

# Elektronenspinresonanz ESR

F.Stoffel



4. November 1994

# Kapitel 1

## Theorie

### 1.1 Einführung

Dieses Kapitel gibt eine kurze Einführung in das Gebiet der Elektronenspinresonanz (ESR). In der Literatur findet man hierfür auch häufig den Begriff Elektronparamagnetische Resonanz (EPR).

Generell bezeichnet man mit paramagnetischer Resonanz eine Form der Spektroskopie, bei welcher ein oszillierendes magnetisches Feld magnetische Dipolübergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus eines paramagnetischen Systems induziert. Hierzu gehört neben der ESR- auch die NMR-Spektroskopie.

Die ESR-Spektroskopie beschränkt sich auf Systeme, deren magnetischen Dipole elektronischen Ursprungs sind - auf Systeme also, die mindestens ein ungepaartes Elektron besitzen. Der Spin des Elektrons und sein magnetisches Moment geben dabei eine Fülle von Informationen über das zu untersuchende System - beispielsweise über Dichteverteilung des ungepaarten Elektrons (Spins). Da jedoch mindestens ein ungepaartes Elektron zur ESR benötigt wird, ist der Anwendungsbereich für die Elektronenspinresonanz beschränkt. Was kennt man für paramagnetische Systeme?

**Atome und Ionen** Alle Atome und Ionen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen haben einen Gesamtspin grösser Null und sind damit paramagnetisch. Zudem haben viele Atome und Ionen mit einer geraden Anzahl von Elektronen unaufgefüllte Schalen und damit ebenfalls einen von Null verschiedenen Drehimpuls. Auch sie sind damit paramagnetisch. Aber meistens sind sie in chemisch unstablen Ladungszuständen und damit nur schwer zu untersuchen.

**Moleküle und Molekülionen** Stabile Moleküle haben gewöhnlich aufgefüllte Schalen und gesättigte Bindungen und sind deshalb

diamagnetisch. Es gibt jedoch Ausnahmen. NO und NO<sub>2</sub> haben beispielsweise eine ungerade Anzahl von Elektronen und sind damit paramagnetisch. O<sub>2</sub>, ein zusätzliches Beispiel, hat im Grundzustand eine unaufgefüllte Schale und ist damit ebenfalls paramagnetisch. Daneben gibt es auch verschiedene grosse Moleküle wie DPPH, Triphenyl Methyl und andere freie Radikale (Organische und anorganische Verbindungen mit ungepaarten Elektronen), die paramagnetisch sind. Paramagnetische Moleküle und Molekülonen existieren dabei in fester, flüssiger und gasförmiger Form, oder sie können gelöst oder in Festkörpern eingebunden sein.

**Angeregte Zustände** Obwohl die meisten Moleküle im Grundzustand diamagnetisch sind, können angeregte paramagnetische Zustände beobachtet werden. Ein Beispiel hierfür ist Naphtalen, welches durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in einen angeregten Triplettzustand übergeht.

**Punktdefekte in Festkörpern** Punktdefekte in Festkörpern verhalten sich ähnlich wie Moleküle in einer kristallinen Matrix. Es gibt jedoch zwei wichtige Unterschiede. Erstens gibt es eine viel grössere Anzahl von stabilen Ladungszuständen in nichtmetallischen Festkörpern, als man dies bei den Molekülen kennt, und zweites sind die neutralen Ladungszustände - jene mit derselben Gesamtladung wie der perfekte Kristall - meistens paramagnetisch. Beispiele hierfür sind (a) Donatoren und Akzeptoren in Halbleitern, (b) Aktivatoren und Koaktivatoren in fluoreszierenden Stoffen, (c) Elektronen- oder Löcherfallen in Photoleitern, wie Fe<sup>3+</sup> in CdS, (d) Farbzentern in Isolatoren, wie F in KCl, (e) Zentren von Strahlungsschäden, wie fehlendes Si in einem Siliziumkristall oder (f) Verunreinigungen durch Übergangselemente, wie Mn<sup>2+</sup> in MgO. Übergangselemente sind Atome oder Ionen mit unvollständigen 3d, 4d, 5d, 4f oder 5f Schalen.

**Stark delokalisierte Elektronen in Festkörpern** Hierzu zählen vor allem die Leitungselektronen in Metallen, d.h. Festkörper mit unaufgefüllten Energiebändern.

Neben reinen Strukturuntersuchungen wird die ESR heute mehr und mehr auch in der Dosimetrie verwendet.

## 1.2 Das ESR-Experiment

### 1.2.1 Magnetisches Dipolmoment des Elektrons

Bezeichnet man den Spin des Elektrons mit  $\mathbf{S}$  und den Bahndrehimpuls mit  $\mathbf{L}$  in Einheiten von  $\hbar$  so beträgt das magnetische Moment:

$$\boldsymbol{\mu} = -\beta(\mathbf{L} + g_e\mathbf{S})$$

wobei  $\beta$  das Bohrsche Magneton ( $|e|\hbar/2m_e$ ) und  $g_e$  den Landé  $g$ -Faktor für das freie Elektronen ( $=2.0023$ ) ist.

### 1.2.2 Magnetischer Dipol im äusseren Magnetfeld

Die Energie eines Dipols  $\boldsymbol{\mu}$  in einem äusseren Magnetfeld  $\mathbf{H}$  beträgt im klassischen Fall

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}.$$

Behandelt man das Problem quantenmechanisch, so lautet der zugehörige Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = \beta(\mathbf{L} + g_e\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H},$$

beziehungsweise (Russell-Saunders Kopplung:  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ )

$$\boldsymbol{\mu} = -g\beta\mathbf{J}$$

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{J} = g\beta H J_z$$

wobei  $g$  der Landé  $g$ -Faktor

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}(g_e - 1)$$

ist und angenommen wird, dass das angelegte statische Magnetfeld in  $z$ -Richtung zeigt. Die Lösung dieser Gleichung führt zu folgenden Energieeigenwerten:

$$E = g\beta H M \quad (M = -J, -J+1, \dots, J-1, J)$$

### 1.2.3 Elektronenspin und äusseres Magnetfeld

Betrachtet man nur den Elektronenspin, so vereinfachen sich die Gleichungen für das magnetische Moment und für die Energieeigenwerte für ein freies Elektron wie folgt:

$$\boldsymbol{\mu} = -g_e\beta\mathbf{S}$$

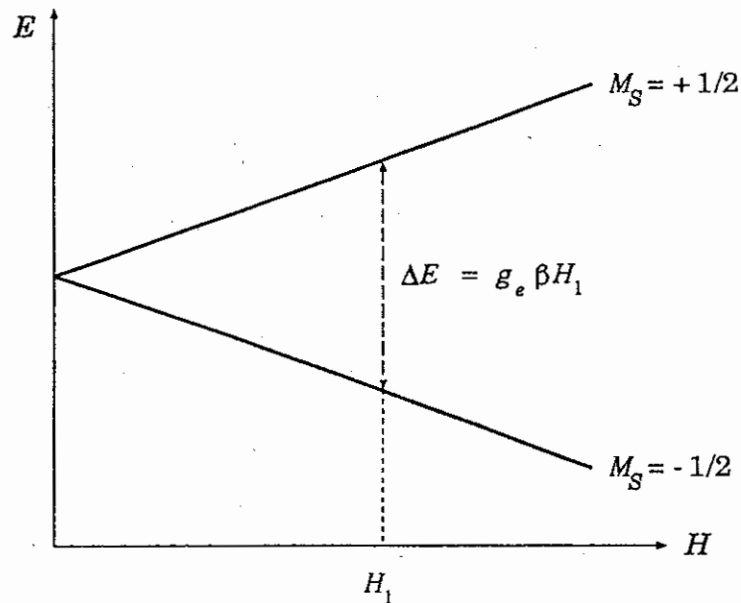


Abbildung 1.1: Elektronenspin-Energieniveaus in einem magnetischen Feld für ein freies Elektron

$$E = g_e \beta H M_S \quad (M_S = -1/2, 1/2)$$

bzw.

$$E = \pm \frac{1}{2} g_e \beta H$$

Siehe Figur 1.1.

Obwohl der magnetische Dipol, der mit dem Elektron assoziiert ist, sowohl vom Spin als auch vom Bahndrehimpuls herrührt, ist in der ESR vor allem der Fall, wo kein Bahndrehimpuls vorhanden ist, wichtig.

#### 1.2.4 Einfluss eines Wechselfeldes

Wird zusätzlich zum statischen Magnetfeld  $H$  senkrecht ein elektromagnetisches Wechselfeld eingestrahlt, so werden Übergänge zwischen den Energieniveaus induziert, falls

$$h\nu = \Delta E = g_e \beta H$$

gilt (siehe Figur 1.1). Dabei ist  $\nu$  die Frequenz des Wechselfeldes. Dies ist die grundlegende Gleichung der ESR für ein freies Elektron.

Die Quantenmechanik zeigt, dass Übergänge nur dann möglich sind, wenn das Wechselfeld senkrecht zum statischen Feld liegt. Die Wahrscheinlichkeit für

einen Übergang ist nur bei der Resonanzfrequenz  $\nu$  von Null verschieden. Dies ist ein Resonanzphänomen, da die Energie bei der Resonanzfrequenz ständig zwischen Feld und System transferiert wird. Aus der Figur 1.1 kann man erkennen, dass der Abstand zwischen den Energieniveaus von der Grösse des statischen Feldes abhängt. Die Resonanzbedingung kann damit sowohl durch Ändern des statischen Feldes, als auch durch Anpassen des Wechselfeldes erreicht werden. Es hat sich gezeigt, dass es in der ESR aus technischen Gründen geeigneter ist, das Wechselfeld zu fixieren und das statische Feld zu ändern.

### 1.2.5 Grundlegende Gleichung der ESR

Verallgemeinert man den Fall des freien Elektrons auf beliebige ungepaarte Elektronen, so lautet die Grundgleichung für ESR:

$$h\nu = g\beta H$$

## 1.3 Thermisches Gleichgewicht und Spin-Gitter-Relaxation

Resonanzabsorption kann jedoch nur detektiert werden, falls die verschiedenen Energieniveaus unterschiedlich besetzt sind. Betrachten wir wieder obiges Spinsystem, wo zwei verschiedene Energieniveaus möglich sind: ist der obere mit  $n_1$  und der untere mit  $n_2$  Spins besetzt, so sind die Niveaus nach Boltzmann wie

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\Delta E/kT}$$

besetzt.

FRAGE: Wie gross ist das Besetzungsverhältniss bei Zimmertemperatur und einem Magnetfeld von 0.3T, wenn man für  $g$  den freien Elektronen  $g$ -Faktor nimmt und sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet?

### 1.3.1 Stimulierte Übergänge

Betreiben wir nun zusätzlich ein Wechselfeld, so werden zwischen den Energieniveaus Übergänge induziert (stimulierte Übergänge). Die Rate mit der sich dadurch die Besetzungszahl des oberen Niveaus ändert lässt sich berechnen:

$$\frac{dn_1}{dt} = -p_1 n_1 + p_2 n_2$$

wobei  $p_1$  die Übergangswahrscheinlichkeit vom oberen Niveau zum unteren bezeichnet und  $p_2$  diejenige vom unteren zum oberen. Unter der Bedingung

eines stimulierten Überganges gilt:  $P = p_1 = p_2$ .  $P$  ist die Wahrscheinlichkeit eines stimulierten Überganges. Somit gilt:

$$\frac{dn_1}{dt} = P(n_2 - n_1) = P \cdot n$$

mit  $n = n_2 - n_1$ . Bezeichnet man mit  $N$  die totale Anzahl Spins ( $n_1 + n_2$ ) so folgt:

$$\begin{aligned} 2n_1 &= N - n \\ \frac{dn_1}{dt} &= -\frac{1}{2} \frac{dn}{dt} \\ \frac{dn}{dt} &= -2Pn \end{aligned} \tag{1.1}$$

$$n(t) = n_0 \cdot e^{-2Pt}$$

Hieraus lässt sich erkennen, dass die Besetzungszahldifferenz zwischen den beiden Zuständen mit der Zeit abnimmt.

Analog gilt für die Energieabsorbtion des Systems:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= n_1 p_1 (E_2 - E_1) + n_2 p_2 (E_1 - E_2) \\ &= P \cdot \Delta E \cdot n \end{aligned} \tag{1.2}$$

Damit verschwindet mit der Zeit nicht nur die Besetzungszahldifferenz, sondern auch die durch das System absorbierte Energie.

### 1.3.2 Spontane Übergänge

Dies ist jedoch nur die halbe Wahrheit. Zusätzlich zu den stimulierten gibt es auch strahlungslose Übergänge, so dass durchaus Differenzen zwischen den Besetzungszahlen der Niveaus bestehen bleiben. Dabei gibt das System Energie an die Umgebung (Gitter) ab. Man spricht von Relaxation. Bei kurzen Relaxationszeiten (d.h. schneller Energieverlust an das Gitter) bleibt die Besetzungszahldifferenz bis zu hohen Temperaturen bestehen, bei grossen ist dies nicht möglich: Der Unterschied nimmt ab und das System geht in Sättigung über. Bezeichnet man mit  $w_1$  die Relaxationswahrscheinlichkeit vom oberen zum unteren Niveau und mit  $w_2$  die vom unteren zum oberen, so folgt:

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 w_1 + n_2 w_2$$

und daraus für die Besetzungszahldifferenz:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn}{dt} &= N(w_1 - w_2) - n(w_1 + w_2) \\
 &= \underbrace{(w_1 + w_2)}_{\equiv 1/T_1} \left( \underbrace{N \frac{w_1 - w_2}{w_1 + w_2}}_{\equiv n_0} - n \right) \\
 &= -\frac{n - n_0}{T_1} \tag{1.3}
 \end{aligned}$$

$n_0$  ist die Populationsdifferenz bei thermischem Gleichgewicht und  $T_1$  die Spingitter-Relaxationszeit.

### 1.3.3 Spontane und stimulierte Übergänge kombiniert

Zieht man nun stimulierte und spontane Übergänge zusammen in Betracht, so ergibt sich aus Gleichung (1.1) und (1.3)

$$\begin{aligned}
 \frac{dn}{dt} &= -2Pn - \frac{n - n_0}{T_1} \\
 &= 0 \quad \text{bei thermischem Gleichgewicht}
 \end{aligned}$$

Auflösen dieser Gleichung ergibt für die Besetzungszahldifferenz  $n$ :

$$n = \frac{n_0}{(1 + 2PT_1)} \tag{1.4}$$

Und aus den Gleichungen (1.2), (1.4) folgt für die Energieabsorptionsrate:

$$\boxed{\frac{dE}{dt} = n \cdot P \cdot \Delta E = n_0 \cdot \Delta E \cdot \frac{P}{(1 + 2PT_1)}} \tag{1.5}$$

Falls  $2PT_1 \ll 1$  kann Sättigung leicht vermieden werden. Es zeigt sich nämlich, dass  $P$  proportional ist zum Quadrat der Amplitude des Wechselfeldes. Deshalb operiert man meistens mit kleinen Leistungen.

## 1.4 ESR Kenngrößen

Vier Größen charakterisieren ein ESR-Spektrum:

- 1: Linienintensität
- 2: Linienposition



### 3. Linienbreite

### 4. Linienaufspaltung

Hinweis: Instrumentelle Messgrößen werden in einem separaten Kapitel behandelt.

#### 1.4.1 Linienintensität

Die durch die Probe absorbierte Mikrowellenleistung ist proportional zur Anzahl absorbierter Energiequanten pro Sekunde und zur Energie  $h\nu$  dieser Quanten. Damit wird die absorbierte Leistung eine Funktion der Frequenz. Berücksichtigt man auch messtechnische Effekte und nimmt man eine lorentzartige Linienform der Resonanzkurve an, so folgt nach einer länglichen Rechnung für die maximale Amplitude  $A_{max}$  eines ESR-Signals :

$$A_{max} \propto \frac{N_0 \cdot g^2 \cdot \nu_0 \cdot \eta \cdot Q \cdot \sqrt{P_0}}{T \cdot \Delta\nu}$$

mit

- $N_0$  : Anzahl Spins pro Einheitsvolumen
- $\nu_0$  : Frequenz bei maximaler Amplitude
- $\eta$  : Verhältniss von Probe- zu Kavitätswolumen
- $Q$  : Q-Wert der Kavität mit Probe
- $P_0$  : Leistung in der Kavität
- $\Delta\nu$  : Halbe Linienbreite in halber Höhe bei der Resonanzfrequenz

Hieraus folgt, dass es vorteilhaft ist, bei hohen Frequenzen, tiefen Temperaturen, hohem  $Q$  und mit möglichst hoher Leistung (ohne dabei allerdings das Signal zu sättigen) zu arbeiten.

#### 1.4.2 Linienbreite

Die Resonanzlinie ungepaarter Elektronen in einer Probe ist nicht beliebig scharf, sondern hat eine gewisse Breite, die durch  $\Delta\nu$  charakterisiert wird. Hierfür gibt es zwei Gründe. Zum einen führt die endliche Lebensdauer eines Energieniveaus aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation (Spin-Gitter-Relaxation:  $T_1$ ) zu einer Verbreiterung und zum andern verbreitern kleine Energieniveauvariationen (charakterisiert durch  $1/T_2'$ ), die Resonanzkurve zusätzlich.

Damit lässt sich die Linienbreite durch die Relaxationszeit  $T_2$  wie folgt charakterisieren:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi T_2}$$

wobei

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}$$

Man bezeichnet  $T_2$  als Spin-Spin-Relaxation oder auch als transversale Relaxationszeit. Die totale Zeemannenergie wird bei der Spin-Spin-Relaxation nicht verändert, bei der Spin-Gitter-Relaxation findet jedoch ein Energieaustausch zwischen Zeemanniveau und Gitter statt. Damit bestimmt  $T_1$  den Grad der Sättigung und  $T_2$  die ungesättigte Linienbreite. Beide Arten der Relaxation werden durch zeitabhängige elektromagnetische Felder beim Elektron verursacht – Fluktuationen, die ihre Ursache im thermischen Rauschen haben. Die beiden beschriebenen Prozesse führen zu einer homogenen Linienverbreiterung, deren Form häufig durch eine Lorentzkurve approximiert wird. Ist die Resonanz ungesättigt, dann hat die Lorentzkurve folgende Form:

$$f(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{(1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2)}$$

und hängt nur von der transversalen Relaxationszeit ab. Sättigung schwächt den zentralen Teil der Resonanzkurve relativ zu den Flanken und das gesamte Spektrum wird breiter.

Aufgrund von unterschiedlich starkem statischen Magnetfeld bei verschiedenen Elektronen wird die Linienbreite zusätzlich beeinflusst. Diese inhomogene Linienverbreiterung wird vielfach durch eine Gauss'sche Kurve approximiert.

### 1.4.3 Linienposition

Die Resonanzbedingung lautet  $h\nu = g\beta H$ . Wenn die Frequenz oder das Magnetfeld fixiert wird, dann wird die Resonanzposition durch den Landé  $g$ -Faktor bestimmt. Wie bereits erwähnt, berechnet er sich aus Spin, Bahndrehimpuls und Gesamtdrehimpuls:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}(g_e - 1)$$

### 1.4.4 Linienaufspaltung – Hyperfeinstruktur

Die Hyperfeinstruktur entsteht aufgrund der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem magnetischen Moment eines Kernes. Dabei können zwei Möglichkeiten unterschieden werden, wie das Elektron mit dem Kern wechselwirken kann.

**Dipol-Dipol-Wechselwirkung:** Die Stärke der Wechselwirkung hängt ab von dem Winkel zwischen dem Magnetfeld und der Dipol-Dipol-Verbindungsline. Sie fällt mit zunehmender Distanz zwischen den Dipolen rasch ab ( $\propto r^{-3}$ ). Da diese Wechselwirkung richtungsabhängig ist, bezeichnet man sie als anisotrope Wechselwirkung. Für Systeme wie freie Radikale in Lösungen, ändern sich die Orientierungen der Objekte relativ zum Magnetfeld rasch, so dass die Auswirkungen dieser Wechselwirkung nicht beobachtet werden.

**Fermi- bzw. Kontaktwechselwirkung:** Ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons beim Kern von Null verschieden, so spricht man von Fermi-Wechselwirkung. Dies ist der Fall, falls das Elektron ein s-Orbital ( $L = 0$ ) belegt. Wenn es sich in einem p- ( $L = 1$ ), d- ( $L = 2$ ) oder f-Orbital ( $L = 3$ ) befindet, dann ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beim Kern Null. Da diese Wechselwirkung keine Richtung auszeichnet, spricht man von isotroper Wechselwirkung.

**Energieniveaus für Radikale mit  $S = 1/2$  und  $I = 1/2$**

Für Radikale in Lösungen ist nur die Fermi-Wechselwirkung von Belang. Hierfür lautet der Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{8\pi}{3} g \cdot \beta \cdot g_N \cdot \beta_N \cdot |\psi(0)|^2 \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \\ &= h \cdot A \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \end{aligned}$$

wobei  $g_N$  und  $\beta_N$  der nukleare  $g$ -Faktor und das nukleare Magneton,  $|\psi(0)|^2$  die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons beim Kern und  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{I}$  die Spinoperatoren des Elektrons und des Kernes sind. Die Kopplungskonstante  $A$  wird in Einheiten der Frequenz gemessen. Die Energieeigenwerte für diesen Hamilton lauten für  $S = I = 1/2$ :

$$E = \pm \frac{1}{2} g \beta H \pm \frac{1}{4} h A$$

(vgl. Figur 1.2) Zwischen diesen vier Niveaus sind jedoch nur zwei Übergänge erlaubt, da folgende Auswahlregeln gelten:

$$\Delta M_S = \pm 1$$

und

$$\Delta M_I = 0$$

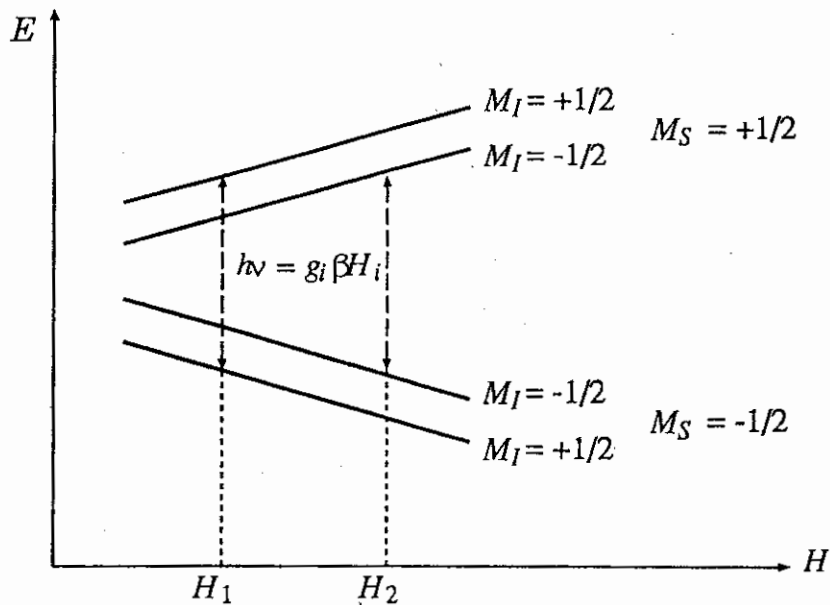


Abbildung 1.2: Energieniveaus und erlaubte Übergänge für ein System mit  $S = I = 1/2$

Wird die Frequenz des Wechselfeldes konstant gehalten, hat man damit bei zwei Magnetfeldern eine Resonanz:

$$H_1 = H_0 - \frac{1}{2}a \quad \text{und} \quad H_2 = H_0 + \frac{1}{2}a$$

Falls keine Hyperfeinwechselwirkung vorhanden wäre, hätte man bei  $H_0$  Resonanz beobachtet. Durch die Hyperfeinwechselwirkung erhält man jedoch bei zwei verschiedenen Magnetfeldern Resonanz, deren Abstand durch  $a = hA/g\beta$  gegeben ist.

**AUFGABE:** Wie sieht das Termschema für  $H_2^+$  aus und welche Übergänge sind erlaubt? Was lässt sich über die relativen Intensitäten der Übergänge sagen? Hinweis: Die beiden Protonen sind als äquivalent zu betrachten.

## 1.5 ESR in der Chemie

Einen Überblick über ESR Anwendungen in der Chemie findest du in der Begleitschrift von A.Carrington 'The principles of electron-spin resonance'. Einmal durchlesen lohnt sich!

# Kapitel 2

## Experiment

Der experimentelle Aufbau eines ESR Experimentes wird in verschiedenen Büchern beschrieben. Als Einführung schlage ich euch 'BASIC EPR INSTRUMENTATION' von L.O.Andersson vor.

Das im Praktikum zur Verfügung stehende ESR-Gerät stammt von der Firma Bruker (EMS 104 EPR Analyzer). Dieses Gerät besteht aus zwei Einheiten, der Bedienungseinheit (E-Box) sowie der M-Box welche den Magneten, die Mikrowellenquelle und den Detektor beinhaltet.

- Die E-Box besitzt eine integrierte Tastatur, mit welcher sich die aus verschiedenen Menus bestehende Steuerungs- und Auswertsoftware bedienen lässt. Als Monitor steht ein LCD-Display zur Verfügung. Spektren und Messparameter können auf einer internen Festplatte gespeichert werden. Benützt hierfür das Verzeichnis /h0/EMS104/PHYSIKER. Am Ende des Praktikums sind die Spektren wieder zu entfernen. Ein integrierter Thermodrucker ermöglicht das Ausdrucken der Messresultate und der Messparameter.
- Die Öffnung für die Probeneinführung befindet sich an der Oberseite der M-Box. Die Mikrowellenquelle ist ein sog. 'Gunn oscillator' welcher bei einer Frequenz von 9.8 GHz (X-Band) betrieben wird. Die Ausgangsleistung kann zwischen  $50 \mu\text{W}$  und  $50 \text{mW}$  reguliert werden. Der Magnet besteht aus einem Permanentmagnet (3480 Gauss) und aufgesetzten Spulen, die es erlauben, das Feld um 200 Gauss zu variieren. Der Detektor arbeitet mit einer 50 kHz Feldmodulation, deren Amplitude von 16 mGauss bis 16 Gauss gewählt werden kann.
- Um die Spektren auszudrucken, steht ein HP Laserjet 4P zur Verfügung.
- Ausführliche Angaben zur Benützung des Spektrometers findet ihr im Manual 'EMS 104 EPR ANALYSER USER'S MANUAL'.

# Kapitel 3

## Aufgaben

### 3.1 Kalibrierung

Damit man quantitative Messungen durchführen kann, muss das ESR-Spektrometer kalibriert werden. Hierfür steht eine KCl-Probe mit  $10^{15}$  Spins zur Verfügung, deren Signalintensität und Linienposition bekannt ist.

1. Führe die Kalibration durch und bestimme die Korrekturfaktoren für die Signalintensität und die Linienposition. Benütze hierfür das 'USER'S MANUAL'. Ein Protokoll der Kalibrierung erhält man mittels der Tastenkombination 'SHIFT C'.
2. Bestimme für die KCl-Probe die Linienbreite in Gauss oder Tesla sowie den g-Faktor.

### 3.2 DPPH

2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl (DPPH) ist ein bei Zimmertemperatur stabiles organisches Radikal (siehe Fig. 3.1).

#### Kristallines DPPH

Dank seiner ausgeprägten Resonanzstelle in kristalliner Form, wird es häufig auch als Standard verwendet.

1. Bestimme die Breite der Resonanz.
2. Bestimme den g-Faktor.

Beim Messen der Resonanzstelle ist darauf zu achten, dass man nur sehr wenig DPPH nimmt (Staub)! Vermeide jeden Kontakt von DPPH mit der Haut!!

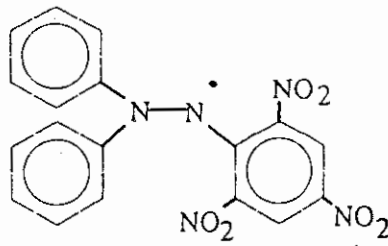


Abbildung 3.1: DPPH

### Gelöstes DPPH

Wird DPPH in Toluol gelöst (verwende die kristalline Probe von vorhin und gib ein wenig Toluol bei), so tritt die bei der kristallinen Form unterdrückte Hyperfeinstruktur zu Tage.

Die Hyperfeinstruktur beruht auf der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den beiden  $^{14}\text{N}$ -Kernen (vgl. Fig. 3.1) deren Kernspins jeweils  $I = 1$  ist.

1. Wieviele Linien sind zu erwarten, falls die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons bei beiden  $^{14}\text{N}$ -Kernen gleich ist, wieviele wenn sie verschieden ist? Was lässt sich über die Intensitätsverhältnisse aussagen?
2. Bestimme das DPPH-Spektrum und daraus die Kopplungskonstante(n) für die  $^{14}\text{N}$ -Kerne und die Intensitätsverhältnisse.

### 3.3 Perylen

Perylen ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ ) ergibt in Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ein Spektrum mit einer grossen Anzahl sehr schmaler Hyperfeinlinien (Fig. 3.2). Die Schwefelsäure entzieht dem Perylen ein Elektron, womit ein positives Radikal gebildet wird. Diese Änderung der Elektronenkonfiguration führt zum Auftreten eines ungepaarten Elektrons, so dass sich ein paramagnetischer Dublettzustand ( $S = 1/2$ ,  $M_S = \pm 1/2$ ) ergibt. Dieser Zustand koppelt mit drei nicht-äquivalenten Sätzen bestehend aus vier äquivalenten Protonen (Kernspin  $I = 4 \times 1/2 = 2$ ). Dies führt zu wievielen Linien? Jeder Satz der vier äquivalenten Protonen ergibt eine Hyperfeinaufspaltung (Relative Intensitäten?). Die Kopplungskonstanten für die drei Sätze sind  $A_1, A_2, A_3$ .

$\text{H}_2\text{SO}_4$  verursacht hohe dielektrische Verluste. Um daher ein befriedigendes Resultat zu erhalten, muss die Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  minimal gehalten werden.

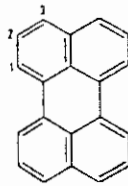


Abbildung 3.2: Perylen

Dies kann dadurch erreicht werden, dass die Lösung in einer Kapillare (dünne Pipette füllen und in ein Reagenzröhrchen stecken) gemessen wird.

- Nehme das ESR-Spektrum von Perylen auf und versuche daraus die Hyperfeinlinien zu identifizieren. Bestimme die Kopplungskonstanten in Gauss. (Dies ist relativ schwierig. Aber trotzdem: Versuch es!)

**ACHTUNG:** Perylen ist giftig! Verwende beim präparieren der Probe(n) stets Handschuhe!.

### 3.4 Vanadylkomplex

Übergangselemente besitzen innere Elektronenschalen, die nicht aufgefüllt sind und können daher mit ESR erfasst werden. Solche Atome, eingebaut in Kristallen, geben durch ihre Spektren wertvolle Aufschlüsse über die Struktur und Eigenschaften dieser Kristalle. Die Verknüpfung dieser Atome mit der Kristallstruktur führt zu einer ausgeprägten Richtungsabhängigkeit der Spektren. In der Chemie des Vanadiums spielt die Vanadylgruppe ( $VO^{2+}$ ) eine wichtige Rolle (kontaktiere hierfür einen Chemiker, falls weitere Infos gewünscht werden).

Zur Bestimmung des  $g$ -Faktors dieses Vanadylkomplexes und dessen Anisotropie wird ein Kristall so in ein Proberöhrchen gelegt, dass seine Längsachse vertikal, d.h. senkrecht zum Magnetfeld steht. Das ESR-Signal dieses Vanadylkomplexes ist breiter als die maximal mögliche Variation des Magnetfeldes (200 Gauss). Es lassen sich jedoch das Maximum und das Minimum der registrierten Absorptionskurve durch geeignete Parameterwahl gleichzeitig erfassen und damit der  $g$ -Faktor bestimmen.

Die Probe enthält zusätzlich eine kleine Menge der Substanz DPPH deren ESR-Signal der Absorptionskurve des Vanadylkomplexes überlagert ist. Auch wenn das DPPH-Signal zur praktischen Bestimmung der  $g$ -Anisotropie des Vanadylkomplexes keine Bedeutung hat, so verdeutlicht es doch dank



seines konstanten  $g$ -Faktors sehr schön die Variabilität des  $g$ -Faktors des Vanadylkristalls als Funktion der räumlichen Orientierung. Aus den Magentfeldern, bei denen die beiden Proben Resonanz zeigen, lässt sich auf eine andere Weise der  $g$ -Faktor des Kristalls bestimmen:

*Determination of the spectroscopic splitting factor*

The value of the spectroscopic splitting factor for a crystalline substance may be obtained by independent measurement of the magnetic field strength  $H$  and the absorption frequency  $\bar{\nu}$ , and then by substitution in the formula  $h\bar{\nu} = g\beta H$ , where  $h$  and  $\beta$  are already known,  $g$  may be calculated. It is general practice to determine spectroscopic splitting factors relative to the experimentally determined  $g$ -value of polycrystalline 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl which has been obtained by means of electron spin resonance measurements and the above equation. The method of measuring the  $g$ -value of for example a single crystal of a transition group element is to insert a trace of 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl in the cavity with the sample. The magnetic field strength ( $H_0$ ) at which the resonance line of the former appears is measured, and also the field ( $H_1$ ) at which the resonance of the crystal occurs is determined. It then follows that if the frequency remains constant for the duration of the observation, then

$$g_1 = g_0 \frac{H_0}{H_1}$$

where  $g_0$  is the spectroscopic splitting factor of 1,1-diphenyl-2-picryl hydrazyl and  $g_1$  that of the crystal. The value of  $g_0$  is 2.0036†. An example of the application of the  $g$ -factor studies to a chemical bonding problem is given on p. 178.

- Drehe den Kristall in 22.5° Schritten von 0° bis 360° und bestimme den  $g$ -Faktor direkt und unter Zuhilfenahme des DPPH-Signals.

