad (1.7)$$

Hierbei nimmt F die Werte $\{J+1, \dots, |J-I|\}$ an. Das zugehörige magnetische Moment wird in Einheiten des sogenannten Kern-Magnetons

$$\mu_K = \frac{e \hbar}{2M} \text{ gemessen, bei dem } M \text{ die Kernmasse ist.}$$

1.4) Auswahlregeln

Aufgrund der Tatsache, dass Photonen den Spin $S=1$ besitzt und der Bahndrehimpuls erhalten sein muss, sind bei Übergängen mit Strahlung nicht alle Übergänge eines Niveaus (n, l, j, s) in ein anderes (n', l', j', s') erlaubt. Die anderen, „verbotenen“ Übergänge sind jedoch nicht direkt „verboten“, sondern im Vergleich zu den anderen Übergängen nur stark unterdrückt.

Die Auswahlregeln sind wie folgt:

- a) n kann sich beliebig ändern
- b) $\Delta l = \pm 1$
- c) $\Delta j = \pm 1$ oder 0
- d) $\Delta m = \pm 1$ oder 0

Für j muss noch zusätzlich beachtet werden, dass $j = j' = 0$ verboten ist.

Für Elektronenspinresonanz(ESR)-Untersuchungen sind jedoch nur Übergänge mit $\Delta m_s \neq 0$ interessant.

1.5) Absorption/Emission

1.5.1) Absorption

Elektronenspinresonanzspektroskopie

Die Absorption von Licht (Photonen) in einem Stoff geschieht (meistens) dadurch, dass ein Elektron die Energie des Photons aufnimmt und dadurch in ein höheres Energieniveau gehoben wird. Aufgrund der diskreten Energieniveaus können nur Photonen absorbiert werden, deren Energie der Energie eines Niveauüberganges entspricht. Dies führt zur Entstehung sogenannter Absorptionslinien („schwarze Streifen“) in kontinuierlichen Spektren, dabei werden die Photonen mit der Energie bei den Absorptionslinien vom durchleuchteten Material absorbiert und sind somit im Spektrum nicht mehr sichtbar, während die anderen ungehindert durchgehen.

1.5.2) Spontane Emission

Bei der spontanen Emission geht ein angeregtes Elektron in einen energetisch niedrigeren Zustand über und gibt die Energie als ein Photon ab. Wann dies geschieht ist nicht vorherzusehen, wenn man jedoch große Ansammlungen von angeregten Atomen betrachtet, so folgt die spontane Emission dem Zerfallsgesetz. Die Zerfallskonstante wird von der Energiedifferenz der Zustände beeinflusst, aber auch von den Quantenzahlen der Zustände. Für „verbotene Übergänge“ (vgl. 1.4) Auswahlregeln) ist die Zerfallskonstante lediglich sehr hoch.

1.5.3) Induzierte Emission

Die induzierte Emission ist ebenfalls ein Übergang eines angeregten Elektrons in ein niedrigeres Energieniveau, jedoch folgt diese nicht dem Zerfallsgesetz, sondern findet statt, wenn ein Photon mit derselben Energie wie der Übergang am angeregten Elektron vorbeifliegt. Daraufhin fällt das Elektron auf das niedrigere Niveau zurück und gibt die Energie als ein Photon ab, welches in Energie, Phase und Impuls mit dem Übereinstimmt, welches diese Emission induziert hat. Dieser Effekt wird auch beim Laser ausgenutzt.

1.6) Relaxation

Als Relaxation bezeichnet man einen Vorgang, bei dem ein angeregtes System wieder in den Grundzustand zurückkehrt. Wenn die Relaxation einem exponentiellen Gesetz (Gleichung 1.8) folgt, so ist τ die charakteristische Zeitkonstante.

$$f(t) = f(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.8)$$

Bei der ESR sind dies hauptsächlich Spin-Gitter-Relaxation und Spin-Spin-Relaxation.

Bei der Spin-Gitter-Relaxation wird mit der Zeitkonstante τ_1 strahlungsfrei die Energie des angeregten Zustandes an das Kristallgitter übertragen, was zur Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts in der Besetzung der Energieniveaus führt.

Elektronenspinresonanzspektroskopie

Bei der Spin-Spin-Relaxation wird die Energie auf andere Spin-Niveaus übertragen, und verlässt somit das Spin-System nicht. Dies geschieht mit der Zeitkonstante τ_2 .

1.7) Linienverbreiterung

Im Versuch beobachtet man im Gegensatz zu den theoretisch erwarteten Absorptionslinien bei exakt einer Energie eine Verbreiterung dieser Linien. Dies lässt sich mit der Heisenbergschen Unschärferelation (Gleichung) erklären.

$$\Delta E \Delta t \geq h \quad (1.9)$$

Durch die Zeitkonstanten, mit denen die angeregten Zustände zerfallen werden die Linien verbreitert, und zwar umso mehr, je kürzer die Zeitkonstanten sind.

Für die ESR schätzt man die Linienbreite mit $\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$ ab.

1.8) Vergleich ESR, Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Mößbauer-Spektroskopie

1.8.1) ESR

Mithilfe der ESR können vor allem Proben gemessen werden, die ein permanentes magnetisches Moment, also ein ungepaartes Elektron, besitzen, wie zum Beispiel Ionen von Übergangsmetallen. So können Verunreinigungen mit solchen Ionen in einem Kristall nachgewiesen werden oder man kann die Suszeptibilität durch Messung der ungepaarten Spins bestimmen.

1.8.2) NMR

Bei der NMR werden im Gegensatz zur ESR Resonanzen des Kernspins gemessen, wodurch die Zusammensetzung einer Probe zerstörungsfrei analysiert werden kann. Außerdem kann man Molekülstrukturen und Wechselwirkungen zwischen Molekülen untersuchen.

1.8.3) Mößbauerspektroskopie

Bei der Mößbauerspektroskopie verwendet man den Mößbauereffekt (die nahezu rückstoßfreie Absorption eines γ -Quants durch einen Atomkern), um verschiedene Metalle nachzuweisen.

1.9) Lock-In Verstärker

Elektronenspinresonanzspektroskopie

Die Mikrowellenabsorption im Versuch ist äußerst gering und kann daher nur schwer direkt gemessen werden. Darum wird das Magnetfeld mit einem Sinus bekannter Frequenz moduliert. Zur Messung wird das gemessene Signal mit dem modulierten B-Feld multipliziert und zeitlich gemittelt, wodurch man die Ableitung der Absorptionskurve erhält. Dies wird im Lock-In Verstärker durchgeführt.

2) Auswertung

2.1) Magnetfeldgleichung

Zunächst wurde mithilfe einer geeichten Hall-Sonde das Magnetfeld in Abhängigkeit von der an der Spule angelegten Spannung gemessen. Da die Spule einen Eisenkern enthält, treten Hystereseeffekte auf und es muss sowohl für die Erhöhung (rot) als auch Absenkung (blau in Abbildung 2.1) der Spannung separat gemessen werden.

Die Kurven wurden mit einer Funktion der Form

$$B = a + b \cdot U^c \quad \text{Abbildung 2.1: Messpunkte und gefittete Kurven} \quad (2.1)$$

gefittet. Für die ansteigende Spannung ergibt sich

$$B = 94,85 \text{ mT} + 0,05 \frac{\text{mT}}{\text{mV}} \cdot U^{1,29} \quad (2.2)$$

Mit einem angenommenen Fehler im B-Feld von $0,5 \text{ mT}$ ergibt sich die Summe der quadratischen Abweichung zu $14,32 \text{ mT}^2$.

Für die abfallende Spannung ergibt sich

$$B = -286,29 \text{ mT} + 44,74 \frac{\text{mT}}{\text{mV}} \cdot U^{0,40} \quad (2.3)$$

mit quadratischer Abweichung von $6,72 \text{ mT}^2$.

2.2) Messung

Vermessen wurde ein CuSO_4 -Kristall. Dieser wurde in einen Mikrowellenstrahl der Frequenz $f = 8838 \text{ MHz}$ gehalten, und mithilfe eines Lock-In-Verstärkers die Absorption bestimmt. Nun wurde kontinuierlich das Magnetfeld (bzw. die

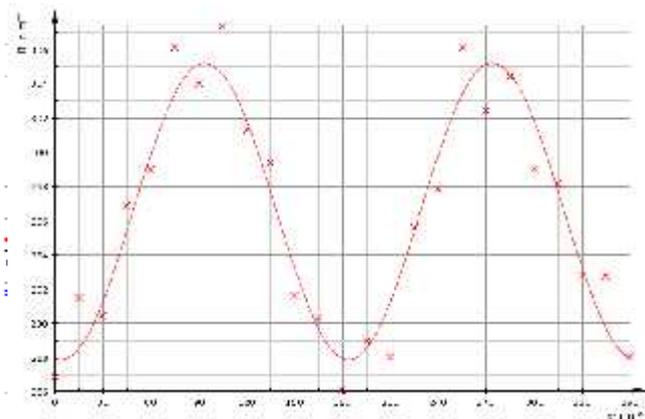
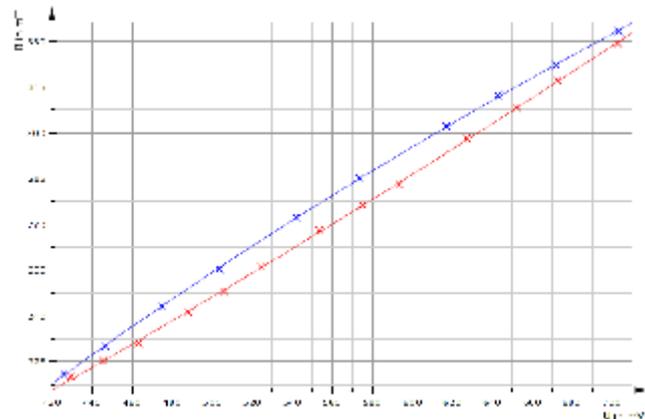


Abbildung 2.2: Messpunkte und Fit für verschiedene ADrehungen

Elektronenspinresonanzspektroskopie

an der Spule angelegte Spannung) verändert. Dies wurde mithilfe eines Digital-Oszilloskopes aufgezeichnet. Zur Bestimmung der Magnetfeldstärke, bei der die Absorption maximal ist wurde die Spannungskurve so verschoben, dass sich diese mit der Absorptionskurve in deren Nullpunkt schneidet (Abbildung 2.3) und der Offset notiert.

Diese Messung wurde unter Drehung des Kristalls im Magnetfeld alle 15° wiederholt, um so die Änderung des Gyromagnetischen Momentes beobachten zu können. Die Messpunkte für alle Drehungen wurden mit einer Funktion der Form

$$a + b \cdot \sin^2(\varphi + c) \quad (2.4)$$

gefittet. Als Ergebnis erhält man ()

$$B = 305,17 \text{ mT} - 17,30 \text{ mT} \cdot \sin^2(\varphi - 93,91^\circ) \quad (2.5)$$

mit quadratischer Abweichung von $3,46 \text{ mT}^2$. Aus Maximum und Minimum lassen sich g_{\parallel} und g_{\perp} berechnen.

$$g_{\parallel} = \frac{h\nu}{B_{\max} \mu_B} \quad (2.6)$$

$$g_{\perp} = \frac{h\nu}{B_{\min} \mu_B} \quad (2.7)$$

$B_{\max} = 305,17 \text{ mT}$ und $B_{\min} = 305,17 \text{ mT} - 17,30 \text{ mT} = 287,87 \text{ mT}$ lassen sich aus den Koeffizienten der Fit-Funktion ablesen.

Somit ergibt sich $g_{\parallel} = 2,07$ und $g_{\perp} = 2,19$