

# ESR-Spektroskopie

## Grundlagen

Mit Hilfe der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie lassen sich Moleküle untersuchen, die ungepaarte Elektronen enthalten, z.B. freie Radikale, Moleküle in Triplett-Zuständen, Übergangsmetallkomplexe. Analog zur NMR wird bei der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie die Resonanz der Elektronenspins in einem äußeren magnetischen Feld bei Einstrahlung von elektromagnetischer Strahlung beobachtet. Ein Elektron mit dem magnetischen Moment  $\mu_s$  hat in einem Magnetfeld  $B_0$  zwei mögliche Orientierungen mit dem Energieunterschied  $\Delta E$ . Strahlt man senkrecht zum Magnetfeld elektromagnetische Strahlung mit der Resonanzfrequenz  $\nu$  ein, so können Übergänge zwischen den zwei Energiezuständen beobachtet werden.

Der Elektronenspin  $s$  und das magnetische Moment  $\mu_s$  hängen wie folgt zusammen:

$$\vec{\mu}_s = \frac{g_s \cdot \mu_B}{\hbar} \cdot \vec{s}$$

$\mu_B$ : Bohrsches Magneton

$g_s$ : g-Faktor für den Elektronenspin

Der g-Faktor beschreibt das Verhältnis des magnetischen Moments und des Drehimpulses in atomaren Einheiten:

$$g_s = \frac{|\vec{\mu}_s|/\mu_B}{|\vec{s}|/\hbar}$$

Die relativistische Quantenmechanik liefert einen Wert von  $g_s = 2$  für das freie Elektron, der je nach chemischer Umgebung um 0.1% abweichen kann.

Der Spin gehorcht als Drehimpulsfaktor den gleichen Regeln wie der Bahndrehimpuls:

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar$$

Aus der Beobachtung, dass ein S-Grundzustand mit Bahndrehimpuls  $l = 0$  zweifach aufspaltet, ergibt sich  $s = \frac{1}{2}$ . Somit kann die Spinquantenzahl  $m_s$  die beiden Werte  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  annehmen, weil  $m_s = -s, \dots, +s$ . Für die möglichen Komponenten von  $s$  in der Vorzugsrichtung  $z$  von  $B$  gilt:

$$s_z = m_s \cdot \hbar$$

also

$$s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

Die z-Komponente des magnetischen Momentes besitzt demnach zwei Einstellmöglichkeiten:

$$\mu_z = \pm \frac{1}{2} \cdot \mu_B \cdot g_s$$

Für die potentielle Energie eines Teilchens mit dem magnetischen Moment  $\mu$  in einem Magnetfeld  $B_0$  gilt:

$$E_m = \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = \mu_z \cdot B_0$$

Die zwei bei  $E_0$  entarteten Zustände spalten im äußeren Magnetfeld in folgende Niveaus auf:

$$E_m = E_0 \pm \frac{1}{2} \cdot g_s \cdot \mu_B \cdot B_0$$

Für die Energiedifferenz  $\Delta E$  der Niveaus gilt im Resonanzfall:

$$\Delta E = h\nu = g_s \cdot \mu_B \cdot B_0$$

Daraus folgt, dass die Resonanzfrequenz folgende Werte annehmen kann:

$$\nu = 2.8026 \cdot 10^{10} \frac{\text{Hz}}{\text{T}} \cdot B_0$$

## Hyperfeinstruktur

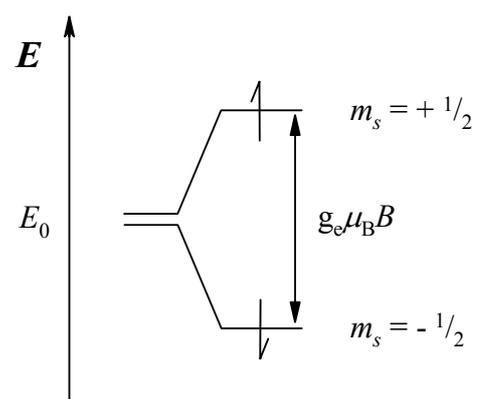
Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der Elektronen und der Kernspins kommt es zu einer Aufspaltung der Linien im ESR-Spektrum. Eine Linie (für einen Übergang von  $m_s = -\frac{1}{2}$  zu  $m_s = +\frac{1}{2}$ ) spaltet in ein Multiplett von  $2I+1$  Hyperfeinlinien gleicher Intensität auf ( $I$ : Kernspin).

Die Ursache für die Aufspaltung liegt darin, dass der Kernspin ein zusätzliches Magnetfeld erzeugt, welches zu  $B_0$  hinzuaddiert oder subtrahiert werden muss:

$$B_{\text{lokal}} = B_0 + a \cdot m_I$$

$a$ : Hyperfeinkopplungskonstante

$m_I$ :  $I, I-1, \dots, -I$

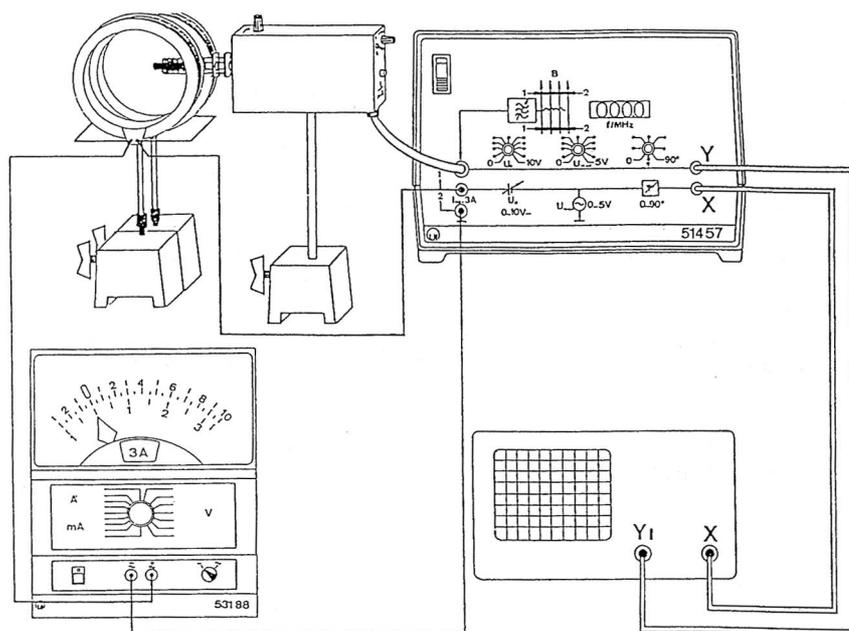


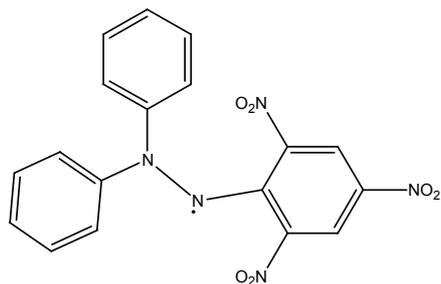
Das Spektrum ist symmetrisch, im Zentrum ist  $m_I = 0$ . Enthält ein Radikal mehrere magnetische Kerne, so tragen all diese zu Hyperfeinstruktur bei. Handelt es sich um äquivalente Protonen, dann fallen einige der Linien zusammen. Ihr Intensitätsverhältnis ergibt sich aus dem **Pascalschen Dreieck**.

Pascalsches Dreieck												
						1						
					1		1					
				1		2		1				
			1		3		3		1			
		1		4		6		4		1		
	1		5		10		10		5		1	
1		6		15		20		15		6		1

**Messtechnik**

Bei der Messung von ESR-Spektren wird im allgemeinen nicht die Frequenz der eingestrahlten Mikrowellen variiert („frequency sweep“) sondern die Stärke des angelegten Magnetfelds („field sweep“).



Durchführung

Es wurde der g-Faktor des freien Elektrons von DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) bestimmt. Dazu wurde bei konstanter Frequenz das Magnetfeld variiert.

Die resultierende periodische Änderung des Magnetfelds wurde mit Hilfe eines Oszilloskops beobachtet und mittels der Messung des Spulenstromes quantitativ erfasst.

Messergebnisse

$\nu$	2 I	I	B
MHz	mA	mA	T
25	440	220.00	$9.38 \cdot 10^{-4}$
30	529	264.50	$1.13 \cdot 10^{-3}$
35	621	310.50	$1.32 \cdot 10^{-3}$
40	714	357.00	$1.52 \cdot 10^{-3}$
45	805	402.50	$1.72 \cdot 10^{-3}$
50	905	452.50	$1.93 \cdot 10^{-3}$
55	995	497.50	$2.12 \cdot 10^{-3}$
60	1072	536.00	$2.28 \cdot 10^{-3}$
65	1176	588.00	$2.51 \cdot 10^{-3}$
70	1260	630.00	$2.69 \cdot 10^{-3}$
75	1333	666.50	$2.84 \cdot 10^{-3}$
80	1422	711.00	$3.03 \cdot 10^{-3}$
85	1516	758.00	$3.23 \cdot 10^{-3}$
90	1602	801.00	$3.41 \cdot 10^{-3}$
95	1687	843.50	$3.60 \cdot 10^{-3}$
100	1777	888.50	$3.79 \cdot 10^{-3}$
105	1874	937.00	$3.99 \cdot 10^{-3}$
110	1962	981.00	$4.18 \cdot 10^{-3}$
115	2052	1026.00	$4.37 \cdot 10^{-3}$
120	2143	1071.50	$4.57 \cdot 10^{-3}$
125	2238	1119.00	$4.77 \cdot 10^{-3}$

Auswertung

Da die beiden Helmholtz-Spulen der Apparatur parallel geschaltet sind, zeigt das Amperemeter die doppelte Stromstärke an. Der Messwert wurde daher zunächst halbiert.

Nach der Biot-Savart-Gleichung wird sodann die Flussdichte B in Tesla berechnet:

$$B = \mu_0 \cdot \left(\frac{4}{5}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{n}{r} \cdot I$$

$\mu_0$  : Magnetische Feldkonstante

n : Windungszahl pro Spule = 320

r : Spulenradius = 6.75 cm

Die Resonanzbedingung für die Absorption lautet

$$h \cdot \nu = g_s \cdot \mu_B \cdot B$$

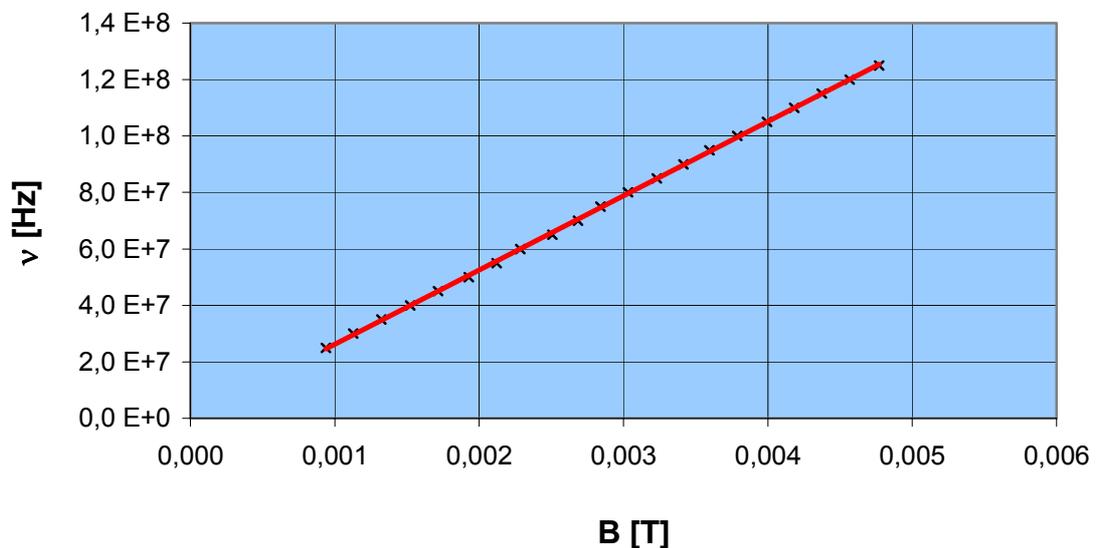
$g_s$  : g-Faktor des freien Elektrons

$\mu_B$  : Bohrsches Magneton

B : Flussdichte

Aufgelöst nach B erhält man eine Geradengleichung, aus deren Steigung der g-Faktor berechnet werden kann:

$$B = \frac{g_s \cdot \mu_B}{h \cdot \nu}$$



$$y = 2.6296 \cdot 10^{10} \cdot x - 6.0682 \cdot 10^4$$

Aus der Steigung der Regressionsgeraden folgt für den g-Faktor:

$$g_s = \frac{2.6296 \cdot 10^{10} \cdot h}{\mu_B} = 1.87889$$

**Fehlerbetrachtung**

Literatur	2.0023
Experimenteller Wert	1.8789
Abweichung	6.2 %

Der berechnete g-Faktor aus den ist kleiner als der genau bestimmte Wert von 2.0023, da das Elektron des DPPH natürlich nur näherungsweise „frei“ ist. Berücksichtigt man ferner die sehr ungenaue Darstellung des Oszilloskops sowie Messfehler des Amperemeters, erscheint die Abweichung jedoch durchaus akzeptabel.

**Gesamtdiskussion**

Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie lassen sich auf einfache und aussagekräftige Weise paramagnetische Substanzen untersuchen. Auch bei geringer Probenmenge sind in kurzer Zeit recht genaue Messungen des g-Faktors möglich, wobei die Genauigkeit entscheidend von den verwendeten Geräten abhängig ist. In diesem Experiment wurde eine leichte Abweichung des g-Faktors vom Literaturwert festgestellt, was durch die oben aufgezählten Fehlerquellen erklärt werden kann. Der Versuch ist mit vergleichsweise geringem Aufwand in kurzer Zeit durchführbar.

---

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.