

Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum im SS 2012

UNIVERSITÄT STUTTGART

Protokoll zum Versuch

## V24: Elektronenspinresonanz

Andreas Dietz, Nicolai Lang\*

16. Mai 2012

### Zusammenfassung

In diesem Versuch werden zum einen grundlegende Eigenschaften der Mikrowellentechnik untersucht und zum anderen Experimente zur Elektronenspinresonanz durchgeführt. Im ersten Teil charakterisieren wir die Moden eines Reflexklystrons, nehmen die Kennlinien der verwendeten Detektordiode und eines Dämpfungsglieds auf und vermessen die Stehwellenverhältnisse bei unterschiedlichen Anpassungen. Im zweiten Teil führen wir eine Magnetfeldkalibrierung des verwendeten ESR-Aufbaus durch und untersuchen dessen Parameterraum. Anschließend untersuchen wir die ESR-Spektren von DPPH,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und TEMPO qualitativ und quantitativ. Im Speziellen bestimmen wir die  $g$ -Faktoren von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ , untersuchen die Hyperfeinstruktur von DPPH und  $\text{Mn}^{2+}$  und analysieren den Spinaustausch in TEMPO-Lösungen.

---

\*nicolai@itp3.uni-stuttgart.de

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Grundlagen</b>	<b>3</b>
1.1 Theoretische Grundlagen der Mikrowellentechnik	3
1.1.1 Maxwell-Gleichungen	3
1.1.2 Mikrowellenerzeugung	4
1.1.3 Elektromagnetische Wellen in Hohlleitern	6
1.1.4 Bestimmung des Stehwellenverhältnisses	11
1.1.5 Bauteile der Mikrowellentechnik	13
1.2 Theoretische Grundlagen der Elektronenspinresonanz	18
1.2.1 Spin und magnetisches Moment des Elektrons	18
1.2.2 Das Elektron im Magnetfeld: Ein quantenmechanisches Bild	21
1.2.3 Das Elektron im Magnetfeld: Ein klassisches Bild	22
1.2.4 Linienbreiten im ESR-Spektrum	24
1.2.5 Hyperfeinstruktur	25
1.2.6 Landé-Faktor & g-Tensor	29
1.2.7 Spin-Austausch	30
1.3 Experimenteller Aufbau und Bauteile eines ESR-Spektrometers	32
1.3.1 Magisches T	32
1.3.2 Resonator	33
1.3.3 Effektmodulation	34
1.3.4 Lock-In-Verstärker	35
1.3.5 Automatic Frequency Control (AFC)	36
<b>2 Auswertung</b>	<b>38</b>
2.1 Experimente zur Mikrowellentechnik	38
2.1.1 Kennlinie der Detektordiode & Kalibrierkurve des Foliendämpfers	38
2.1.2 Charakterisierung der Klystronmoden	41
2.1.3 Wellenlängen im Hohlleiter	42
2.1.4 Stehwellenverhältnisse	45
2.1.5 Anpassung mit dem Gleitschraubentransformator	47
2.2 Experimente zur Elektronenspinresonanz I	50
2.2.1 Versuchsaufbau	50
2.2.2 Güte des Hohlraumresonators	51
2.2.3 Kalibrierung der Hall-Sonde	52
2.2.4 Abhängigkeit der Spektren von den Systemparametern	54
2.2.5 Hyperfeinstruktur von DPPH	59
2.2.6 g-Tensor von $\text{Cu}^{2+}$	64
2.2.7 ESR-Analyse von $\text{Mn}^{2+}$	67
2.2.8 Berechnung der Spindichte am Ort des Kerns	69
2.3 Experimente zur Elektronenspinresonanz II	71
2.3.1 Versuchsaufbau	71
2.3.2 Abhängigkeit der Spektren von der TEMPO-Konzentration	71
2.3.3 Analyse des Spin-Austausches	72
2.3.4 Lebensdauer der Spinzustände	76
<b>3 Zusammenfassung</b>	<b>78</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>82</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>85</b>
<b>Literatur</b>	<b>86</b>

## 1 Grundlagen

Der vorliegende Versuch behandelt die analytischen Methoden der Elektronenspinresonanz (ESR). Um die Funktion und Arbeitsweise der verwendeten Versuchsaufbauten nachvollziehen zu können, sind gewissen Grundlagen der Elektrodynamik, Quantenmechanik und Festkörperphysik notwendig. Die folgenden zwei Unterkapitel behandeln daher die theoretischen Grundlagen der Mikrowellentechnik (1.1) und der Elektronenspinresonanz (1.2). Im letzten Unterkapitel (1.3) werden der Aufbau und die Funktion der verschiedenen Komponenten eines ESR-Spektrometers kurz zusammengefasst.

### 1.1 Theoretische Grundlagen der Mikrowellentechnik

Unter Mikrowellen versteht man elektromagnetische Wellen im Wellenlängenbereich von 30 cm bis 1 mm bzw. im Frequenzbereich von 1 GHz bis 300 GHz. Mikrowellen finden in der Technik vielfältige Anwendungen, z.B. in der Radartechnik oder dem Mobilfunk. Im Rahmen der ESR werden Mikrowellen zur Anregung der polarisierten Spins in der Probe verwendet. Daher ist das Erzeugen und Kontrollieren von Mikrowellen eine essenzielle Voraussetzung für die Durchführung von ESR Experimenten.

#### 1.1.1 Maxwell-Gleichungen

Die Eigenschaften klassischer, d.h. nicht-quantisierter elektromagnetischer Wellen (also auch die der Mikrowellen) werden im Vakuum durch die MAXWELLGLEICHUNGEN (hier im SI-Einheitensystem und in differentieller Form)

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \text{Gaußsches Gesetz für Magnetfelder} \quad (1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{Gaußsches Gesetz für elektrische Felder} \quad (1b)$$

$$\partial_t \mathbf{B} + \nabla \times \mathbf{E} = 0 \quad \text{Faradaysches Induktionsgesetz} \quad (1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \partial_t \mathbf{E} \quad \text{Amperesches Durchflutungsgesetz} \quad (1d)$$

bestimmt. Aus der Divergenzfreiheit des  $\mathbf{B}$ -Feldes folgt die Existenz eines Vektorpotentials  $\mathbf{A}$  mit der Eigenschaft  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ . Eingesetzt in das Induktionsgesetz folgt die Rotationsfreiheit von  $\mathbf{E} + \dot{\mathbf{A}}$ , also  $\nabla \times (\mathbf{E} + \dot{\mathbf{A}}) = 0$ , und damit die Existenz eines skalaren Potentials  $\phi$  mit  $\mathbf{E} + \dot{\mathbf{A}} = -\nabla\phi$ . Damit lässt sich schreiben

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \dot{\mathbf{A}} \quad (2a)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2b)$$

Unter Ausnutzung der *Eichfreiheit* lässt sich

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \epsilon_0 \mu_0 \dot{\phi} = 0 \quad (\text{Lorenzgleichung}) \quad (3)$$

fordern. Dann lassen sich die inhomogenen Maxwellgleichungen (Amperesches Durchflutungsgesetz und Gaußsches Gesetz für elektrische Felder) in die folgende Form bringen:

$$\frac{1}{c^2} \partial_t^2 \frac{\phi}{c} - \Delta \frac{\phi}{c} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \rho \quad (4a)$$

$$\frac{1}{c^2} \partial_t^2 \mathbf{A} - \Delta \mathbf{A} = \mu_0 \mathbf{j} \quad (4b)$$

mit der Stromflussdichte  $\mathbf{j}$  und der Ladungsdichte  $\rho$  sowie  $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$ . Mit der Definition der *Viererstromdichte*

$$j^\mu \equiv (c\rho, \mathbf{j}) \quad (5)$$

und dem Viererpotential

$$A^\mu \equiv \left( \frac{\phi}{c}, \mathbf{A} \right) \quad (6)$$

sowie dem D'ALEMBERTOPERATOR

$$\square \equiv \partial^\mu \partial_\mu = \frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} - \Delta \quad (7)$$

(Einsteinsche Summenkonvention!) lassen sich die inhomogenen Maxwellgleichungen sehr elegant formulieren:

$$\square A^\mu = \mu_0 j^\mu \quad (8)$$

Man beachte, dass die *homogenen Maxwellgleichungen* wegen (2) automatisch erfüllt sind. Zur Eleganz der obigen Formulierung der Maxwellgleichungen kommt die wichtige Eigenschaft der *Lorentzinvarianz* hinzu. Gleichung (8) ist also forminvariant unter Lorentztransformationen.

Die wohl wichtigsten Lösungen der Maxwellgleichungen im Vakuum (i.e.  $\rho = 0$  und  $\mathbf{j} = 0$ ) sind die (*ebener*) *Wellen*. Um die Wellengleichung zu erhalten wenden wir auf Gleichung (1c) den Rotationsoperator an und setzen anschließend Gleichung (1d) ein. Wir erhalten

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\varepsilon_0 \mu_0 \cdot \partial_t^2 \mathbf{E} \quad (9)$$

und mit der Identität  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \Delta \mathbf{E}$  sowie Gleichung (1b) folgt die *Wellengleichung*

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \cdot \partial_t^2 \mathbf{E} \quad \Leftrightarrow \quad \square \mathbf{E} = 0. \quad (10)$$

Eine Basis des Lösungsraumes bilden die *ebenen Wellen*

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cdot e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (11)$$

mit der Dispersionsrelation  $\omega = c|\mathbf{k}|$ .

Ebene Wellen lösen die Maxwellgleichungen im Vakuum. Betrachten wir – wie es in der Mikrowellentechnik üblich ist – von Metallen umgebene Hohlräume (Hohlleiter oder Hohlraumresonatoren), so gelten die Maxwellgleichungen und mit ihnen auch die Wellengleichung *lokal* weiterhin. Ihre Lösungen werden nun aber durch die zu erfüllenden Randbedingungen bestimmt. Dies führt zu einer diskreten Zahl erlaubter Moden, wie sie in Abschnitt 1.1.3 beschrieben werden.

### 1.1.2 Mikrowellenerzeugung

Bevor wir uns der Leitung von Mikrowellen in Hohlleitern zuwenden wollen, soll zuerst die *Erzeugung* solch hochfrequenter elektromagnetischer Felder erläutert werden. Um hochenergetische Mikrowellenfelder kontrollierter Amplitude, Frequenz und Phase erzeugen zu können bedient man sich spezieller Elektronenröhren, die als *Klystron* bezeichnet werden. Diese können entweder ein vorhandenen Mikrowellensignal verstärken oder selbst eines erzeugen. Man unterscheidet zwei Bauarten: Das *Zwei-* bzw. *Mehrkammer-Klystron* und das *Reflexklystron*.

**Zweikammer-Klystron** Der schematische Aufbau eines Zweikammer-Klystrons ist in Abb. 1 (links) dargestellt. Eine Glühkathode erzeugt Elektronen, die von einer Anode auf Energien im keV-Bereich beschleunigt werden. Der Elektronenstrahl tritt in den ersten Hohlraumresonator ein. Dieser ist an die zu verstärkende Mikrowellenmode gekoppelt (z.B. über einen Hohlleiter) und moduliert die Geschwindigkeit der Elektronen mit der Mikrowellenfrequenz. Nach einer festen Driftzeit induziert die Geschwindigkeitsmodulation eine Dichtemodulation der Elektronen (die Schnelleren holen die Langsameren ein). Der zweite Hohlraumresonator wird an der

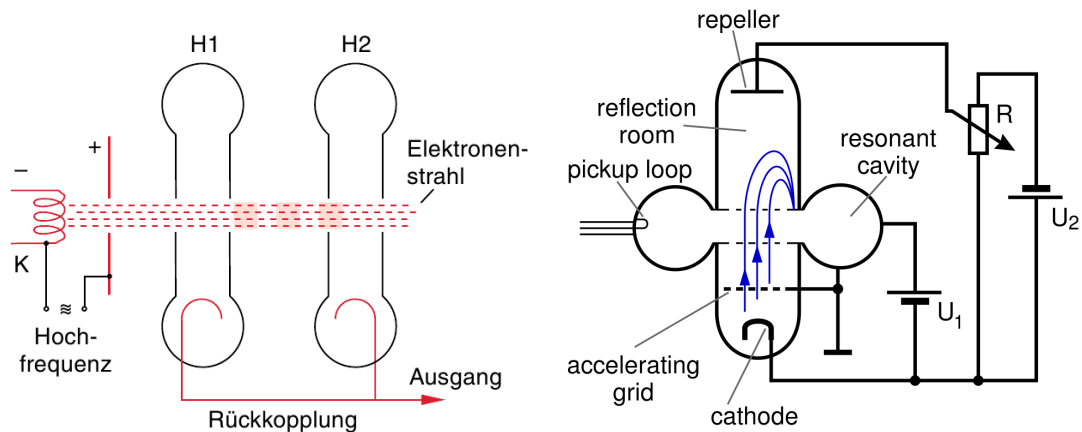


ABBILDUNG 1 : **Links:** Schematischer Aufbau eines Zweikammer-Klystrons, aus [1]. Der Resonator  $H1$  prägt dem Elektronenstrahl eine Geschwindigkeitsmodulation auf die sich im zweiten Resonator  $H2$  zu einer Dichtemodulation gewandelt hat. Eine Rückkopplung von  $H2$  zu  $H1$  erlaubt den Betrieb als Oszillator. Ohne diese fungiert das Klystron als Verstärker der  $H1$ -Mode. **Rechts:** Schematischer Aufbau eines Reflexklystrons, aus [2]. Hier erfolgt die Rückkopplung durch die Reflexion der Elektronen an einer negativ geladenen Elektrode. Bei passender Abstimmung der Flugzeit durch die Reflektorspannung  $U_R$  führt die Rückkopplung zu einem Energieeintrag in den Resonator. Dieser kann in einen Hohlleiter ausgekoppelt werden. Wir verwenden in unseren Versuchen ein Reflexklystron.

ersten Stelle maximaler Dichtemodulation montiert. Der dichtemodulierte Elektronenstrahl induziert in den Resonatorwänden Spannungen und regt so eine Mode gleicher Frequenz wie im Eingangsresonator an. Bei dieser Anregung wird ein Teil der kinetischen Energie der Elektronen an die Resonatormode abgegeben, die damit eine deutlich höhere Amplitude erreichen kann als die ursprünglich eingekoppelte Mode. Dies erlaubt es das Klystron als Verstärker einzusetzen (*Verstärker-Klystron*).

Durch Rückkopplung der induzierten Spannungen auf den Eingangsresonator lässt sich sogar eine stabile, ungedämpfte Schwingung der Elektronenstrahldichte erzwingen, die kein zu verstärkendes Mikrowellensignal mehr benötigt. Diese Schwingungen erfolgen mit der durch die Resonatorgeometrie gegebenen Frequenz und werden schon durch statistische Schwankungen angeregt. In dieser Konfiguration lässt sich das Klystron also auch als *Mikrowellengenerator* verwenden (*Oszillator-Klystron*).

In der Praxis werden Kaskaden aus mehreren gekoppelten Hohlraumresonatoren verwendet um hohe Leistungen (Pulsleistung bis zu 100 MW) abrufen zu können.

**Reflexklystron** Der schematische Aufbau eines Reflexklystrons ist in Abb. 2 (rechts) dargestellt. Im Vergleich zum Zweikammer-Klystron kommt ein Reflexklystron mit nur einem Hohlraumresonator aus. Um dies zu ermöglichen werden die geschwindigkeitsmodulierten Elektronen nach dem ersten Durchlaufen des Resonators von einem stark negativ geladenen Reflektor abstoßen und zur Umkehr gezwungen. Während dieses Drift- und Umkehrvorgangs bildet sich die Dichtemodulation aus, die beim zweiten Durchlauf der reflektierten Elektronen Energie an die angeregte Resonatormode abgeben und diese verstärken kann.

Ob die passierenden Elektronenpakete der Resonatormode tatsächlich einen Teil ihrer kinetischen Energie übertragen oder ihr Energie entziehen (und damit schneller werden) hängt vom elektrischen Feld des Resonators zur Zeit des zweiten Eintritts ab. Nur wenn die Flugzeit mit Hilfe der Reflektorspannung  $U_R$  so eingestellt wurde, dass die Elektronen beim Wiedereintritt durch das elektrische Feld *abgebremst* werden, gewinnt die Resonatormode Energie.

Die Rückkopplung ist im Fall des Reflexklystrons funktionsbedingt und durch die zurückkehrenden Elektronen gegeben. Ein solcher Regelkreis beginnt auf Grund statistischer Störungen

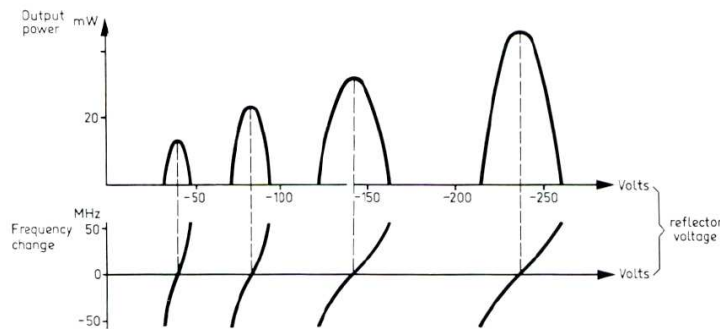


ABBILDUNG 2 : Abhängigkeit der Ausgangsleistung  $P$  und der Klystronfrequenz  $f$  von der Reflektorspannung  $U_R$ , aus [3]. Man erkennt, dass eine Modulation der Reflektorspannung sowohl eine Amplituden- als auch eine Frequenzmodulation hervorruft. Zudem lässt sich das Klystron in verschiedenen Moden betreiben die mit zunehmender Reflektorspannung leistungsstärker werden.

gen von selbst mit seiner geometrie- und spannungsbedingten Eigenfrequenz zu schwingen. Es lässt sich zeigen, dass die oben erwähnte Resonanzbedingung immer dann erfüllt wird, wenn die Aufenthaltsdauer der Elektronen im Reflektionsraum  $t = (n + \frac{3}{4}) \cdot T$  ist, wobei  $T$  die Periodendauer des Resonators bezeichnet und  $n \in \mathbb{N}_0$  ist. Damit ist sofort ersichtlich, dass die Resonanzbedingung für verschiedene Reflektorspannungen  $U_R$  erfüllt werden kann. Die verschiedenen Spannungen, bei denen das Klystron zu schwingen beginnt, werden als *Moden* desselbigen bezeichnet und sind in Abb. 2 dargestellt. Man erkennt, dass sowohl die erzeugte Mikrowellenleistung mit zunehmender Verweildauer im Reflektionsraum (i.e. kleinerer Reflektorspannung) abnimmt als auch eine Abhängigkeit der Resonatorfrequenz von  $U_R$  besteht. Damit ist über eine Modulation der Reflektorspannung eine Amplituden *und* Frequenzmodulation des Mikrowellensignals möglich. Diese Abhängigkeit der Frequenz nutzt man bei der *elektronischen Abstimmung* des Klystrons für kleine Frequenzjustagen. Große Frequenzverschiebungen werden durch eine Änderung des Resonatorvolumens erreicht, die sog. *mechanische Abstimmung*.

In technischen Anwendungen werden heute keine Reflexklystrons mehr eingesetzt – diese wurden weitgehend durch halbleiterbasierte Mikrowellengeneratoren abgelöst. Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuchsaufbauten verwenden allerdings Reflexklystrons als Mikrowellengeneratoren.

### 1.1.3 Elektromagnetische Wellen in Hohlleitern

Hohlleiter sind das Äquivalent zu Lichtwellenleitern für optische Frequenzen. Für die meisten Anwendungen (auch in den folgenden Versuchen) kommen Hohlleiter mit rechteckigem Querschnitt zum Einsatz. Diese bestehen im Grunde nur aus einem rechteckigen Rohr mit leitfähigen Wänden. Eine einfallende elektromagnetische Welle wird von den Wänden reflektiert und breitet sich nur entlang des Hohlleiters aus. Senkrecht zu seiner Leitungsachse (im Folgenden immer die  $z$ -Achse) bilden sich stehende Wellen aus, die zu einer diskreten Zahl möglicher Moden führen.

**TE- und TM-Moden** Im freien Raum (ohne Randbedingungen) breiten sich elektromagnetische Wellen gemäß der Maxwellgleichungen so aus, dass  $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$  sowie  $\mathbf{E} \perp \mathbf{k}$  und  $\mathbf{B} \perp \mathbf{k}$  gilt. Solche Moden heißen *TEM-Moden* (Transversal-Elektro-Magnetisch) und sind dadurch gekennzeichnet, dass  $\mathbf{B}$ - und  $\mathbf{E}$ -Feld senkrecht zur Ausbreitungsrichtung  $\mathbf{k}$  stehen.

Betrachten wir nun einen Hohlleiter mit Querschnittsmaßen  $a$  ( $x$ -Richtung) und  $b$  ( $y$ -Richtung). Da in  $z$ -Richtung keine Einschränkungen vorliegen, erwarten wir zumindest in dieser Richtung eine wellenartige Ausbreitung. Wir wählen daher den Ansatz

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(x, y) \cdot \cos(\omega t - k_z z) \quad (12)$$

und setzen ihn in die Wellengleichung (10) ein und erhalten

$$\partial_x^2 \mathbf{E} + \partial_y^2 \mathbf{E} + \left( \frac{\omega^2}{c^2} - k_z^2 \right) \cdot \mathbf{E} = 0. \quad (13)$$

Die leitfähigen Begrenzungen des Hohlleiters fordern, dass die Tangentialkomponente von  $\mathbf{E}$  dort verschwindet – das  $\mathbf{E}$ -Feld muss also immer senkrecht und das  $\mathbf{B}$ -Feld damit tangential zu den leitfähigen Wänden verlaufen.

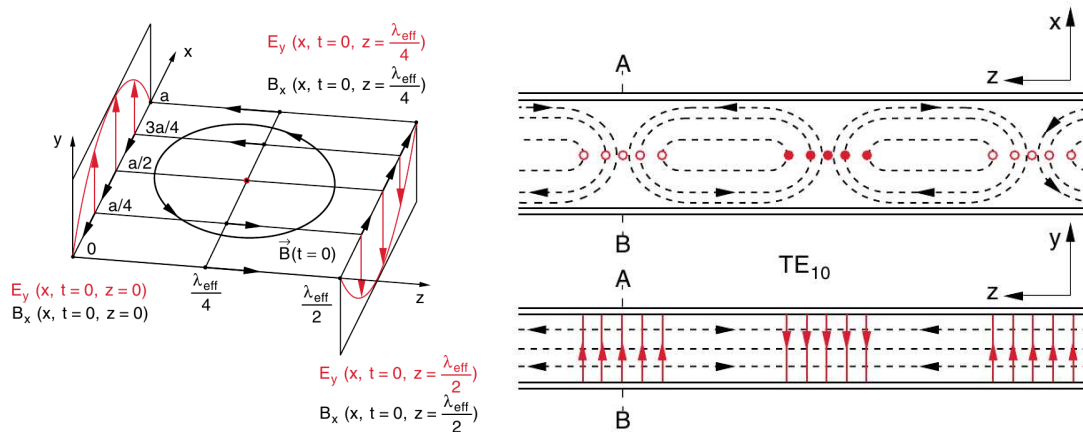


ABBILDUNG 3 : Links: Axonometrie der Feldverläufe der TE<sub>10</sub>-Mode, aus [1]. Rechts: Die Feldverläufe der TE<sub>10</sub>-Mode in der  $z$ - $x$ - und  $z$ - $y$ -Ebene, aus [1]. Das elektrische (magnetische) Feld ist mit roten (schwarzen) Linien dargestellt. Der Hohlleiter verläuft in  $z$ -Richtung.

Diese Forderung lässt sich mit unserem Ansatz durch

$$k_x = \frac{\pi}{a} \cdot n \quad \text{und} \quad k_y = \frac{\pi}{b} \cdot m \quad \text{mit} \quad n, m \in \mathbb{N}_0 \quad (14)$$

berücksichtigen. Diese Diskretisierung möglicher Wellenzahlen in  $x$ - und  $y$ -Richtung entspricht der intuitiven Vorstellung stehender Wellen zwischen den Hohlleiterwänden. Mit Hilfe der Maxwellgleichungen lassen sich die Lösungen charakterisieren:

- Lösungen mit  $\mathbf{E} \perp \mathbf{e}_z$ , also  $\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0)$  heißen TE-Moden.
- Lösungen mit  $\mathbf{B} \perp \mathbf{e}_z$ , also  $\mathbf{B} = (B_x, B_y, 0)$  heißen TM-Moden.

Man findet weiterhin sog. *Hybridmoden*, für die keine der Vektorkomponenten überall im Hohlleiter verschwindet. Im Gegensatz zum freien Raum (oder auch Koaxialleitern) sind TEM-Moden in Hohlleitern nicht propagationsfähig. Man findet durch Lösen von Gleichung (13) für TE-Moden die elektrische Feldverteilung

$$E_x(\mathbf{r}) = A \cdot \cos(k_x x) \cdot \sin(k_y y) \cdot \cos(\omega t - k_z z) \quad (15a)$$

$$E_y(\mathbf{r}) = B \cdot \sin(k_x x) \cdot \cos(k_y y) \cdot \cos(\omega t - k_z z) \quad (15b)$$

$$E_z(\mathbf{r}) = 0 \quad (15c)$$

und für TM-Moden

$$E_x(\mathbf{r}) = E_0 \frac{k_x k_z}{k_x^2 + k_y^2} \cdot \cos(k_x x) \cdot \sin(k_y y) \cdot \sin(\omega t - k_z z) \quad (16a)$$

$$E_y(\mathbf{r}) = E_0 \frac{k_y k_z}{k_x^2 + k_y^2} \cdot \sin(k_x x) \cdot \cos(k_y y) \cdot \sin(\omega t - k_z z) \quad (16b)$$

$$E_z(\mathbf{r}) = E_0 \cdot \sin(k_x x) \cdot \sin(k_y y) \cdot \cos(\omega t - k_z z) \quad (16c)$$

wobei  $k_x$  und  $k_y$  die Bedingungen (14) erfüllen. Die zugehörigen Magnetfelder findet man mit Hilfe des Induktionsgesetzes (1c). Man erkennt sofort, dass für TE-Moden  $(n, m) = (0, 1), (1, 0) \dots$  möglich ist während für TM-Moden nur die Paare  $(n, m) = (1, 1), (1, 2), (2, 1) \dots$  erlaubt sind (für  $(n, m) = (1, 0), (0, 1)$  wird  $E_z = 0$  und das Feld verschwindet vollständig). Damit ist die erste TE-Mode  $TE_{10}$  und die erste TM-Mode  $TM_{11}$  – diese werden auch als *Grundwellentypen* bezeichnet und sind in den Abbildungen 3 ( $TE_{10}$ ) bzw. 4 ( $TM_{11}$ ) dargestellt.

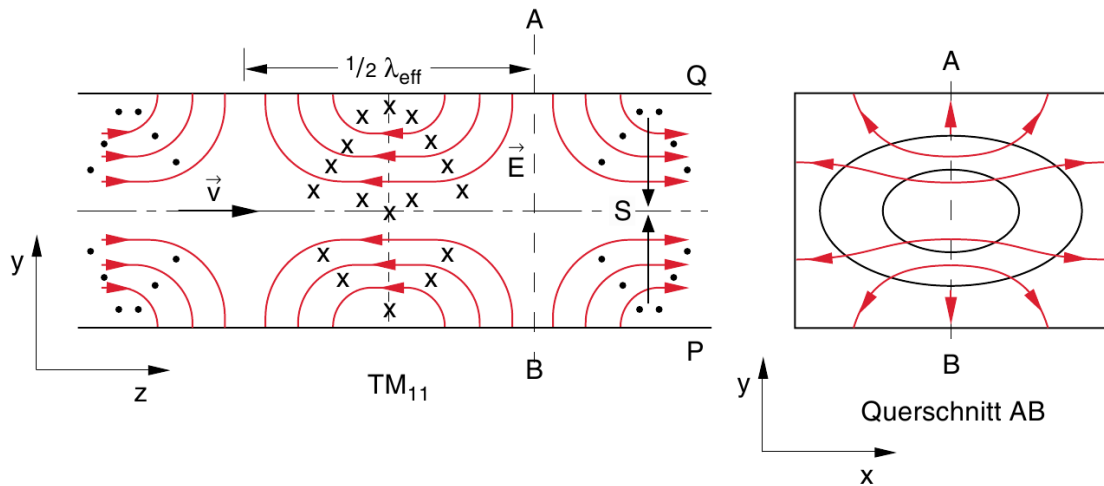


ABBILDUNG 4 : Links: Die Feldverläufe der  $TM_{11}$ -Mode in der  $z$ - $y$ -Ebene, aus [1]. Rechts: Die Feldverläufe der  $TM_{11}$ -Mode in der  $x$ - $y$ -Ebene, aus [1]. Das elektrische (magnetische) Feld ist mit roten (schwarzen) Linien dargestellt. Der Hohlleiter verläuft in  $z$ -Richtung.

Eine wichtige Eigenschaft von Hohlleitern ist ihre *Dispersion* und die damit verbundene untere Grenzfrequenz  $\omega_G$  bzw. obere Grenzwellenlänge  $\lambda_G$ . Mit  $\omega = ck$  sowie den Gleichungen (14) folgt

$$k_z = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - \pi^2 \left( \frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} \right)} = \sqrt{k^2 - k_G^2} \quad (17)$$

wobei für eine ungedämpfte Ausbreitung in  $z$ -Richtung  $k_z \in \mathbb{R}$  gelten muss. Dies ist nur für  $k \geq k_G$  bzw.  $\lambda \leq \lambda_G$  oder  $\omega \geq \omega_G$  erfüllt und wir erhalten

$$\omega_G = c \cdot \pi \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_G = \frac{2}{\sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}} \quad (18)$$

Die größtmögliche Wellenlänge, die sich im Hohlleiter ungedämpft fortpflanzen kann, ist für  $a \geq b$  also die Grenzwellenlänge der  $TE_{10}$ -Mode gegeben, nämlich

$$\lambda_G(1, 0) = 2a. \quad (19)$$

Dies entspricht der intuitiven Vorstellung, dass die Welle in Richtung der größten Abmessung des Hohlleiters eine stehende Welle nur dann ausbilden kann, wenn ihre Wellenlänge klein genug ist, sodass mindestens ein Wellenbauch zwischen die Hohlleiterwände passt.

Zum Abschluss dieses Abschnittes definieren wir noch die *effektive Wellenlänge*

$$\lambda_e := \frac{2\pi}{k_z} = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda_G^2}}} \stackrel{TE_{10}}{=} \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{4a^2}}} \quad (20)$$

mit der Vakuumwellenlänge  $\lambda_0 = c/f = \frac{2\pi}{k}$ . Diese kann direkt am Hohlleiter im Fall eines Stehwellenfeldes mittels Stehwellendetektor ausgemessen werden. Zuletzt sei bemerkt, dass die

Wellenlänge im Hohlleiter offensichtlich größer als die einer Welle gleicher Frequenz im freien Raum ist.

**Stehende Wellen** Treffen elektromagnetische Wellen auf eine leitende Fläche, werden sie vollständig reflektiert. Folglich überlagert sich der einlaufenden Primärwelle eine amplituden- und frequenzgleiche Sekundärwelle umgekehrter Ausbreitungsrichtung. Nehmen wir an, die Primärwelle sei durch

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{0i} \cdot \cos(\omega t - kz) \quad (21)$$

gegeben und treffe wie in Abb. 5 dargestellt auf eine leitende Fläche. Nach der Reflektion finden wir die Superposition zweier Wellen

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_r(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{0i} \cdot \cos(\omega t - kz) + \mathbf{E}_{0r} \cdot \cos(\omega t + kz). \quad (22)$$

An einer leitenden Oberfläche muss die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes verschwinden. Wählen wir das Koordinatensystem so, dass die Lage der Fläche durch  $z = 0$  gegeben ist, muss also speziell für  $t = 0$

$$\mathbf{E}_{0i} + \mathbf{E}_{0r} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{E}_{0i} = -\mathbf{E}_{0r} \equiv \mathbf{E}_0 \quad (23)$$

gelten. Damit finden wir mittels trigonometrischer Umformung

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = 2\mathbf{E}_0 \cdot \sin(kz) \cdot \sin(\omega t). \quad (24)$$

Dies ist die Funktion einer *stehenden Welle* die durch die zeitunabhängige Lage ihrer Knoten und Bäuche ausgezeichnet ist. Sie transportiert keine Energie und ist daher im Zusammenhang der Mikrowellenübertragung in Hohlleitern unerwünscht. Schließt man einen Hohlleiter mit einem Kurzschluss ab (d.h. einer leitenden Endkappe), so führt die Reflektion der Hohlleitermode zu einer stehenden Welle mit der effektiven Wellenlänge  $\lambda_e$  in Leitungsrichtung. Da die Bäuche nun *stationär* schwingen lässt sich die Wellenlänge leicht mit Hilfe einer längs der Leitungsrichtung verschiebbaren Sonde ausmessen (Stehwellendetektor).

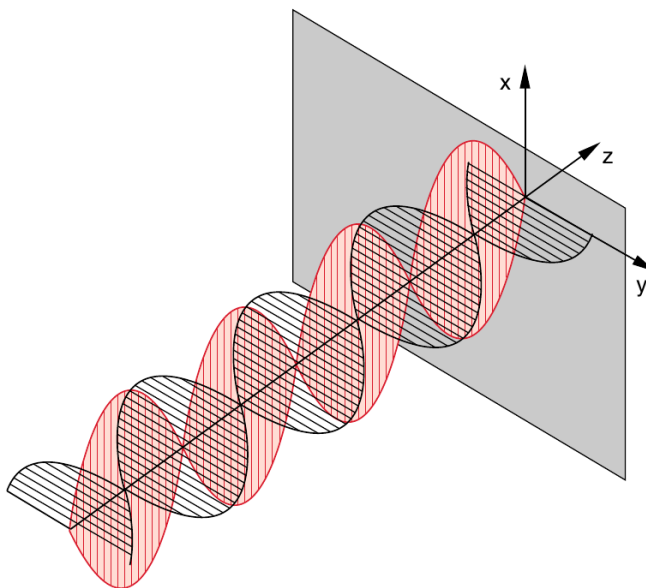


ABBILDUNG 5: Treffen elektromagnetische Wellen auf eine leitende Oberfläche (oder allgemeiner: auf eine Grenzfläche zweier Medien unterschiedlicher Wellenwiderstände), wird die Welle (oder ein Teil von ihr) reflektiert. Die rückläufige Welle wird der einlaufenden Primärwelle überlagert. Bei gleicher Amplitude beider Wellen bildet sich eine *stehende Welle* aus, die keine Energie transportiert (wie links dargestellt). Das elektrische (magnetische) Feld ist rot (schwarz) skizziert, aus [1].

**Reflektion von Wellen** Im allgemeinen Fall erfolgt die Reflektion nicht durch einen leitenden Abschluss sondern durch den Übergang in ein Leitungsmedium mit anderer Wellenimpedanz  $Z$ . Letztere ist ein komplexes Maß und verknüpft die komplexwertigen Feldamplituden von elektrischer und magnetischer Feldstärke

$$Z = \frac{\hat{E}_0(\mathbf{r})}{\hat{H}_0(\mathbf{r})}. \quad (25)$$

Hierbei sind  $E_0 = |\mathbf{E}_0| \cdot e^{i\varphi_E}$  und  $H_0 = |\mathbf{H}_0| \cdot e^{i\varphi_H}$  Phasoren, d.h. komplexwertige Größen, die die Amplitude und Phase von  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{H}$ -Feld kodieren. Im allgemeinen können diese vom Ort abhängen. Die Wellenimpedanz des Vakuums ist konstant und ergibt sich zu  $Z_0 \equiv Z_{\text{Vakuum}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$ . Die Wellenimpedanzen für Hohlleiter sind ortsunabhängig, hängen aber von der Modenart sowie der Frequenz ab und sind gegeben durch

$$Z_{\text{TE}} = \frac{Z_0}{\sqrt{1 - \frac{\omega_G}{\omega}}} \quad (26a)$$

$$Z_{\text{TM}} = Z_0 \cdot \sqrt{1 - \frac{\omega_G}{\omega}}. \quad (26b)$$

Trifft eine elektromagnetische Welle auf einen Übergang zweier Leitungsmedien unterschiedlicher Wellenimpedanzen  $Z_1 \rightarrow Z_2$ , so wird ein Teil von ihr reflektiert. Der *Reflektionskoeffizient*  $\Gamma$  ist dann definiert und gegeben durch

$$\Gamma := \frac{\hat{E}_1^r}{\hat{E}_1^i} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (27)$$

mit dem Phasor  $\hat{E}_1^i$  ( $\hat{E}_1^r$ ) der einfallenden (reflektierten) Welle. Eine solche Reflektion tritt z.B. auf, wenn ein Hohlleiter ohne Anpassung an den freien Raum gekoppelt wird (i.e. ein offenes Ende des Hohlleiters). In solchen Fällen muss dafür gesorgt werden, dass sich die Wellenimpedanz nicht abrupt ändert. Für den Übergang "Hohlleiter  $\rightarrow$  freier Raum" werden dafür sog. *Hornstrahler* eingesetzt.

Tritt eine solche (unvollständige) Reflektion innerhalb eines Hohlleiternetzwerkes auf, führt dies – anders als im letzten Paragraphen dargestellt – nicht zu einer *vollständigen* stehenden Welle, da die Amplituden der hin- und rücklaufenden Wellen nicht übereinstimmen. Folglich können sich auch keine ortsfesten Knoten mit verschwindender Feldstärke ausbilden. Es bildet sich gewissermaßen eine "Mischung" oder Superposition aus einer stehenden und einer propagierenden Welle. Während die stehende Welle keine Energie transportiert, ist die propagierende Welle dazu in der Lage. Um diesen Sachverhalt quantitativ zu erfassen, definiert man das *Stehwellenverhältnis* SWR (Standing Wave Ratio) als Verhältnis der maximalen zur minimalen E-Feldamplitude

$$\text{SWR} := \frac{E_{\text{max}}}{E_{\text{min}}} = \frac{|\hat{E}_1^i| + |\hat{E}_1^r|}{|\hat{E}_1^i| - |\hat{E}_1^r|} = \frac{1 + \sqrt{\frac{P_r}{P_i}}}{1 - \sqrt{\frac{P_r}{P_i}}} \quad (28)$$

mit der Leistung  $P_r$  ( $P_i$ ) der reflektierten (einfallenden) Welle. Man erkennt anhand der letzten Gleichung sofort die beiden Grenzfälle des Stehwellenverhältnisses:

- $\text{SWR} = 1 \Leftrightarrow P_r = 0$ : Die Leistung wird vollständig transferiert. Dies ist der technisch wünschenswerte Zustand. Man spricht von *idealer Anpassung*.
- $\text{SWR} = \infty \Leftrightarrow P_r = P_i$ : Die Leistung wird vollständig reflektiert. Es bildet sich eine stehende Welle aus. Man spricht von *vollständiger Fehlanpassung*.

Zum Abschluss stellen wir noch den Zusammenhang zwischen Reflektionsfaktor und Stehwellenverhältnis her

$$|\Gamma| = \frac{\text{SWR} - 1}{\text{SWR} + 1} \quad \Leftrightarrow \quad \text{SWR} = \frac{1 + |\Gamma|}{1 - |\Gamma|}. \quad (29)$$

Die Messung des Stehwellenverhältnisses ist eine Standardprozedur der Mikrowellentechnik, da eine möglichst gute Anpassung einer Hohlleiterkonfiguration (dies gilt auch für Netzwerke aus Koaxialkabeln) einen hohen Wirkungsgrad der gesamten Anordnung garantiert.

#### 1.1.4 Bestimmung des Stehwellenverhältnisses

Das Stehwellenverhältnis an einem bestimmten Ort im Hohlleiter kann auf verschiedene Arten bestimmt werden. Für Koaxialleiter werden meistens zwei Richtkoppler eingesetzt, die selektiv die Spannung der hin- und rücklaufenden Wellen abgreifen und anzeigen bzw. verrechnen um direkt das Stehwellenverhältnis nach Gleichung (29) auszugeben.

Im Falle der hier relevanten Hohlleiter werden verschiedene Techniken basierend auf einer beweglichen, in den Hohlraum eingeführten Sonde mit Gleichrichterdiode und einem SWR-Meter zur Leistungsbestimmung verwendet. Ein möglicher Aufbau zur SWR-Messung ist in Abb. 6 dargestellt. Bevor wir die drei in diesem Versuch eingesetzten Techniken beschreiben folgt vorab eine

**Vorbemerkung zur Dämpfung.** Um Verhältnisse möglichst vieler Größenordnungen übersichtlich darstellen zu können hat sich das *logarithmische Pegelmaß*  $L$  etabliert. Für die Feldgröße  $E$  gilt dann

$$L(E_1, E_2) := 10 \cdot \lg \frac{E_1^2}{E_2^2} \text{ dB} = 20 \cdot \lg \frac{E_1}{E_2} \text{ dB} = 2 \cdot \lg \frac{E_1}{E_2} \text{ B}. \quad (30)$$

Mit der Einheit  $[L] = 1 \cdot \text{dB} = \frac{1}{10} \cdot \text{B}$  (sprich: *dezi-Bel* und *Bel*). Bei einer Kette aufeinanderfolgender Dämpfungsglieder könnte man die Feldstärkeverhältnisse der einzelnen Stufen multiplizieren. Bei Angabe der Dämpfung in dB vereinfacht sich dieses Procedere, da die Dämpfungen dank der Logarithmengesetze nur noch addiert werden müssen. Aus diesem Grund wird die Dämpfung einer Leitung zumeist in  $\frac{\text{dB}}{10\text{m}}$  oder  $\frac{\text{dB}}{100\text{m}}$  angegeben. Die Gesamtdämpfung ergibt sich dann einfach als Produkt der spezifischen Dämpfung und der Leitungslänge.

Mit dem Zusammenhang  $P \propto E^2$  zwischen Leistung und Feldstärke lässt sich für die Dämpfung auch schreiben

$$L = 10 \cdot \lg \frac{P_1}{P_2} \text{ dB}. \quad (31)$$

Die logarithmische Darstellung in Dezibel ist vorallem bei der Darstellung von Verhältnissen, die mehrere Größenordnungen überstreichen können, von Vorteil. Das in diesem Versuch verwendete SWR-Meter zeigt die gemessene Leistung bzw. Spannung u.A. als logarithmischen Pegelunterschied zum Maximalausschlag an.

**SWR-Meter-Methode** Die SWR-Meter-Methode eignet sich für kleine und mittlere Stehwellenverhältnisse. Man geht dabei vor wie folgt:

- (i) Die Sonde wird bis zu einem *Amplitudenmaximum* verschoben (ist keines zu erkennen, kann man sofort  $\text{SWR} = 1$  schließen!).
- (ii) Man notiert die angezeigte Dämpfung in Dezibel  $\rightarrow L_{\max}$ .
- (iii) Die Sonde wird bis zu einem *Amplitudenminimum* verschoben.
- (iv) Man notiert die angezeigte Dämpfung in Dezibel  $\rightarrow L_{\min}$ .

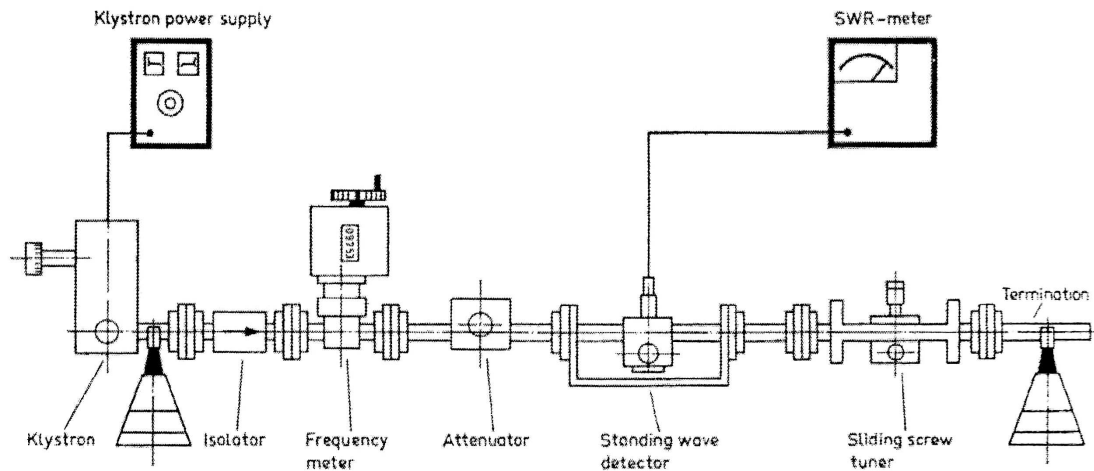


ABBILDUNG 6 : Möglicher Aufbau zur Bestimmung des Stehwellenverhältnisses in einem Hohlleiter, aus [3]. Die wichtigen im Text beschriebenen Bauteile sind der Stehwellendetektor mit seiner auf einem Schlitten montierten Sonde und das SWR-Meter mit dessen Hilfe lokal die Leistung des Wellenfeldes gemessen werden kann.

(v) Das Stehwellenverhältnis lässt sich nun nach Definition berechnen zu

$$\text{SWR} = \frac{E_{\max}}{E_{\min}} = \sqrt{\frac{P_{\max}}{P_{\min}}} = \sqrt{\frac{V_{\max}}{V_{\min}}} = 10^{\frac{L_{\min} - L_{\max}}{20 \text{ dB}}} \quad (32)$$

wobei wir verwendet haben, dass die Detektordiode im quadratischen Bereich arbeitet, also  $P \propto V$  gilt.

Die Einschränkung auf kleine und mittlere Stehwellenverhältnisse ist auf die Bedingung  $V \propto P \propto E^2$  zurückzuführen. D.h. die Gleichrichterdiode muss im quadratischen Bereich arbeiten, sodass die Signalspannung  $V$  proportional zur gemessenen Leistung ist. Zudem muss die Sonde für große SWR weit in den Hohlleiter eingefahren werden um die Minima detektieren zu können. Dies führt aber zu Störungen der Mode im Wellenleiter.

**3dB-Methode** Die 3 dB-Methode eignet sich für Messungen großer Stehwellenverhältnisse. Man geht dabei vor wie folgt:

- (i) Die Sonde wird bis zu einem *Amplitudenminimum* verschoben.
- (ii) Man notiere sich die Dämpfung  $\rightarrow L_{\min}$ .
- (iii) Die Sonde wird nun bis zu einer Dämpfung  $L_{3 \text{ dB}} = L_{\min} - 3 \text{ dB}$  nach links verschoben. Die Position des Schlittens wird als  $d_l$  notiert.
- (iv) Die Sonde wird nun bis zu einer Dämpfung  $L_{3 \text{ dB}} = L_{\min} - 3 \text{ dB}$  nach rechts verschoben. Die Position des Schlittens wird als  $d_r$  notiert.
- (v) Die Hohlleiterwellenlänge  $\lambda_e$  bestimmen (z.B. über den Abstand zweier Minima).
- (vi) Das SWR lässt sich nun nach folgender Gleichung berechnen

$$\text{SWR} = \sqrt{1 + \frac{1}{\sin^2 \left[ \frac{\pi(d_l - d_r)}{\lambda_e} \right]}} \approx \frac{\lambda_e}{\pi |d_l - d_r|} \quad (33)$$

Die Näherung gilt dabei für  $\text{SWR} \gtrsim 10$ .

Mit dieser Methode wird die Sonde im Bereich möglichst niedriger Leistungen betrieben, sodass die Gleichrichterdiode noch im quadratischen Bereich  $V \propto P$  arbeitet.

**Abschwächer-Methode** Die Abschwächer-Methode eignet sich für Messungen großer Stehwellenverhältnisse. Zu diesem Zweck wird ein Abschwächer (attenuator) zwischen Klystron und Messstrecke geschaltet (siehe Abb. 6). Man geht dabei vor wie folgt:

- (i) Die Sonde wird bis zu einem *Amplitudenminimum* verschoben.
- (ii) Der Abschwächer wird so eingestellt, dass das SWR-Meter in einem akzeptablen Bereich arbeitet (Ausschlag  $L \gtrsim 20$  dB des SWR-Meters notieren). Man notiere die eingestellte Dämpfung bzw. Stellung der Mikrometerschraube  $\rightarrow L_{\min}$ .
- (iii) Die Sonde bis zu einem *Amplitudenmaximum* verschieben. Um zu verhindern, dass der Messbereich überschritten wird, wird der Abschwächer kontinuierlich nachgeregelt.
- (iv) Beim *Amplitudenmaximum* den Abschwächer so einstellen, dass sich wieder ein Ausschlag von  $L$  ergibt. Die Dämpfung bzw. Stellung der Mikrometerschraube notieren  $\rightarrow L_{\max}$ .
- (v) Das SWR lässt sich nun über

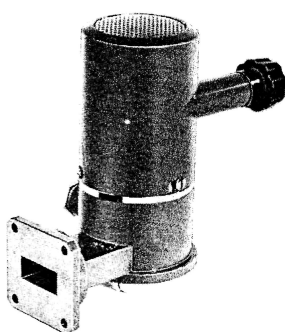
$$\text{SWR} = 10^{\frac{L_{\max} - L_{\min}}{20 \text{ dB}}} \quad (34)$$

berechnen. Dies gilt wegen  $L_{\max} - L_{\min} = 10 \cdot \left( \lg \frac{P_{\max}}{P_0} - \lg \frac{P_{\min}}{P_0} \right) \text{ dB} = 20 \cdot \lg \sqrt{\frac{P_{\max}}{P_{\min}}} \text{ dB}$ .

Mit dieser Methode wird die Belastung der Sonde und der Messbereich des SWR-Meters konstant in einem moderaten Bereich gehalten – selbst wenn die Unterschiede zwischen *Amplitudenmaximum* und *-minimum* groß sind. Dafür wird die Auflösung des Verfahrens nun durch den Fehler des Dämpfungsgliedes bestimmt.

### 1.1.5 Bauteile der Mikrowellentechnik

Der folgende Abschnitt enthält kurze Beschreibungen von Funktion und Aufbau der verwendeten mikrowellentechnischen Bauteile. Spezifische Parameter werden nicht gelistet und müssen den Datenblättern bzw. der offiziellen Versuchsanleitung entnommen werden.



**Reflexklystron** Bei dem verwendeten Klystron handelt es sich um ein Reflexklystron vom Typ 2K25. Seine Funktion wurde in den Grundlagen beschrieben. Das Klystron kann über einen Drehknopf mechanisch Abgestimmt werden und liefert Frequenzen im Bereich 8.5 – 9.6 GHz. Die Mikrowellen können über einen angekoppelten Hohlleiter abgeführt werden.

ABBILDUNG 7 : Reflexklystron, aus [3].

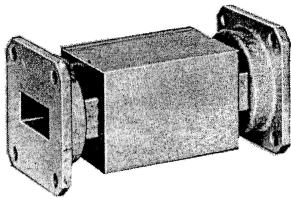


ABBILDUNG 8 : Ferrit-Isolator, aus [3].

**Ferrit-Isolator** Der Ferrit-Isolator besteht aus einem Stück Hohlleiter mit eingebauten magnetisierten Ferritstab und einer absorbierenden Platte. Die Geometrie des Aufbaus führt zu einer richtungsselektiven Absorption der geführten Mikrowellen. Für die Vorwärtsrichtung findet man eine Dämpfung von 0.5 dB während rückwärtslaufende Mikrowellen mit 30 dB gedämpft werden. Das Bauteil wirkt also wie eine "Diode" für Mikrowellen und dient dem Schutz des Klystrons vor schlecht angepassten Aufbauten.

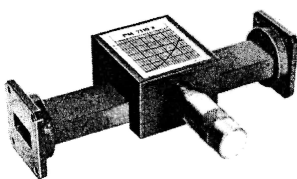


ABBILDUNG 9 : Einstellbares Dämpfungsglied, aus [3].

**Einstellbares Dämpfungsglied.** Dieses Dämpfungsglied erlaubt es eine Dämpfungsfolie mittels Mikrometerschraube in den Wellenleiterkanal zu fahren. Maximale Dämpfung ergibt sich, wenn sich die Folie in der Mitte des Hohlleiters befindet. Die Dämpfung lässt sich von 0 dB bis  $\sim 60$  dB stufenlos einstellen. Die Kalibrierkurve des Bauteils wird im Laufe des Versuches ausgemessen.

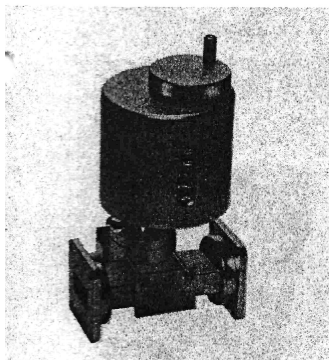


ABBILDUNG 10 : Frequenzmesser, aus [3].

**Frequenzmesser** Der Frequenzmesser besteht aus einem koaxialen Hohlraumresonator einstellbaren Volumens. Dieser ist über ein Loch an den durchgeführten Hohlleiter gekoppelt. Das über ein Rad einstellbare Volumen des Resonators ist auf die Resonanzfrequenzen geeicht. Stimmen die eingestellte Resonatorfrequenz und die Frequenz der Hohlleitermode überein, beginnt die Resonatormode zu schwingen und der Hohlleitermode Energie zu entziehen. Dies macht sich als Dämpfungspeak bemerkbar. Durch Drehen des Rades und gleichzeitiges Messen der transmittierten Leistung mit dem SWR-Meter lässt sich also die Frequenz bestimmen.

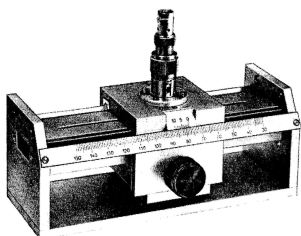
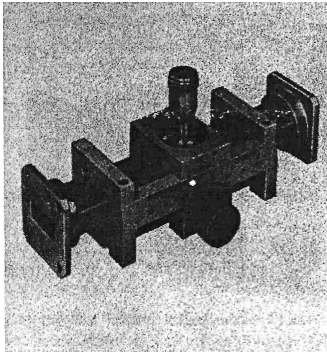


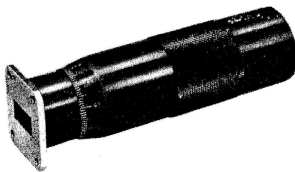
ABBILDUNG 11 : Stehwellen-Detektor, aus [3].

**Stehwellen-Detektor** Der Stehwellen-Detektor besteht aus einem Hohlleiterstück mit Längsschlitz. In diesen ragt eine Sonde (i.e. Antenne) hinein, die auf einem beweglichen Schlitten montiert ist. Sowohl die Längsposition als auch die Eintauchtiefe der Sonde lassen sich einstellen. Die Längsposition kann mittels Nonius auf 0.1 mm genau abgelesen werden. Die Antenne wird über eine Gleichrichterdiode an den BNC-Ausgang geführt. In Verbindung mit dem SWR-Meter kann der Stehwellen-Detektor zur Vermessung des Stehwellenverhältnisses SWR benutzt werden. Zudem lässt sich bei einem Stehwellenfeld die Hohlleiterwellenlänge  $\lambda_e$  ausmessen.



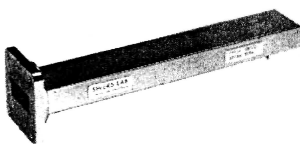
**Gleitschraubentransformator** Der Gleitschraubentransformator entspricht vom Aufbau her dem Stehwellen-Detektor. Anstatt der Sonde wird ein Stift mit einer Mikrometerschraube in den Kanal gefahren. Auch die Längsbewegung entlang des Schlitzes kann abgemessen werden. Da der Stift als Blindwiderstand die Wellenimpedanz des Kanals verändert, lässt sich mit diesem Bauteil ein fehlangepasster Aufbau manuell anpassen.

ABBILDUNG 12 : Gleitschraubentransformator, aus [3].



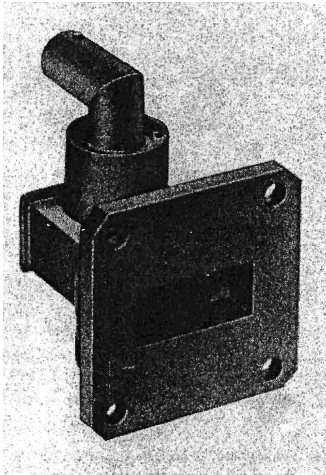
**Einstellbarer Kurzschluss** Dieser Abschluss eines Hohlleiters stellt einen Kurzschluss dar. Die Lage des leitenden Abschlusses lässt sich mittels Präzisionsschraube exakt einstellen. Der Reflektionsfaktor  $|\Gamma|$  ist hierbei größer als 98%. Die Längsverschiebung des Abschlusses erlaubt es die Phasenlage der stehenden Welle präzise zu verschieben.

ABBILDUNG 13 : Einstellbarer Kurzschluss, aus [3].



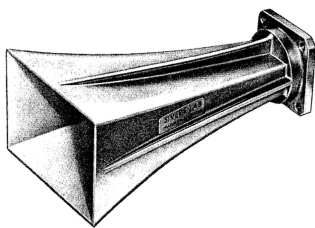
**Wellensumpf** Der Wellensumpf – auch Abschluss genannt – entspricht dem Abschlusswiderstand für Koaxialkabel. Er besteht aus einem Stück Hohlleiter, das keilförmig ansteigend mit einem Mikrowellen absorbierenden Material gefüllt ist. Er besitzt einen Reflektionsfaktor  $|\Gamma|$  von weniger als 1% und absorbiert daher fast die gesamte Mikrowellenstrahlung. Ihre Energie wird dabei vollständig in Wärme umgewandelt.

ABBILDUNG 14 : Wellensumpf, aus [3].



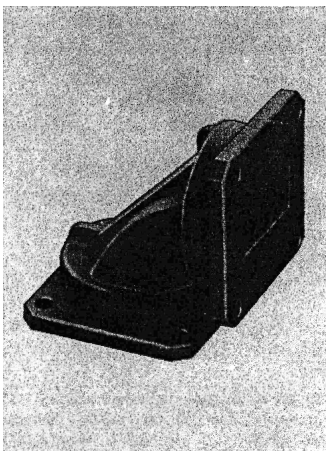
**Detektor** Bei diesem Detektor handelt es sich – wie beim Stehwellen-Detektor – um eine in den Hohlleiter ragende Antenne mit anschließender Gleichrichterdiode. Das gleichgerichtete Signal wird über eine BNC-Buchse verfügbar gemacht. Wir verwenden den Detektor in Verbindung mit dem SWR-Meter um die Moden des Klystrons auszumessen.

ABBILDUNG 15 : Detektor, aus [3].



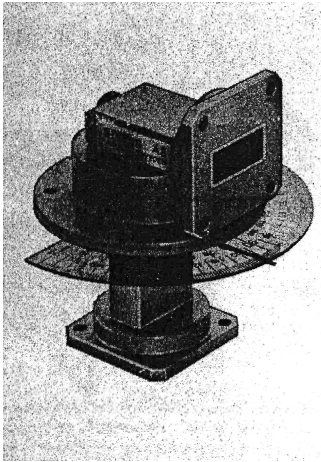
**Hornstrahler** Hornstrahler dienen der Anpassung zwischen Hohlleitern und dem freien Raum. Wie in den Grundlagen beschrieben besitzen Hohlleiter eine vom Vakuum verschiedene Wellenimpedanz  $Z \neq Z_0$ . Bei einem offenen Hohlleiter ändert sich diese abrupt und der Reflektionsfaktor  $|\Gamma|$  ist von Null verschieden. Um diese Reflektion zu minimieren weitet man den Hohlleiter langsam (exponentiell) auf. So vermeidet man abrupte Sprünge der Wellenimpedanz und damit Reflektionen. Hornstrahler können sowohl zum Ein- als auch Auskoppeln von Mikrowellen in Hohlleitersysteme benutzt werden. Wir bauen mit zwei gegeneinander verdrehte Hornstrahlern einen Winkeldämpfer auf.

ABBILDUNG 16 : Hornstrahler, aus [3].



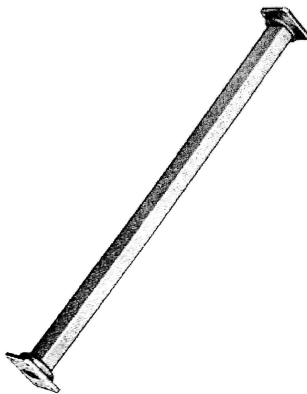
**E-Krümmter** Der Krümmter erlaubt es die Richtung eines Hohlleiters um  $90^\circ$  zu ändern. Sein Reflektionsfaktor  $|\Gamma|$  ist kleiner als 2.5%.

ABBILDUNG 17 : E-Krümmter, aus [3].



**Drehkupplung** Mit der Drehkupplung lässt sich die Richtung eines Hohlleiters in der  $90^\circ$ -Ebene zur ursprünglichen Richtung kontinuierlich verändern. Hierfür wandelt die Kupplung die primäre Hohlleitermode in eine koaxiale Mode um. Diese wird von der Drehung nicht beeinflusst. Anschließend wird die koaxiale Mode in die Wellenleitermode rückumgewandelt. Sein Reflektionsfaktor  $|\Gamma|$  ist kleiner als 5%. Wir verwenden die Drehkupplung in Verbindung mit einem Hornstrahler um einen Winkeldämpfer zu konstruieren.

ABBILDUNG 18 : Drehkupplung, aus [3].



**Gerader Hohlleiter** Die geraden Hohlleiterstücke werden zum Transport der Mikrowellen verwendet. Sie sind vom Typ R100 und haben eine Breite  $a$  von 22.86 mm und ein Breite-Höhe-Verhältnis von 2 : 1. Ihr optimaler Frequenzbereich ist 8.2 GHz bis 12.4 GHz.

ABBILDUNG 19 : Gerader Hohlleiter, aus [3].

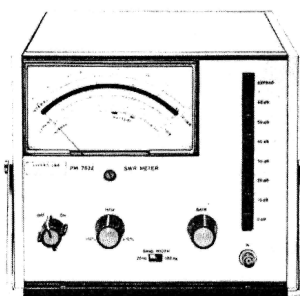


ABBILDUNG 20 : SWR-Meter, aus [3].

**SWR-Meter** Das SWR-Meter ist im Grunde ein selektiver 1 kHz-Verstärker mit sehr kleinem Rauschen und wird in Verbindung mit dem Detektor oder dem Stehwellendetektor betrieben. Da es frequenzselektiv verstärkt, müssen die Mikrowellensignale mit 1 kHz amplitudenmoduliert werden. Dies geschieht – wie in den Grundlagen beschrieben – über die Modulation der Reflektorspannung  $U_R$  des Klystrons.

Das SWR-Meter verfügt über zwei Anzeigen: Die VSWR-Skala zeigt  $\sqrt{\frac{V_0}{V_{\text{mess}}}}$  mit der Vollausschlagsspannung  $V_0$  an. Die dB-Skala hingegen folgt der Beziehung  $10 \cdot \lg \frac{V_0}{V_{\text{mess}}}$  und zeigt daher das logarithmische Spannungsverhältnis in Dezibel an.

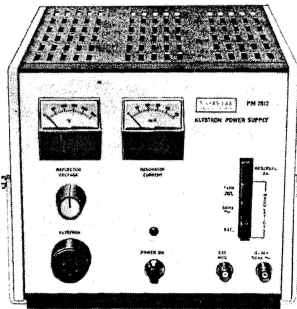


ABBILDUNG 21 : Speisegerät, aus [3].

**Speisegerät** Das Speisegerät versorgt das Klystron mit Strom. Es zeigt sowohl den Resonatorstrom als auch die Reflektorspannung  $U_R$  an. Die Reflektorspannung kann entweder mit 1 kHz rechteckmoduliert oder mit 50 Hz sinusmoduliert werden. Die 1 kHz Modulation wird in Verbindung mit dem frequenzselektiven SWR-Meter benötigt. Die 50 Hz Modulation dient der Ausmessung der Klystronmoden mit einem Oszilloskop.

## 1.2 Theoretische Grundlagen der Elektronenspinresonanz

Die Elektronenspinresonanz (ESR) beruht – wie ihr Name schon suggeriert – auf der Anregung von Übergängen zwischen zwei Zuständen von Elektronen im Magnetfeld. Besagte Zustände sind Konsequenz einer Wechselwirkung der magnetischen Momente der Elektronen mit einem von außen angelegten, statischen Magnetfeld – der sog. ZEEMAN-Wechselwirkung. Wir beschreiben in den Folgenden Abschnitten zwei Bilder, die verwendet werden können, um die Eigenschaften von Elektronen in Magnetfeldern zu beschreiben. Anschließend wenden wir uns diejenigen Mechanismen zu, die Einfluss auf die messbaren Resonanzspektren haben und so die ESR zu einer mächtigen Analyseverfahren der Festkörperphysik machen.

### 1.2.1 Spin und magnetisches Moment des Elektrons

**Spin** Elektronen werden im Rahmen moderner Quantenfeldtheorien durch die Dirac-Gleichung beschrieben. Diese postuliert, zusätzlich zu den klassischen Eigenschaften wie Masse und Ladung, einen intrinsischen Freiheitsgrad, der in der klassischen Beschreibung des Elektrons nicht vorkommt: den Spin. Der Spin  $S$  wird im Rahmen der Quantenmechanik als ein dem Teilchen eigener, intrinsischer Drehimpuls aufgefasst – also einer Größe, die im Operatorenkalkül mittels Drehimpulsalgebra beschrieben werden kann. Dieser Drehimpuls ist nicht zu verwechseln mit einer Drehung des Teilchens um seine eigene Achse: Das Standardmodell weist dem Elektron einen Spin  $S = 1/2$  zu und betrachtet selbiges zugleich als *Punktteilchen*; ein klassischer Drehimpuls entbehrt also jeglicher Interpretationsgrundlage.

Der Spin wiederum ist bei allen Elementarteilchen mit einem magnetischen Moment  $\mu$  verbunden. Es gilt der Zusammenhang

$$\mu = \gamma S \quad (35)$$

mit dem *gyromagnetischen Verhältnis*  $\gamma$ . Dieses hängt vom betrachteten Teilchen ab; für Elektronen findet man den Wert

$$\gamma_{\text{Elektron}} = -1,760\,859\,708(39) \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}.$$

Im Folgenden werden alle Größen auf das Elektron bezogen, d.h.  $\gamma_{\text{Elektron}} \equiv \gamma_e$ . Sollte Anderweitiges der Fall sein, wird dies gesondert hervorgehoben. Für das gyromagnetische Verhältnis lässt sich schreiben

$$\gamma_e = g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \quad (36)$$

mit dem *gyromagnetischen Faktor*  $g_e$  (auch bekannt als *Landé-Faktor*), dem reduzierten Planckschen-

Wirkungsquantum  $\hbar$  und dem Magneton (für Elektronen auch *Bohrsches Magneton*)

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}. \quad (37)$$

Für *freie* Elektronen liefert die Dirac-Gleichung einen Wert  $g_e = -2$ . Messungen liefern aber

$$g_{\text{Elektron, gemessen}} = -2,002\,319\,304\,361\,53(53).$$

Die Abweichung vom Dirac-Wert lässt sich mittels Korrekturen im Rahmen der Quantenelektrodynamik (QED) erklären. Das Minuszeichen wird in der Literatur oft weggelassen, im Bohrschen Magneton  $\mu_B$  untergebracht oder explizit in eine der Formeln eingefügt. All dies führt zu einer hochgradig inkonsistenten und verwirrenden Darstellung. Mit einem negativen  $g$ -Faktor ist das Bohrsche Magneton positiv, wie oben definiert. Des Weiteren führt der negative  $g$ -Faktor wegen unserer Definition zu einem *negativen* gyromagnetischen Verhältnis für das Elektron. Das Vorzeichen bringt zum Ausdruck, dass beim Elektron Spin und magnetisches Moment *antiparallel* zueinander stehen.

Betrachten wir nun den Drehimpuls- bzw. Spinoperator  $\mathbf{S}$ , so erzwingt die Drehimpulsalgebra der Komponenten des Vektoroperators  $[S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k$  eine bestimmte Struktur des Hilbertraums bzw. einer seiner Basen. Die Drehimpulseigenzustände können durch zwei Quantenzahlen  $S$  und  $m_S$  indexiert werden und erfüllen die Relationen

$$\mathbf{S}^2 |S, m_S\rangle = \hbar^2 S(S+1) |S, m_S\rangle \quad (38a)$$

$$S_z |S, m_S\rangle = \hbar m_S |S, m_S\rangle \quad (38b)$$

mit  $S \in \{0, 1/2, 1, 3/2, \dots\}$  und  $m_S \in \{-S, -S+1, \dots, S-1, S\}$ . Für ein Elektron finden wir mit  $S = 1/2$  also zwei mögliche Spinzustände  $|1/2, 1/2\rangle \equiv |\uparrow\rangle$  und  $|1/2, -1/2\rangle \equiv |\downarrow\rangle$ . Der Betrag des Spins ist gegeben durch

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \stackrel{S=1/2}{=} \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (39)$$

und wird gerne auch mit  $S$  abgekürzt. Dies führt angesichts der schon eingeführten *Spinquantenzahl* oftmals zur Verwirrung und soll hier unterlassen werden. Da nur die  $S_z$ -Komponente und der Betrag  $|\mathbf{S}|$  durch die Quantenzahlen  $m_S$  und  $S$  festgelegt sind ( $S_z$  und  $\mathbf{S}^2$  sind, betrachtet als Operatoren, ein v.S.k.O.<sup>1</sup>), lassen sich die beiden Spineinstellungen wie in Abb. 22 (rechts) visualisieren.

Führen wir die Spinbetrachtungen mit dem magnetischen Moment zusammen, erhalten wir für den (vorzeichenbehafteten) Betrag desselben

$$\mu = -|\boldsymbol{\mu}| = \gamma|\mathbf{S}| = \gamma\sqrt{S(S+1)}\hbar = g_e\mu_B\sqrt{S(S+1)} \stackrel{S=1/2}{=} \frac{\sqrt{3}}{2}g_e\mu_B \stackrel{g_e \approx -2}{\approx} -\sqrt{3}\mu_B. \quad (40)$$

Auch hier soll das Minuszeichen auf die Antiparallelität zwischen magnetischem Moment und Spin hindeuten. Setzt man den bekannten Wert für das Bohrsche Magneton ein, erhält man  $\mu \approx -1608 \cdot 10^{-26} \frac{\text{J}}{\text{T}}$ . Im Gegensatz dazu findet man in der Literatur für das magnetische Moment des Elektrons

$$\mu_e = -928,476430(21) \cdot 10^{-26} \frac{\text{J}}{\text{T}}.$$

Der Grund für diese Diskrepanz ist die Tatsache, dass man im Experiment nie den Betrag  $\mu$  sondern immer den Erwartungswert  $\mu_e = -|\langle \boldsymbol{\mu} \rangle|$  misst. Wie man leicht zeigt, gilt dann

$$\mu_e = -|\langle \boldsymbol{\mu} \rangle| = -|\langle \mu_z \rangle| = g_e\mu_B|m_S| = \frac{g_e}{2}\mu_B \approx -928 \cdot 10^{-26} \frac{\text{J}}{\text{T}}. \quad (41)$$

In einem nicht ganz korrekten Bild "rotiert" das magnetische Moment auf einem Kegel, wie in Abb. 22 (rechts) dargestellt, und mittelt so die  $\mu_x$ - und  $\mu_y$ -Komponenten aus. Tatsächlich messbar ist dann nur die  $\mu_z$ -Komponente.

<sup>1</sup>vollständiger Satz kommutierender Observablen

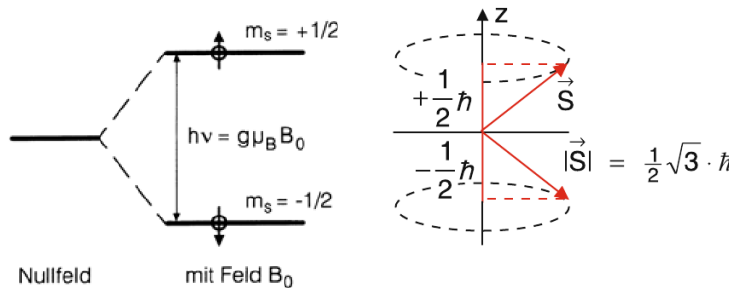


ABBILDUNG 22 : **Links:** Energieschema eines Elektrons ohne und mit äußerem Magnetfeld  $B_0$ , aus [4]. Die Entartung beider Spinzustände  $m_s = \pm 1/2$  wird durch das äußere Magnetfeld aufgehoben. Die energetische Aufspaltung wird allgemein als ZEEMAN-Effekt bezeichnet. **Rechts:** Vektordarstellung des Elektronenspins, aus [5]. Die Quantisierungsachse zeigt konventionsgemäß in z-Richtung. Eine physikalische Bedeutung erhält sie erst durch ein angelegtes Magnetfeld.

**Spin und Bahndrehimpuls** Betrachtet man ein Elektron als Bestandteil eines Atoms oder Moleküls, so kann dieses nicht mehr als frei betrachtet werden. In diesem Fall besitzt das Elektron, abhängig von seinem Zustand, auch einen *Bahndrehimpuls*  $L$ . Im Gegensatz zum Spin rührt dieser von der Bahnbewegung des Elektrons um den Kern her und kann daher als quantenmechanisches Analogon zum klassischen Drehimpuls aufgefasst werden. Wie  $\mathbf{S}$  ist auch  $\mathbf{L}$  ein Drehimpulsoperator und die quantenmechanische Beschreibung beider Drehimpulse stimmt überein. Was nicht übereinstimmt, ist die Verbindung zwischen Drehimpuls und magnetischem Moment. Während für den Spin

$$\mu_S = g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{S} \quad (42)$$

mit  $g_e \approx -2$  gilt, finden wir mittels Korrespondenzprinzip

$$\mu_L = g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{L} \quad (43)$$

mit  $g_l = -1$  für das durch die Bahnbewegung hervorgerufene magnetische Moment. Diese Formel lässt sich *klassisch* herleiten, indem man das kreisende Elektron als Kreisstrom auffasst. Wir fassen also zusammen: Das durch den Spin des Elektrons hervorgerufene magnetische Moment ist doppelt so groß, wie das durch einen gleich großen Bahndrehimpuls hervorgerufene. Dies verdeutlicht noch einmal, dass der Spin *nicht* als klassischer Drehimpuls interpretiert werden kann.

Im Atom können Spin- und Bahndrehimpuls i.d.R. nicht getrennt beschrieben werden. Anders ausgedrückt: Die Eigenzustände des dominierenden Hamiltonians  $H$  sind *keine* Spin- oder Bahndrehimpulseigenzustände. Dies liegt an der sog. *Spin-Bahn-Kopplung*, die mit einem zu  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  proportionalen Operator im Hamiltonian zu Buche schlägt. Letzterer verhindert, dass  $H$  mit  $S_z$  und  $L_z$  kommutiert. Als Folge dessen muss für die Energieeigenzustände eine neue Basis im Hilbertraum  $\mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_L$  gefunden werden; und zwar die Eigenbasis zum *Gesamtdrehimpuls*  $\mathbf{J} := \mathbf{S} \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \mathbf{L}$ . Diese kann durch vier Quantenzahlen  $L, S, J$  und  $m_J$  indexiert werden und die Umrechnung von der kanonischen Produktbasis in  $\mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_L$  in die neue Basis  $\{|L, S, J, m_J\rangle\}$  erfolgt über die *Clebsch-Gordan-Koeffizienten*. Für die Quantenzahlen gilt bei gegebenen  $L$  und  $S$ :

$$J \in \{|L - S|, |L - S| + 1, \dots, |L + S| - 1, |L + S|\} \quad \text{sowie} \quad m_J \in \{-J, -J + 1, \dots, J - 1, J\}$$

Da sowohl Spin als auch Bahndrehimpuls zum magnetischen Moment beitragen, erhalten wir ein magnetisches Gesamtmoment

$$\mu = \mu_S + \mu_L = g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J} \quad (44)$$

mit dem neuen Landé-Faktor  $g_J$ . Da  $\mu = \mu_S + \mu_L \propto g_e \mathbf{S} + g_l \mathbf{L}$  und  $g_e \neq g_l$  aber zugleich  $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$ , kann  $g_J$  keine einfache Struktur mehr besitzen. Tatsächlich, durch elementare Rechnungen

findet man

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (45)$$

Der Landé-Faktor eines gebundenen Elektrons hängt also vom Kopplungsverhältnis der involvierten Drehimpulse ab. Ist  $g_J = 1$  spricht man von *Bahnmagnetismus*, ist  $g_J = 2$  von *Spinmagnetismus*. Für alle anderen Werte "mischen" sich die von Spin und Bahndrehimpuls erzeugten magnetischen Momente.

### 1.2.2 Das Elektron im Magnetfeld: Ein quantenmechanisches Bild

Die Energie (und damit der Hamiltonian) eines magnetischen Moments  $\mu$  im externen Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  ist gegeben durch

$$H = -\mu \cdot \mathbf{B}_0. \quad (46)$$

Legt man also an eine Probe mit magnetischem Moment (z.B. auf Grund ungepaarter Elektronen) ein statisches Magnetfeld an, hebt man die Entartung zwischen den beiden Spinzuständen  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  auf. Um dies quantitativ zu beschreiben, erinnern wir uns, dass die Quantisierungsachse durch das äußere Magnetfeld bestimmt wird (solange keine anderen, dominanten Störungen vorliegen). Wir können also ohne Beschränkung annehmen, dass  $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)^T$  in z-Richtung zeigt. Dann sind  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  Eigenzustände zum Hamiltonian

$$H = -\mu_z \cdot B_0 = -g_e \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 \cdot S_z = -g_e \mu_B B_0 m_s. \quad (47)$$

Die Energien der Eigenzustände ergeben sich also zu  $E(\uparrow) = -g_e \frac{\mu_B}{2} B_0$  und  $E(\downarrow) = +g_e \frac{\mu_B}{2} B_0$  und deren Energiedifferenz beträgt

$$\Delta E = -g_e \mu_B B_0. \quad (48)$$

Dies ist schematisch in Abb. 22 (links) dargestellt. Man erinnere sich, dass  $g_e < 0$  für Elektronen und daher der Zustand mit  $m_s = +1/2$ , also  $|\uparrow\rangle$ , energetisch am höchsten liegt. Ein Energieterm wie in Gleichung (47) wird allgemein als ZEEAMAN-Kopplung bzw. -Energie bezeichnet.

Im Rahmen der ESR wird genau dieser Übergang  $|\uparrow\rangle \leftrightarrow |\downarrow\rangle$  mittels orthogonal zu  $\mathbf{B}_0$  polarisierter Mikrowellenstrahlung getrieben. Die *ESR-Resonanzbedingung* für Mikrowellenstrahlung mit Frequenz  $\nu$  lautet also

$$\Delta E = -g_e \mu_B B_0 \stackrel{!}{=} h\nu = \hbar\omega. \quad (49)$$

Dabei werden (im Gegensatz zur Anregung optischer Übergänge in Atomen) *magnetische Dipolübergänge* getrieben. Das dies funktioniert, lässt sich schnell einsehen. Das eingestrahlte Mikrowellenfeld sei durch das oszillierende Magnetfeld  $\mathbf{B}(t) = B \cdot \mathbf{e}_x \cdot \cos(\omega t)$  gegeben. Dann lautet der Hamiltonian des Systems

$$H = -g_e \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 \cdot S_z - g_e \frac{\mu_B}{\hbar} B \cdot \cos(\omega t) \cdot S_x. \quad (50)$$

Wegen der zeitabhängigen Störung  $V(t) = -g_e \frac{\mu_B}{\hbar} B \cdot \cos(\omega t) \cdot S_x = \tilde{V} \cdot \cos(\omega t)$  sind  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  keine Eigenzustände des Systems mehr, d.h. sie sind nichtmehr stationär. Obwohl sich obiger Hamiltonian exakt lösen lässt, sei hier der Übergang zwischen beiden Zuständen mittels zeitabhängiger Störungstheorie begründet. Wie man mit  $S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)$  leicht nachrechnet, gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P(\downarrow \rightarrow \uparrow) \propto |\langle \downarrow | \tilde{V} | \uparrow \rangle|^2 \propto |\langle \downarrow | (S_+ + S_-) | \uparrow \rangle|^2 \neq 0 \quad (51)$$

wobei  $S_+$  bzw.  $S_-$  den Auf- bzw. Absteigeoperator bezeichnet. Das eingestrahlte Mikrowellenfeld führt also zu Übergängen  $|\uparrow\rangle \leftrightarrow |\downarrow\rangle$ , wobei von unten nach oben (siehe Abb. 22 (links)) Energie absorbiert und von oben nach unten Energie (stimuliert) emittiert wird.

Das Prinzip der ESR ist also Folgendes: Man lege an eine Probe ein äußeres Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  an und strahle orthogonal dazu Mikrowellenstrahlung ein. Deren Absorption steigt an, wenn ihre Frequenz die Resonanzbedingung (49) erfüllt. Alternativ (und dies entspricht der Praxis) stellt man die Mikrowellen auf eine feste Frequenz  $\nu$  ein und variiert  $B_0$  solange, bis Resonanz eintritt. Auf diese Weise lässt sich  $\Delta E$  und somit auch der Landé-Faktor der ESR-aktiven Elektronen in der Probe bestimmen. Wir werden später sehen, dass  $\Delta E$  durch verschiedene Effekte im Festkörper verändert werden kann. Dies erlaubt es Rückschlüsse auf die geometrische und elektronische Struktur der Probe zu ziehen.

Dem aufmerksamen Leser mag aufgefallen sein, dass die eingestrahlten Mikrowellen nicht nur absorbiert werden, sondern – wie oben erwähnt – auch stimulierte Emission von Photonen der selben Energie  $h\nu$  hervorrufen. Wieso lässt sich dann eine Nettoabsorption messen? Die Antwort hierauf ist, dass sich die Probe im *thermischen Gleichgewicht* befindet, und zwar auch dann, wenn die Übergänge getrieben werden<sup>2</sup>. Wir erinnern uns, dass die beiden Zustände verschiedene Energien  $E(\uparrow) > E(\downarrow)$  aufweisen. Im thermischen Gleichgewicht mit der BOLTZMANN-Verteilung

$$\frac{N(\downarrow) - N(\uparrow)}{N(\downarrow) + N(\uparrow)} = \frac{1 - N(\uparrow)/N(\downarrow)}{1 + N(\uparrow)/N(\downarrow)} = \frac{1 - \exp\left(\frac{g_e \mu_B B_0}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{g_e \mu_B B_0}{k_B T}\right)} \approx -\frac{g_e \mu_B B_0}{2k_B T} > 0 \quad (52)$$

mit der Boltzmannkonstanten  $k_B$ , der absoluten Temperatur  $T$  und den Besetzungszahlen  $N(\cdot)$  der Zustände  $|\cdot\rangle$ . Es stellt sich heraus, dass dieses Verhältnis für typische Flussdichten  $B_0$  und Temperaturen  $T$  sehr klein ist ( $\sim 10^{-3}$ ). Die beiden Niveaus sind also *fast* gleichbesetzt – aber eben nur fast. Bei der großen Anzahl verfügbarer Spins in einer makroskopischen Probe ergibt sich eine Besetzungszahldifferenz  $N(\downarrow) > N(\uparrow)$ , sodass eine makroskopische Nettoabsorption  $|\downarrow\rangle \rightarrow |\uparrow\rangle$  messbar ist. Der Umkehrprozess erfolgt dann durch stimulierte Emission aber eben auch durch *nicht-strahlende* Relaxationsprozesse.

### 1.2.3 Das Elektron im Magnetfeld: Ein klassisches Bild

Die ESR kann auch in einem klassischen Bild beschrieben werden. Zu diesem Zweck betrachten wir die Elektronen als kleine magnetische Dipole, die sich frei im Raum ausrichten können. Das magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}_i$  des  $i$ -ten Elektrons erfährt in einem äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  das Drehmoment

$$\boldsymbol{\Gamma}_i = \boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{B}_0. \quad (53)$$

Dieses führt zu einer Änderung des Drehimpulses,  $\boldsymbol{\Gamma}_i = \partial_t \mathbf{L}_i$ , und wir finden

$$\partial_t \mathbf{L}_i = \boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{B}_0. \quad (54)$$

Um die quantenmechanische Natur des Spins (der in diesem klassischen Modell gezwungenermaßen als *klassischer* Drehimpuls behandelt wird) mit einzubeziehen, nehmen wir  $\boldsymbol{\mu}_i = \gamma \mathbf{L}_i$  an, wobei  $\gamma = g_e \frac{\mu_B}{\hbar}$  wie üblich definiert ist. Multiplizieren der obigen DGL mit  $\gamma$  liefert schließlich

$$\partial_t \boldsymbol{\mu}_i = \gamma \boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{B}_0. \quad (55)$$

Definieren wir nun die *makroskopische Magnetisierung*  $\mathbf{M} := \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$  als Summe aller magnetischen Momente in der Probe, lässt sich die Präzession der Magnetisierung durch

$$\partial_t \mathbf{M} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_0 \quad (56)$$

beschreiben. Die Elektronen präzedieren in der Probe allerdings nicht wechselwirkungsfrei. Verschiedene Relaxationsmechanismen führen, bei einem Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  in  $z$ -Richtung, nach und

<sup>2</sup>Dies lässt sich durch Relaxationsprozesse erklären. In der Tat kann eine zu hohe Mikrowellenleistung zu einer Sättigung und damit einem Signalverlust führen.

nach zu einem Verlust von Magnetisierung in  $x$ - und  $y$ -Richtung und zu einem Anwachsen der Magnetisierung in  $z$ -Richtung (bis zu einem Sättigungswert  $M_0$ , wenn alle Spins in  $z$ -Richtung zeigen). Wir betrachten daher ein zusätzliches Glied

$$\partial_t M_z = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (57)$$

mit der sog. *Spin-Gitter-Relaxationszeit*  $T_1$  (auch *longitudinale* Relaxationszeit), sowie eine Dämpfung der übrigen Komponenten

$$\partial_t M_x = -\frac{M_x}{T_2} \quad \text{und} \quad \partial_t M_y = -\frac{M_y}{T_2} \quad (58)$$

mit der sog. *transversalen Relaxationszeit*  $T_2$ .

Die physikalische Bedeutung beider Relaxationszeiten ist die Folgende:

- $T_1$  beschreibt die Geschwindigkeit mit der sich Spins nach einer Auslenkung in die  $x$ - $y$ -Ebene wieder parallel zum äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  in  $z$ -Richtung ausrichten. Sie ist also ein Maß für die Zeit, die das System braucht, um wieder in das thermische Gleichgewicht zu gelangen. Physikalisch spielen hier vorallem Relaxationsprozesse zwischen den Spins und dem Gitter bzw. den Molekülen der Probe eine Rolle. Bei diesen Prozessen wird dem Spinsystem Energie entzogen und z.B. dem Phononensystem hinzugefügt.
- $T_2$  beschreibt die Geschwindigkeit mit der die horizontalen, präzedierenden Komponenten der Magnetisierung verschwinden. Dies kann zum einen durch das "Aufrichten" der Spins auf Grund des externen  $\mathbf{B}_0$ -Feldes geschehen, zum anderen *dephasieren* die einzelnen Spins in der Probe und kompensieren schon nach kurzer Zeit ihre magnetischen Momente gegenseitig. Da dieser Effekt dominiert, ist i.d.R.  $T_1 \gg T_2$ , d.h. obwohl die einzelnen präzedierenden Spins noch nicht in die Gleichgewichtslage zurückgekehrt sind, verschwinden die horizontalen Komponenten der Magnetisierung auf Grund der Dephasierung. Man findet dann

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2'} \quad (59)$$

mit der *Dephasierungszeit*  $T_2'$ . Die Dephasierung lässt sich auf lokale Fluktuationen des Magnetfeldes  $\mathbf{B}_0$  zurückführen. Diese Fluktuationen können sowohl zeitlicher als auch räumlicher Natur sein.

Wir fügen nun alle physikalisch motivierten Elemente der DGL zusammen und erhalten eine *phänomenologische* Beschreibung der Präzession der Magnetisierung im äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}$ , die sog. *BLOCH-Gleichungen*

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{M_x}{T_2} \mathbf{e}_x - \frac{M_y}{T_2} \mathbf{e}_y - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{e}_z. \quad (60)$$

Hier wurde mit Absicht  $\mathbf{B}$  an Stelle von  $\mathbf{B}_0$  geschrieben, da wir bei einem ESR Experiment zusätzlich Mikrowellen einstrahlen. Sind diese z.B. orthogonal zu  $\mathbf{B}_0$  und zirkular polarisiert, ergibt sich für das Magnetfeld

$$\mathbf{B}(t) = B_0 \mathbf{e}_z + B_1 [\cos(\omega t) \mathbf{e}_x + \sin(\omega t) \mathbf{e}_y]. \quad (61)$$

Setzt man dies in die Bloch-Gleichungen (60) ein, erweist es sich als vorteilhaft in ein mit  $\omega$  rotierendes Bezugssystem zu transformieren ("rotating frame"), via

$$u := M_x \cos(\omega t) - M_y \sin(\omega t) \quad (62a)$$

$$v := -M_x \sin(\omega t) - M_y \cos(\omega t). \quad (62b)$$

Elementare Rechnungen liefern dann die Blochgleichungen im neuen Bezugssystem:

$$\frac{du}{dt} = -(\omega_0 - \omega)v - \frac{u}{T_2} \quad (63a)$$

$$\frac{dv}{dt} = (\omega_0 - \omega)u - \frac{v}{T_2} - \Omega_R M_z \quad (63b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \Omega_R v - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (63c)$$

wobei wir mit  $\omega_0 = \gamma B_0$  die *Larmor-Frequenz* bezüglich  $\mathbf{B}_0$  bezeichnet haben und  $\Omega_R = \gamma B_1$  die *Rabi-Frequenz* bezüglich der periodischen Störung  $\mathbf{B}_1(t)$  darstellt.

Um die Dynamik der Magnetisierung zu verstehen, wie sie von den Blochgleichungen beschrieben wird, betrachten wir die ungedämpften Fälle, also  $T_1 = \infty = T_2$ . Zur Veranschaulichung betrachte man das in Abb. 23 dargestellte Koordinatensystem.

- **Freie Induktion:** Setzt man  $\delta := \omega_0 - \omega \neq 0$  und  $\Omega_R = 0$  (d.h.  $B_1 = 0$ ), so erhält man  $M_z = \text{const.}$  sowie eine Rotation mit  $\delta$  in der  $v$ - $u$ -Ebene. Wir erinnern uns, dass diese Beschreibung in einem mit  $\omega$  rotierenden Koordinatensystem erfolgt. Im Laborsystem entspricht die Dynamik also einer (unge-dämpften) Präzession der Magnetisierung um die  $z$ -Achse mit Frequenz  $\omega + \delta = \omega_0$ , also der Larmor-Frequenz.
- **Rabi-Oszillationen:** Der andere ungedämpfte Extremfall tritt ein, wenn man  $\delta = \omega_0 - \omega = 0$  und  $\Omega_R \neq 0$  wählt. D.h. die eingestrahlte Mikrowelle treibt das System resonant, i.e. mit der Larmor-Frequenz. In diesem Fall führen die Blochgleichungen auf eine Rotation des Magnetisierungsvektors in der  $M_z$ - $v$ -Ebene mit der Rabi-Frequenz  $\Omega_R$ . Im Laborsystem macht sich eine  $\Omega_R$ -periodische Oszillation der  $M_z$ -Komponente der Magnetisierung bemerkbar. Wie aus der Atomphysik bekannt, lässt sich das System durch diese *Rabi-Oszillationen* vom Zustand  $M_z = -M_0$  in den Zustand  $M_z = +M_0$  überführen (mit einem sog.  $\pi$ -Puls).

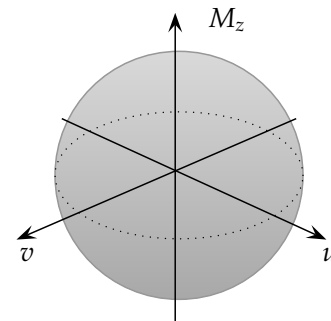


ABBILDUNG 23 : Blochkugel mit  $M_z$ -,  $u$ - und  $v$ -Achse.

### 1.2.4 Linienbreiten im ESR-Spektrum

Wir wollen im Folgenden einige Anmerkungen zur Linienform und Einflüssen auf selbige anbringen. Dies ist speziell für die Auswertung von ESR-Spektren relevant, da nicht nur die Lage sondern auch die Breite der Resonanzen physikalisch verwertbare Informationen liefert. Zu diesen gehören speziell die Wechselwirkungen der ESR-aktiven Spins mit ihrer chemischen bzw. elektronischen Umgebung in der Probe. Diese führen zu einer Verbreiterung der Resonanzlinien. Im Gegensatz zur in Abschnitt 1.2.2 beschriebenen  $\delta$ -förmigen Resonanzbedingung (49) muss man also in der Praxis

$$-g_e \mu_B B_0 \approx h\nu = \hbar\omega. \quad (64)$$

schreiben.

Die experimentell gemessenen Absorptionskurven  $I(B_0)$  einzelner Resonanzpeaks lassen sich i.d.R. durch Gauss- oder Lorentzprofile approximieren. Für eine konstante Frequenz und variables  $B_0$ -Feld gilt dann

$$I_{\text{Gauss}}(B_0) = I_0 \cdot \exp \left[ -\ln(2) \left( \frac{B_0 - B_0^{\text{Res}}}{\frac{1}{2} \Delta B_{1/2}} \right)^2 \right] \quad (65a)$$

$$I_{\text{Lorentz}}(B_0) = \frac{I_0}{1 + \left[ \frac{2(B_0 - B_0^{\text{Res}})}{\Delta B_{1/2}} \right]^2} \quad (65b)$$

mit dem "full width at half maximum" (FWHM)  $\Delta B_{1/2}$ , der zentralen Resonanzflussdichte  $B_0^{\text{Res}}$  und der Amplitude  $I_0$ . Wir werden feststellen, dass die von uns gemessenen ESR-Spektren ausschließlich durch *Lorentzkurven* beschrieben werden. Aus messtechnischen Gründen (siehe Abschnitt 1.3.3) werden wir immer die *Ableitung* des Lorentzprofils messen. Die für die Auswertung benötigten Funktionen (z.B. für Fits) werden an den Stellen eingeführt und erklärt, an denen sie benötigt werden.

Die Breite der Resonanz  $\Delta B_{1/2}$  kann durch verschiedene Effekte sowohl *vergrößert* als auch *verkleinert* werden. Im Allgemeinen führen Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Elektronen zu einer begrenzten Lebensdauer der Spin-Zustände. Wie aus vielen Bereichen der Physik bekannt ist, korreliert eine kurze Lebensdauer mit einer großen Energieunschärfe und folglich einer breiten Resonanz. In bestimmten Fällen können starke Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Molekülen auch zu einer *Verschmälerung* der Resonanzen führen; siehe hierzu den Abschnitt 1.2.7 zum Spin-Austausch. Neben dem Spin-Austausch durch Überlapp der Elektronenorbitale bei Kollision kann auch das magnetische Dipolmoment der ESR-aktiven Elektronen zur Kopplung an andere Systeme (*through space*) führen.

Im Speziellen sei hier auf die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung hingewiesen (siehe den folgenden Abschnitt 1.2.5). Diese beschreibt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem paramagnetischen Elektron und einem räumlich nahen Kern mit Kernspin  $I \neq 0$ . Da diese Wechselwirkung von der Lage des Moleküls zum äußeren Magnetfeld abhängt, ist sie in *amorphen* oder *polykristallinen* Proben für eine Linienverbreiterung verantwortlich. Diese lässt sich vermeiden, wenn die Moleküle schnell genug rotieren (*motional narrowing*), wie es z.B. in niedrigviskosen flüssigen Proben der Fall ist. Bei Festkörpern kann das Ausmitteln der anisotropen Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch schnelle Rotation der Probe erzwungen werden (*magic angle spinning*).

Da in verdünnter Lösung sowohl die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung herausgemittelt wird, als auch der Spin-Austausch durch Kollision der paramagnetischen Moleküle untereinander verringert ist, können Details des Spektrums (z.B. die Hyperfeinstruktur) oft nur in verdünnten Lösungen beobachtet werden.

### 1.2.5 Hyperfeinstruktur

Die Hyperfeinstruktur (HFS) in ESR-Spektren bezeichnet die Aufspaltung der Linien ESR-aktiver Elektronen in Multipletts auf Grund der magnetischen Wechselwirkung zwischen Elektron und Kernmomenten in seiner Nachbarschaft. Sie ist also ähnlich der Hyperfeinstruktur im Atom auf die Elektron-Kern-Wechselwirkung zurückzuführen.

Um die HFS zu verstehen betrachten wir den Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Elektron-Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{HFS}} = -g_e \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 \cdot S_z + \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I} \quad (66)$$

wobei der Elektron-Zeeman-Hamiltonian die schon erläuterte Grundlage der ESR ist.  $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{r})$  bezeichnet den sog. *Hyperfeinstrukturtenor*, der i.A. vom Relativvektor  $\mathbf{r}$  zwischen Elektron

und Kern abhängt. Der HFS-Hamiltonian führt zu einer Modifikation des reinen Zeeman-Hamiltonians. Man beachte, dass obiger Hamiltonian die Wechselwirkung eines Elektrons mit *einem* Kern beschreibt. Oft treten Wechselwirkungen zu mehreren Kernen mit magnetischem Moment auf; der Hamiltonian muss dann entsprechend erweitert werden. Die HFS tritt nur auf, wenn die umgebenden Kerne der ESR-aktiven Elektronen ein magnetisches Moment tragen, also ihr Kernspin  $\mathbf{I}$  nicht verschwindet. Die häufigsten Kerne, die in diesem Zusammenhang eine Rolle spielen, sind Wasserstoff  $^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ ) und Stickstoff  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ). Man beachte, dass Kohlenstoff  $^{12}\text{C}$  einen Kernspin  $I = 0$  besitzt und daher *nicht* zur HFS beiträgt.

Betrachten wir den HFS-Hamiltonian näher, so zeigt sich, dass zwei Effekte für die Wechselwirkung zwischen Kernmoment und Elektronmoment verantwortlich sind:

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = \mathbf{S}\mathbf{A}\mathbf{I} = \mathcal{H}_{\text{dipol}} + \mathcal{H}_{\text{iso}} = -\frac{\mu_0}{4\pi\hbar}g_e\mu_B g_K \mu_K \left[ \left( \frac{3(\mathbf{S}\mathbf{r})(\mathbf{r}\mathbf{I})}{|\mathbf{r}|^5} - \frac{\mathbf{S}\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} \right) + \frac{8\pi}{3}\delta(\mathbf{r})\mathbf{S}\mathbf{I} \right] \quad (67)$$

( $\mu_0$  bezeichnet die magnetische Feldkonstante,  $g_K$  den Kern-Landé-Faktor und  $\mu_K$  das Kern-Magneton)

- $\mathcal{H}_{\text{dipol}}$  beschreibt die aus der Elektrodynamik bekannte Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Diese wird auch als *anisotrope HFS-Wechselwirkung* bezeichnet, da ihre Stärke von der relativen Orientierung des Verbindungsvektors  $\mathbf{r}$  zwischen Elektron und Kern sowie der Achse des äußeren Magnetfeldes  $\mathbf{B}_0$  abhängt (letzteres definiert die Quantisierungsachse von Elektronen- und Kernspin). Diese Anisotropie führt in Kristallen zu einer Abhängigkeit der HFS-Aufspaltung von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld. In amorphen Feststoffen überlagern sich zeitlich konstante aber unterschiedlich starke HFS-Aufspaltungen und führen zu Verbreiterungen der Resonanzlinien. In Flüssigkeiten führt die Rotation der Moleküle zu einem Ausmitteln der anisotropen Wechselwirkung; sie kann dort vernachlässigt werden und man erhält, trotz unterschiedlicher Orientierungen der Moleküle, scharfe Resonanzpeaks.
- $\mathcal{H}_{\text{iso}}$  beschreibt die Wechselwirkung des Elektronenmoments *am Ort* des Kerns mit dem Kernmoment. Man bezeichnet sie auch als *Fermi-Kontakt-Wechselwirkung*. Im Gegensatz zur dipolaren Wechselwirkung hängt die isotrope HFS-Wechselwirkung *nicht* von der Orientierung des Moleküls zum äußeren Magnetfeld ab. Sie wird daher auch in Flüssigkeiten nicht ausgemittelt und ist die Ursache für die HFS-Aufspaltung in solchen Proben. Voraussetzung für die isotrope HFS ist eine nicht-verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi(0)|^2$  des Elektrons am Kernort, wie sie für *s*-artige Elektronen auftritt. Allerdings können auch Spinpolarisationseffekte zu einer isotropen HFS-Wechselwirkung führen, selbst wenn das ESR-aktive Elektron keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern aufweist. Man spricht in solchen Fällen von einer nicht-verschwindenden *Spindichte* des ESR-aktiven Elektrons am Kernort.

In vielen paramagnetischen Proben sind die ESR-aktiven Elektronen über mehrere Atome hinweg delokalisiert (man denke an ein Elektron im  $\pi$ -Orbital des radikalisierten Benzols). Folglich wechselwirken diese mit allen HFS-aktiven Kernen in ihrer Reichweite. Im Folgenden betrachten wir nur die isotrope HFS-Wechselwirkung, d.h. wir schreiben den Wechselwirkungstensor  $\mathbf{A}$  als skalare Wechselwirkungskonstante  $A$ . Letztere hängt vom Kerntyp und dessen Kopplungsmechanismus an das Elektron ab. *Gleiche* Kerne mit *gleichem*  $A$  werden als *äquivalent* bezeichnet. Äquivalente Kerne beeinflussen die Intensitätsverteilung der HFS-Linien, nicht aber ihre Anzahl. Um dies zu verstehen nehmen wir an, die Spins aller Kerne seien in  $z$ -Richtung quantisiert. Da ihre Zeeman-Energie bezüglich des äußeren Feldes vernachlässigbar klein ist, werden im thermischen Gleichgewicht (Boltzmann-Statistik) *alle*  $2I + 1$  Zustände  $m_I \in \{-I, -I + 1, \dots, I - 1, I\}$  nahezu gleich besetzt sein. Die Energie des Elektrons in einem speziellen Molekül wird nun durch die  $m_I$ -Konfiguration der mit ihm wechselwirkenden Kerne

in eben diesem Molekül bestimmt. Die Energie allgemein gegeben durch

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = \sum_{\text{Kerne } i} A_i m_i = A_{\text{I}} \underbrace{(m_{i_1} + m_{i_2} + \dots)}_{\text{äquivalente Kerne}} + A_{\text{II}} \underbrace{(m_{j_1} + m_{j_2} + \dots)}_{\text{äquivalente Kerne}} + \dots \quad (68)$$

Wir betrachten im Folgenden drei Spezialfälle um die Auswirkungen äquivalenter und nicht-äquivalenter Kerne auf die vormals eindeutige ESR-Linie eines Elektrons zu beschreiben. Betrachte hierzu auch Abb. 24.

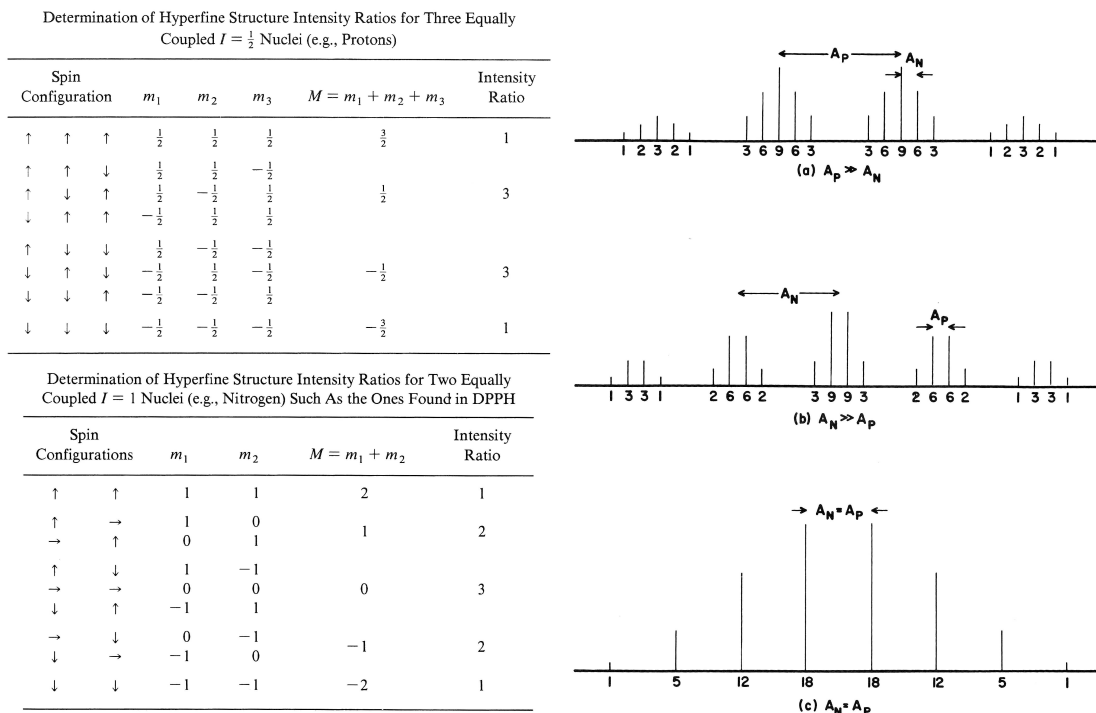


ABBILDUNG 24 : Links: Beispiele zur Bestimmung der Linienzahl und -intensität bei der Hyperfeinaufspaltung, aus [6]. Oben ist die Kopplung an drei äquivalente Kerne mit  $I = 1/2$  dargestellt. Unten werden die Kombinationen für zwei äquivalente Kerne mit  $I = 1$  aufgelistet. Diese Konfiguration liegt z.B. bei dem in diesem Versuch verwendeten DPPH vor. Rechts: Hyperfeinstruktur bei der Kopplung an drei äquivalente  $I = 1/2$ -Kerne und zwei äquivalente  $I = 1$ -Kerne, aus [6]. Nach rechts ist die Energie und nach oben die Intensität der Resonanz aufgetragen. Von oben nach unten sind die Spektren für die Hyperfeinaufspaltungen  $A_P \gg A_N$ ,  $A_P \ll A_N$  und  $A_P = A_N$  dargestellt.

- Wir betrachten den Fall, dass 3 äquivalente Kerne mit  $I = 1/2$  an das ESR-aktive Elektron koppeln. Dies ist z.B. beim Methyl-Radikal  $\text{CH}_3$  realisiert. Es gibt nur eine Kopplungskonstante  $A$  und  $2^3 = 8$  mögliche Konfigurationen der Kernspins  $m_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Allerdings sind mehrere der Konfigurationen energetisch entartet, sodass für das ESR-aktive Elektron nur 4 Energielevel übrigbleiben. Die Zahl der möglichen  $m_i$ -Konfigurationen, die zum selben Energielevel führen, bestimmt die Intensität der zugehörigen Resonanzlinie im Verhältnis zu den übrigen Linien. Sie hierzu auch Abb. 24 (links oben). Beim Methyl-Radikal spaltet also die ESR-Linie des ungepaarten Elektrons in vier äquidistante (Abstand  $A$ ) Linien der Intensitätsverhältnisse  $1 : 3 : 3 : 1$  auf.
- Betrachte nun ein Molekül mit ESR-aktivem Elektron das an 2 äquivalente Kerne mit  $I = 1$  koppelt. Dies ist z.B. beim stabilen Radikal DPPH<sup>3</sup> der Fall, wobei ein ungepaartes Elektron an zwei Stickstoffatome koppelt. Jeder Kernspin besitzt nun 3 mögliche Konfigurationen. Insgesamt ergeben sich also  $3^2 = 9$  Konfigurationen die zu 5 Energielevel entartet

<sup>3</sup>2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl

sind, siehe Abb. 24 (links unten). Zählen der möglichen Konfigurationen, die zu einem Level führen, ergibt die Intensitätsverhältnisse  $1 : 2 : 3 : 2 : 1$  der 5 HFS-Linien.

- Zuletzt betrachten wir den etwas komplizierteren Fall, dass das ESR-aktive Elektron mit 3 untereinander äquivalenten Kernen des Typs p mit  $I = 1/2$  und 2 untereinander äquivalenten Kernen des Typs N mit  $I = 1$  koppelt. Die Kopplungskonstanten seien  $A_p$  und  $A_N$ . Dann lässt sich der Hamiltonian wie folgt schreiben

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = A_p(m_1 + m_2 + m_3) + A_N(m_4 + m_5). \quad (69)$$

Rechnerisch müssen nun alle  $2^3 + 2^2 = 17$  möglichen Konfigurationen zu Energieniveaus zusammengefasst werden. Es ergeben sich ineinander verschachtelte Multipletts mit Abständen  $A_p$  und  $A_N$ . Ist z.B.  $A_p \gg A_N$ , spaltet die ESR-Linie zuerst in 4 Linien mit Abstand  $A_p$  und Intensitätsverhältnissen  $1 : 3 : 3 : 1$  auf. Anschließend spaltet jede der vier Linien in 5 Linien mit Abstand  $A_N$  und relativen Intensitätsverhältnissen  $1 : 2 : 3 : 2 : 1$  auf, siehe Abb. 24 (rechts oben). Analog ergibt sich für  $A_p \ll A_N$  das Spektrum in Abb. 24 (rechts mitte) und im entarteten Fall  $A_p = A_N$  das Spektrum in Abb. 24 (rechts unten).

Es sei darauf hingewiesen, dass die Spektren nicht über die Energie (d.h. Frequenz der Mikrowellen) aufgetragen werden, sondern über das externe Magnetfeld  $B_0$  in z-Richtung. Folglich werden die HFS-Konstanten  $A_i$  auch nicht in eV sondern in mT angegeben. Damit beschreiben sie tatsächlich den Abstand der HFS-Linien (genauer: der Nullstellen in differenzieller Auftragung), die gegen das Magnetfeld aufgetragen werden.

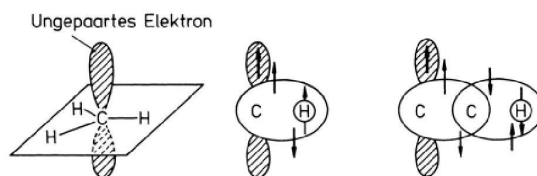


ABBILDUNG 25 : Beispiel zur Spinpolarisation, die zur indirekten HFS-Wechselwirkung zwischen ungepaarten Elektronen und entfernten Kernspins führen kann, aus [4]. Man betrachte z.B. ein ungepaartes  $p$ -Elektron (links) an einem C-Atom. Die Hundsche Regel richtet das  $\sigma$ -Elektron der Bindung zum benachbarten H-Atom vorzugsweise parallel aus (mitte). Das Pauliprinzip fordert dann die Antiparallelität des Spins des anderen  $\sigma$ -Elektrons. Dieses wechselwirkt (stellvertretend für das ESR-aktive Elektron) über die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung mit dem Kernspin des Protons (als  $\sigma$ -Elektron hat es  $s$ -Wellencharakter). Solche Wechselwirkungen sind auch über mehrere Zwischenschritte möglich (rechts). Die Anzahl der vermittelnden Bindungen bestimmt das Vorzeichen der Kopplungskonstanten.

Zum Abschluss dieses Abschnittes gehen wir noch kurz auf die indirekte HFS-Kopplung durch Spinpolarisation ein. Diese führt zu HFS-Aufspaltungen ungepaarter Elektronen in Situationen, in denen diese keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit an Kernen mit magnetischem Moment aufweisen. Ein Beispiel ist das Benzolradikal  $C_6H_6^-$ . Hier befindet sich das ESR-aktive Elektron im  $\pi$ -Orbital des Benzols und ist über alle 6 C-Atome delokalisiert. Als  $p$ -artiges Elektron verschwindet seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Ringebene des Benzols, in welcher aber die HFS-aktiven Protonen der H-Atome liegen. Demnach sollte keine HFS-Aufspaltung beobachtet werden – dies entspricht aber nicht der Realität: Man beobachtet  $7 = 6 + 1$  Linien mit Intensitätsverhältnissen  $1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1$ . Da für  $N$  äquivalente Kerne mit Spin  $I = 1/2$  gerade  $N + 1$  Linien mit diesen Verhältnissen zu erwarten sind, liegt der Schluss nahe, dass eine indirekte Kopplung vorliegt. Diese sog. *Spinpolarisation* ist in Abb. 25 dargestellt. Das ungepaarte  $p$ -Elektron am C-Atom führt wegen der Hundschen-Regel vorzugsweise zu einer spinparallelen Ausrichtung des C-nahen Bindungselektrons der C-H-Bindung. Das Pauliprinzip erzwingt dann eine antiparallele Ausrichtung des H-nahen Bindungselektrons. Da dieses als  $\sigma$ -Elektron  $s$ -Wellencharakter aufweist, kann es über die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung mit dem Kernspin

des Protons wechselwirken. Diese Kopplungskette verursacht eine kleine Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen des ESR-aktiven  $p$ -Elektrons. Auf diese Weise und auf Grund seiner Delokalisierung erfährt das  $\pi$ -Elektron im Benzolradikal eine HFS-Wechselwirkung mit allen 6 Protonen des Ringes. Man sagt, das Elektron habe eine nicht-verschwindende *Spindichte* am Kernort der H-Atome (obwohl seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit Null ist). Durch passende Normierung und Vergleich mit der HFS-Aufspaltung des isolierten H-Atoms lassen sich so Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ESR-aktiven Elektrons an den einzelnen Atomen des Moleküls treffen.

### 1.2.6 Landé-Faktor & $\mathbf{g}$ -Tensor

In Abschnitt 1.2.1 wurde der Landé-Faktor  $g_e$  des Elektrons als skalarer Proportionalitätsfaktor zwischen Spin und magnetischem Moment eingeführt

$$\boldsymbol{\mu} = g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{S}. \quad (70)$$

Der Wert  $g_e \approx 2$  ist allerdings nur für *freie* (oder oft in guter Näherung *quasifreie*) Elektronen gültig. In Kristallen ist  $g_e$  oft sogar *anisotrop* und muss daher als Tensor  $\mathbf{g}$  aufgefasst werden. Nach Wahl einer Basis kann  $\mathbf{g}$  dann als Matrix

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (71)$$

dargestellt werden. Aus Symmetriegründen ist diese *symmetrisch*, also  $g_{ij} = g_{ji}$ . Diese Eigenschaft garantiert uns die Diagonalisierbarkeit von  $\mathbf{g}$ . Es lässt sich also immer eine Orthonormalbasis (d.h. ein rechtwinkliges Koordinatensystem) finden, sodass der  $\mathbf{g}$ -Tensor die Form

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (72)$$

annimmt. Die Richtungen dieser Basisvektoren werden in der Physik auch als *Hauptachsen* bezeichnet. Es ist eine physikalische Tatsache, dass obiger Tensor in vielen Fällen zudem eine *axiale Symmetrie* aufweist, d.h. im Hauptachsensystem gilt  $g_{xx} = g_{yy}$ . Damit lässt sich der physikalische Gehalt des  $\mathbf{g}$ -Tensor durch nur zwei Zahlen

$$g_{\parallel} := g_{zz} \quad (73a)$$

$$g_{\perp} := g_{xx} = g_{yy} \quad (73b)$$

ausdrücken. Die in Abschnitt 1.2.2 eingeführte Resonanzbedingung der ESR hängt nun von  $g_e = g_e(\theta, \varphi)$  ab, wobei  $\theta$  und  $\varphi$  die Winkel zwischen angelegtem Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  und der Symmetrieachse des Kristalls bezeichnen. Für die Experimente bedeutet dies, dass die Resonanzfrequenzen bzw. Feldstärken von der Orientierung der kristallinen Probe im statischen Magnetfeld abhängt.

Sei also  $\mathbf{e}_z$  die Hauptachse des Kristalls zum Wert  $g_{\parallel}$  mit axialer Symmetrie bezüglich  $\mathbf{e}_x$  und  $\mathbf{e}_y$ . In diesem Koordinatensystem beschreiben wir die Richtung von  $\mathbf{B}_0$  in Kugelkoordinaten  $\theta$  und  $\varphi$ . Dann gilt für den Landé-Faktor

$$g_e(\theta, \varphi) = \sqrt{g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta} \quad (74)$$

$$\stackrel{g_{xx}=g_{yy}}{=} \sqrt{g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta}. \quad (75)$$

Durch geschicktes Drehen der Probe aus einer Lage mit  $\mathbf{e}_z \parallel \mathbf{B}_0 \Leftrightarrow \theta = 0 \Leftrightarrow g_e = g_{\parallel}$  in eine Lage mit  $\mathbf{e}_z \perp \mathbf{B}_0 \Leftrightarrow \theta = \frac{\pi}{2} \Leftrightarrow g_e = g_{\perp}$  lässt sich mittels ESR also der  $\mathbf{g}$ -Tensor ausmessen. Dieser lässt sich dann, wie im Falle des Trägheitstensors in der Mechanik, als ein Rotationsellipsoid darstellen.

### 1.2.7 Spin-Austausch

Spin-Austausch ist ein Mechanismus, der in flüssigen ESR-Proben zu einer Spindiffusion zwischen paramagnetischen Molekülen führt. Er beruht auf der direkten Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen zwei ESR-aktiven Elektronen verschiedener Moleküle. Diese Wechselwirkung ist nur möglich, wenn sich die Orbitale beider Elektronen überlappen. In Flüssigkeiten geschieht dies durch Kollisionen paramagnetischer Moleküle. Damit ist die Dynamik des Spin-Austauschs durch zwei Faktoren bestimmt:

1. Die Häufigkeit der Kollision zweier Moleküle bestimmt die Rate mit der ein Spin-Austausch *möglich* wird.
2. Während der Kollision bestimmt das Austauschintegral und die unitäre Dynamik der Quantenmechanik den *tatsächlichen* Spinflip.

Während der erste Punkt in das Reich der Molekularkinetik fällt, ist der Zweite rein quantenmechanischer Natur. Letzere Wechselwirkung wird durch den Hamiltonian

$$\mathcal{H}_{\text{Spin-Spin}} = \hbar J_{\text{AB}}(\mathbf{r}) \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B \quad (76)$$

beschrieben, wobei  $J_{\text{AB}}(\mathbf{r})$  das immer abstands- und manchmal auch orientierungsabhängige Austauschintegral bezeichnet. Wegen  $J_{\text{AB}}(\mathbf{r}) \rightarrow 0$  für  $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$  spielt dieser Hamiltonian nur für Moleküle eine Rolle, die gerade kollidieren. Seine Eigenzustände sind, wie man durch Kopplung der Drehimpulse leicht zeigen kann, der Singulettzustand  $|0,0\rangle = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$  und die drei Tripletzustände  $|1,0\rangle = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ ,  $|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$  und  $|1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$ . Die Moleküle befinden sich in einer Lösung natürlich nicht in einem der verschränkten Zustände  $|0,0\rangle$  und  $|1,0\rangle$  sondern in einem der Produktzustände  $|\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $|\uparrow\downarrow\rangle$ ,  $|\downarrow\uparrow\rangle$  oder  $|\downarrow\downarrow\rangle$ . Die beiden spinparallelen Zustände sind Eigenzustände des obigen Hamiltonians und damit stationär – bei solch einer Kollision findet kein Spinflip statt. Die beiden antiparallelen Zustände erfahren hingegen eine nicht-triviale Dynamik unter  $\mathcal{H}_{\text{Spin-Spin}}$  und werden ineinander umgewandelt. Dieser Spinflip-Prozess kann geschrieben werden als

$$A(\uparrow) + B(\downarrow) \rightleftharpoons A(\downarrow) + B(\uparrow). \quad (77)$$

Die Reaktionsrate lässt sich dann schreiben als  $\omega_e = K_e \cdot C_A C_B$  mit den Konzentrationen  $C_A$  und  $C_B$  und der Ratenkonstante  $K_e$ . Für monomolekulare Proben ( $A = B$ ) hat man den Zusammenhang

$$\omega_e = K_e \cdot C \quad (78)$$

mit der Konzentration  $C$ . Die Ratenkonstante  $K_e$  enthält Informationen über den quantenmechanischen Teil des Spin-Austausches über die sog. *mittlere Effizienz* einer Kollision  $p$ , hängt aber auch von der molekularkinetischen *Diffusionsratenkonstante*  $K_D$  ab. Hierbei gilt

$$K_e = p K_D \quad (79)$$

mit  $p = p(J, \tau_c)$  wobei  $J$  das Austauschintegral und  $\tau_c$  die mittlere Kollisionsdauer bezeichnen. Daher ist es erstrebenswert  $K_e$  mittels ESR-Experimenten an flüssigen Proben zu bestimmen. Dies ist möglich, denn der Spin-Austausch durch Kollision reduziert die Lebensdauer der Spin-Zustände einzelner Moleküle. Mit der Energie-Zeit-Unschärfe  $\Delta E \Delta t \sim \hbar$  führt dies auf eine endliche Breite der ESR-Resonanzen. Im Speziellen hat der Spin-Austausch auf Spektren mit mehreren durch die Energie (als Kreisfrequenz)  $\Delta\omega$  getrennten Linien folgenden Einfluss:

1. Für *langsamen* Spin-Austausch ( $\omega_e < \Delta\omega$ ) verbreitert und verschiebt dieser die Resonanzen.
2. Für *mittleren* Spin-Austausch ( $\omega_e \approx \Delta\omega$ ) vereinigt dieser die Resonanzen.

3. Für *schnellen* Spin-Austausch ( $\omega_e > \Delta\omega$ ) verschmälert dieser die vereinigten Resonanzen.

Diese Effekte sind in Abb. 26 veranschaulicht. Bedenkt man, dass sich  $\omega_e$  durch Ändern der Konzentration variieren lässt, lässt sich das Verschwinden der HFS (zwei scharfe Peaks in Abb. 26 (a)) durch Erhöhen der Konzentration gezielt herbeiführen (Abb. 26 (j)).

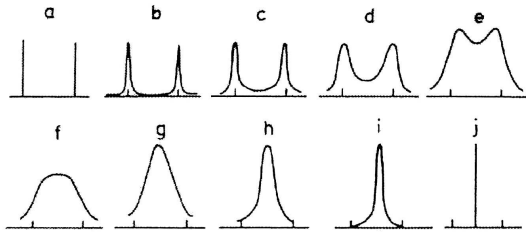


ABBILDUNG 26 : Abhängigkeit des ESR-Spektrums von der Spinaustauschrate  $K_e \cdot C$ , aus [7]. Hier ist ein System mit zwei HFS-Resonanzen dargestellt. Von (a) nach (j) nimmt  $K_e \cdot C$  zu, was z.B. durch Erhöhen der Konzentration  $C$  der ESR-aktiven Substanz in der Lösung erreicht werden kann. Ist  $a$  die HFS-Aufspaltung (als Mikrowellenfrequenz), so findet man für  $K_e \cdot C < a$  zwei getrennte Linien (a), für  $K_e \cdot C \approx a$  verschmelzen beide zu einer breiten Resonanz (f) um sich für  $K_e \cdot C > a$  zu einer schmalen Resonanz zwischen den beiden Ursprünglichen zu verjüngen (j).

Besteht das Spektrum nur aus *zwei* Linien mit Abstand  $\Delta\omega$ , wie in Abb. 26 dargestellt, lassen sich beide Resonanzen durch die lorentzartige Funktion

$$I(\omega) = \frac{\Delta\omega^2}{\omega_e} \cdot \frac{I_0}{\omega^2 + \frac{(\omega^2 - \Delta\omega^2/4)^2}{\omega_e^2}} \quad (80)$$

in Abhängigkeit von der Mikrowellenkreisfrequenz  $\omega$  und der Austauschrate  $\omega_e = K_e \cdot C$  darstellen. Offensichtlich lässt sich bei bekannter Konzentration aus einem ESR-Spektrum durch Anfitzen obiger Funktion die Ratenkonstante  $K_e$  bestimmen. Man findet zudem, dass im Bereich *langsamen* Spin-Austausches die FWHM  $\Delta B_{1/2}$  der Resonanzen linear von der Konzentration abhängt

$$[\Delta B_{1/2}(C) - \Delta B_{1/2}(C = 0)] \propto K_e \cdot C. \quad (81)$$

Für das obige Modell zweier Resonanzen findet man die explizite Form

$$K_e \cdot C = -\frac{g_e \mu_B}{\hbar} \frac{1}{1 - \varphi} \cdot [\Delta B_{1/2}(C) - \Delta B_{1/2}(C = 0)] \quad (82)$$

mit dem statistischen Gewicht der untersuchten Resonanz  $\varphi$ . Letzteres ergibt sich bei HFS-Resonanzen als Verhältnis der Zahl der  $m_i$ -Konfigurationen, die zur betrachteten Resonanz beitragen, zur Zahl aller möglichen Konfigurationen.

Da wir üblicherweise differentielle ESR-Spektren aufnehmen (d.h. wir erhalten die Ableitung der Absorptionskurven) ist es von Vorteil die FWHM  $\Delta B_{1/2}$  in den Abstand  $\Delta B_s$  zwischen den Wendepunkten der Kurve umzurechnen (dies sind einfach die Peaks im differentiellen Spektrum). Für Lorentzkurven gilt  $\Delta B_{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta B_s$ . Damit ergibt sich schließlich

$$K_e \cdot C = -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \frac{1}{1 - \varphi} \cdot [\Delta B_s(C) - \Delta B_s(C = 0)]. \quad (83)$$

Trägt man also die Breite einer HFS-Resonanz gegen die Konzentration auf, lässt sich bei bekanntem  $g_e$ -Faktor und statistischem Gewicht  $\varphi$  aus der Steigung die Ratenkonstante  $K_e$  ablesen.

### 1.3 Experimenteller Aufbau und Bauteile eines ESR-Spektrometers

Im folgenden Abschnitt sollen zentrale technische Bestandteile der verwendeten ESR-Spektrometer vorgestellt werden. Einige Bauteile der Mikrowellentechnik – wie das Klystron – wurden schon in Abschnitt 1.1 besprochen und werden hier nichtmehr aufgeführt. Der detaillierte Aufbau der beiden ESR-Spektrometer wird zu Beginn der Abschnitte 2.2 und 2.3 erläutert.

#### 1.3.1 Magisches T

Das *Magische T* ist ein Mikrowellenbauteil mit vier Ports, d.h. Ein- bzw. Ausgängen. Eine Schemazeichnung ist in Abb. 27 (links) dargestellt. Im Inneren des Aufbaus befinden sich i.d.R. weitere Strukturen die der Anpassung dienen. Hier seien spezielle Iriden und leitende Stifte erwähnt, die zu einer simultanen Anpassung aller vier Hohlleiter benutzt werden. Letztere sind in Abb. 27 mit 1 – 4 durchnummeriert und besitzen folgende Eigenschaften:

- Ein auf Port 3 ankommendes Signal wird 1 : 1 auf die Ports 1 und 2 aufgeteilt. Die auslaufenden Wellen sind hierbei in Phase mit der Einlaufenden.
- Ein auf Port 4 ankommendes Signal wird 1 : 1 auf die Ports 1 und 2 aufgeteilt. Die auslaufenden Wellen sind hierbei um  $\pi$  phasenverschoben zur einlaufenden Welle.
- Auf den Ports 1 und 2 ankommende Signale werden bei Anpassung 1 : 1 auf die Ports 3 und 4 aufgeteilt. Dabei tritt auf Port 3 die *Summe* und auf Port 4 die *Differenz* beider Signale aus.
- Die Port-Paare 1 und 2 sowie 3 und 4 sind bei Anpassung aller vier Ports voneinander entkoppelt. Dies ist speziell für das Paar 1 und 2 überraschend – daher die Bezeichnung “magisches” T.

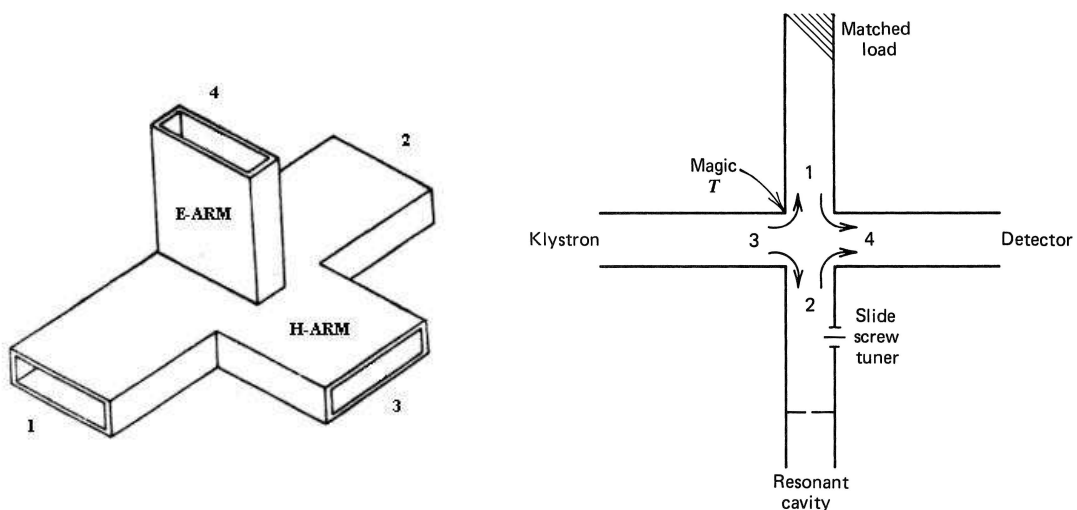


ABBILDUNG 27 : **Links:**Schemazeichnung eines Magischen T, aus [8]. Durch passende interne Strukturen (nicht abgebildet) können alle Kanäle gleichzeitig angepasst werden. Zur Anpassung werden speziell positionierte Iriden sowie leitfähige Stifte verwendet. **Rechts:** Verwendung des Magischen T im Zusammenhang mit einem ESR-Aufbau, aus [6]. Die Leistung vom Klystron wird zur einen Hälfte in den Wellensumpf und zur Anderen in den Resonator geleitet. Die Wellenleiter vom Klystron und zum Detektor sind durch die Anpassung und Geometrie des Aufbaus vollständig entkoppelt. Das Signal aus der Cavity wird bei Anpassung 1 : 1 zwischen Detektor und Klystron aufgeteilt. Ein Isolator vor dem Klystron verhindert einen Einfluss dieses Signals auf die Mikrowellenquelle.

Für unsere ESR-Spektrometer stellt das Magische T eine zentrale Komponente dar. Dabei wird Port 1, wie in Abb. 27 (rechts) dargestellt, mit einem Wellensumpf angepasst. Das Klystron

liefert das Mikrowellensignal über Port 3. Wie oben erläutert wird dann die Hälfte der Mikrowellenleistung über Port 2 in den dort angeschlossenen Resonator eingekoppelt; die andere Hälfte wird vom Wellensumpf absorbiert. Das durch die ESR modifizierte Signal aus der Cavity erreicht das Magische T über Port 2. Wegen der Anpassung von Port 1 teilt sich die Signalleistung 1 : 1 auf die Ports 3 und 4 auf. Während an Port 4 der Mikrowellendetektor angeschlossen ist, wird das über Port 3 zum Klystron transmittierte Signal durch den vorgeschalteten Isolator absorbiert. Die erwähnte Entkopplung von Port 3 und 4 verhindert eine Störung des Detektors durch Mikrowellen, die noch keinen Probenkontakt hatten.

Zum Abschluss wollen wir noch auf eine konstruktionsbedingte Unzulänglichkeit hinweisen. Bei jedem Durchlauf eines Signals durch das Magische T reduziert sich (jedenfalls bei unserer Beschaltung) die Leistung um die Hälfte. In unserem Fall gilt dies sowohl für die vom Klystron erzeugte Primärleistung als auch für die zu messende Signalleistung.

### 1.3.2 Resonator

Der Resonator (auch *Cavity* genannt) ist das Herzstück des ESR-Spektrometers. In ihm koppelt das oszillierende Mikrowellenfeld an die magnetischen Momente in der Probe und verliert nahe einer Resonanz Energie. Diese Energie wird in der Probe dissipiert und der Resonatormode entzogen; die wiederum koppelt die Energie aus dem speisenden Wellenleiter aus. Ziel des Resonatordesigns sind die folgenden Punkte:

- Das Magnetfeld  $B_1$  der Mode muss am Ort der Probe orthogonal zu  $B_0$  sein. Dies ergibt sich aus den Blochgleichungen bzw. der quantenmechanischen Behandlung des Problems.
- Die Probe muss am Ort maximaler  $B_1$ -Amplitude angebracht werden um ein möglichst gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.
- Am Ort der Probe sollte das elektrische Feld möglichst minimal sein, da anderenfalls dielektrische Polarisierung in der Probe zu unerwünschter Dissipation führt, die nicht auf die Elektronenspinresonanz zurückzuführen ist.

Ein verbreitetes Design (das auch in unseren Versuchen Anwendung findet) ist das eines rechteckigen Resonators wie er in Abb. 28 dargestellt ist.

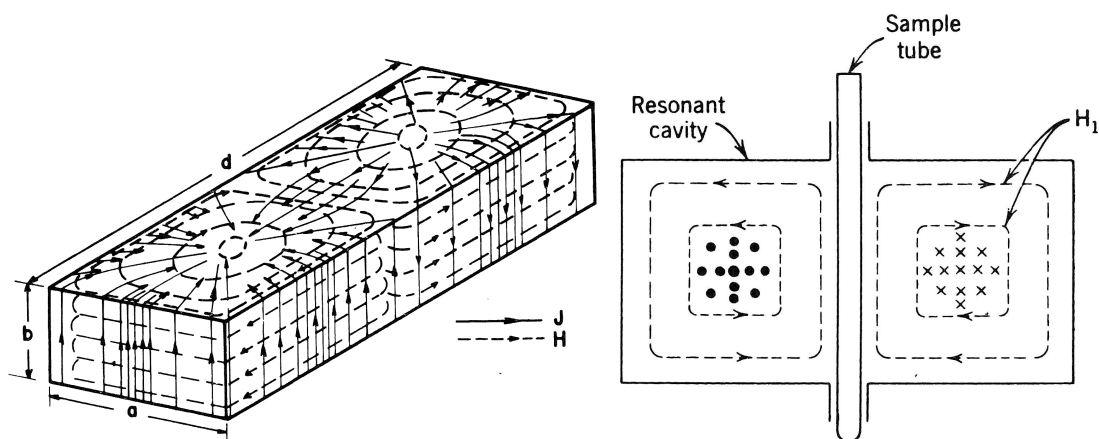


ABBILDUNG 28 : Links: Stromverteilung im Resonatormantel ( $J$ ) und magnetische Feldverteilung im Inneren der Cavity ( $H$ ) für einen rechteckigen  $TE_{102}$ -Resonator, aus [6]. Rechts: Der selbe  $TE_{102}$ -Resonator von oben mit mittig eingeführtem Probenstab, aus [6]. Offensichtlich befindet sich die Probe aus Symmetriegründen an einer Stelle großer  $B$ -Feldamplitude. In dieser Darstellung würde das Feld  $B_0$  senkrecht zur Zeichenebene stehen.

Im Gegensatz zum Hohlleiter sind die Moden nun durch 3 ganze Zahlen charakterisiert. Die Resonanzfrequenz ist auf Grund der Randbedingungen für das  $E$ -Feld gegeben durch

$$\omega_0 = ck = c \frac{2\pi}{\lambda} = c\pi \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} + \frac{p^2}{c^2}} \quad (84)$$

mit der (Vakuum-)Lichtgeschwindigkeit  $c$ , den Abmessungen  $a, b, c$  (siehe Abb. 28) und den zugehörigen Modennummern  $m, n, p \in \mathbb{N}_0$ . Wir verwenden Resonatoren die mit der  $TE_{102}$ -Mode betrieben werden, d.h.  $m = 1, n = 0$  und  $p = 2$ . Diese geben die Anzahl der  $B_1$ -Feldknoten in den entsprechenden Richtungen an. Man betrachte hierzu die Feldverteilung in Abb. 28 (links). Die Probe wird wie in Abb. 28 (rechts) dargestellt in den Resonator eingeführt und erfüllt offensichtlich alle drei oben erwähnten Anforderungen, wenn der Resonator so montiert wird, dass das  $B_0$ -Feld orthogonal zur Zeichenebene liegt.

### 1.3.3 Effektmodulation

Wie im nächsten Abschnitt zum Lock-In-Verstärker erläutert wird, ist eine direkte Messung der Mikrowellenabschwächung bei Erfüllung der Resonanzbedingung (49), auf Grund eines schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, unmöglich. Um diesem Problem zu begegnen wird das Prinzip der *Effektmodulation* eingesetzt, welches, in Kombination mit dem unten beschriebenen Lock-In-Verstärker, eine drastische Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erlaubt.

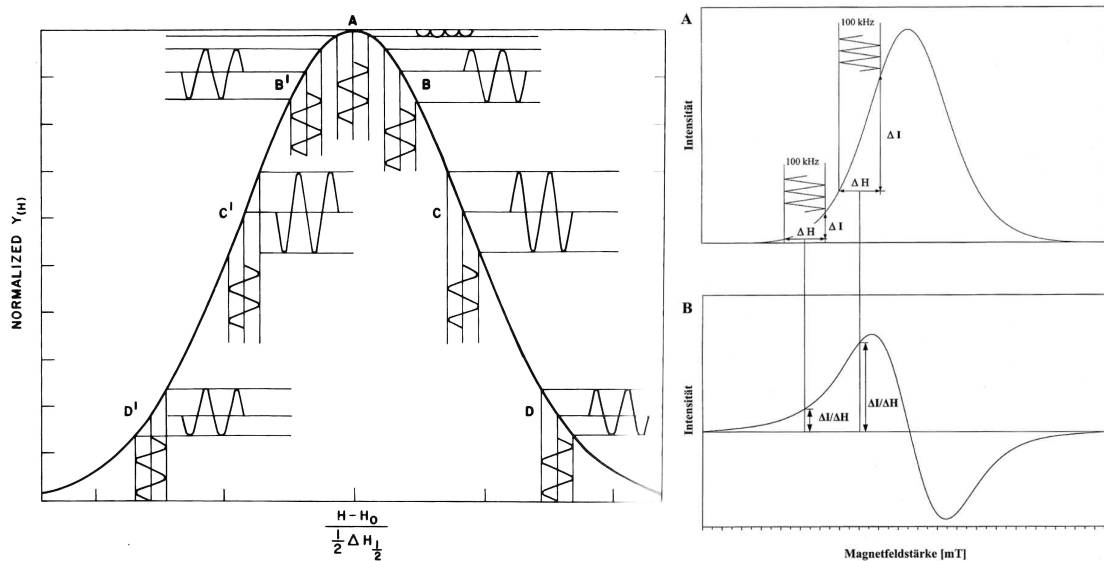


ABBILDUNG 29 : **Links:** Absorptionskurve einer ESR-Resonanz, aus [8]. Eingezeichnet sind die durch Magnetfeldmodulation (vertikale Signale) erzeugten Mikrowellenintensitätsschwankungen (horizontale Signale). Letztere werden frequenzselektiv mittels Lock-In-Verstärker verstärkt. **Rechts:** Zustandekommen der Primärdaten eines ESR-Scans, aus [9]. Der Lock-In-Verstärker gibt die Intensitätsamplitude  $\Delta I$  aus, da er auf dessen Trägerfrequenz "gelocked" ist. Damit ist das gemessene Signal aber proportional zu  $\frac{\Delta I}{\Delta H} \approx \frac{dI}{dH}$ , also der *Ableitung* der Absorptionskurve.

Anstatt das Magnetfeld  $B_0$  in  $z$ -Richtung linear durchzufahren, wird diesem mittels zusätzlicher Modulationsspulen im Resonator eine mit typ. 100 kHz schwingende Frequenzkomponente aufmoduliert. Man erhält also insgesamt als Magnetfeld in  $z$ -Richtung

$$B_0(t) = B_0^{\text{statisch}} + \Delta B_0 \cdot \left( \frac{t}{t_0} - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} B_m \cdot \sin(\omega_m t) \quad (85)$$

wobei ein Bereich  $\Delta B_0$  im Zeitfenster  $t \in [0, t_0]$  ausgemessen wird. Dabei ist die Modulationsfrequenz  $\omega_m$  schnell im Vergleich zur linearen Änderung des Magnetfeldes und die Modulationsamplitude  $B_m$  klein im Vergleich zur typischen Breite der Resonanzen. Tastet das Magnetfeld eine Resonanz ab, so ergibt sich das in Abb. 29 (links) dargestellte Bild. Durch die Modulation des Magnetfeldes wird auch die absorbierte Mikrowellenleistung (in Abb. 29 mit  $Y(H)$  bezeichnet) moduliert. Da wir nur den gewünschten *Effekt* frequenzmoduliert haben spricht man auch von *Effektmodulation*; Störungen die nicht auf die ESR-Absorption der Mikrowellen zurückzuführen sind bleiben unmoduliert. Diese Modulation ist die Basis für eine Filterung und Verstärkung des Signals mit einem Lock-In-Verstärker. Des Weiteren ist sie die Ursache dafür, dass die vom Lock-In-Verstärker ausgegebene Spannung, wie in Abb. 29 (rechts) dargestellt, der *Ableitung* der Absorptionskurve proportional ist. Um die Absorptionskurve selbst zu erhalten muss eine (numerische oder elektronische) Integration durchgeführt werden. Allerdings lassen sich die Abstände und Breiten der Absorptionskurven anhand ihrer Ableitung präziser ablesen. Diese technische Kuriosität erweist sich daher als vorteilhaft.

### 1.3.4 Lock-In-Verstärker

Der Lock-In-Verstärker ist ein zentraler Bestandteil der verwendeten ESR-Spektrometer. Die in der Cavity gemessenen Mikrowellenleistungen bzw. -amplituden werden bei Resonanz abgeschwächt. Diese relevante Modulation des Leistungspegels ist aber klein im Vergleich zum Leistungspegel selbst und unvermeidlichen Störungen des selbigen. Würde man in einem naiven Ansatz das gemessene Mikrowellensignal einfach verstärken, wäre das Signal-zu-Rausch-Verhältnis so schlecht, dass eine Extraktion der relevanten Modulation unmöglich wäre. An dieser Stelle schafft der *Lock-In-Verstärker* (auch *Trägerfrequenzverstärker*) Abhilfe. Es handelt sich um einen frequenz- und phasenenselektiven Verstärker, also letztlich um einen schmalbandigen Bandpassfilter, der nur Signale in einem schmalen Frequenzband und mit definierter Phasenlage optimal verstärkt und alle anderen Frequenzkomponenten unterdrückt.

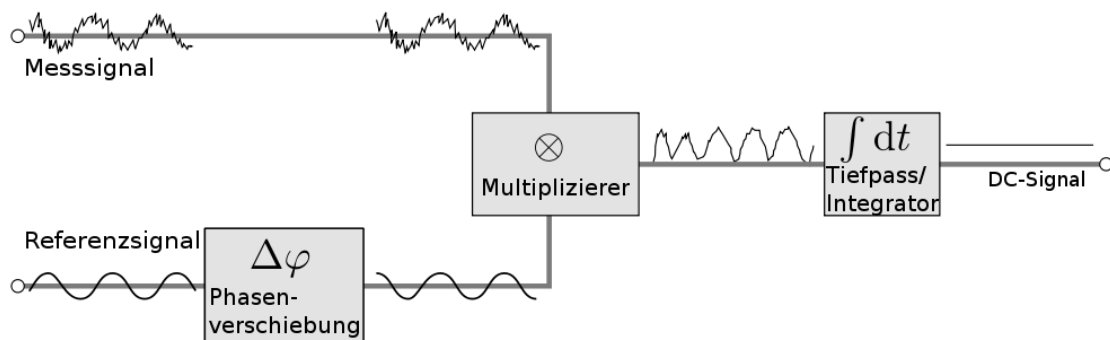


ABBILDUNG 30 : Funktionsdiagramm eines Lock-In-Verstärkers, aus [10]. Das Messsignal wird mit dem Referenzsignal multipliziert und anschließend mittels Tiefpassfilter zu einem DC-Signal gewandelt. Letzteres ist proportional zur Amplitude der Fourierkomponente mit der Referenzfrequenz im Messsignal. Dies resultiert in einer drastischen Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses.

Wir erläutern die Funktionsweise eines Lock-In-Verstärkers anhand des in Abb. 30 dargestellten Funktionsdiagramms und einigen einfachen Annahmen. Das Referenzsignal (In unserem Fall: Das Signal der Magnetfeldmodulation) sei durch

$$U_r(t) = V_r \cdot \cos(\omega t + \varphi) \quad (86)$$

gegeben. Durch die Magnetfeldmodulation schwingt die gemessene Mikrowellenleistung mit der selben Frequenz  $\omega$ , also

$$S(t) = E_s \cos(\omega t + \varphi_s). \quad (87)$$

Siehe hierzu auch Abb. 29 (links). Die physikalisch relevante Größe ist  $E_s$ , da diese Amplitude ein Maß für die mittlere Steigung der Absorptionskurve der Probe bei der eingestellten (mittleren) Magnetfeldstärke ist (siehe Abb. 29 (rechts)). An dieser Stelle ignorieren wir die Phasenverschiebung des Referenzsignals in Abb. 30 und erhalten am Ausgang des Multiplizierers

$$S(t) \cdot U_r(t) = E_s V_r \cos(\omega t + \varphi) \cos(\omega t + \varphi_s) = \frac{1}{2} E_s V_r [\cos(2\omega t + \varphi + \varphi_s) + \cos(\varphi - \varphi_s)] . \quad (88)$$

Der Tiefpassfilter lässt nur den Gleichspannungsanteil passieren, d.h. wir erhalten als Ausgangssignal

$$U_{\text{OUT}} = \frac{1}{2} E_s V_r \cos(\varphi - \varphi_s) \propto E_s . \quad (89)$$

Alle Störungen, die nicht mit Frequenz  $\omega$  schwingen, werden also herausgefiltert. Man erkennt zudem, dass das Ausgangssignal von der Phasenlage zwischen Messsignal und Referenzsignal abhängt. Um ein maximales Ausgangssignal zu erhalten, lässt sich mit dem Phasenverschieber in Abb. 30 die Bedingung  $\varphi - \varphi_s = 2\pi n$ ,  $n \in \mathbb{N}_0$ , erfüllen. Dann ist also  $U_{\text{OUT}} = \frac{1}{2} E_s V_r$ . Die Problematik der manuellen Phasenanpassung lässt sich geschickt umgehen, indem man einen zweiten Lock-In-Verstärker parallel zum ersten mit dem selben Messsignal betreibt, dessen Referenzsignal aber *fest* um  $\Delta\varphi = \frac{\pi}{2}$  verschiebt. Sein Ausgangssignal ist dann

$$\tilde{U}_{\text{OUT}} = \frac{1}{2} E_s V_r \sin(\varphi - \varphi_s) \quad (90)$$

und man via

$$U_{\text{OUT}}^* = \sqrt{U_{\text{OUT}}^2 + \tilde{U}_{\text{OUT}}^2} = \frac{1}{2} E_s V_r \propto E_s \quad (91)$$

immer ein optimales zu  $E_s$  proportionales Ausgangssignal, ohne sich um eine Phasenanpassung kümmern zu müssen. Auf diese Weise filtern und verstärken unsere ESR-Aufbauten das Mikrowellensignal *leider nicht*. Wir müssen daher die Phasenanpassung *manuell* vornehmen. In unserem Fall ist  $E_s \propto \Delta I \propto \frac{dI}{dH}$  wenn die Modulationsamplitude  $\Delta H$  des Magnetfeldes konstant gehalten wird (Abb. 29 (rechts)).

### 1.3.5 Automatic Frequency Control (AFC)

Die ESR beruht auf der Kenntnis der (variablen) Magnetfeldstärke in der Probenkammer (Resonator, Cavity) sowie der (statischen) Frequenz der Mikrowellen (i.e. des Klystrons). Letztere ist aber aus technischen Gründen sowohl fluktuierenden Störungen (z.B. Schwankungen in der Spannungsversorgung) als auch Drifteffekten (z.B. durch Erwärmung) unterworfen. Um die aufgenommenen Daten möglichst fehlerfrei auswerten zu können, ist aber eine stabile, bekannte Mikrowellenfrequenz nötig. Des Weiteren hängt die in den Resonator eingekoppelte Mikrowellenleistung stark von der Frequenz ab (siehe Abb. 31). Auch in dieser Hinsicht ist es notwendig die Frequenz stabil bei der Resonanzfrequenz der Cavity zu halten – und zwar möglichst bei einem Leistungsmaximum des Klystrons.

Die Automatic Frequency Control (AFC) ist ein Regelkreis, der durch Analyse der am Detektor *nach* der Cavity ankommenden Mikrowellenleistung und durch Variation der Reflektorspannung (und damit der Klystronfrequenz) die Resonanz zwischen Mikrowellen und Cavity aufrechterhält. Zu diesem Zweck wird die Reflektorspannung mit  $\sim 13$  kHz sinusmoduliert (siehe Abb. 32). Die AFC misst nun die Leistung, die am Detektor nach der Cavity gemessen wird. Diese oszilliert wegen der Modulation der Reflektorspannung (also der Frequenz) sowie der schmalbandigen Leistungseinkopplung in den Resonator ebenfalls. Schwingt das Klystron nahe der Resonatorfrequenz – befindet man sich also nahe dem Minimum des Resonatorbyps in Abb. 31 – so findet man im Leistungssignal *zwei* Frequenzkomponenten, siehe Abb. 32. Die Frequenzkomponente mit 13 kHz weist auf einen Frequenzfehler hin, während eine Leistungsoszillation mit der doppelten Frequenz 26 kHz kennzeichnend für das Dip-Minimum ist. Durch

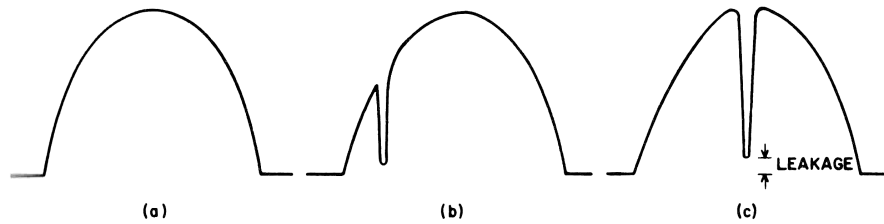


ABBILDUNG 31 : Abhängig von der Reflektorspannung  $U_R$  ändert sich Leistung und Frequenz des Klystrons. Ist die Cavity in Resonanz mit der Klystronfrequenz, koppelt sie Leistung aus dem Hohlleiter aus. Dies macht sich als Dip in der Klystronmode bemerkbar. Ziel der AFC ist es, die Frequenz stabil auf der Resonanzfrequenz der Cavity zu halten, und dies möglichst bei einem Leistungsmaximum (c). Im Fall (b) und (a) würde weniger bzw. überhaupt keine Leistung in die Cavity gelangen, aus [6].

Herausfiltern der doppelten Frequenz erhält man also ein Signal, dessen Amplitude im Resonanzfall verschwindet und sehr empfindlich auf jede Abweichung von selbigem reagiert. Dieses Signal wird anschließend benutzt, um den Offset der Reflektorspannung nachzuzustieren. Im Fall der in Abb. 32 (a) dargestellt ist (hohe Amplitude der 13 kHz-Komponente) würde die AFC die Reflektorspannung absenken bis im Fall (c) die Amplitude der 13 kHz-Komponente auf Null zurückgegangen ist.

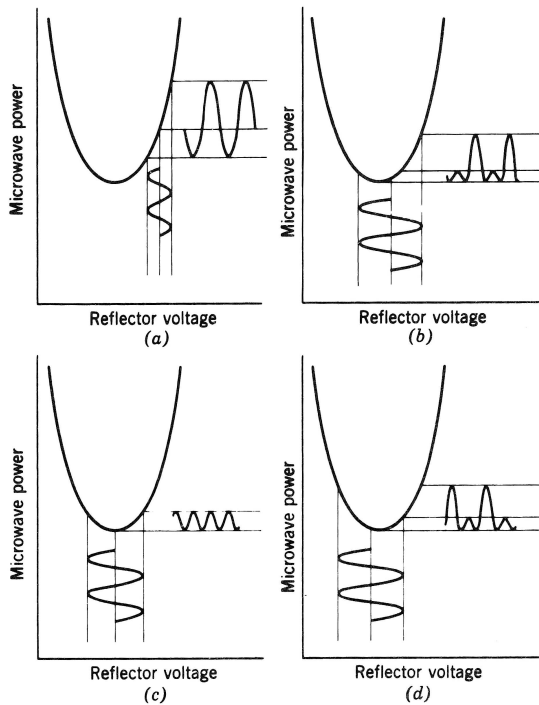


ABBILDUNG 32 : Die Modulation der Reflektorspannung  $U_R$  (vertikale Kurven) führt zu einer Modulation der Mikrowellenleistung. Letzere beinhaltet Komponenten der selben (a) und doppelten (c) Frequenz (horizontale Kurven), abhängig von der Lage der Reflektorspannung relativ zum Minimum. Das betrachtete Minimum entspricht dem Resonanzdip in Abb. 31 (c). Ziel der AFC ist es, die Frequenzdrift des Klystrons zu kompensieren. Erstrebenswert ist hier Fall (c) – Klystron und Cavity sind in Resonanz. Die Fälle (a), (b) und (d) führen zu mehr oder weniger starken automatischen Anpassungen der Reflektorspannung, aus [6].

## 2 Auswertung

### 2.1 Experimente zur Mikrowellentechnik

#### 2.1.1 Kennlinie der Detektordiode & Kalibrierkurve des Foliendämpfers

**Versuchsaufbau** Der Aufbau für die Vermessung der Detektordiode und des Foliendämpfers ist in Abb. 33 dargestellt. Die Reflektorspannung des Klystrons wird mit 1 kHz rechteckmoduliert um eine Anzeige des Leistungspegels mit dem SWR-Meter zu ermöglichen. Der Winkeldämpfer wird mit zwei Hornstrahlern aufgebaut, von denen einer mittels Drehkupplung um seine Längsachse rotiert werden kann. Stimmen die an den Hörnern angeschlossenen (rechteckigen) Hohlleiterprofile überein, wird die gesamte Mikrowellenstrahlung transmittiert. Stehen die Hohlleiterprofile senkrecht zueinander, kann der zweite Hornstrahler die vom ersten gesendete Mikrowellenstrahlung nicht einkoppeln. Das Signal wird dann fast vollständig gedämpft. Bei einem Winkel von  $45^\circ$  zwischen den Hornstrahlern wird gerade die Hälfte der *Leistung* transmittiert; dies entspricht gerade einer Dämpfung von 3 dB.

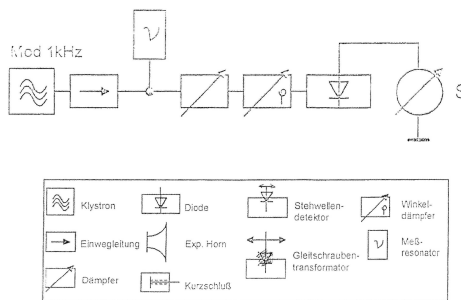


ABBILDUNG 33 : Versuchsaufbau zur Ausmessung der Detektorkennlinie sowie der Aufnahme der Kalibrierkurve des Foliendämpfers, aus [3].

**Versuchsdurchführung** Wir benutzen die 3 dB Dämpfung des Winkeldämpfers als Referenz für die Ausmessung der Kennlinie der Detektordiode und der Kalibrierkurve des Foliendämpfers. Zu diesem Zweck stellen wir den Winkeldämpfer auf  $45^\circ$  und lesen den Leistungspegel am SWR-Meter ab. Danach stellen wir den Winkeldämpfer auf  $0^\circ$  und benutzen den Foliendämpfer um den selben Pegel wie zuvor einzustellen. Wir notieren die Eintauchtiefe der Folie und stellen den Winkeldämpfer erneut auf  $45^\circ$  um weitere 3 dB Dämpfung zu addieren. Diese Prozedur wird bis zu einer Dämpfung von  $\sim 57$  dB wiederholt.

**Kennlinie der Detektordiode** Für die Kennlinie der Detektordiode tragen wir die mit dem SWR-Meter gemessene Dämpfung  $L$  gegen die tatsächliche Dämpfung  $L^*$  auf. Letztere ergibt sich als ganzzahliges Vielfaches von 3 dB, da die Gesamtdämpfung in jedem Messzyklus mittels Winkeldämpfer um genau diesen Betrag erhöht wurde. Die Messwerte sind in Abb. 34 dargestellt. Wir fitten für  $20 \text{ dB} \leq L^* \leq 60 \text{ dB}$  eine Gerade

$$\mathcal{F}_{a,b}(L^*) = a \cdot L^* + b$$

an die Messwerte und erhalten die Parameter  $a = 0.959982$  und  $b = 2.01841$ . Anschließend tragen wir in Abb. 34 die relative Abweichung

$$\delta = \frac{L(L^*) - \mathcal{F}_{a,b}(L^*)}{\mathcal{F}_{a,b}(L^*)} \quad (92)$$

in Balkendarstellung auf. Ein Spline durch die Messpunkte soll deren Verlauf hervorheben. Aus dem Diagramm lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

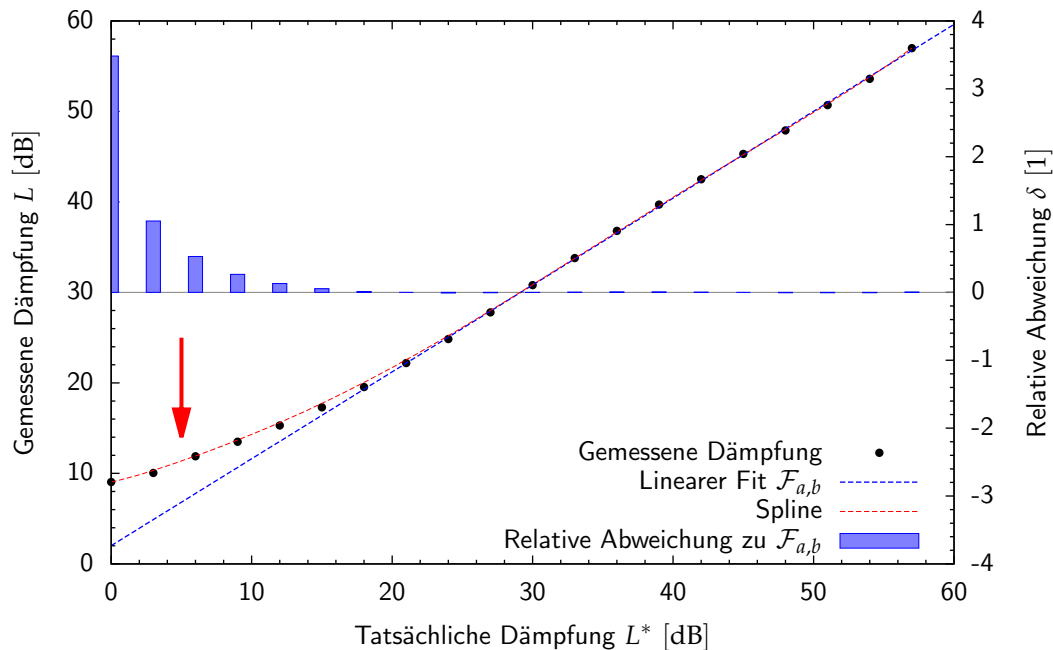


ABBILDUNG 34 : Die mit dem SWR-Meter gemessene Dämpfung (bezogen auf einen beliebigen, festen Leistungspegel) aufgetragen gegen die tatsächliche Dämpfung in 3-dB-Schritten. Der lineare Fit wurde mit den Messpunkten ab 20 dB erstellt und soll die Abweichung vom linearen Verhalten der Detektordiode für niedrige Dämpfungen (d.h. hohe Leistungen) hervorheben. Die relative Abweichung der Messwerte vom linearen Fit wird mittels Balkenauftragung dargestellt.

- Für große Dämpfungen  $L \gtrsim 20$  dB (i.e. geringe Leistungen) verhält sich die Diode linear, es ist also näherungsweise  $L \propto L^*$ . Dies folgt zum einen aus  $a = 0.959982 \approx 1$  und zum anderen aus den geringen relativen Abweichungen des Fits  $\mathcal{F}_{a,b}$  für den genannten Dämpfungsbereich.
- Der lineare Fit  $\mathcal{F}_{a,b}$  ergibt *keine* Ursprungsgerade, denn  $b = 2.01841 \approx 2 \neq 0$ . Dieser Offset lässt sich durch die am SWR-Meter fest eingestellte Verstärkung erklären. Da die angezeigte Dämpfung nach Gl. (30) immer auf einen (festen) Referenzpegel bezogen wird, hätte dieser zu Beginn der Versuche eingestellt werden müssen. Eine solche Kalibrierung wurde nicht durchgeführt.
- Für kleine Dämpfungen  $L \lesssim 20$  dB (i.e. große Leistungen) weicht die Detektordiode zunehmend vom linearen Verhalten ab (d.h. die Detektorspannung ist nichtmehr proportional zum *Amplitudenquadrat* an der Antenne). Dies ist mit bloßem Auge der Abbildung zu entnehmen. Die anwachsenden Abweichungsbalken verdeutlichen diese Abkehr vom gewünschten Verhalten.

Eine Erklärung für die Abweichung vom quadratischen Verhalten der Diode liefert die Di-odengleichung, auch als SHOCKLEY-Gleichung bekannt

$$I_D = I_S \left( e^{\frac{U_F}{U_M}} - 1 \right) \quad (93)$$

mit dem Diodenstrom  $I_D$ , dem Sättigungsstrom  $I_S$ , der Anoden-Kathoden-Spannung  $U_F$  sowie der temperatur- und materialabhängigen Konstante  $U_M$ . Nehmen wir an, das an der Antenne im Hohlleiter anliegende elektrische Feld  $E(t) = E_0 \cdot \sin(\omega t)$  induziere in der Antenne eine

Spannung  $U_F(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$ . Für kleine Feldstärken  $E_0$  und damit kleine Spannungen  $U_0 \ll U_M$  können wir Gleichung (93) in Potenzen von  $U_F/U_M$  entwickeln und erhalten

$$I_D = I_S \left( 1 + \frac{U_F}{U_M} + \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{U_F}{U_M} \right)^2 + \dots - 1 \right) \approx I_S \left( \frac{U_F}{U_M} + \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{U_F}{U_M} \right)^2 \right). \quad (94)$$

Setzen wir  $U_F(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$  ein und mitteln über die Zeit ( $f = \omega/2\pi$  liegt im GHz-Bereich!), erhalten wir schließlich

$$\langle I_D \rangle_t = I_S \left( \left\langle \frac{U_F}{U_M} \right\rangle_t + \frac{1}{2} \cdot \left\langle \left( \frac{U_F}{U_M} \right)^2 \right\rangle_t \right) = \frac{I_S}{4} \cdot \left( \frac{U_0}{U_M} \right)^2 \propto E_0^2 \propto P. \quad (95)$$

Damit ist der Diodenstrom und auch die am SWR-Meter gemessene (effektive) Spannung für *kleine* Feldstärken proportional zum Amplitudenquadrat des elektrischen Feldes. Dieser Bereich wird daher als *quadratischer Messbereich* der Detektordiode bezeichnet. Für größere Feldstärken bzw. Leistungen kann die Taylorreihe nicht mehr in zweiter Ordnung abgebrochen werden und obige Proportionalität wird ungültig. Dies ist die Ursache für die in Abb. 34 beobachtbare Abweichung vom linearen Verlauf.

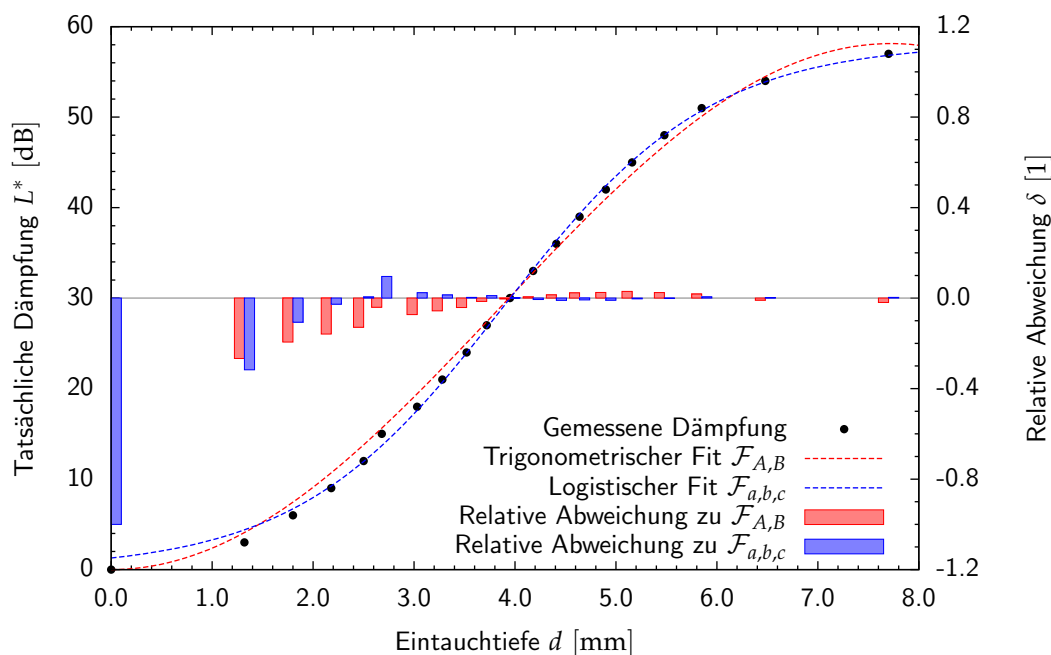


ABBILDUNG 35 : Die tatsächliche Dämpfung  $L^*$  aufgetragen gegen die Eintauchtiefe  $d$  der Folie des Foliendämpfers. Die Kalibrierkurve ist offensichtlich hochgradig nichtlinear. Die relative Abweichung der Messwerte von den Fitfunktionen wird mittels Balkenauftragung dargestellt. Die Balken wurden für die beiden Vergleichsfunktionen der Übersichtlichkeit halber etwas verschoben.

**Kalibrierkurve des Foliendetektors** Die Kalibrierkurve des Foliendämpfers ergibt sich als Auftragung der tatsächlichen Dämpfung  $L^*$  (berechnet wie zuvor als Vielfaches von 3 dB) über der mittels Mikrometerschraube abgelesenen Eintauchtiefe der leitenden Folie in den Hohlleiter. Die durch das Einbringen der Folie hervorgerufenen Feldverteilungen sind natürlich geometrieabhängig und vermutlich analytisch nicht exakt zu berechnen. Wir verzichten daher auf ein theoretisches Modell des beobachteten Verlaufes *im Rahmen der Elektrodynamik* und beschränken uns auf phänomenologische Beschreibungen der Kennlinienverläufe.

In Abb. 35 sind die Messpunkte zusammen mit zwei verschiedenen Fitkurven dargestellt. Die Balken stellen wieder die relative Abweichung der gemessenen Daten vom entsprechenden Fit dar. Wir wählen dabei die folgenden Fitfunktionen:

- Da nach Gleichung (15) die vorliegende TE<sub>10</sub>-Mode einen sinusförmigen Feldverlauf quer zum Hohlleiter besitzt, wählen wir eine Fitfunktion der Form

$$\mathcal{F}_{A,B}(d) = A \cdot \sin(B \cdot d) \tag{96}$$

und gnuplot liefert die Parameter  $A = 58.1271$  und  $B = 0.203392$ .

- Die Daten besitzen offensichtlich den typischen Verlauf logistischen Wachstums. Daher setzen wir eine Fitfunktion vom Typ

$$\mathcal{F}_{a,b,c}(d) = \frac{a}{1 + c \cdot \exp(-b \cdot d)} \tag{97}$$

an und erhalten die Parameter  $a = 58.211$ ,  $b = 0.975302$  und  $c = 44.386$ .

Betrachten wir die relativen Abweichungen in Abb. 35, so zeigt die logistische Fitfunktion fast überall eine bessere Übereinstimmung mit den Messwerten als die Trigonometrische. Nur für kleine Eintauchtiefen  $d \lesssim 1.5$  mm approximiert Letztere die Messwerte besser. Für Dämpfungen  $L^* \gtrsim 20$  dB empfiehlt es sich die logistische Funktion mit obigen Parametern als Kalibrierkurve zu verwenden.

### 2.1.2 Charakterisierung der Klystronmoden

**Versuchsaufbau** Der Versuchsaufbau ist in Abb. 36 schematisch dargestellt. Das Klystron wird mit einer 50 Hz sinusmodulierten Reflektorspannung betrieben, die zudem als  $x$ -Spannung am Oszilloskop anliegt. Die  $y$ -Spannung des Oszilloskops stammt von der Detektordiode und ist daher ein Maß für die Leistung bzw. das Amplitudenquadrat der Klystronmode. Der Frequenzmesser (i.e. ein justierbarer Resonator) erlaubt in Kombination mit dem Oszilloskop die Frequenzmessung in Abhängigkeit von der Reflektorspannung.

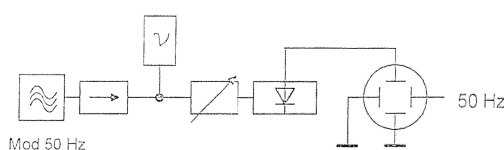
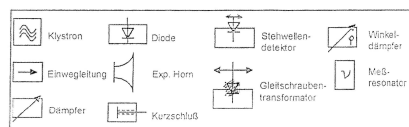


ABBILDUNG 36 : Versuchsaufbau zur Ausmessung der Klystronmoden mit dem Oszilloskop, aus [3].



**Versuchsdurchführung** Mit dem Regler für den Spannungsoffset der Reflektorspannung am Speisegerät werden die drei höchsten (d.h. leistungsstärksten) Moden nacheinander eingestellt, sodass jeweils eine Mode auf dem Oszillatorschirm zu beobachten ist.

Wir nehmen für jede Mode ca. 7 Messpunkte auf. Hierfür notieren wir die zugehörige absolute Reflektorspannung, indem wir den Spannungsoffset am Speisegerät ablesen und beachten, dass das am Oszilloskop beobachtbare  $x$ -Signal eine Peak-to-Peak-Spannung von  $2 \cdot \sqrt{2} \cdot 30 \text{ V} \approx 85 \text{ V}$  repräsentiert. Die Summe aus Spannungsoffset und Modulationsspannung ergibt die absolute Reflektorspannung. Des weiteren lesen wir die  $y$ -Spannung (d.h. die Detektorspannung) ab.

Diese ist direkt proportional zur gemessenen Leistung. Außerdem stellen wir für jeden Messpunkt den Resonator des Frequenzmessers so ein, dass der "Dip" in der Leistungskurve an der entsprechenden  $x$ -Position zu liegen kommt. Damit lässt sich die Frequenz der Klystronmode bei der entsprechenden Reflektorspannung am Resonator ablesen.

**Auswertung** Die gemessenen Sondenspannungen (i.e. Leistungen) und Frequenzen der drei Klystronmoden A, B und C sind in Abb. 37 gegen die Reflektorspannung aufgetragen. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Punkte durch Splines verbunden. Diese stellen *keinen* Fit basierend auf einer theoretischen Beschreibung der physikalischen Mechanismen dar.

Wir wollen nun die *elektronische Bandbreite*  $\Delta f$  für die einzelnen Moden bestimmen. Diese beschreibt die Frequenzspanne zwischen den Reflektorspannungen, für welche die Klystronleistung auf die Hälfte des Maximalwertes abgefallen ist. Die Reflektorspannungsdifferenz zwischen diesen beiden Punkten sei im Folgenden mit  $\Delta U_R$  bezeichnet. Diese Zusammenhänge sind grafisch in Abb. 38 exemplarisch für Mode A dargestellt.

Man definiert noch die Abstimmempfindlichkeit als Quotient beider Differenzen, d.h.

$$A := \frac{\Delta f}{\Delta U_R}.$$

Diese ist ein Maß für die Präzision, mit der eine gewünschte Frequenz über Variation der Reflektorspannung (elektronische Anpassung) eingestellt werden kann. Je kleiner  $A$ , desto langsamer ändert sich die Frequenz mit der Reflektorspannung.

Mode	Spannungsdiff. $\Delta U_R$ [V]	El. Bandbreite $\Delta f$ [MHz]	Abstimmempfindlichkeit $A$ [MHz/V]
A	28.0	72.0	2.6
B	20.3	90.0	4.4
C	13.9	100.0	7.2

TABELLE 1 : Messwerte für die elektronische Bandbreite  $\Delta f$  und die Abstimmempfindlichkeit  $A$ . Die Werte wurden grafisch abgelesen, wie in Abb. 38 exemplarisch für Mode A dargestellt.

Wir benutzen die Konstruktion aus Abb. 38 für alle drei Moden um  $\Delta f$  und  $\Delta U_R$  zu bestimmen. Die Ergebnisse sind zusammen mit der Abstimmempfindlichkeit  $A$  in Tabelle 1 gelistet. Es ist offensichtlich, dass für die Modenfolge A, B, C  $\Delta U_R$  ab- und  $\Delta f$  zunimmt. Die Abnahme von  $\Delta U_R$  korreliert mit den schmaler werdenden Leistungskurven der Moden während die Zunahme von  $\Delta f$  mit der Zunahme der Steigung im Frequenzdiagramm zusammenhängt. Beide Tendenzen führen zu einer wachsenden Abstimmempfindlichkeit  $A$ . Dies ist auch aus Abb. 37 (unten) sofort ersichtlich. Die Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Reflektorspannung ist für Mode C am größten und für Mode A am kleinsten.

### 2.1.3 Wellenlängen im Hohlleiter

**Versuchsaufbau** Der Versuchsaufbau ist in Abb. 39 schematisch dargestellt. Der Kurzschluss am Ende des Hohlleiters erzeugt in selbigem eine stehende Welle, deren Bäuche und Knoten mittels Stehwellen-Detektor ausgemessen werden können.

**Versuchsdurchführung** Das Klystron wird mit dem 1 kHz-Rechtecksignal moduliert. Der Offset der Reflektorspannung wird mit Hilfe des Oszilloskops so eingestellt, dass mit dem SWR-Meter ein deutliches Signal gemessen werden kann. Anschließend fahren wir die Sonde des Stehwellen-Detektors durch und notieren die Lagen aller mit dem SWR-Meter gemessenen Minima und Maxima der Feldstärke. Zum Abschluss positionieren wir die Sonde auf einem Maximum und bestimmen mittels Frequenzmesser und SWR-Meter die Frequenz der Mode.

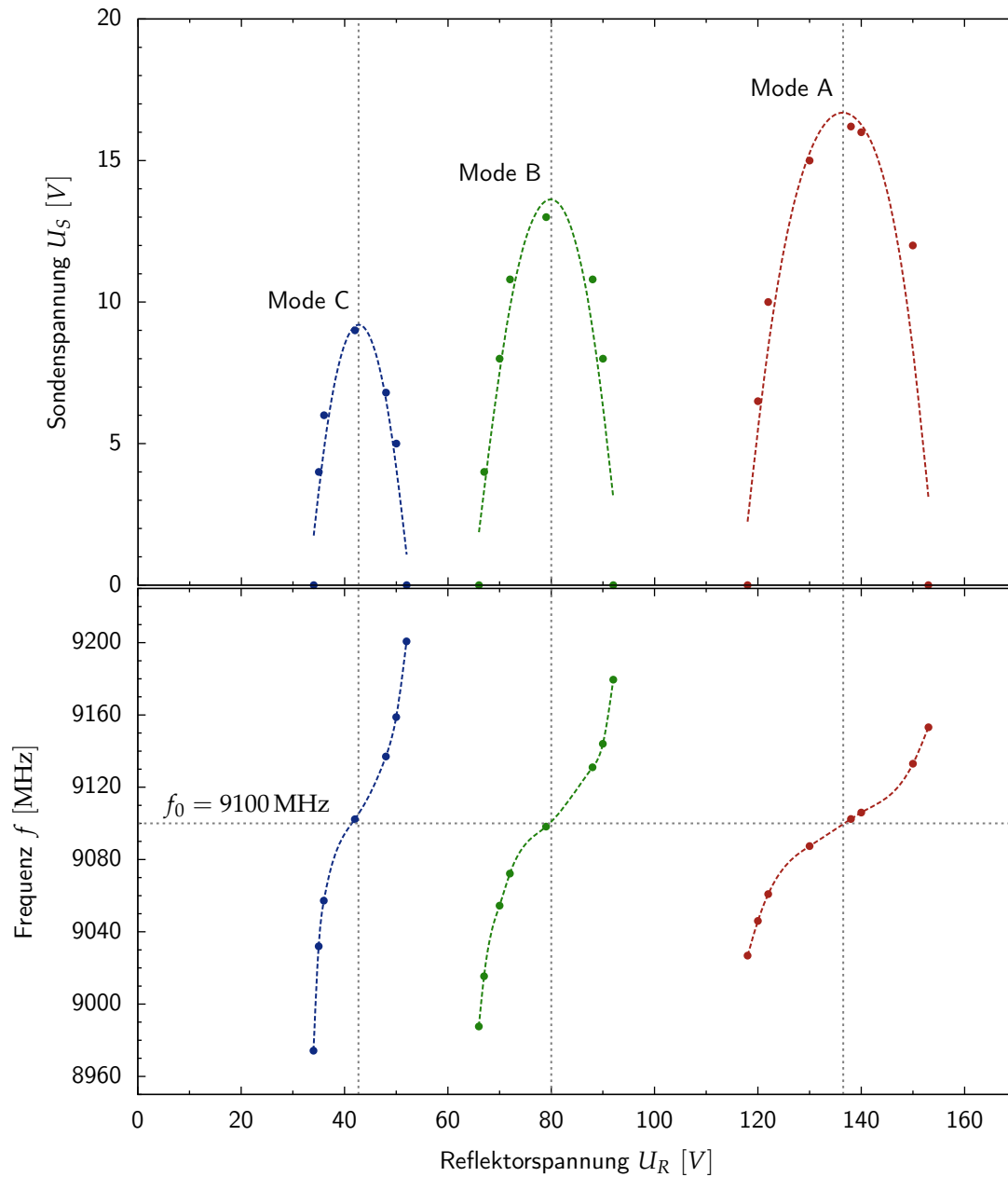


ABBILDUNG 37 : Modendiagramm des verwendeten Reflexklystrons. **Oben:** Die Sondenspannung und damit die Klystronleistung aufgetragen gegen die Reflektorspannung. **Unten:** Die Klystronfrequenz aufgetragen gegen die Reflektorspannung. Während die zentrale Leistung der Moden A,B,C abnimmt, bleibt die zentrale Frequenz näherungsweise konstant.

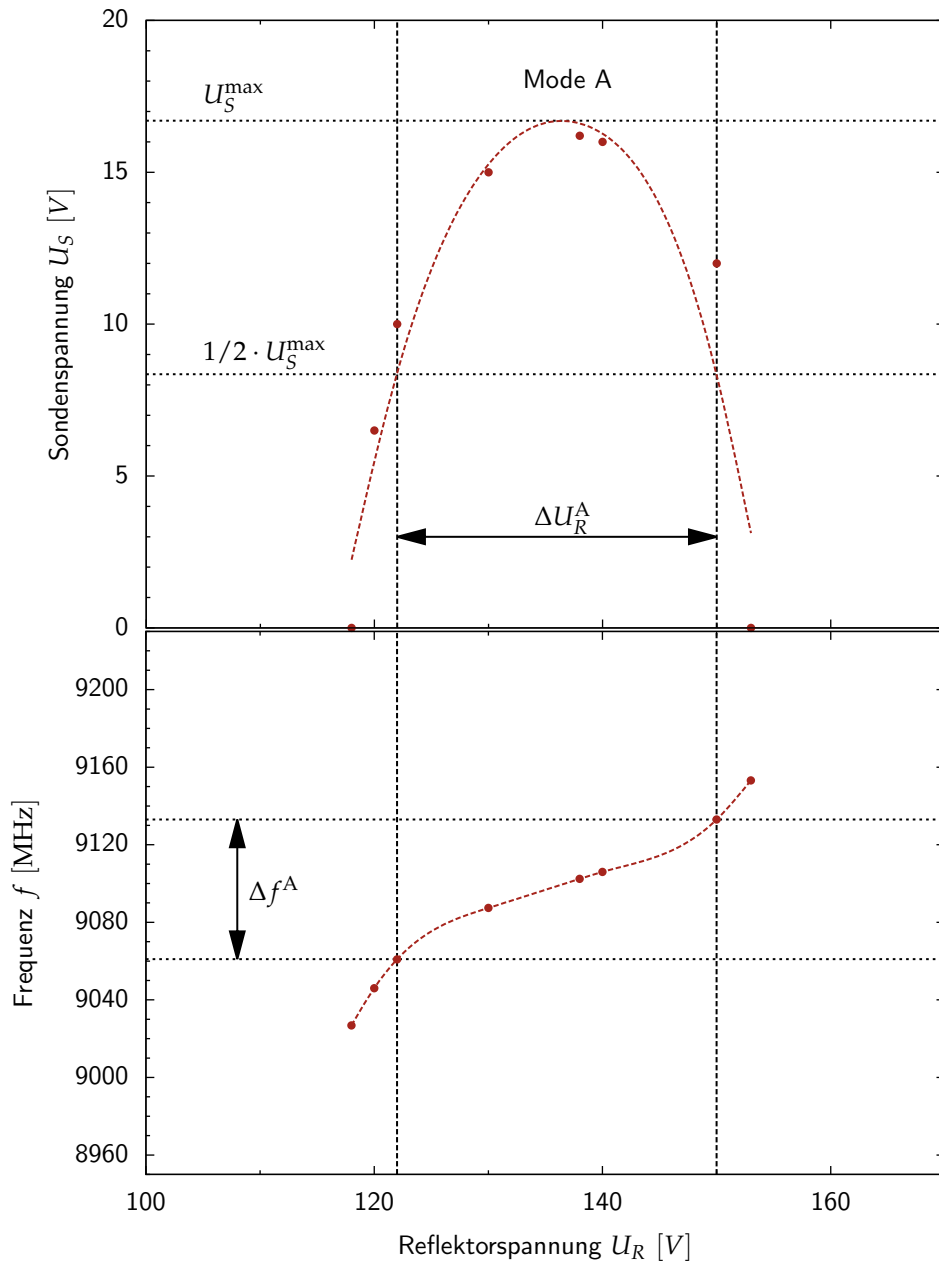


ABBILDUNG 38 : Zur Abmessung der elektronischen Bandbreite  $\Delta f$  und der Abstimmempfindlichkeit  $A$  (hier exemplarisch für Mode A). **Oben:** Die Lage der halben Leistung wird durch Halbieren der Maximalleistung bestimmt. Mit Hilfe des Splines erhalten wir die zugehörigen Reflektorspannungen. **Unten:** Mit Hilfe der Reflektorspannungen messen wir die zugehörigen Frequenzen ab und bilden die Differenz. Dies ist die elektronische Bandbreite  $\Delta f$ .

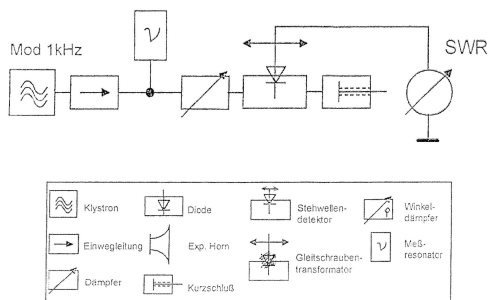


ABBILDUNG 39 : Versuchsaufbau zur Bestimmung der Wellenlänge, aus [3].

**Auswertung** Die gemessenen Werte und ihr Mittelwert sind in Tabelle 2 gelistet. Die Differenzen  $\Delta x$  bezeichnen jeweils den Abstand aufeinanderfolgender Maxima bzw. Minima. Damit erhalten wir für die Wellenlänge

$$\lambda_e = 2\overline{\Delta x} = (47.8 \pm 1.6) \text{ mm}$$

wobei wir als Fehlerabschätzung den maximalen Abstand zwischen Mittelwert und Messwerten gewählt haben.

Messung	Maxima		Minima		Mittel (gesamt) $\overline{\Delta x}$
	Position $x$	Differenz $\Delta x$	Position $x$	Differenz $\Delta x$	
[1]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]
1	56.6		45.2		
2	81.2	24,6	69.2	24,0	
3	104.3	23,1	93.1	23,9	
4			117.1	24,0	
Mittel $\overline{\Delta x}$	[mm]	23,9		24,0	<b>23,9</b>

TABELLE 2 : Messungen und Mittelwertbildung zur Wellenlängenbestimmung.

Wir wollen nun die gemessene Wellenlänge über den bekannten Zusammenhang

$$\lambda_e \stackrel{\text{TE}_{10}}{=} \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{4a^2}}} \tag{98}$$

mit  $\lambda_0 = \frac{c}{f}$  sowie der Breite des Hohlleiters  $a$  berechnen. Für den verwendeten Hohlleiter gilt  $a = 22.86 \text{ mm}$ . Unsere Messung ergab für die Frequenz

$$f = 9094 \text{ MHz} .$$

Damit erhalten wir eine Hohlleiterwellenlänge von

$$\lambda_e^* = 47.6 \text{ mm} .$$

Die Abweichung der beiden Werte für die Wellenlänge ist minimal und beträgt  $\delta\lambda_e = \frac{\lambda_e - \lambda_e^*}{\lambda_e^*} \approx 0.5\%$ .

### 2.1.4 Stehwellenverhältnisse

**Versuchsaufbau** Der Versuchsaufbau zur Bestimmung des SWR ist in Abb. 40 schematisch dargestellt. Die Reflektorspannung des Klystrons wird mit 1 kHz rechteckmoduliert, um eine Messung der Feldamplitude mittels Stehwellen-Detektor und SWR-Meter zu ermöglichen. Der eingezeichnete Kurzschluss wird im Laufe des Versuches durch einen Wellensumpf ersetzt.

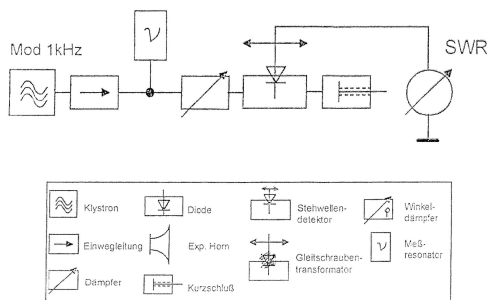


ABBILDUNG 40 : Versuchsaufbau zur Bestimmung des Stehwellenverhältnisses bei unterschiedlichen Hohlleiterabschlüssen, aus [3].

**Versuchsdurchführung** Wir bestimmen für den mit einem Kurzschluss terminierten Hohlleiter das Stehwellenverhältnis über die direkte SWR-Methode, die 3 dB-Methode und die Abschwächer-Methode. Das Vorgehen ist für alle drei Methoden in Abschnitt 1.1.4 beschrieben. Für die Abschwächermethode ist der Foliendämpfer nötig. Hier nutzen wir die oben erstellte logistische Kalibrierkurve. Wegen der oben beschriebenen Abweichung der Detektordiode vom quadratischen Verlauf, versuchen wir bei den Messungen immer mit Dämpfungen  $\gtrsim 20$  dB zu arbeiten. Anschließend ersetzen wir den Kurzschluss durch den Wellensumpf und messen das Stehwellenverhältnis mit der SWR-Methode.

**Auswertung** Für das Setup mit **Kurzschluss** finden wir die folgenden Stehwellenverhältnisse:

- **SWR-Methode:** Für die Dämpfungen an den Stellen von Amplitudenmaximum und -minimum finden wir die Werte

$$L_{\max} = 21.9 \text{ dB} \quad \text{und} \quad L_{\min} = 61.0 \text{ dB}.$$

Damit ergibt sich ein SWR von

$$\text{SWR}_{1a} = \sqrt{\frac{P_{\max}}{P_{\min}}} = \sqrt{\frac{V_{\max}}{V_{\min}}} = 10^{\frac{L_{\min} - L_{\max}}{20 \text{ dB}}} = 90.7.$$

Die Welligkeit der Feldamplitude ist also sehr groß, da die Reflexionen am Kurzschluss im Hohlleiter eine stehende Welle erzeugen. In diesem System lässt sich mittels Mikrowellen nur sehr wenig Leistung übermitteln.

- **3dB-Methode:** Wir betrachten ein Amplitudenminimum mit einer Dämpfung von  $L_{\min} = 61$  dB und messen die links- und rechtsseitige Position des Stehwellen-Detektors, an der jeweils eine Dämpfung von  $L_{3 \text{ dB}} = L_{\min} - 3 \text{ dB} = 58$  dB gemessen wird. Wir erhalten die Positionen

$$d_l = 45.1 \text{ mm} \quad \text{und} \quad d_r = 45.4 \text{ mm}.$$

Damit ergibt sich ein SWR von

$$\text{SWR}_{1b} = \sqrt{1 + \frac{1}{\sin^2 \left[ \frac{\pi(d_r - d_l)}{\lambda_e} \right]}} \approx \frac{\lambda_e}{\pi |d_r - d_l|} = 50.9.$$

Hierbei haben wir die Näherung für  $\text{SWR} \geq 10$  sowie die im vorherigen Abschnitt gemessene Wellenlänge  $\lambda_e = (47.8 \pm 1.6)$  mm verwendet<sup>4</sup>. Das hier bestimmte SWR ist ebenfalls deutlich größer als 1 und weist daher auf die Fehlanpassung auf Grund des Kurzschlusses hin. Allerdings ist der Unterschied zum mit der SWR-Methode bestimmten  $\text{SWR}_{1a} = 90.7$  sehr groß. Dies deutet darauf hin, dass die so bestimmten SWR-Werte stark fehlerbehaftet sind.

<sup>4</sup>Zwischen den beiden Teilversuchen wurden keine Änderungen am Klystron vorgenommen. Insbesondere wurden die Reflektorspannung und damit die Klystronfrequenz konstant gehalten.

- **Abschwächer-Methode:** Wir betrachten ein Minimum mit einer Dämpfung von  $L_{\min} = 37.5$  dB und lesen die Mikrometerschraube am Foliendämpfer ab ( $\rightarrow d_{\min}$ ). Anschließend suchen wir das benachbarte Maximum auf und stellen den Foliendämpfer so ein, dass sich wieder  $L_{\max} = L_{\min} = 37.5$  dB ergibt ( $\rightarrow d_{\max}$ ). Wir erhalten die Werte

$$d_{\min} = 3.00 \text{ mm} \quad \text{und} \quad d_{\max} = 5.63 \text{ mm}.$$

Mittels Fitfunktion (97) erhalten wir die Dämpfungen

$$L_{\min} = 17.2 \text{ dB} \quad \text{und} \quad L_{\max} = 49.2 \text{ dB}.$$

Damit ergibt sich das Stehwellenverhältnis

$$\text{SWR}_{1c} = 10^{\frac{L_{\max} - L_{\min}}{20 \text{ dB}}} = 39.7.$$

Dieses SWR weist ebenfalls auf einen fehlangepassten Hohlleiterabschluss hin. Allerdings weicht es stark von den SWR-Methode ab.

Die absoluten Abweichungen der drei verschiedenen Messungen

$$\text{SWR}_{1a} - \text{SWR}_{1b} = 39.8$$

$$\text{SWR}_{1a} - \text{SWR}_{1c} = 51.0$$

$$\text{SWR}_{1b} - \text{SWR}_{1c} = 11.2$$

sind vergleichsweise groß. Speziell die SWR-Methode fällt hier aus dem Rahmen, sodass die Möglichkeit eines Mess- oder Ablesefehlers besteht. Allerdings gilt für alle drei  $\text{SWR} \gg 1$ , sodass die Identifikation einer Fehlanpassung mit jeder Methode erfolgreich gewesen wäre. Die Anwendungsbereiche und Vor- bzw. Nachteile der einzelnen Methoden wurden schon in Abschnitt 1.1.4 beschrieben.

Für das Setup mit **Wellensumpf** finden wir mit der **SWR-Methode** die Werte

$$L_{\max} = 14.4 \text{ dB} \quad \text{und} \quad L_{\min} = 14.5 \text{ dB}.$$

Damit ergibt sich ein SWR von

$$\text{SWR}_2 = 10^{\frac{L_{\min} - L_{\max}}{20 \text{ dB}}} = 1.0.$$

Allerdings sind die Ungenauigkeiten des SWR-Meters auf Grund von Störungen so groß, dass mit der vorliegenden Messtechnik *keine* quantitativen Aussagen mehr möglich sind. Der berechnete SWR-Wert soll also nur zeigen, dass die Welligkeit praktisch vollständig verschwunden ist, da der Wellensumpf keine Reflektion mehr erzeugt und sich in Folge dessen keine stehende Welle mehr ausbilden kann. Daher verzichten wir auf weitere Messungen mittels 3 dB- bzw. Abschwächermethode.

### 2.1.5 Anpassung mit dem Gleitschraubentransformator

**Versuchsaufbau** Der Versuchsaufbau ist in Abb. 41 schematisch dargestellt. Die Reflektorspannung des Klystrons wird mit 50 Hz sinusmoduliert um die Mode am Oszilloskop beobachten zu können. Das Horn wird um  $90^\circ$  verdreht auf das Hohlleiterende geschraubt, sodass eine offensichtliche Fehlanpassung vorliegt.

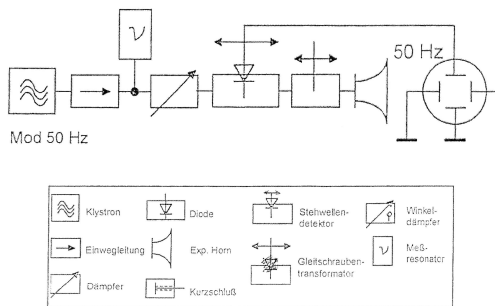


ABBILDUNG 41 : Versuchsaufbau zur manuellen Anpassung mit dem Gleitschraubentransformator bei einem falsch montierten Hornstrahler, aus [3].

**Versuchsdurchführung** Zu Beginn führen wir eine Messung mit herausgeschraubtem Stift des Gleitschraubentransformators durch. Die Fehlanpassung am Ende führt zu einem großen Stehwellenverhältnis, welches durch Bewegen des Schlittens am Stehwellen-Detektor sichtbar gemacht werden kann. Wir dokumentieren die Messung qualitativ durch Fotos des Oszilloskoppschirms und quantitativ, indem wir für eine feste Frequenz (i.e.  $x$ -Position auf dem Oszilloskop) die maximale und minimale Detektorspannung ( $y$ -Achse) notieren.

Anschließend versuchen wir durch Verschieben des Stifts im Gleitschraubentransformator entlang des Hohlleiters und Variation der Eintauchtiefe in den Hohlleiter für die gewählte Frequenz den Spannungshub zwischen Maximum und Minimum zu minimieren. Dies entspricht einer frequenzspezifischen Anpassung und damit einer Reduktion des Stehwellenverhältnisses. Die Dokumentation erfolgt wie im ersten Fall.

**Auswertung** In Abb. 42 ist jeweils die Klystronmode an einem Amplitudenmaximum bzw. -minimum im Hohlleiter vor und nach der Anpassung dargestellt. Die Frequenz, für die Anpassung erreicht werden soll, liegt in der Mitte bei  $x = 0$ . Die Reflektorspannung für diese Mode und Frequenz beträgt ca.  $U_R = 127$  V.

In Abb. 42(a) bzw. 42(b) ist das maximale bzw. minimale Signal des Detektors *ohne Anpassung* dargestellt. Wir finden die Spannungen

$$V_{\max}^o = 3.2 \text{ V} \quad \text{und} \quad V_{\min}^o = 0.001 \text{ V}$$

und erhalten damit als Abschätzung für das Stehwellenverhältnis

$$\text{SWR}^o = \sqrt{\frac{P_{\max}^o}{P_{\min}^o}} = \sqrt{\frac{V_{\max}^o}{V_{\min}^o}} \approx 56.7.$$

Bei der Berechnung des SWR wurde angenommen, dass die Messdiode im quadratischen Bereich arbeitet, sodass  $E \propto \sqrt{P} \propto \sqrt{V}$  gilt, wobei  $V$  die am Oszilloskop abgelesene Spannung bezeichnet.

In Abb. 42(c) bzw. 42(d) ist nun das maximale bzw. minimale Signal des Detektors *mit Anpassung* dargestellt. Wir finden die Spannungen

$$V_{\max}^a = 1.9 \text{ V} \quad \text{und} \quad V_{\min}^a = 1.5 \text{ V}$$

und erhalten damit als Abschätzung für das Stehwellenverhältnis

$$\text{SWR}^a = \sqrt{\frac{P_{\max}^a}{P_{\min}^a}} = \sqrt{\frac{V_{\max}^a}{V_{\min}^a}} \approx 1.1.$$

Die manuelle Anpassung mit dem Gleitschraubentransformator war für die gewählte Frequenz offensichtlich erfolgreich; das Stehwellenverhältnis wurde drastisch reduziert ( $\text{SWR}^o = 56.7 \rightarrow$

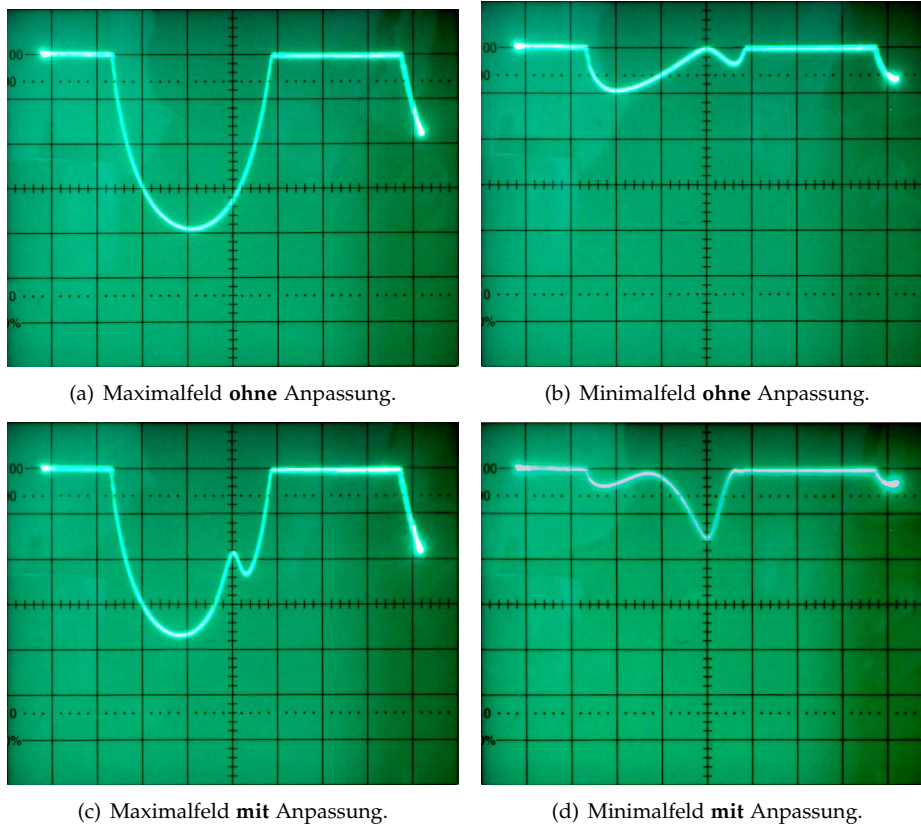


ABBILDUNG 42 : Die Klystronmode A für den Aufbau mit falsch montiertem Hornstrahler weist für  $x = 0$  ein großes Stehwellenverhältnis auf (siehe Abb. 42(a) und 42(b)). Wird eine manuelle Anpassung mit dem Gleitschraubentransformator durchgeführt, lässt sich das Stehwellenverhältnis für eine feste Frequenz (hier bei  $x = 0$ ) drastisch reduzieren, siehe Abb. 42(c) und 42(d).

$\text{SWR}^a = 1.1$ ). Die durch den Stift erzeugten Reflexionen interferieren bei einer passenden Frequenz mit der am falsch montierten Horn reflektierten Welle und reduzieren deren Leistung und damit das SWR.

Man erkennt anhand der Moden in Abb. 42 aber auch, dass für die restlichen Frequenzen (i.e.  $x \neq 0$ ) weiterhin ein hohes SWR beobachtet wird. Die Anpassung mittels Gleitschraubentransformator ist zwar für jeden Frequenzbereich der Mode möglich – aber nur frequenzspezifisch.

## 2.2 Experimente zur Elektronenspinresonanz I

In diesem Versuchsteil befassen wir uns zum einen mit den technischen Aspekten der ESR-Spektroskopie. Hierzu zählen die Bestimmung der Resonatorgüte, die Kalibrierung der Hall-Sonde mittels DPPH sowie die Abhängigkeit der Signalqualität von den Systemparametern. Zum anderen untersuchen wir die Hyperfeinstruktur von DPPH in Lösung und bestimmen den  $g$ -Tensor bzw. -Faktor von Kupfer- und Manganionen. Weiterhin benutzen wir die gewonnenen Daten der Hyperfeinstruktur um die Spindichte der paramagnetischen Elektronen an ausgewählten Atomen der Proben zu bestimmen.

### 2.2.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 43 dargestellt. Dieses ESR-Spektrometer wird für alle Versuche des aktuellen Abschnitts (2.2) eingesetzt. Für eine Beschreibung der Funktion der Komponenten sei auf die entsprechenden Abschnitte in den Grundlagen verwiesen.

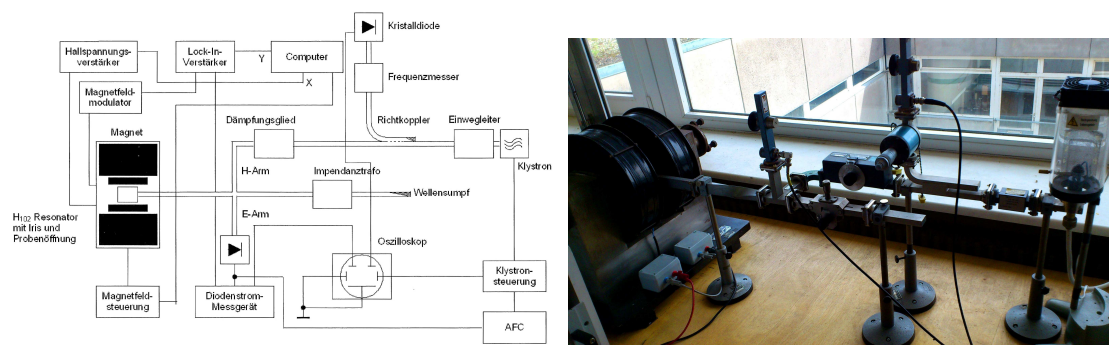


ABBILDUNG 43 : **Links:** Schematischer Aufbau des ESR-Spektrometers, aus [3]. Die Einstellung der Parameter erfolgt direkt an den entsprechenden Geräten, die Messungen selbst werden über den Computer gesteuert. Die Hall-Spannung und das Signal des Lock-In-Verstärkers werden vom Messprogramm grafisch aufgetragen und zur weiteren Auswertung abgespeichert. **Rechts:** Der Aufbau "in echt". Links der Mitte ist das Magische T zu sehen, rechts der Mitte befindet sich das einstellbare Dämpfungsglied und der Messresonator zur Frequenzbestimmung. Am rechten Rand befindet sich das Klystron mit Schutzabdeckung und Lüfter. Nicht abgebildet sind die Mess- und Versorgungsgeräte.

Die Messungen selbst erfolgen automatisch über den Computer. Dieser fährt das Magnetfeld in von uns vorgegebenen Grenzen durch und zeichnet sowohl die Spannung der Hall-Sonde als auch das Signal des Lock-In-Verstärkers auf. Diese Daten werden in Echtzeit gegeneinander aufgetragen und zur späteren Auswertung abgespeichert. Die Optimierung der Messung durch Anpassung der Messparameter erfolgt manuell an den einzelnen Geräten. Speziell lassen sich folgende Parameter variieren:

- Am Frequenzgenerator lässt sich die **Modulationsfrequenz** und **-amplitude** des Magnetfelds für die Effektmodulation einstellen.
- Die **Mikrowellenleistung** lässt sich über das variable Dämpfungsglied anpassen.
- Der **Magnetfeldbereich** und die **Messzeit** lassen sich über das Steuerprogramm auf dem Computer einstellen.
- Die **Verstärkung**, **Phasen Anpassung** und **Integrationszeit** lassen sich am Lock-In-Verstärker einstellen.

Neben diesen Einstellmöglichkeiten erlaubt ein Oszilloskop am Signalgenerator das Ausmessen der eingestellten Effektmodulation (exakte Frequenz und Amplitude). Ein weiteres Oszilloskop

ist mit den Mikrowellendiode nach dem Frequenzmesser und am Magischen T verbunden. Auf diese Weise können Resonanzdips beider Resonatoren getrennt untersucht werden. So lassen sich Mikrowellenfrequenzen präzise bestimmen (Signal der Kristalldiode in Abb. 43 (links)) und die kritische Kopplung des Probenresonators mit dem Signal der Mikrowellendiode am E-Arm des Magischen Ts feststellen.

### 2.2.2 Güte des Hohlraumresonators

Die Güte (auch  $Q$ -Wert oder  $Q$ -Faktor) eines Resonators ist ein Maß für die Bandbreite seiner Resonanz und damit für den Energieverlust der Moden durch interne Verluste. Formal ist sie definiert durch

$$Q = 2\pi \frac{\text{Gesamtenergie der Schwingung zur Zeit } t}{\text{Energieverlust pro Periode zur Zeit } t} = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (99)$$

wobei  $f_0$  die Resonanzfrequenz und  $\Delta f$  die Bandbreite (FWHM) bezeichnen. Offensichtlich geht ein geringer Energieverlust im Resonator mit einem schmalen Resonanzpeak und damit einer hohen Güte einher. Quantenmechanisch betrachtet entspricht dies einer hohen Lebensdauer der Anregungszustände der Resonatormoden. Je größer die Güte eines Resonators ist, desto weniger Energie verliert er durch dissipative Prozesse in seinem Inneren bzw. seinen Wänden. Da die in unseren Resonator eingebrachten Proben den Moden durch ESR Energie entziehen (und diese letztendlich dissipieren), erwarten wir eine Verringerung des  $Q$ -Wertes durch das Einbringen der Proben.

Wir bestimmen im Folgenden die Güte des Resonators im leeren Zustand sowie mit den Proben "DPPH (poly)", "CuSO<sub>4</sub> (poly)" und "Mn<sup>2+</sup> (aq)". Zu diesem Zweck passen wir die Frequenz des Klystrons mechanisch durch eine Änderung seiner Resonatorgeometrie an (Stellschraube am Klystron). Auf diese Weise legen wir den Absorptionsdip des Probenresonators auf das Leistungsmaximum der stärksten Klystronmode (am Oszilloskop zu beobachten). Da die Auftragung am Oszilloskop über die Reflektorspannung des Klystrons erfolgt und letzteres mit der Reflektorspannung auch seine Frequenz verändert, erhalten wir in guter Näherung ein Abbild der Resonanzkurve der angeregten Resonatormode. Diese wird nun mit Hilfe des einstellbaren Messresonators vermessen, indem am Oszilloskop (über den zweiten Kanal) der Resonanzdip des Frequenzmessers sowohl auf das Minimum als auch auf die links- und rechtsseitigen Positionen halber Höhe gestellt wird. Wir lesen am Messresonator jeweils die Position  $x_0$  bzw.  $x_l$  und  $x_r$  der Mikrometerschraube ab. Über die gegebene quadratische Kalibrierkurve

$$\frac{f(x)}{\text{GHz}} = 11.045 - 0.25589 \cdot \frac{x}{\text{mm}} + 0.00778 \cdot \left(\frac{x}{\text{mm}}\right)^2$$

lassen sich so die zugehörigen Frequenzen berechnen. In Tabelle 3 sind für alle vier Konfigurationen die gemessenen Positionen und die daraus berechneten Werte für  $f_0$  und  $\Delta f = |f(x_l) - f(x_r)|$  gelistet. Die sich ergebenden Gütefaktoren  $Q = f_0/\Delta f$  sind in der rechten Spalte aufgetragen.

Wir erkennen sofort, dass unsere Erwartung, die Tendenz von  $Q$  betreffend, *nicht* erfüllt wurde. Den Messungen zufolge ist die Güte des Resonators für die Fälle *mit* Probe sogar größer als im Fall einer leeren Cavity. Um dieses unerwartete Ergebnis besser einordnen zu können, schätzen wir im Folgenden den Fehler ab. An dieser Stelle nehmen wir für den Einstellvorgang am Oszilloskop und für das Ablesen an der Mikrometerschraube einen Fehler von  $\Delta x = 0.001$  mm an. Für die Konvertierung der Positionswerte  $x$  in Frequenzwerte  $f$  mittels obiger Kalibrierkurve setzen wir den pauschalen Fehler  $\Delta f^* = 1$  kHz an, welcher gemeinsam mit den Parametern der Kalibrierkurve vorgegeben wurde. Der Positionsfehler lässt sich mittels Fehlerfortpflanzung in den Frequenzfehler

$$\frac{\Delta(f)}{\text{GHz}} = \left| -0.25589 + 2 \cdot 0.00778 \cdot \frac{x}{\text{mm}} \right| \cdot \Delta x + \Delta f^* \quad (100)$$

Probe	Frequenzmesser			Res.-Frequenz	Res.-Breite	Güte
	$x_l$	$x_0$	$x_r$	$f_0$	$\Delta f$	$Q$
	[mm]	[mm]	[mm]	[GHz]	[kHz]	[1]
keine	7.810	7.828	7.848	9.519 ( $\pm 0.001$ )	5.095 ( $\pm 1.3$ )	1868 ( $\pm 465$ )
DPPH (poly)	7.870	7.888	7.908	9.511 ( $\pm 0.001$ )	5.059 ( $\pm 1.3$ )	1880 ( $\pm 471$ )
CuSO <sub>4</sub> (poly)	7.888	7.904	7.920	9.508 ( $\pm 0.001$ )	4.253 ( $\pm 1.3$ )	2236 ( $\pm 666$ )
Mn <sup>2+</sup> (aq)	7.820	7.840	7.856	9.517 ( $\pm 0.001$ )	4.822 ( $\pm 1.3$ )	1974 ( $\pm 519$ )

TABELLE 3 : Resonatorgüten  $Q = f_0/\Delta f$  für die unterschiedlichen Proben. Die zentrale Frequenz und die Breite (FWHM) der Resonanz sind mit  $f_0$  bzw.  $\Delta f$  bezeichnet. Die  $x$ -Werte wurden an der Mikrometerschraube des Frequenzmessers links und rechts auf halber Höhe des Resonanzdips ( $x_l$  und  $x_r$ ) sowie an dessen Minimum ( $x_0$ ) abgelesen.

umrechnen. Außerdem haben wir den Konvertierungsfehler  $\Delta f^*$  addiert. Für die Bandbreite ergibt sich der Fehler als Summe der Fehler beider Frequenzen  $f(x_r)$  und  $f(x_l)$  zu

$$\Delta(\Delta f) = \Delta f_l + \Delta f_r. \quad (101)$$

Diese Frequenzfehler sind in Tab. 3 in Klammern aufgeführt. Schließlich folgt mit der Fehlerfortpflanzung

$$\Delta(Q) = \frac{1}{\Delta f} \cdot \Delta(f) + \frac{f}{(\Delta f)^2} \cdot \Delta(\Delta f) \quad (102)$$

eine Fehlerabschätzung für die Güte  $Q$ . Bei mittleren Güten von  $Q \sim 2000$  ergeben sich so absolute Fehler von  $\Delta(Q) \sim 500$ . Dies entspricht relativen Fehlern von 25 %. Die drei Fehlerquellen

- Ablesefehler am Oszilloskop (Einstellen der Dips)
- Ablesefehler an der Mikrometerschraube
- Konvertierung der Positionen in Frequenzen mittels Kalibrierkurve

akkumulieren obiger Abschätzung zufolge also einen beträchtlichen Fehler, der verhindert, dass aus den beobachteten Gütevariationen (die kleiner als der absolute Fehler ausfallen) Schlüsse gezogen werden können. Im Rahmen der gegebenen Fehlergrenzen lässt sich an dieser Stelle nur konstatieren, dass das Einbringen der Proben zu keiner *qualitativen* Verschlechterung der Resonatorgüte führt.

### 2.2.3 Kalibrierung der Hall-Sonde

Im Rahmen der ESR-Spektroskopie wird die Resonanz von 2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl (DPPH) zur Magnetfeldeichung benutzt. Die Strukturformel von DPPH ist in Abb. 44 dargestellt. Es handelt sich um eine organische Verbindung die als kristallines Pulver vorliegt und aus *stabilen* freien Radikalen besteht. Das freie Elektron am zentralen Stickstoffatom ist für das ESR-Signal verantwortlich. Bei dem hier verwendeten polykristallinen DPPH ist die Hyperfeinstruktur nicht beobachtbar und die gesamte Intensität der Übergänge wird zu einem intensiven Peak subsumiert. Dieser ist wegen der geringen Konzentration paramagnetischer Elektronen (1 Elektron auf 41 Atome) sehr schmal und eignet sich daher als Referenz für die Kalibrierung der Hall-Sonde. Der  $g$ -Faktor für das ungepaarte Elektron in polykristallinem DPPH ist

$$g_{\text{DPPH}} = 2.0036 \quad (103)$$

und erlaubt uns mit Gleichung (49) die Bestimmung des Magnetfeldes, falls die Mikrowellenfrequenz bekannt ist. Letztere wurde mit dem Messresonator bestimmt.

Die Hall-Spannung ist bekanntlich durch

$$U_H = A_H \frac{I}{d} \cdot B_0 \quad (104)$$

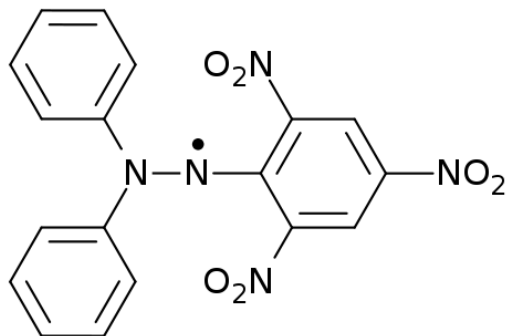


ABBILDUNG 44 : Strukturformel von 2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl (DPPH). Es handelt sich um eine kristalline organische Substanz aus *stabilen* freien Radikalen. Das ungepaarte Elektron am zentralen Stickstoffatom ist für das ESR-Signal verantwortlich.

gegeben, wobei  $A_H$  die Hall-Konstante,  $I$  den Strom durch die Sonde und  $d$  die Dicke des leitenden Mediums bezeichnen. Demnach ist die Hall-Spannung proportional zum angelegten  $B_0$ -Feld. Wir suchen also einen Zusammenhang der Form  $B_0(U_H) = \alpha \cdot U_H$ . Mit (49) folgt  $B_{\text{DPPH}} = \frac{hf_0}{g_{\text{DPPH}}\mu_B}$  wobei  $f_0$  die feste Mikrowellenfrequenz bezeichnet. Sei  $U_{\text{DPPH}}$  die gemessene Hall-Spannung am Maximum des DPPH-Peaks (d.h. am Nulldurchgang in differentieller Auftragung), so folgt schließlich

$$B_0(U_H) = \frac{hf_0}{g_{\text{DPPH}}\mu_B} \cdot \frac{U_H}{U_{\text{DPPH}}} \quad (105)$$

Mittels dieser Funktion lassen sich im Folgenden die aufgenommenen Spektren über die magnetische Flussdichte  $B$  an Stelle der gemessenen Hall-Spannung  $U_H$  auftragen.

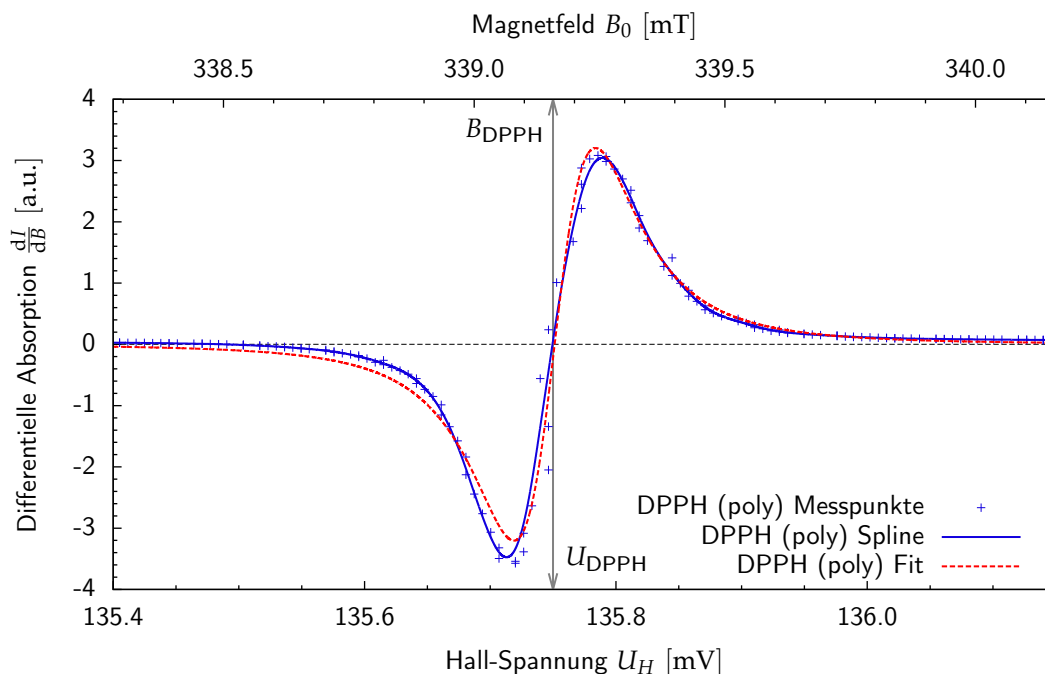


ABBILDUNG 45 : Erste Übersichtsmessung der polykristallinen DPPH Probe. Wir benutzen diese Resonanz zur Magnetfeld Eichung der Spektren im nächsten Abschnitt. Wegen der beobachteten Drift der Hall-Spannung verwenden wir für die magnetfeldkritischen Messungen zeitnahe DPPH-Spektren.

Für die Magnetfeldauftragung der ESR-Spektren im nächsten Abschnitt verwenden wir die in Abb. 45 dargestellte Resonanz der DPPH-Probe. Die Mikrowellenfrequenz wurde zu  $f_0 =$

9.511 GHz bestimmt. Aus besagter Abbildung lesen wir zudem  $U_{\text{DPPH}} = 135.75 \text{ mV}$  ab. Mit  $g_{\text{DPPH}}$  erhalten wir schließlich den numerischen Zusammenhang

$$\frac{B_0(U_{\text{H}})}{\text{mT}} = 2.4984 \cdot \frac{U_{\text{H}}}{\text{mV}}. \quad (106)$$

Diese Kalibrierkurve liegt der oberen  $x$ -Achse in Abb. 45 zugrunde. Wir erhalten damit  $B_{\text{DPPH}} \approx 339 \text{ mT}$ . An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich während der Messungen eine kontinuierliche Drift des DPPH-Peaks hin zu kleineren Hall-Spannungen bemerkbar gemacht hat. Diese Drift ist vermutlich auf thermische Effekte (Erwärmen der Hall-Sonde etc.) zurückzuführen. Wir versuchen daher für magnetfeldkritische Messungen (d.h. Messungen bei denen  $g$ -Faktoren bestimmt werden sollen) *zeitnahe* DPPH-Messungen zur Kalibrierung zu verwenden. Wir verwenden den Zusammenhang (106) in den nächsten beiden Versuchsteilen (nicht magnetfeldkritisch) um eine Auftragung der Spektren gegen das Magnetfeld zu ermöglichen. Wegen der Drift dürfen die angegebenen Flussdichten allerdings nur als Richtwert verwendet werden.

Der Vollständigkeit halber fitten wir eine differentielle Lorentzkurve (nach Gleichung (65b))

$$\frac{dI}{dB} \equiv \frac{dI_{\text{Lorentz}}(B_0)}{dB_0} = -\frac{8I_0}{(\Delta B_{1/2})^2} \cdot (B_0 - B_0^{\text{Res}}) \left\{ 1 + \left[ \frac{2(B_0 - B_0^{\text{Res}})}{\Delta B_{1/2}} \right]^2 \right\}^{-2} \quad (107)$$

in den Datensatz und erhalten die in Abb. 45 dargestellte Fitkurve. Als Parameter liefert `gnuplot`  $I_0 = -0.695404$  (in a.u.),  $B_0^{\text{Res}} = 339.16 \text{ mT}$  und  $\Delta B_{1/2} = 0.281954 \text{ mT}$ . Man vergleiche  $B_0^{\text{Res}}$  mit dem oben angegebenen Wert  $B_{\text{DPPH}}$ . Weiter unten werden wir die Resonanzbreite  $\Delta B_{\text{DPPH,(poly)}} \equiv \Delta B_{1/2}$  mit den Resonanzbreiten der DPPH-Lösungen vergleichen.

#### 2.2.4 Abhängigkeit der Spektren von den Systemparametern

Im Folgenden analysieren wir die Signalstärken und -formen in Abhängigkeit von den Systemparametern. Ziel dieses Versuchsteils ist es, die optimalen Parameterbereiche für die darauffolgenden ESR-Messungen einzugrenzen. Hierfür haben wir die folgenden Parameter variiert und jeweils ESR-Spektren von polykristallinem DPPH aufgenommen:

- Modulationsfrequenz; die Resultate sind in Abb. 46 dargestellt.
- Integrationszeiten; die Resultate sind in Abb. 47 dargestellt.
- Modulationsamplitude; die Resultate sind in Abb. 48 dargestellt.
- Mikrowellenleistung; die Resultate sind in Abb. 49 dargestellt.

Außerdem haben wir die Signalamplituden in Abhängigkeit von der Modulationsamplitude und der Mikrowellenleistung aus den Abbildungen 48 und 49 abgelesen und über den jeweiligen Parameter geplottet, siehe Abb. 50 und 51. Es folgt eine kurze Diskussion der beobachtbaren Effekte:

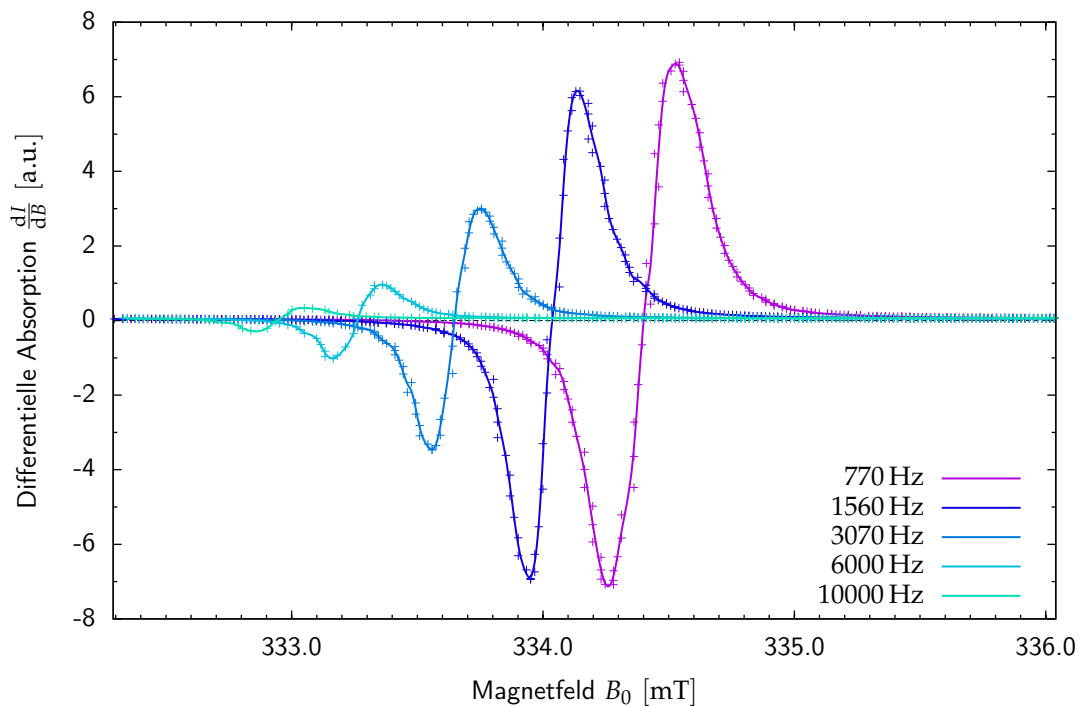


ABBILDUNG 46 : Messreihe von Spektren polykristallinen DPPHs bei verschiedenen **Modulationsfrequenzen**  $f_m$ . Die Signalhöhe nimmt mit zunehmender Frequenz ab. Dies ist auf den mit der Frequenz steigenden *induktiven Blindwiderstand*  $X_L = \omega_m \cdot L$  der Modulationsspulen zurückzuführen. Die Verschiebung in  $x$ -Richtung ist einer thermischen Drift zuzurechnen.

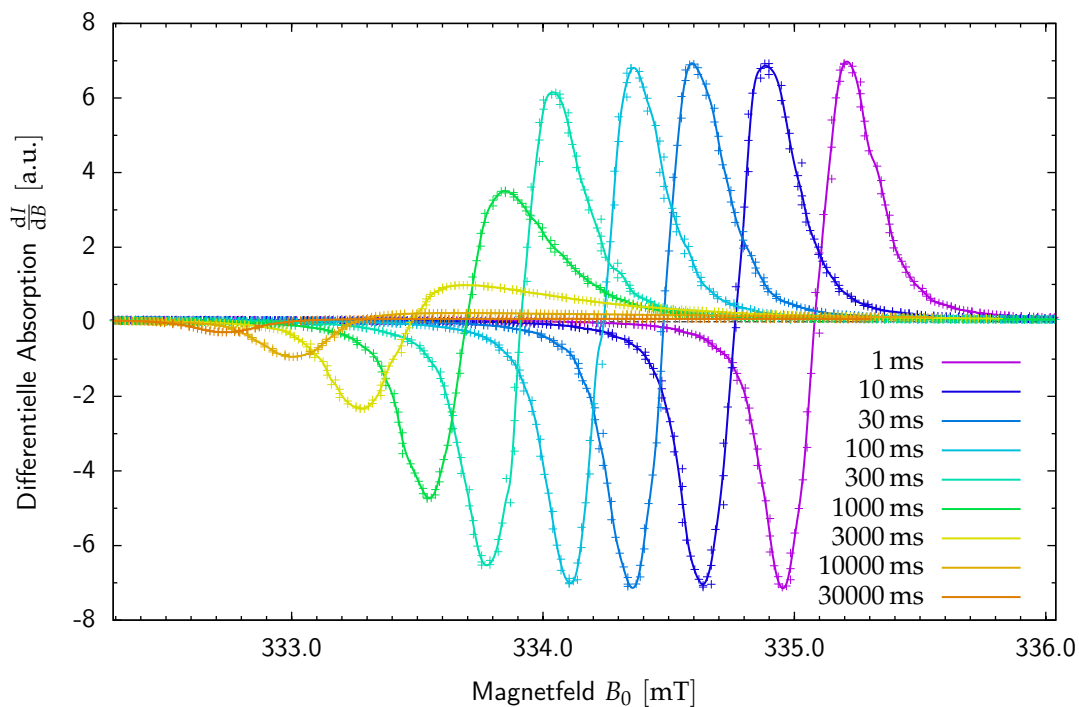


ABBILDUNG 47 : Messreihe von Spektren polykristallinen DPPHs bei verschiedenen **Integrationszeiten**  $\tau$  des Lock-In-Verstärkers. Für Integrationszeiten über 100 ms beginnt die Signalamplitude ab- und die Asymmetrie der Resonanz zuzunehmen. Die Kurven wurden der Übersicht halber in  $x$ -Richtung verschoben.

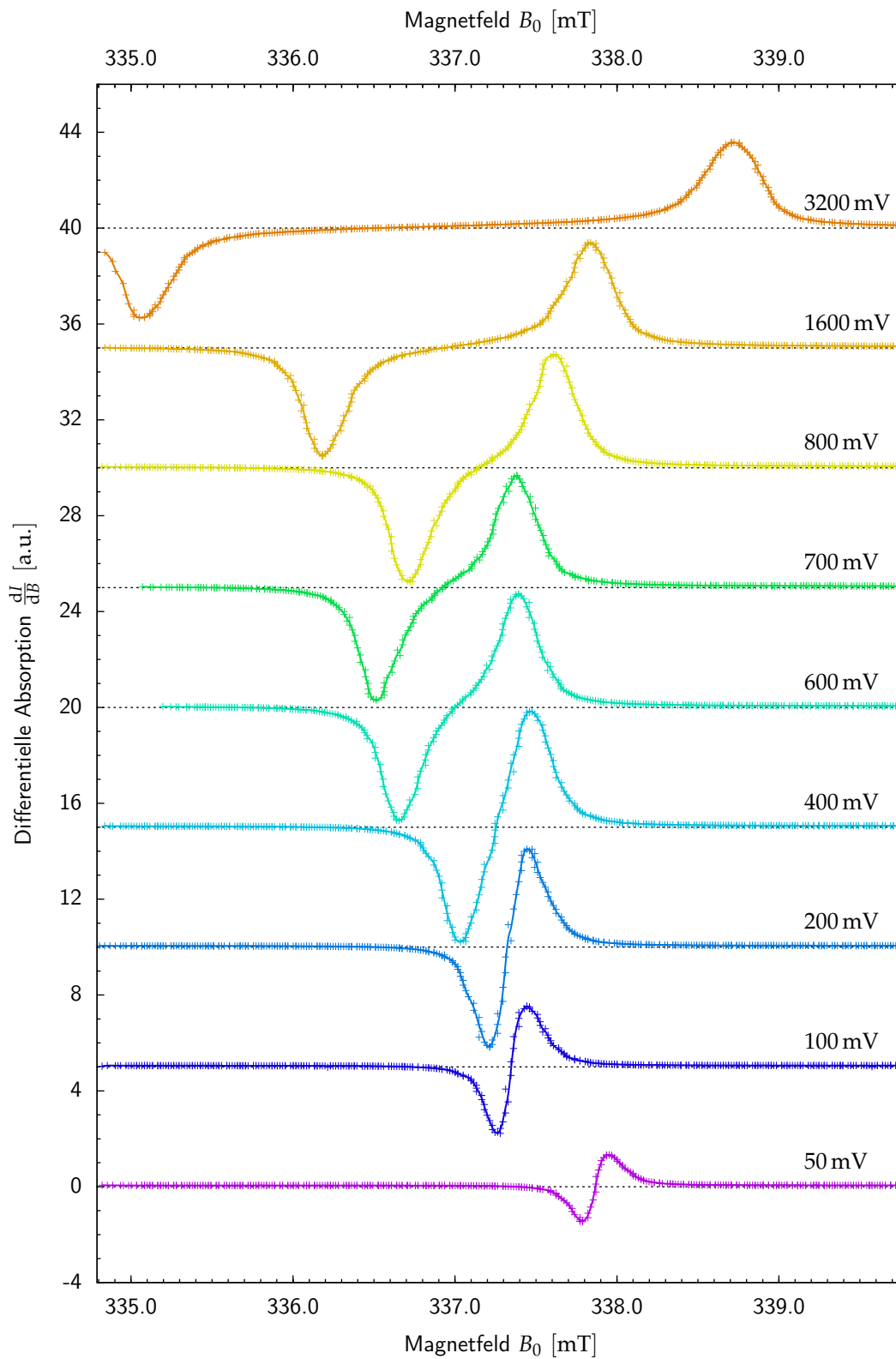


ABBILDUNG 48 : Messreihe von Spektren polykristallinen DPPHs bei verschiedenen **Modulationsamplituden**  $U_m$ . Für Amplituden über 400 mV wird die Linie deformiert und läuft auseinander. Davor wächst die Signalamplitude mit der Modulationsamplitude an. Die Kurven wurden der Übersicht halber in  $x$ -Richtung verschoben.

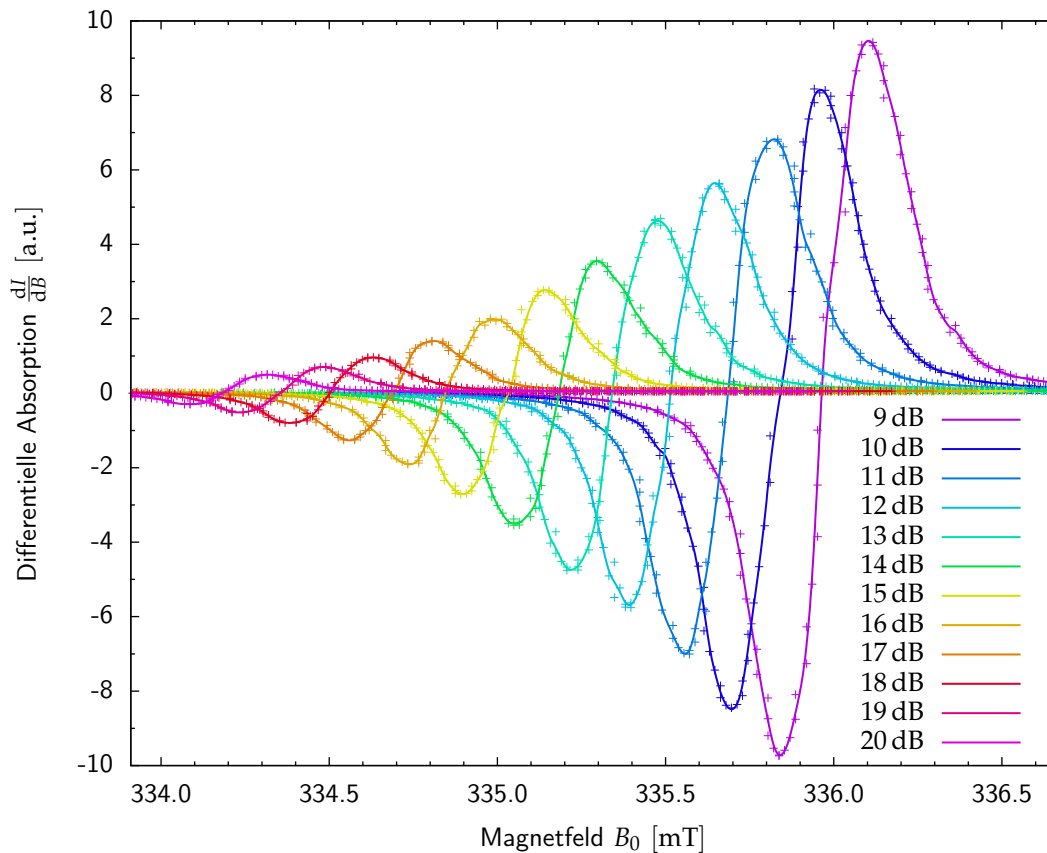


ABBILDUNG 49 : Messreihe von Spektren polykristallinen DPPHs bei verschiedenen **Mikrowellenleistungen**. Mit zunehmender Dämpfung  $A$  (in dB), also abnehmender Mikrowellenleistung, sinkt auch die Signalamplitude. Die Form der Kurve wird durch die Leistungsveränderung kaum beeinflusst. Die Kurven wurden der Übersicht halber in  $x$ -Richtung verschoben.

- **Modulationsfrequenz:**

Die DPPH-Spektren bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen von 770 Hz bis 10 kHz sind in Abb. 46 dargestellt. Man beachte, dass die Verschiebung der Kurven in  $x$ -Richtung *in diesem Fall* auf die thermische Drift zurückzuführen ist. In den restlichen Grafiken war diese nicht mehr stark genug (bzw. der Zeitabstand zwischen den Messungen war kleiner und unregelmäßiger) um eine übersichtliche Darstellung zu gewährleisten. In den übrigen Grafiken wurde daher eine *künstliche* Verschiebung in  $x$ -Richtung eingeführt; da wir hier an keinen absoluten  $B$ -Werten interessiert sind, ist dies legitim.

Die Signalamplitude fällt offensichtlich mit steigender Modulationsfrequenz ab, wobei die Linienform weitgehend unverändert bleibt. Daher wären niedrige Modulationsfrequenzen vorzuziehen. Allerdings ist das Rauschen des Signals thermischer Natur und folglich bei niedrigen Frequenzen dominant während es für höhere Frequenzen abfällt. Da die Effektmodulation eben dieses Rauschen unterdrücken soll, indem das relevante Signal in einer möglichst ungestörten Fourierkomponente codiert wird, erhält man für *höhere* Frequenzen ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Dies ist auf Grund des starken Signals in Abb. 46 nicht zu beobachten. Zusammenfassend können wir sagen, dass für hohe Frequenzen die Signalamplitude abnimmt, zugleich aber die Signalqualität (d.h. das Signal-zu-Rausch-Verhältnis) verbessert wird. Welche Frequenz optimal ist, hängt also von der Signalstärke der Probe ab: Für stark verdünnte Proben und verrauschte ESR-Signale kann sich eine

Erhöhung der Modulationsfrequenz positiv auswirken. Der Grafik zufolge sollte die Frequenz allerdings nicht höher als  $\sim 3$  kHz gewählt werden, da dann die Signalamplitude drastisch abfällt. Wir haben die Spektren meistens mit  $f_m = 1$  kHz aufgenommen.

Bisher fehlt noch eine Begründung für den drastischen Signalverlust bei hohen Frequenzen. Diese ist technischer Natur: Der induktive Blindwiderstand der Modulationsspulen  $X_L = \omega_m \cdot L$  hängt von der Modulations(kreis)frequenz  $\omega_m$  ab. Da der durch die Spulen fließende Wechselstrom durch  $I = U/X_L$  gegeben ist ( $I$  und  $U$  bezeichnen Effektivwerte), verringert sich dieser bei steigender Modulationsfrequenz  $\omega_m = 2\pi f_m$ . Folglich wird das Modulationsfeld  $B_m$  für größere Modulationsfrequenzen  $f_m$  kleiner und damit schließlich auch das vom Lock-In-Verstärker auswertbare Signal.

- **Integrationszeit:**

Die DPPH-Spektren bei unterschiedlichen Integrationszeiten des Lock-In-Verstärkers von 1 ms bis zu 30 s sind in Abb. 47 dargestellt. Wie oben erwähnt wurden die Kurven der Übersicht halber in  $x$ -Richtung verschoben. Die Integrationszeit  $\tau$  gibt an, über welche Zeitintervalle der Tiefpassfilter des Lock-In-Verstärkers integriert um die Gleichspannungskomponente des Signals zu erhalten. Den ESR-Spektren zufolge hängt die Signalamplitude und -form in einem relativ großen Bereich  $1 \text{ ms} \leq \tau \leq 300 \text{ ms}$  kaum von der Integrationszeit  $\tau$  ab. Erst für  $\tau \geq 300 \text{ ms}$  beginnt das Signal zu verschwinden. Hier nimmt allerdings nicht nur die Signalamplitude schnell ab – auch die Signalsymmetrie wird gestört. Für sehr große Integrationsamplituden liefert nur noch die steigende Flanke des Resonanzpeaks (bzw. die fallende Flanke der Mikrowellenintensitätskurve) ein messbares Signal.

Die Deformation des Signals und die Reduktion der Amplitude lassen sich auf eine Fehlanpassung zwischen Messzeit und Integrationszeit zurückführen. Das Messprogramm fährt den vorgegebenen Magnetfeldbereich in ebenfalls einstellbaren Zeitintervallen durch. Ist die Integrationszeit kleiner als die Verweildauer bei einem festen Magnetfeld, erhält man eine getreue Abbildung des Resonanzsignals. In diesem Bereich führen längere Integrationszeiten zu einem besseren Herausfiltern von Störungen (schmalbandiger Tiefpass) und damit zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Bei stark verrauschten Signalen kann es sich also lohnen die Integrationszeit zu erhöhen.

Ist die Verweildauer des Messprogramms bei einer Flussdichte (bzw. Hall-Spannung) hingegen *kleiner* als die Integrationszeit des Lock-In-Verstärkers, beginnt dieser Signale zu unterschiedlichen Magnetfeldern zu "mischen". Das Resultat sind Mittelungseffekte über die positiven und negativen Signale und folglich eine Reduktion der Signalamplitude. Um solchen Effekten vorzubeugen haben wir meistens mit einer Integrationszeit  $\tau = 30 \text{ ms}$  gearbeitet. Nur für stark verrauschte Signale wurden höhere Integrationszeiten verwendet. In diesen Fällen wurde die Verweildauer erhöht, was entsprechend lange Messzeiten zur Folge hatte.

- **Modulationsamplitude:**

Die DPPH-Spektren bei unterschiedlichen Modulationsamplituden  $U_m$  im Bereich von 50 mV bis 3200 mV sind in Abb. 48 dargestellt. Die Signalamplituden wurden zudem Abgelesen und in Abb. 50 gegen die Modulationsamplitude aufgetragen. Offensichtlich hat die Modulationsamplitude sowohl auf die Signalamplitude als auch auf dessen Form Einfluss. Für kleine Modulationsamplituden im Bereich  $50 \text{ mV} \leq U_m \leq 400 \text{ mV}$  bleibt die Geometrie der Resonanz unverändert während die Signalamplitude stark anwächst. Für  $U_m \geq 400 \text{ mV}$  sättigt die Signalamplitude (und fällt sogar wieder leicht) während die Resonanz "aufspaltet" und beide Peaks in entgegengesetzte Richtungen verschoben und verbreitert werden. Das Anwachsen der Amplitude, der Sättigungseffekt und die Verschiebung der Peaks lassen sich leicht verstehen, wenn man sich das Zustandekommen des

Signal in Erinnerung ruft (siehe hierzu auch Abb. 29). Erhöht man die Modulationsamplitude des Magnetfeldes, steigt entsprechend auch die Amplitude des Ausgangssignals<sup>5</sup>. Ist die Modulationsamplitude nun im Bereich der Resonanzbreite beginnt der Abtastprozess schon vor und nach der Resonanz eine Amplitudendifferenz  $\Delta I$  zu messen, da dann  $B_0 - B_m$  noch vor der Resonanz ( $I = 0$ ) aber  $B_0 + B_m$  schon auf der Resonanz ( $I \neq 0$ ) liegt. Folglich wandern die Peaks immer weiter nach außen. Die Tatsache, dass für sehr große Amplituden  $U_m$  zwischen den Peaks sogar ein Plateau entsteht, kann man sich als "Überspringen" der eigentlichen Resonanz vorstellen. An diesen Stellen liegen  $B_0 - B_m$  und  $B_0 + B_m$  links bzw. rechts *neben* der Resonanz; die Intensitätsdifferenz verschwindet folglich. Auch die Sättigung lässt sich in diesem Bild verstehen. Die Maximale Signalamplitude  $\Delta I$  ist genau dann erreicht, wenn  $B_0 - B_m$  neben der Resonanz und  $B_0 + B_m$  auf ihrem Maximum  $I_0$  liegt (oder umgekehrt). Daher ist  $\Delta I$  durch  $I_0$  nach oben beschränkt.

Im Experiment gilt es also die Modulationsamplitude so groß wie möglich zu wählen, ohne dass die beschriebenen Deformationseffekte zum tragen kommen. Aus den Abbildungen 48 und 50 ist ersichtlich, dass der Bereich  $200 \text{ mV} \leq U_m \leq 400 \text{ mV}$  diesen Anforderungen entspricht. Wir haben bei unseren Messungen meistens  $U_m = 400 \text{ mV}$  verwendet. Sind die Resonanzen breiter als die von DPPH (z.B. die von  $\text{Cu}^{2+}$ ), können auch größere Amplituden gewählt werden, sodass die gemessene Signalstärke ansteigt.

- **Mikrowellenleistung:**

Die DPPH-Spektren bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen im Bereich von 9 dB bis 20 dB sind in Abb. 49 dargestellt. Zudem wurden die Signalamplituden in Abb. 51 über die Dämpfung aufgetragen. Man erkennt, dass die Signalamplitude stetig von der Mikrowellenleistung abhängt und mit dieser fällt – dies ist nicht weiter überraschend. Die Form der Resonanzen bleibt in dem von uns untersuchten Leistungsbereich weitgehend unverändert. Für noch größere Leistungen würde man eine Verbreiterung der Linien erwarten (*power-broadening*). Generell empfiehlt es sich also bei möglichst großen Mikrowellenleistungen zu messen, solange die Linienbreite dadurch nicht beeinflusst wird. Allerdings darf der Strom durch die Detektordiode einen technisch bedingten kritischen Wert nicht übersteigen; dies begrenzt die Mikrowellenleistung nach oben. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass der Lock-In-Verstärker bei zu hohen Eingangssignalpegeln übersteuert (Eingangsverstärkung anpassen).

Bei unseren Messungen wurden Dämpfungen im Bereich  $10 \text{ dB} \leq A \leq 12 \text{ dB}$  verwendet. Für Dämpfungen unter 9 dB war keine Messung möglich, da hier der Strom durch die Detektordiode den kritischen Wert übersteigt. Aus diesem Grund endet die Messreihe in Abb. 49 auch bei 9 dB.

### 2.2.5 Hyperfeinstruktur von DPPH

Die Strukturformel in Abb. 44 deutet an, dass das paramagnetische Elektron mit den Kernspins der beiden Stickstoffatome ( $I = 1$ ) eine Hyperfeinwechselwirkung eingehen sollte. Bisher wurde in den ESR-Spektren von polykristallinem DPPH aber nur eine einzelne Resonanz beobachtet. Wie in den Grundlagen erläutert führt die dipolare Wechselwirkung auf Grund ihrer Anisotropie zu einer Linienverbreiterung in amorphen oder polykristallinen Feststoffen. Weiterhin kann die Spindiffusion zwischen paramagnetischen Molekülen zu Linienverbreiterungen führen (geringere Lebensdauer der Spinzustände). Der Spinaustausch ist um so größer, je höher die Konzentration von DPPH ist. Um die Hyperfeinstruktur von DPPH auflösen zu können (wir erwarten 5 Linien, wie in Abb. 24 beschrieben), müssen wir von der polykristallinen Probe

<sup>5</sup>Man beachte, dass das Spektrometer nicht direkt die Ableitung der Resonanz, sondern vielmehr  $\Delta I = \frac{dI}{dB} \cdot \Delta B$  ausgibt. Es ist zwar  $\Delta I \propto \frac{dI}{dB}$  aber eben auch  $\Delta I \propto \Delta B \propto U_m$ .

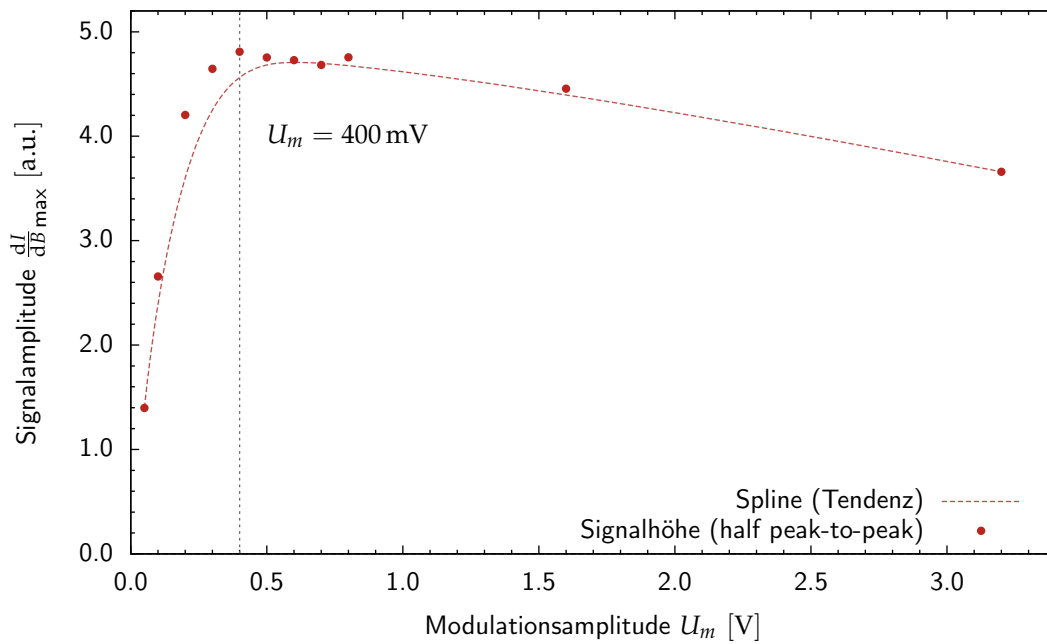


ABBILDUNG 50 : Abhängigkeit der Signalamplitude von der **Modulationsamplitude**  $U_m$ . Die Daten sind den Kurven aus Abb. 48 entnommen.

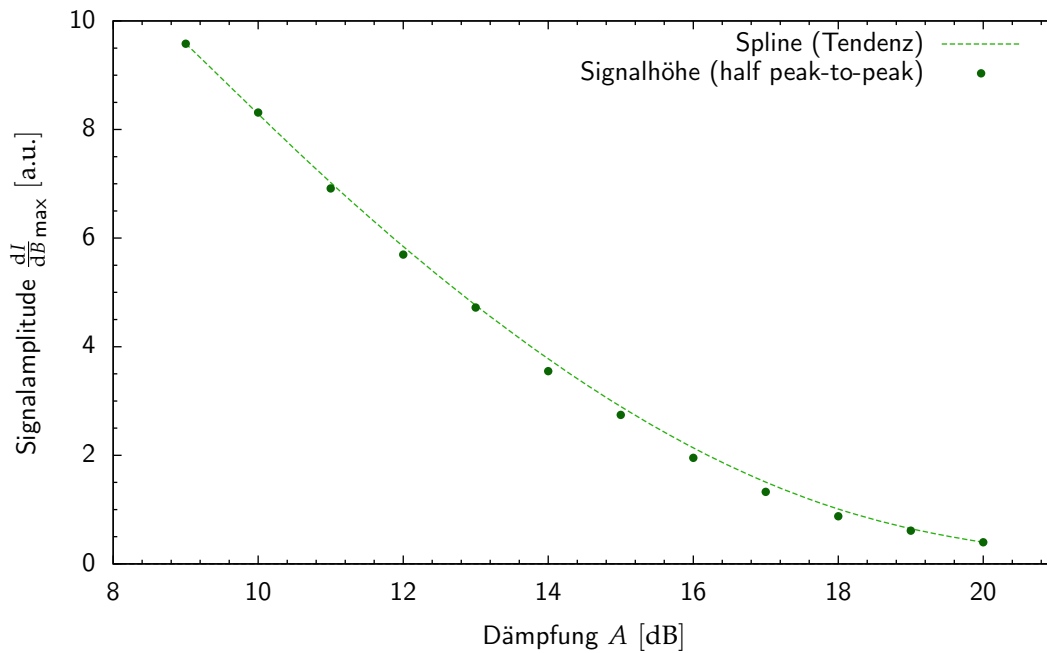


ABBILDUNG 51 : Abhängigkeit der Signalamplitude von der **Mikrowellenleistung**. Aufgetragen ist die Signalamplitude gegen die Dämpfung in dB. Die Daten sind den Kurven aus Abb. 49 entnommen.

zu gelöstem DPPH übergehen. Dort können die DPPH-Moleküle frei rotieren und die dipolare Wechselwirkung wird ausgemittelt (*motional narrowing*). Des Weiteren erwarten wir schmalere Resonanzen für geringere DPPH-Konzentrationen, da dort die Spindiffusion erschwert ist.

Tatsächlich lassen sich diese Effekte im Experiment nachweisen. Hierzu haben wir die ESR-Spektren von DPPH-Lösungen mit den Verhältnissen 1 : 50 (stark verdünnt), 1 : 30 und 1 : 0.7 (schwach verdünnt) aufgenommen. Diese sind in Abb. 52 dargestellt. Während für die schwach verdünnte Lösung nur eine Resonanz mit angedeuteten Nebenresonanzen zu erkennen ist, wird für die beiden stärker verdünnten Lösungen die Hyperfeinstruktur mit ihren 5 Linien sichtbar. Auf Grund der geringen Spindichte in der 1 : 50-Probe ist natürlich auch das ESR-Signal stark reduziert; damit sinkt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis drastisch und das Spektrum beginnt im Rauschen unterzugehen. Wir schließen aus der starken Konzentrationsabhängigkeit der Sichtbarkeit der HFS, dass in unserem Fall der *Spin-Austausch* hauptverantwortlich ist für die Linienverbreiterung und das Verschwinden der HFS bei hochkonzentriertem bzw. polykristallinem DPPH.

Um die Breite der in Abb. 52 dargestellten Resonanzen zu bestimmen, fitten wir differentielle Lorentzkurven an die Messpunkte an. Die 5 Absorptionslinien können in guter Näherung als Summe von 5 Lorentzkurven beschrieben werden<sup>6</sup>. Wir setzen als Fitfunktion also die Summe 5 differentielle Lorentzkurven

$$\frac{dI}{dB} \equiv \frac{dI_{\text{Lorentz}}(B_0)}{dB_0} = - \sum_{i=1}^5 \frac{8I_0^{(i)}}{(\Delta B_{1/2}^{(i)})^2} \cdot (B_0 - B_0^{\text{Res},i}) \left\{ 1 + \left[ \frac{2(B_0 - B_0^{\text{Res},i})}{\Delta B_{1/2}^{(i)}} \right]^2 \right\}^{-2} \quad (108)$$

an. Hierbei beschreibt  $B_0^{\text{Res},i}$  die Hyperfeinstrukturaufspaltung und wir setzen die Form

$$B_0^{\text{Res},i} = \begin{cases} B_0^{\text{Res}} + 2A^{(1)} & \text{für } i = 1 \\ B_0^{\text{Res}} + A^{(2)} & \text{für } i = 2 \\ B_0^{\text{Res}} & \text{für } i = 3 \\ B_0^{\text{Res}} - A^{(3)} & \text{für } i = 4 \\ B_0^{\text{Res}} - 2A^{(4)} & \text{für } i = 5 \end{cases} \quad (109)$$

an. Auf diese Weise erhalten wir als Fitparameter direkt die 4 zu den Resonanzen gehörenden Hyperfeinstrukturaufspaltungen  $A^{(i)}$ . Weiterhin erhalten wir den Flussdichtewert  $B_0^{\text{Res}}$  der zentralen Resonanz, die Amplituden  $I_0^{(i)}$  der einzelnen Absorptionskurven sowie deren Halbwertsbreiten (FWHM)  $\Delta B_{1/2}^{(i)}$ . Die Fitkurven sind in Abb. 52 dargestellt; sie beschreiben den Verlauf der ebenfalls abgebildeten Messpunkte recht gut. Die Fitparameter sind in den Tabellen 4, 5 und 6 gelistet.

Konzentration	FWHM der fünf Resonanzen					Mittelwert
	$\Delta B_{1/2}^{(1)}$	$\Delta B_{1/2}^{(2)}$	$\Delta B_{1/2}^{(3)}$	$\Delta B_{1/2}^{(4)}$	$\Delta B_{1/2}^{(5)}$	
$C_{\text{DPPH}}$	[mT]	[mT]	[mT]	[mT]	[mT]	[mT]
[1]	[mT]	[mT]	[mT]	[mT]	[mT]	[mT]
0.020 (1:50)	(1.235)	1.289	1.506	1.389	(1.641)	<b>1.40</b> ( $\pm 0.11$ )
0.033 (1:30)	(1.313)	1.478	1.405	1.514	(1.271)	<b>1.47</b> ( $\pm 0.06$ )
1.429 (1:0.7)	(1.290)	1.678	1.993	1.863	(0.934)	<b>1.85</b> ( $\pm 0.17$ )

TABELLE 4 : Linienbreiten  $\Delta B_{1/2}$  der fünf Resonanzen der Hyperfeinstruktur von DPPH in Lösung. Nimmt die Konzentration von DPPH ab, sinkt auch die Linienbreite und die Hyperfeinstruktur wird beobachtbar.

Die Linienbreiten sind in Tabelle 4 nach Peak und Konzentration aufgeschlüsselt. Beim Fitten stellt sich heraus, dass vorallem die Parameter der äußeren Resonanzen (1 und 5) hochgradig instabil sind. Leichte Veränderungen der Startparameter können dazu führen, dass die schwachen

<sup>6</sup>Wir vernachlässigen also gegebenenfalls vorhandene Wechselwirkungen zwischen benachbarten Resonanzen.

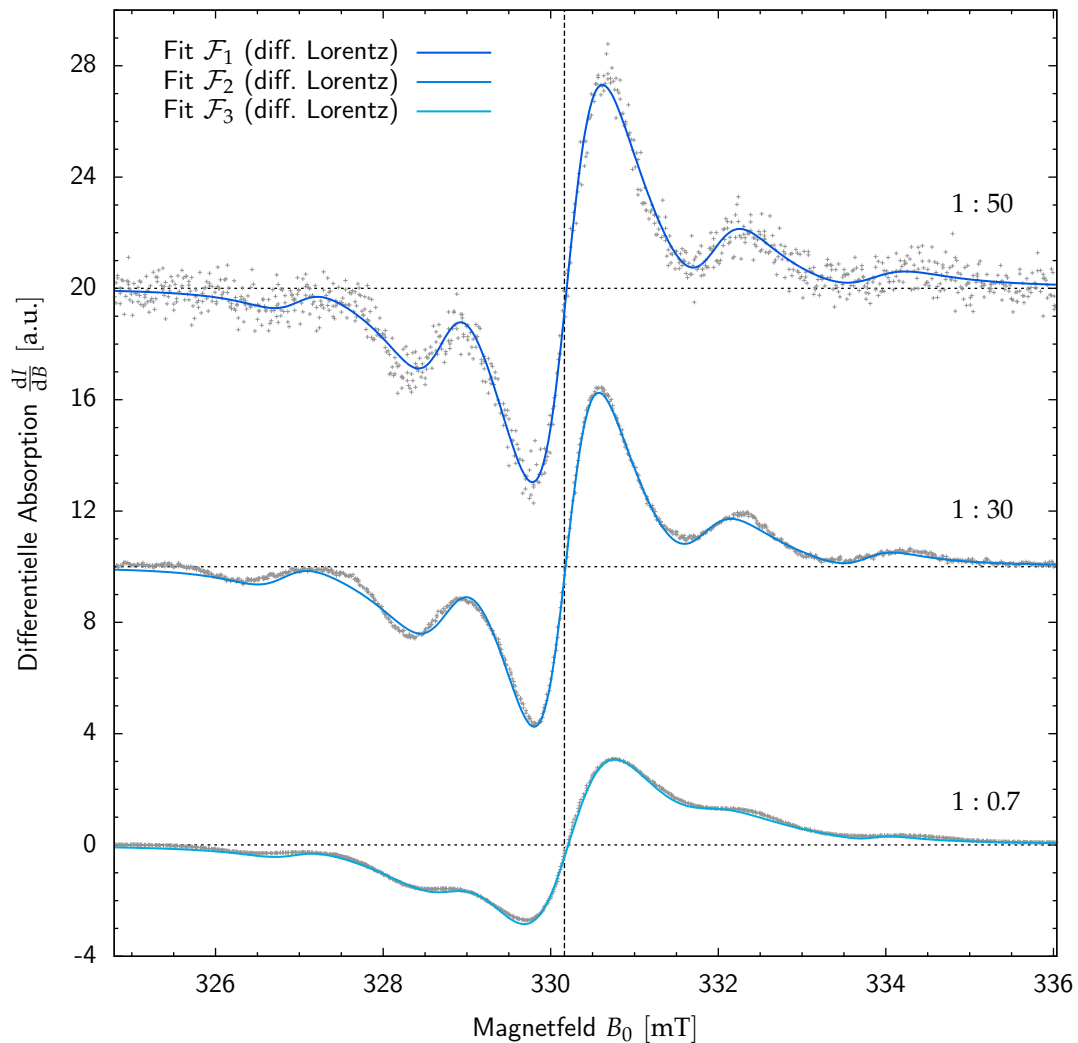


ABBILDUNG 52 : ESR-Spektren von gelöstem DPPH mit unterschiedlichen Verdünnungsgraden. Für die schwach verdünnte DPPH-Lösung (1 : 0.7) ist die Hyperfeinstruktur nur andeutungsweise zu erkennen. Die starken Wechselwirkungen zwischen den DPPH-Molekülen führen zu Linienverbreiterungen. Für stärker verdünnte Lösungen (1 : 30 und 1 : 50) wird die Hyperfeinstruktur sichtbar – man erkennt alle 5 erwarteten Linien. Für die stark verdünnte Lösung ist das ESR-Signal schwach und Rauschen beginnt das Spektrum zu stören.

äußeren Resonanzen im Fit "verschwinden" oder ins Unendliche geschoben werden. Generell scheinen die Fitparameter der äußeren Resonanzen stärker fehlerbehaftet zu sein als die Werte der stärker ausgeprägten Peaks. Wir mitteln daher die Linienbreiten über die Resonanzen 2, 3 und 4 und erhalten die Werte in der rechten Spalte von Tabelle 4. Die Fehlerabschätzungen sind hier durch die maximale Differenz zwischen Mittelwert und den Messwerten gegeben. Man erkennt hier (zumindest tendenziell), dass die Linienbreiten mit zunehmender Verdünnung abnehmen, die Resonanzen also "schärfer" werden. Speziell zwischen der 1 : 0.7-Probe und den beiden stärker verdünnten Proben lässt sich dieser Effekt beobachten.

Konzentration	Intensitäten der fünf Resonanzen					Verhältnis
	$I_0^{(1)}$	$I_0^{(2)}$	$I_0^{(3)}$	$I_0^{(4)}$	$I_0^{(5)}$	
$C_{\text{DPPH}}$	[a.u.]	[a.u.]	[a.u.]	[a.u.]	[a.u.]	
[1]	[a.u.]	[a.u.]	[a.u.]	[a.u.]	[a.u.]	
0.020 (1:50)	-0.353	-1.714	-8.711	-1.440	-0.442	<b>1:5:25:4:1</b>
0.033 (1:30)	-0.380	-1.737	-6.928	-1.228	-0.286	<b>1:5:18:3:1</b>
1.429 (1:0.7)	-0.156	-0.771	-4.981	-0.582	-0.062	<b>1:5:32:4:0</b>

TABELLE 5 : Peakhöhe  $I_0$  der fünf Resonanzen der Hyperfeinstruktur von DPPH in Lösung. Die Intensitätsverhältnisse stimmen offensichtlich *nicht* mit den Erwartungen überein.

In Tabelle 5 sind die Maxima der Absorptionskurven gelistet. Bildet man die Verhältnisse (normiert auf  $I_0^{(1)}$ ), erkennt man zweierlei. Zum einen sind die Intensitäten nahezu symmetrisch um den zentralen Peak verteilt. Zum anderen nehmen sie von 1 über 2 nach 3 stark zu. Dies lässt sich natürlich auch aus Abb. 52 ablesen. Allerdings erwarten wir der Theorie zufolge (siehe Abb. 24) Peaks mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 3 : 2 : 1. Dies ist offensichtlich nicht der Fall<sup>7</sup>. Die Signifikanz der Abweichung lässt entweder auf einen Fehler bei der Auswertung oder einen systematischen Effekt schließen; ein statistischer Fehler vermag die systematische Dominanz der zentralen Resonanz nicht zu erklären.

Trotz der starken Abweichung vom theoretischen Verhältnis lassen sich Resonanzen *gleicher* Intensität ausschließen. Damit folgt sofort, dass das paramagnetische Elektron an mindestens *zwei* Kerne koppelt. Betrachtet man die Strukturformel in Abb. 44, so kann es sich nur um die beiden *zentralen* Stickstoffatome handeln. Die 5 beobachteten Resonanzen lassen sich dann nur erklären, wenn der Kernspin von  $^{14}\text{N}$

$$I_N = 1$$

ist; denn dann gilt  $2(I_{N,1} + I_{N,2}) + 1 = 5$ . Dies stimmt mit dem Literaturwert überein, siehe z.B. [11].

Konzentration	Hyperfeinaufspaltungen				Mittelwert
	$A^{(1)}$	$A^{(2)}$	$A^{(3)}$	$A^{(4)}$	
$C_{\text{DPPH}}$	[mT]	[mT]	[mT]	[mT]	$A$
[1]	[mT]	[mT]	[mT]	[mT]	[mT]
0.020 (1:50)	1.601	1.481	1.741	1.822	<b>1.661</b> ( $\pm 0.18$ )
0.033 (1:30)	1.679	1.405	1.630	1.788	<b>1.626</b> ( $\pm 0.22$ )
1.429 (1:0.7)	1.626	1.369	1.576	1.820	<b>1.598</b> ( $\pm 0.23$ )
<b>Gesamtmittelwert</b>					<b>1.628</b> ( $\pm 0.03$ )

TABELLE 6 : Hyperfeinaufspaltung  $A$  zwischen den fünf Resonanzen von DPPH in Lösung. Die Aufspaltungen ändern sich nur marginal für die unterschiedlichen Konzentrationen.

In Tabelle 6 sind schließlich noch die Hyperfeinstrukturaufspaltungen  $A^{(i)}$  der einzelnen Peaks aufgelistet. Da der Theorie zufolge die 5 Resonanzen des HFS-Spektrums äquidistant

<sup>7</sup>Selbst wenn man anstatt der Amplituden die *Fläche* unter den Resonanzkurven vergleicht, wie man es korrekterweise tun müsste, ergibt sich eine überproportional starke zentrale Resonanz

sein sollten, mitteln wir die 4 Werte und erhalten die Aufspaltungen für die drei Proben. Wir wählen als Hyperfeinaufspaltung von DPPH die der 1 : 50-Probe

$$A_{\text{DPPH}} \equiv A_{\text{N}} = (1.66 \pm 0.18) \text{ mT}$$

da hier die Linienbreiten am geringsten sind. Die Fehlerabschätzungen sind wieder durch die maximale Differenz zwischen Mittelwert und den Messwerten gegeben.

### 2.2.6 g-Tensor von $\text{Cu}^{2+}$

Im Folgenden sollen die Hauptwerte des  $\mathbf{g}$ -Tensors in Kupfersulfat-Pentahydrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) bestimmt werden. Auf Grund der Kristallstruktur von  $\text{CuSO}_4$  ist der Wert von  $g$  für das ungepaarte Elektron in  $\text{Cu}^{2+}$  richtungsabhängig. Wie in den Grundlagen beschrieben, lässt sich der  $\mathbf{g}$ -Tensor dann (i.d.R.) durch seine zwei Eigenwerte oder Hauptwerte  $g_{\perp}$  und  $g_{\parallel}$  charakterisieren. Da wir eine polykristalline Probe betrachten, sind alle möglichen Ausrichtungen des Kristalls zum externen Magnetfeld gleichzeitig realisiert. Als Resultat erhält man einen asymmetrisch verbreiterten Absorptionspeak. Rechnungen zeigen [12, 13], dass die Form des Peaks durch die beiden Hauptwerte bestimmt wird. Umgekehrt lassen sich durch eine Vermessung des asymmetrischen Peaks die Hauptwerte zurückgewinnen.

Zu diesem Zweck nehmen wir ein ESR-Spektrum der polykristallinen Kupfersulfat-Probe auf; dieses ist in Abb. 53 dargestellt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass hier die Ableitung des Absorptionspeaks aufgetragen ist, erkennt man leicht, dass letzterer unterschiedlich steile Flanken aufweist, also asymmetrisch ist. Da sich sowohl die Auswertungsverfahren als auch die Ergebnisse in den Referenzen [12] und [13] unterscheiden, wollen wir im Folgenden beide Methoden anwenden. Wir beginnen mit einer ausführlichen Diskussion der Ergebnisse nach [12] und schließen das Kapitel mit einer kürzeren Auswertung nach [13] ab.

**Berechnung von  $g$  nach [12]** Wie in Ref. [12] gezeigt, lassen sich aus der Lage der Peaks in Abb. 53 die Werte für  $g_{\perp}$  und  $g_{\parallel}$  berechnen<sup>8</sup>. Wir benutzen ein neues DPPH-Spektrum zur Magnetfeldkalibrierung (siehe DPPH-Resonanz in Abb. 53). Hierfür ergeben sich die Parameter  $U_{\text{DPPH}} = 133.016 \text{ mV}$  und  $f_0 = 9.515 \text{ GHz}$ . Mit dem bekannten  $g$ -Faktor von DPPH finden wir den Zusammenhang

$$\frac{B_0(U_{\text{H}})}{\text{mT}} = 2.5508 \cdot \frac{U_{\text{H}}}{\text{mV}}. \quad (110)$$

Vergleichen wir den neuen Proportionalitätsfaktor (2.5508) mit dem in Abschnitt 2.2.3 berechneten (2.4984), fällt eine kleine Differenz auf. Diese ist auf die thermische Drift der Hall-Spannung zurückzuführen, vermutlich verursacht durch die Erwärmung bestimmter Bauteile (z.B. der Hall-Sonde) im Resonator. Offensichtlich führt die verstrichene Zeit zwischen den Aufnahmen des DPPH-Spektrums und des zu analysierenden Spektrums zu einem Magnetfeldfehler. Die Relevanz dieses Fehlers wird weiter unten behandelt.

Zur Berechnung der Hauptwerte des  $\mathbf{g}$ -Tensors messen wir die Frequenz der Mikrowellen und erhalten  $f_0 = 9.508 \text{ GHz}$ <sup>9</sup>. Wir lesen dann aus Abb. 53 die Magnetfelder beider Peaks ab und erhalten über die Resonanzbedingung

$$\begin{aligned} B_{\perp} = 296.927 \text{ mT} & \Rightarrow g_{\perp} = \frac{hf_0}{B_{\perp}\mu_B} = 2.288 \approx 2.29 \\ B_{\parallel} = 322.436 \text{ mT} & \Rightarrow g_{\parallel} = \frac{hf_0}{B_{\parallel}\mu_B} = 2.107 \approx 2.11. \end{aligned}$$

Es handelt sich also in beiden Fällen um fast reinen Spinmagnetismus. Die Anisotropie des Kristalls drückt sich durch die unterschiedlichen Werte der  $g$ -Faktoren aus.

<sup>8</sup>Man beachte, dass üblicherweise der *Nulldurchgang* der Ableitung zur Bestimmung des (isotropen)  $g$ -Faktors verwendet wird.

<sup>9</sup>Diese muss natürlich *nicht* mit der für die Magnetfeldkalibrierung verwendeten Frequenz übereinstimmen.

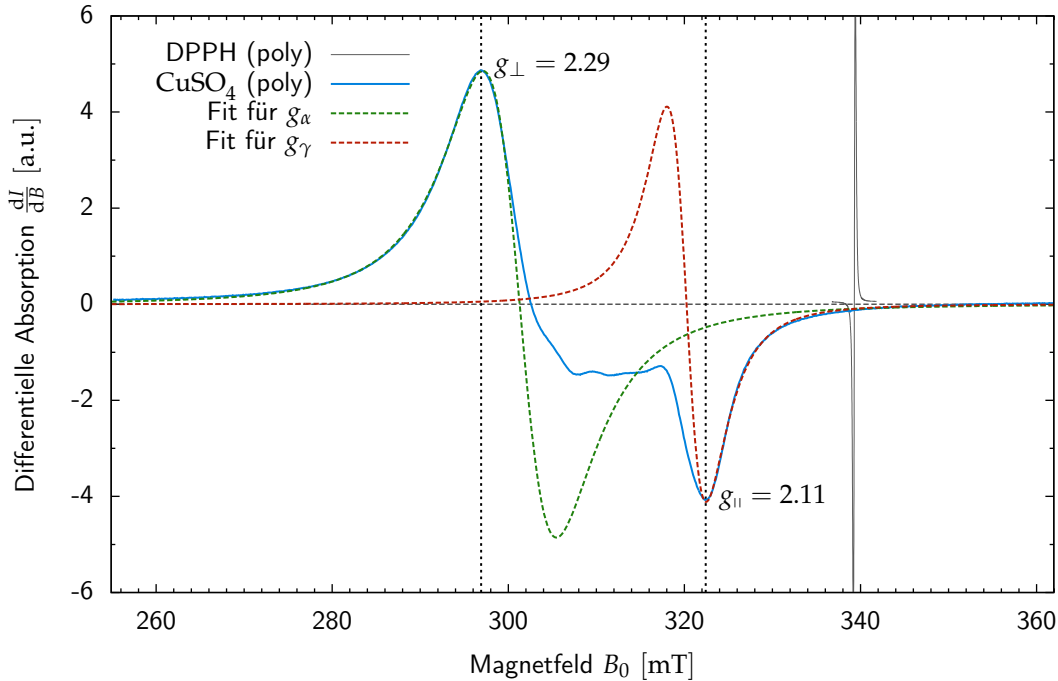


ABBILDUNG 53 : ESR-Spektrum von polykristallinem Kupfersulfat-Pentahydrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) mit den zwei Hauptwerten  $g_{\perp}$  und  $g_{\parallel}$  des  $\mathbf{g}$ -Tensors. Nach der Magnetfeldkalibrierung mittels der eingezeichneten DPPH-Resonanz lassen sich die beiden Hauptwerte bei bekannter Mikrowellenfrequenz berechnen. Die so bestimmten Werte  $g_{\perp} = 2.29$  und  $g_{\parallel} = 2.11$  stimmen gut mit den Literaturwerten aus [12] überein. Die beiden Fitkurven werden im Zusammenhang der zweiten Auswertungsmethode nach [13] benötigt.

Wir wollen im Folgenden eine Abschätzung des durch die thermische Drift der Hall-Spannung verursachten Fehlers geben. Da ein potentieller Frequenzfehler  $\Delta(f_0)$  nur geringen Einfluss ( $\Delta(f_0) \sim 1 \text{ MHz} \Rightarrow \Delta(g) \sim 10^{-4}$ ) auf die  $g$ -Faktoren hat, vernachlässigen wir diesen. Für die Abschätzung des Magnetfeldfehlers  $\Delta(B)$  benutzen wir die bisher berechneten Konvertierungsfaktoren

$$\alpha_1 = 2.4984 \quad \text{und} \quad \alpha_2 = 2.5508$$

mit  $\frac{B_0(U_H)}{\text{mT}} = \alpha_i \cdot \frac{U_H}{\text{mV}}$ . Das DPPH-Spektrum zu  $\alpha_1$  wurde um 10:03 Uhr und das zu  $\alpha_2$  um 12:46 Uhr aufgenommen. Damit ergibt sich die mittlere Drift

$$\dot{\alpha} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\Delta t} = \frac{2.5508 - 2.4984}{163 \text{ min}} \approx 3.2147 \cdot \frac{10^{-4}}{\text{min}}. \quad (111)$$

Da das zweite DPPH-Spektrum um 12:46 Uhr und das  $\text{CuSO}_4$ -Spektrum um 16:35 Uhr aufgenommen wurden, liegt zwischen beiden Messreihen eine Zeitspanne von  $\Delta t = 229 \text{ min}$ . Wir erhalten also bei linearer Approximation eine Drift von  $\Delta(\alpha) = \dot{\alpha} \cdot \Delta t \approx 0.0736$ . Die oben betrachteten Hall-Spannungen liegen im Bereich  $U_H \sim 120 \text{ mV}$ . Damit ergibt sich als *Größenordnung* des durch die thermische Drift verursachten Magnetfeldfehlers

$$\Delta(B) = \Delta(\alpha) \frac{U_H}{\text{mV}} \text{ mT} \approx 9 \text{ mT}. \quad (112)$$

Bei den gemessenen magnetischen Flussdichten  $B \sim 300 \text{ mT}$  beläuft sich der relative Fehler also

auf  $\delta B \approx 3\%$ . Mittels Fehlerfortpflanzung finden wir schließlich

$$\Delta(g_{\perp}) = \frac{hf_0}{B_{\perp}^2 \mu_B} \cdot \Delta(B) \approx 0.069$$

$$\Delta(g_{\parallel}) = \frac{hf_0}{B_{\parallel}^2 \mu_B} \cdot \Delta(B) \approx 0.059$$

und damit

$$g_{\perp} = 2.29 \pm 0.07 \quad \text{sowie} \quad g_{\parallel} = 2.11 \pm 0.06. \quad (113)$$

Der Fehler geht also hauptsächlich auf die Magnetfeldunsicherheit zurück und die Vernachlässigung des Frequenzfehlers war gerechtfertigt. Die relativen Fehler belaufen sich auf  $\delta g_{\perp} \approx 3\%$  und  $\delta g_{\parallel} \approx 3\%$ . Der durch die in den Spektren teils drastisch erscheinenden Drift hervorgerufene Fehler hält sich also in Grenzen. Vergleichen wir die gemessenen Werte mit den Literaturwerten  $g_{\perp}^* = 2.27$  und  $g_{\parallel} = 2.08$  (aus Ref. [12]), finden wir die relativen Abweichungen

$$\delta g_{\perp} = \frac{g_{\perp} - g_{\perp}^*}{g_{\perp}^*} = 0.8\%$$

$$\delta g_{\parallel} = \frac{g_{\parallel} - g_{\parallel}^*}{g_{\parallel}^*} = 1.3\%.$$

Unsere geringen Fehlergrenzen finden also Bestätigung in ebenso geringen Abweichungen von den Literaturwerten. Letztendlich lässt sich sagen, dass die Vermessung der Hauptwerte des  $g$ -Tensors von polykristallinem Kupfersulfat-Pentahydrat mit dem verwendeten Aufbau bei hoher Genauigkeit möglich ist.

**Berechnung von  $g$  nach [13]** Nach Ref. [13] erstreckt sich die asymmetrische Resonanz auf Grund von starken Spin-Austauschwechselwirkungen von  $g_{\alpha}$  bis  $g_{\gamma}$ , wobei der Peak bei  $g_{\alpha}$  liegt.  $\alpha$  und  $\gamma$  bezeichnen hier festgelegte Richtungen bezüglich der Kristallstruktur von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Die Umrechnung in  $g_{\perp}$  und  $g_{\parallel}$  erfolgt gemäß

$$g_{\alpha}^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \varphi + g_{\perp}^2 \sin^2 \varphi \quad (114)$$

$$g_{\gamma} = g_{\perp} \quad (115)$$

wobei  $\varphi = 41^\circ$  den halben Winkel zwischen den tetragonalen Achsen von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bezeichnet. Um  $g_{\alpha}$  und  $g_{\gamma}$  zu bestimmen, müssen wir die Nulldurchgänge der differentiellen Absorption der zugehörigen Resonanzen aus den Daten in Abb. 53 ablesen. Da sich die Resonanzen beider Landé-Faktoren überdecken, sind die eigentlichen Nulldurchgänge in Abb. 53 nicht mehr zu erkennen (analog weist der eigentliche Resonanzpeak keine *zwei* Maxima auf sondern "Knicke").

Um diesem Problem zu begegnen, fitten wir zwei *unabhängige* differentielle Lorentzkurven

$$\frac{dI}{dB} \equiv \frac{dI_{\text{Lorentz}}(B_0)}{dB_0} = -\frac{8I_0}{(\Delta B_{1/2})^2} \cdot (B_0 - B_0^{\text{Res}}) \left\{ 1 + \left[ \frac{2(B_0 - B_0^{\text{Res}})}{\Delta B_{1/2}} \right]^2 \right\}^{-2} \quad (116)$$

jeweils von links bzw. rechts an die markanten Peaks in Abb. 53. Mittels dieser Kurven erhalten wir die Nulldurchgänge bei  $B_0^{\text{Res},\alpha} \equiv B_{\alpha} = 301.288 \text{ mT}$  und  $B_0^{\text{Res},\gamma} \equiv B_{\gamma} = 320.242 \text{ mT}$ . Diese nähern also die Resonanzen eines Systems an, das nur zwei unabhängige Übergänge mit  $g_{\alpha}$  und  $g_{\gamma}$  aufweist. Mit der Frequenz  $f_0 = 9.508 \text{ GHz}$  erhalten wir die Werte

$$g_{\alpha} = \frac{hf_0}{B_{\alpha} \mu_B} = 2.254$$

$$g_{\gamma} = \frac{hf_0}{B_{\gamma} \mu_B} = 2.121.$$

Schließlich folgt für die Hauptwerte des  $g$ -Tensors

$$g_{\perp} = g_{\gamma} = 2.12$$

$$g_{\parallel} = \sqrt{\frac{g_{\alpha}^2 - g_{\gamma}^2 \sin^2 \varphi}{\cos^2 \varphi}} = 2.35.$$

Ein Vergleich mit den Literaturwerten aus [13],  $g_{\perp}^* = 2.05$  und  $g_{\parallel}^* = 2.38$ , liefert die relativen Abweichungen  $\delta g_{\perp} = 3.4\%$  und  $\delta g_{\parallel} = -1.2\%$ . Es ist offensichtlich, dass diese Ergebnisse nicht mit denen aus [12] in Einklang zu bringen sind; weder die Werte noch die Größenverhältnisse von  $g_{\perp}$  und  $g_{\parallel}$  stimmen überein. Der Grund hierfür liegt entweder in den nicht ganz durchsichtigen Bezeichnungsschemata beider Paper oder in den Tiefen ihrer Rechenwege verborgen.

### 2.2.7 ESR-Analyse von $Mn^{2+}$

Im Folgenden soll der  $g$ -Faktor und die Hyperfeinstrukturaufspaltung  $A_{Mn}$  des ungepaarten Elektrons in  $Mn^{2+}$  (Isotop  $^{55}Mn$ ) bestimmt werden. Hierfür nehmen wir das ESR-Spektrum einer wässrigen  $Mn^{2+}$ -Lösung auf. Auf Grund der Verdünnung ist der Spinaustausch gering und die Hyperfeinstruktur kann aufgelöst werden. Das ESR-Spektrum ist in Abb. 54 dargestellt.

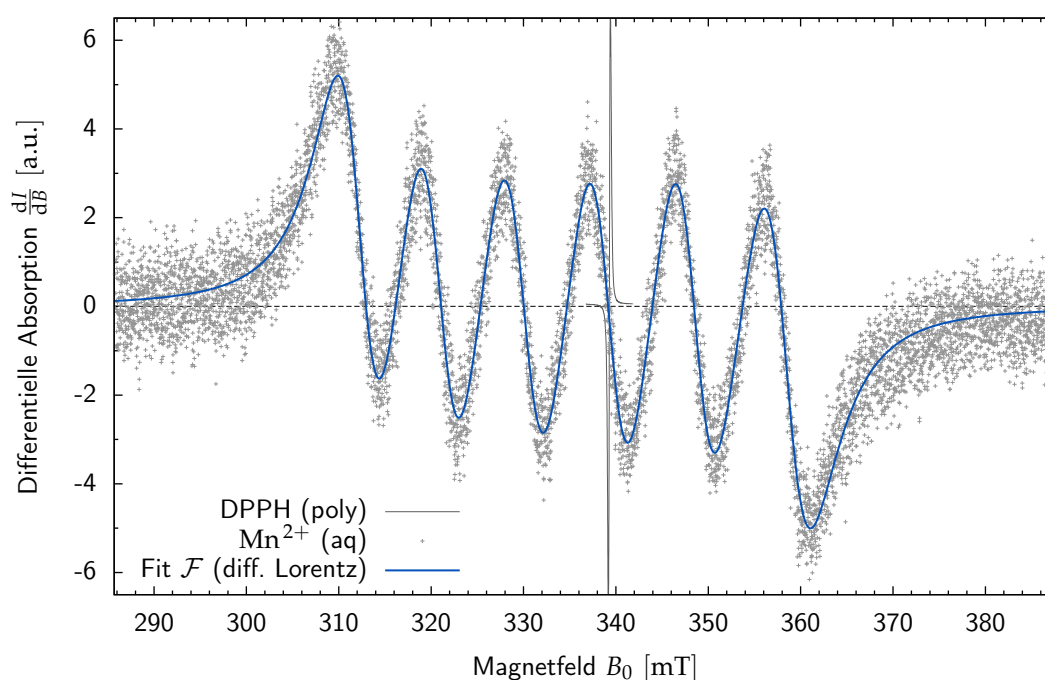


ABBILDUNG 54 : ESR-Spektrum der wässrigen  $Mn^{2+}$ -Lösung. Deutlich sind die 6 Resonanzen der Hyperfeinstruktur zu erkennen. Die Magnetfeldkalibrierung erfolgt über die ebenfalls dargestellte DPPH-Resonanz. Die Fitkurve ergibt sich als Summe von 6 differentiellen Lorentzkurven.

Um das Spektrum quantitativ analysieren zu können, fitten wir 6 differentielle Lorentzkurven an die Daten. Wir setzen also

$$\frac{dI}{dB} \equiv \frac{dI_{\text{Lorentz}}(B_0)}{dB_0} = - \sum_{i=1}^6 \frac{8I_0^{(i)}}{(\Delta B_{1/2}^{(i)})^2} \cdot (B_0 - B_0^{\text{Res},i}) \left\{ 1 + \left[ \frac{2(B_0 - B_0^{\text{Res},i})}{\Delta B_{1/2}^{(i)}} \right]^2 \right\}^{-2} \quad (117)$$

an und erhalten für jede Resonanz die Intensität  $I_0^{(i)}$ , die Linienbreite  $\Delta B_{1/2}^{(i)}$  sowie die Resonanzflussdichte  $B_0^{\text{Res},i}$ . gnuplot liefert die in Tabelle 7 gelisteten Parameter. Um den  $g$ -Faktor zu berechnen, messen wir die Mikrowellenfrequenz und erhalten  $f_0 = 9.517 \text{ GHz}$ . Wir gehen weiterhin davon aus, dass die Lage der *unaufgespaltenen* Resonanz durch das arithmetische Mittel  $B_0^{\text{Res}} = 334.91 \text{ mT}$  der 6 Einzelresonanzen gegeben ist<sup>10</sup>. Mit diesen Werten erhalten wir schließlich

$$g_{\text{Mn}} = \frac{hf_0}{B_0^{\text{Res}} \mu_B} = 2.03.$$

Für eine Abschätzung des Fehlers durch die thermische Drift  $\dot{\alpha} \approx 3.2147 \cdot \frac{10^{-4}}{\text{min}}$  gehen wir wieder von der DPPH-Messung um 12:46 Uhr aus. Die  $\text{Mn}^{2+}$ -Messung wurde um 17:15 Uhr, also  $\Delta t = 269 \text{ min}$  später durchgeführt. Die Hall-Spannungen sind im Bereich von  $U_{\text{H}} \sim 130 \text{ mV}$ . Wir erhalten  $\Delta(\alpha) = \dot{\alpha} \cdot \Delta t \approx 0.0865$  und damit

$$\Delta(B) = \Delta(\alpha) \frac{U_{\text{H}}}{\text{mV}} \text{ mT} \approx 11 \text{ mT}. \quad (118)$$

Mittels Fehlerfortpflanzung finden wir schließlich

$$\Delta(g_{\text{Mn}}) = \frac{hf_0}{(B_0^{\text{Res}})^2 \mu_B} \cdot \Delta(B) \approx 0.068$$

und damit

$$g_{\text{Mn}} = 2.03 \pm 0.07. \quad (119)$$

Damit handelt es sich um reinen Spinmagnetismus. Durch das vergleichsweise "alte" DPPH-Spektrum ist der mögliche Magnetfeldfehler durch die Drift recht groß ( $\delta g_{\text{Mn}} = 3.4\%$ ). Dem hätte durch eine erneute DPPH-Messung entgegengewirkt werden können. Tatsächlich bietet sich folgendes Vorgehen an: Über den Tag verteilt werden mehrere Spektren der polykristallinen DPPH-Probe aufgenommen. Die so berechneten Kalibrierfaktoren  $\alpha(t)$  werden über die Uhrzeit aufgetragen und durch eine passende Funktion interpoliert. Anschließend lässt sich für jedes Spektrum, das an diesem Tag aufgenommen wurde, aus den Dateiinformatoren die Uhrzeit der Messung ablesen. Aus dem Kalibrierdiagramm erhält man dann den zu verwendenden Kalibrierfaktor in Abhängigkeit von der Uhrzeit.

Wir wollen noch die Hyperfeinstrukturaufspaltung angeben. Zu diesem Zweck sind in Tabelle 7 in der untersten Zeile die Differenzen der Magnetfelder aufeinanderfolgender Resonanzen gelistet. Der Theorie zufolge sollten diese alle identisch sein. Wir mitteln also und erhalten

$$A_{\text{Mn}} = (9.21 \pm 0.60) \text{ mT}$$

mit der Fehlerabschätzung als maximale Differenz zwischen Mittelwert und Messwerten. Zum Abschluss betrachten wir noch die Intensitäten in Tabelle 7. Deren Verhältnis ist ebenfalls angegeben (normiert auf den ersten Peak) und wir können für das  $\text{Mn}^{2+}$ -Spektrum folgern:

$$6 \text{ Linien mit Intensitätsverhältnis } 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1$$

Das Intensitätsverhältnis und die Linienzahl lässt den Schluss zu, dass das paramagnetische Elektron an genau *einen* Kern mit dem Kernspin

$$I_{\text{Mn}} = \frac{5}{2}$$

koppelt; denn dann ist  $2I_{\text{Mn}} + 1 = 6$ . Dies stimmt mit dem Literaturwert überein, siehe z.B. [14].

<sup>10</sup>Dies ist gerechtfertigt, da die Theorie eine *symmetrische* Aufspaltung vorhersagt.

		Hyperfeinstrukturresonanzen						Verhältnis
		1	2	3	4	5	6	
Intensität $I_0^{(i)}$	[a.u.]	29.53	30.55	31.64	30.37	30.89	32.37	1:1:1:1:1:1
								<b>Mittelwert</b>
FWHM $\Delta B_{1/2}^{(i)}$	[mT]	8.97	9.23	9.49	9.08	9.25	9.77	9.30 ( $\pm 0.3$ )
								<b>Mittelwert</b>
Resonanz $B_0^{\text{Res},i}$	[mT]	312.32	320.95	330.03	339.23	348.56	358.39	334.91
Aufspaltung $A^{(i)}$	[mT]	8.63	9.08	9.20	9.33	9.83	-	9.21 ( $\pm 0.6$ )

TABELLE 7 : Fitparameter der 6 differentiellen Lorentzkurven für das ESR-Spektrum von  $\text{Mn}^{2+}$ . Das Verhältnis der Intensitäten entspricht den Erwartungen. Der Mittelwert aller Resonanzen entspricht der Lage der unaufgespaltenen Resonanz und wird zur Berechnung des  $g$ -Faktors verwendet. Der Mittelwert der Hyperfeinstrukturaufspaltungen wird zur Spindichteberechnung herangezogen.

### 2.2.8 Berechnung der Spindichte am Ort des Kerns

Da die isotrope Hyperfeinaufspaltung von der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung abhängt, also der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin *am Ort des Kerns*, ist es wenig überraschend, dass aus  $A$  auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des paramagnetischen Elektrons am Kernort geschlossen werden kann. Da diese Wechselwirkung auch indirekt über Spinpolarisation (siehe Abschnitt 1.2.5) zustande kommen kann, führt man den Begriff der *Spindichte*  $|\Psi(0)|^2$  ein.

Nach Ref. [4] gilt für die Spindichte<sup>11</sup>

$$|\Psi(0)|^2 = \frac{3\tilde{A}}{2\mu_0 g_I \mu_K g_e \mu_B} \quad (120)$$

mit dem Kern-Landéfaktor  $g_I$ , dem Kernmagneton  $\mu_K$  sowie der Hyperfeinstrukturaufspaltung  $\tilde{A}$  in Einheiten der Energie. Über die Resonanzbedingung (49) finden wir den Zusammenhang  $g_e \mu_B A = \tilde{A}$  (hier für  $g_e > 0$ ). Damit folgt schließlich

$$|\Psi(0)|^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{A}{\mu_0 g_I \mu_K}. \quad (121)$$

Als Kern-Landéfaktoren sind  $g_I(^{55}\text{Mn}) = 1.3819$  und  $g_I(^{14}\text{N}) = 0.4038$  gegeben. In den vorherigen Abschnitten haben wir die Hyperfeinaufspaltungen

$$\begin{aligned} A_{\text{Mn}} &= (9.21 \pm 0.60) \text{ mT} \\ A_{\text{N}} &= (1.66 \pm 0.18) \text{ mT} \end{aligned}$$

berechnet. Damit folgen die Spindichten der paramagnetischen Elektronen

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{Mn}}(0)|^2 &= \frac{3}{2} \cdot \frac{A_{\text{Mn}}}{\mu_0 g_I(^{55}\text{Mn}) \mu_K} = 1.575 \cdot \frac{10^{30}}{\text{m}^3} \\ |\Psi_{\text{N}}(0)|^2 &= \frac{3}{2} \cdot \frac{A_{\text{N}}}{\mu_0 g_I(^{14}\text{N}) \mu_K} = 9.715 \cdot \frac{10^{29}}{\text{m}^3}. \end{aligned}$$

Mittels Fehlerfortpflanzung finden wir

$$\begin{aligned} \Delta |\Psi_{\text{Mn}}(0)|^2 &= \frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta(A_{\text{Mn}})}{\mu_0 g_I(^{55}\text{Mn}) \mu_K} = 1.026 \cdot \frac{10^{29}}{\text{m}^3} \\ \Delta |\Psi_{\text{N}}(0)|^2 &= \frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta(A_{\text{N}})}{\mu_0 g_I(^{14}\text{N}) \mu_K} = 1.053 \cdot \frac{10^{29}}{\text{m}^3}. \end{aligned}$$

<sup>11</sup>Streng genommen gilt diese Beziehung für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons  $|\Psi(0)|^2$  am Kernort.

## 2 | Auswertung

Schlussendlich können wir die Spindichten zu

$$\begin{aligned} |Y_{\text{Mn}}(0)|^2 &= (1.6 \pm 0.1) \cdot \frac{10^{30}}{m^3} \\ |Y_{\text{N}}(0)|^2 &= (1.0 \pm 0.1) \cdot \frac{10^{30}}{m^3} \end{aligned}$$

angeben. Es ist also offensichtlich  $|Y_{\text{Mn}}(0)|^2 > |Y_{\text{N}}(0)|^2$ . Die relativen Fehler sind zu  $\delta |Y_{\text{Mn}}(0)|^2 \approx 6\%$  und  $\delta |Y_{\text{N}}(0)|^2 \approx 10\%$  gegeben.

## 2.3 Experimente zur Elektronenspinresonanz II

In diesem Versuchsteil untersuchen wir den Einfluss des Spin-Austausches zwischen paramagnetischen Molekülen auf die Linienform der ESR-Resonanzen. Im Speziellen untersuchen wir qualitativ das Auftreten der Hyperfeinstruktur unterschiedlich stark verdünnter TEMPO-Lösungen<sup>12</sup> und benutzen die Linienbreiten der HFS-Resonanzen um Informationen über die Dynamik der Spindiffusion zu erhalten.

### 2.3.1 Versuchsaufbau

Aus organisatorischen Gründen wurde der Versuchsaufbau gewechselt. Das verwendete ESR-Spektrometer ist in Abb. 55 dargestellt. Es gleicht dem in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Aufbau bis auf kleinere Details. Da sowohl die einstellbaren Parameter als auch die Bedienung die selben sind, verzichten wir hier auf ihre Beschreibung und verweisen auf die Erläuterungen zum ersten ESR-Spektrometer in Abschnitt 2.2.1.

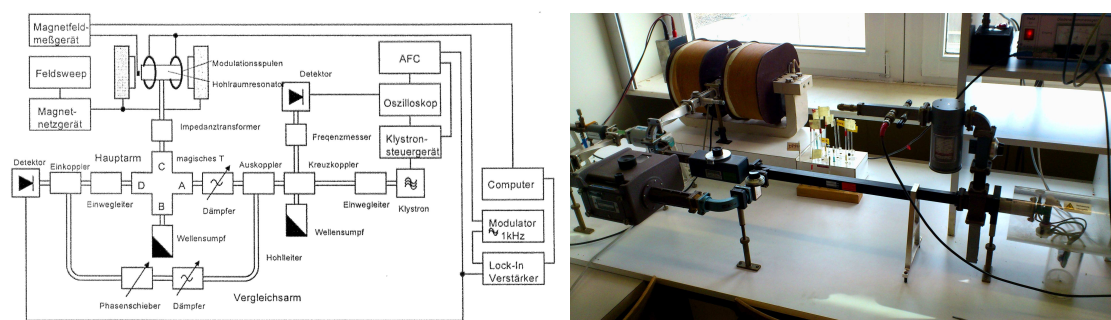


ABBILDUNG 55 : Links: Schematischer Aufbau des im zweiten Versuchsteil verwendeten ESR-Spektrometers, aus [3]. Sein Aufbau entspricht, abgesehen von Details, dem des zuvor verwendeten Aufbaus. Rechts: Das zweite ESR-Spektrometer "in echt". Links oben ist die Spule für das Magnetfeld  $B_0$  zu sehen; das Magische T ist am linken Rand zu erkennen. Mittig unter den Spulen befindet sich der Dämpfer für die Mikrowellenleistung. Auf der rechten Seite folgt der Messresonator (über der Abzweigung) und schließlich das Klystron mit Spannungsschutz und Lüfter.

### 2.3.2 Abhängigkeit der Spektren von der TEMPO-Konzentration

Wie in Abschnitt 1.2.7 beschrieben und in Abb. 26 dargestellt, können Sichtbarkeit und Linienbreite der Hyperfeinstrukturaufspaltung empfindlich von der Austauschrate der Spinpolarisation zwischen den paramagnetischen Molekülen abhängen. Da die Austauschrate  $\omega_e = K_e \cdot C$  von der Konzentration  $C$  der ESR-aktiven Substanz abhängt, lassen sich die auf Spinaustausch beruhenden Effekte durch Untersuchung von Proben unterschiedlicher Konzentration beobachten.

Wir verwenden im Folgenden als ESR-aktive Substanz TEMPO-Lösungen<sup>13</sup> unterschiedlicher Konzentrationen, von  $0.25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  bis  $250 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ , und nehmen deren ESR-Spektren auf. Wie man in Abb. 56 erkennt, ist das ESR-Signal auf das ungepaarte Elektron am Sauerstoffatom zurückzuführen. Da  $^{16}\text{O}$  als doppelmagischer Kern natürlich Kernspin  $I_{\text{O}} = 0$  aufweist, wird die Hyperfeinstruktur ausschließlich vom benachbarten  $^{14}\text{N}$ -Atom mit Kernspin  $I_{\text{N}} = 1$  hervorgerufen. Wir erwarten also  $2 \cdot 1 + 1 = 3$  Linien mit Intensitätsverhältnis  $1 : 1 : 1$  – falls die HFS sichtbar ist.

In Abb. 57 sind unsere Messungen dargestellt. Der Übersicht halber wurden die Kurven in  $y$ -Richtung verschoben. Offensichtlich ist für niedrige Konzentrationen die erwartete Hyperfe-

<sup>12</sup>(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl

<sup>13</sup>Lösungsmittel: Toluol

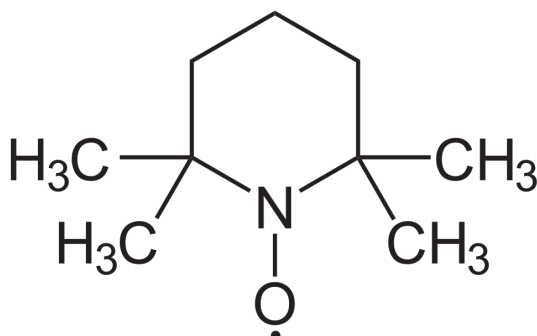


ABBILDUNG 56 : Strukturformel von (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO). Es handelt sich um eine organische Substanz aus *stabilen* freien Radikalen. Das ungepaarte Elektron am Sauerstoffatom ist für das ESR-Signal verantwortlich.

instruktur mit 3 Resonanzen gleicher Intensität zu beobachten. Weiterhin erkennt man die folgenden Effekte:

### 1. Langsamer Spin-Austausch:

Für niedrige Konzentrationen, d.h.  $0.25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \leq C \leq 25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ , ist die Hyperfeinstruktur zu erkennen. Hier ist der Spin-Austausch so langsam, dass die Dynamik des ESR-aktiven Systems durch 3 verschiedene Übergänge beschrieben werden kann. Der Austausch selbst ist in diesem Bild eine Störung der energetisch nicht-entarteten Übergänge und reduziert die Lebensdauer der angeregten Zustände. Da diese Störung mit zunehmender Konzentration steigt, sinkt zugleich die Lebensdauer und die Resonanzen werden verbreitert, siehe auch Abschnitt 1.2.7. Dieser Effekt lässt sich besonders gut beim Sprung von  $C = 10 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  auf  $C = 25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  beobachten.

### 2. Mittlerer Spin-Austausch:

Verbreitert der Spin-Austausch die HFS-Resonanzen so stark, dass sie zu einem Peak "verschmelzen", befindet man sich im Übergangsbereich mittleren Spin-Austausches; in unserem Fall ist dieser bei  $C \sim 50 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  erreicht. Ist der Abstand der HFS-Resonanzen  $\Delta\omega$  vergleichbar mit der Austauschrate  $\omega_e$ , beginnt das Bild dreier gestörter aber getrennter Übergänge zusammenzubrechen. Für weiter steigende Konzentrationen spricht man von schnellem Spin-Austausch.

### 3. Schneller Spin-Austausch:

Für hohe Konzentrationen, d.h.  $83 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \leq C \leq 250 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ , ist die Konzentration und damit die Austauschrate so groß, dass die unitäre Dynamik der Quantenmechanik nur noch einen "gemittelten" Übergang sieht. Dieser liegt bei drei HFS-Resonanzen natürlich in der Mitte, also auf der zweiten HFS-Resonanz. Das System wird von nun an durch *einen* Übergang beschrieben, dessen Energie umso schärfer definiert ist, je besser der "Mittelungsprozess" abläuft. Folglich *verschmälert* sich die resultierende Resonanz bei steigender TEMPO-Konzentration. Dies ist gut zu erkennen, wenn man das Spektrum für  $C = 83 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  mit dem für  $C = 250 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  vergleicht.

#### 2.3.3 Analyse des Spin-Austausches

Wir wollen im Folgenden den Spin-Austausch quantitativ untersuchen, indem wir die Linienbreiten der HFS-Resonanzen gegen die Konzentration auftragen. Auf diese Weise lässt sich die Geschwindigkeitskonstante  $K_e$  bestimmen. Zuvor müssen wir allerdings eine Magnetfeldkalibrierung mittels DPPH vornehmen. Wir haben vor und nach der Messreihe jeweils ein DPPH-Spektrum aufgenommen. Diese Spektren sind in Abb. 57 grau eingezeichnet. Offensichtlich ist

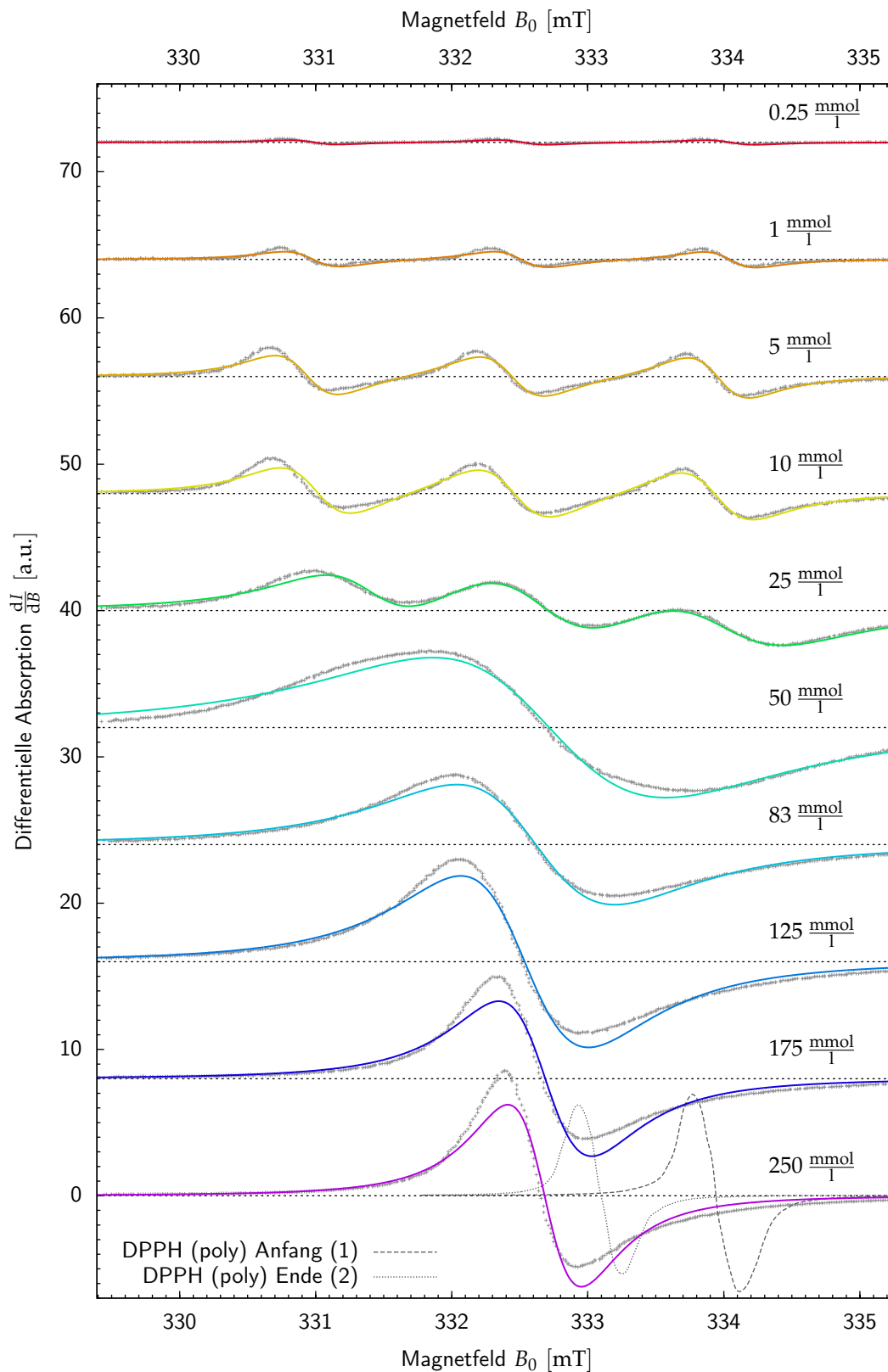


ABBILDUNG 57 : Messreihe der Spektren verschiedener TEMPO-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen  $C$ . Man erkennt die zunehmende Verbreiterung der HFS bei steigender Konzentration, gefolgt von der Vereinigung der 3 HFS-Resonanzen bei  $C = 50 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ . Anschließend führt der Spin-Austausch zu einer Verschmälerung der einzigen Resonanz bei steigenden Konzentrationen. Die Kurven wurden der Übersicht halber in  $y$ -Richtung verschoben.

auch der hier verwendete Aufbau von der thermischen Drift betroffen. Um den Fehler zu minimieren benutzen wir den Mittelwert der beiden Kalibrierfaktoren  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ .

Als Hall-Spannungen lesen wir  $U_{\text{DPPH},1} = 141.934 \text{ mV}$  und  $U_{\text{DPPH},2} = 141.575 \text{ mV}$  ab. Die Mikrowellenfrequenzen sind für beide Messungen gleich, nämlich  $f_{0,1} = 9.353 \text{ GHz} = f_{0,2}$ . Mit dem  $g$ -Faktor  $g_{\text{DPPH}} = 2.0036$  von DPPH findet man schließlich die Kalibrierkurve

$$\frac{B_0(U_H)}{\text{mT}} = \frac{1}{2} \left[ \frac{hf_{0,1}}{g_{\text{DPPH}}\mu_B} \cdot \frac{\text{mV}}{U_{\text{DPPH},1} \cdot \text{mT}} + \frac{hf_{0,2}}{g_{\text{DPPH}}\mu_B} \cdot \frac{\text{mV}}{U_{\text{DPPH},2} \cdot \text{mT}} \right] \cdot \frac{U_H}{\text{mV}} = 2.3528 \cdot \frac{U_H}{\text{mV}}$$

wobei wir schon das arithmetische Mittel beider DPPH-Spektren gebildet haben. Diese Kalibrierung liegt den Achsen in Abb. 57 und den Werten in Tab. 8 zugrunde.

		Langsamer Spin-Austausch				
Konzentration $C$	$\left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}}\right]$	0.25	1.00	5.00	10.00	25.00
$\Delta B_{1/2}^{(1)}$	[mT]	0.6296	0.7250	0.8156	0.9269	1.3398
$\Delta B_{1/2}^{(2)}$	[mT]	0.6459	0.7053	0.8444	0.9723	1.6972
$\Delta B_{1/2}^{(3)}$	[mT]	0.6352	0.6784	0.7940	0.9497	1.7951
<b>Mittelwert <math>\Delta B_{1/2}</math></b>	[mT]	0.6369	0.7029	0.8180	0.9497	1.6107
		Schneller Spin-Austausch				
Konzentration $C$	$\left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}}\right]$	50.00	83.00	125.00	175.00	250.00
$\Delta B_{1/2}$	[mT]	2.9665	2.0145	1.6265	1.1825	0.9359

TABELLE 8 : Linienbreiten der ESR-Spektren aus Abb. 57. Für den langsamen Spin-Austausch sind jeweils die Werte aller drei HFS-Linien sowie ihr Mittelwert gelistet. Für den schnellen Spin-Austausch ist entsprechend nur eine Linienbreite pro Konzentration angegeben.

Da wir im Folgenden die Abhängigkeit der Linienbreite von der Konzentration untersuchen wollen, fitten wir an die Daten der Spektren für  $0.25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \leq C \leq 25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  die Summe *dreier* differentieller Lorentzkurven

$$\frac{dI}{dB} \equiv \frac{dI_{\text{Lorentz}}(B_0)}{dB_0} = - \sum_{i=1}^3 \frac{8I_0^{(i)}}{(\Delta B_{1/2}^{(i)})^2} \cdot (B_0 - B_0^{\text{Res},i}) \left\{ 1 + \left[ \frac{2(B_0 - B_0^{\text{Res},i})}{\Delta B_{1/2}^{(i)}} \right]^2 \right\}^{-2} \quad (122)$$

und an die einzelne Resonanz für  $50 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \leq C \leq 250 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  eine differentielle Lorentzkurve

$$\frac{dI}{dB} \equiv \frac{dI_{\text{Lorentz}}(B_0)}{dB_0} = - \frac{8I_0}{(\Delta B_{1/2})^2} \cdot (B_0 - B_0^{\text{Res}}) \left\{ 1 + \left[ \frac{2(B_0 - B_0^{\text{Res}})}{\Delta B_{1/2}} \right]^2 \right\}^{-2} \quad (123)$$

Wir erhalten schließlich via `gnuplot` die Fitparameter für  $\Delta B_{1/2}^{(i)}$ ; diese sind in Tabelle 8 gelistet. Da die Linienbreiten der drei HFS-Linien eines Spektrums der Theorie nach identisch sein sollten, bilden wir zusätzlich den Mittelwert  $\Delta B_{1/2}$ . Anschließend tragen wir die so errechneten Linienbreiten in Abb. 58 gegen die TEMPO-Konzentration auf. Dabei ist zu beachten, dass die Werte für den langsamen Spin-Austausch (grau unterlegt) die mittlere Linienbreite *dreier* Resonanzen beschreiben, während die Werte für den schnellen Spin-Austausch auf eine *einzelne* Resonanz bezogen sind.

Man erkennt in Abb. 58 deutlich, wie die Linienbreite im Bereich schnellen Spin-Austausches durch steigende Konzentrationen *erhöht* wird, wohingegen im Bereich langsamen Spin-Austausches genau das Gegenteil der Fall ist. Wir erinnern nun an Abschnitt 1.2.7 und den dort

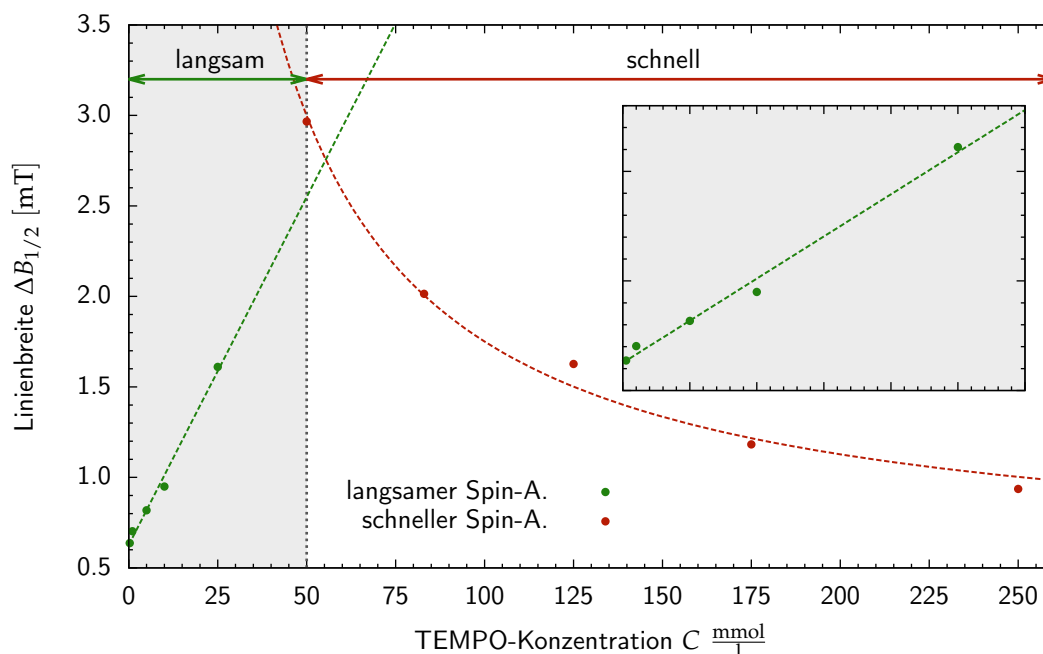


ABBILDUNG 58 : Abhängigkeit der Linienbreite von der TEMPO-Konzentration. Im linken Bereich sind die Mittelwerte der Linienbreiten der drei HFS-Linien aufgetragen. Der rechte Bereich stellt die Linienbreite des "verschmolzenen" Peaks für schnellen Spinaustausch dar. Das Inlet zeigt den langsamen Spin-Austausch im Detail. Die hier aufgetragenen Daten entsprechen denen aus Tabelle 8.

erläuterten Zusammenhang aus Ref. [7]<sup>14</sup> zwischen Konzentration  $C$  und Linienbreite  $\Delta B_{1/2}$

$$K_e \cdot C = \left| \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \frac{1}{1 - \varphi} \right| \cdot [\Delta B_{1/2}(C) - \Delta B_{1/2}(C = 0)]. \quad (124)$$

Da sich die Intensitäten in unserem Fall gleich auf alle drei Resonanzen aufteilen, ist hier  $\varphi = \frac{1}{3}$  zu setzen. Außerdem gilt  $g_e = g_{\text{TEMPO}} = 2.0058$ . Um  $K_e$  zu bestimmen setzen wir einen linearen Zusammenhang

$$\frac{\Delta B_{1/2}^{\text{langsam}}(C)}{\text{mT}} = \beta \cdot \frac{C}{\text{mmol l}^{-1}} + \gamma \quad (125)$$

an und fitten diese Funktion an die grau unterlegten Werte in Abb. 58 (also die 5 Werte im Inlet). Wir erhalten die Fitparameter  $\beta = 0.0384455$  und  $\gamma = 0.626465$ . Ein Vergleich mit Gleichung (124) liefert den Zusammenhang

$$K_e = \beta \cdot \left| \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \frac{1}{1 - \varphi} \right| \cdot \frac{\text{Tl}}{\text{mol}}, \quad (126)$$

damit finden wir für die Geschwindigkeitskonstante des Spin-Austausches

$$K_e = 10.17 \cdot \frac{10^9 \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}. \quad (127)$$

Ein direkter Vergleich mit den in Ref. [7] gegebenen Werten für  $K_e$  ist nicht möglich, da unsere Konfiguration (TEMPO in Toluol) nicht gelistet wird. Allerdings werden die Austauschraten

<sup>14</sup>Der Autor möchte an dieser Stelle Kritik an den Autoren von Ref. [7] üben. Das Verunstalten von *allgemeingültigen* und *einheitsunabhängigen* Ausdrücken durch Einsetzen von Zahlenwerten zeugt von didaktischer Ignoranz. Die meiste Zeit des Studiums von Ref. [7] wurde in die Rekonstruktion der *einheitsunabhängigen* Zusammenhänge investiert.

zwischen TEMPO und anderen paramagnetischen Substanzen in Wasser (und auch einigen anderen Lösungsmitteln) angegeben. Diese bewegen sich im Bereich  $K_e \sim 2 \cdot \frac{10^9 \cdot 1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ . Für TEMPO in wässriger Lösung wird  $K_e = 2.7 \cdot \frac{10^9 \cdot 1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$  angegeben. Demnach können wir davon ausgehen, dass unsere Auswertung korrekt ist.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass nach Ref. [7] für den Bereich schnellen Spin-Austausches der Zusammenhang

$$\frac{g_e \mu_B \Delta B_{1/2}}{\hbar} = \Delta \omega_{1/2} = \frac{a^2}{4K_e C} \quad (128)$$

gilt. Hier bezeichnet  $a$  die HFS-Aufspaltung in Einheiten der Frequenz. Wir setzen deshalb eine Funktion der Form

$$\frac{\Delta B_{1/2}^{\text{langsam}}(C)}{\text{mT}} = \delta \cdot \frac{\text{mmol l}^{-1}}{C} + \epsilon \quad (129)$$

für die Werte im Bereich schnellen Spin-Austausches an. `gnuplot` liefert die Fitparameter  $\delta = 124.695$  und  $\epsilon = 0.504152$ . Der Offset wird von der Theorie zwar nicht vorhergesagt, erweist sich aber als essentiell für eine gute Übereinstimmung zwischen Daten und Fit. Letzterer ist in Abb. 58 ebenfalls eingezeichnet. Wir verzichten an dieser Stelle auf eine weitere Auswertung der gewonnenen Daten.

Zum Abschluss dieses Abschnittes überprüfen wir noch die in Ref. [7] gegebene Bedingung, dass der Übergang zwischen den Bereichen langsamen und schnellen Spin-Austausches durch

$$C_{\text{crit}} \approx \frac{a}{K_e} \quad (130)$$

gegeben ist, wobei  $a$  (wie oben) die HFS-Aufspaltung in Einheiten der (Kreis-)Frequenz angibt. Wir benutzen die Fitparameter der  $C = 10 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ -Kurve in Abb. 57 und bestimmen die Hyperfeinaufspaltung zu  $A = 1.472 \text{ mT}$ . Mit  $\hbar a = g_e \mu_B A$  folgt schließlich

$$C_{\text{crit}} \approx \frac{g_e \mu_B A}{\hbar K_e} = 0.0255 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \approx 26 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}. \quad (131)$$

Dies stimmt gut mit dem von uns beobachteten Übergang im Bereich zwischen  $25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  und  $50 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  überein, wobei für  $C = 25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  schon deutlich zu erkennen ist, dass die HFS-Resonanzen zusammenlaufen.

### 2.3.4 Lebensdauer der Spinzustände

In diesem letzten Abschnitt soll die Lebensdauer der Spinzustände abgeschätzt und gegen die Konzentration aufgetragen werden. Zu diesem Zweck gehen wir von der Energie-Zeit-Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (132)$$

aus und schreiben diese als Größenordnungsrelation  $\Delta E \Delta t \sim \hbar$ . Über die Resonanzbedingung (49) finden wir den Zusammenhang mit der Linienbreite  $\Delta E = |g_e| \mu_B \Delta B_{1/2}$ . Des Weiteren interpretieren wir  $\Delta t$  als die mittlere Lebensdauer  $T$  eines Spinzustandes. Also folgt

$$T = \frac{\hbar}{|g_e| \mu_B \Delta B_{1/2}} = \frac{h}{2\pi |g_e| \mu_B \Delta B_{1/2}}. \quad (133)$$

Tragen wir mit  $g_e = g_{\text{TEMPO}} = 2.0058$  die Daten aus Tabelle 8 als  $T = T(\Delta B_{1/2})$  auf, erhalten wir die Darstellung in Abb. 59.

Wie erwartet fällt die Lebensdauer der HFS-Zustände für steigende Konzentrationen im Bereich des langsamen Spin-Austausches. Im Bereich von  $C_{\text{crit}}$  bildet sich dann ein Minimum aus.

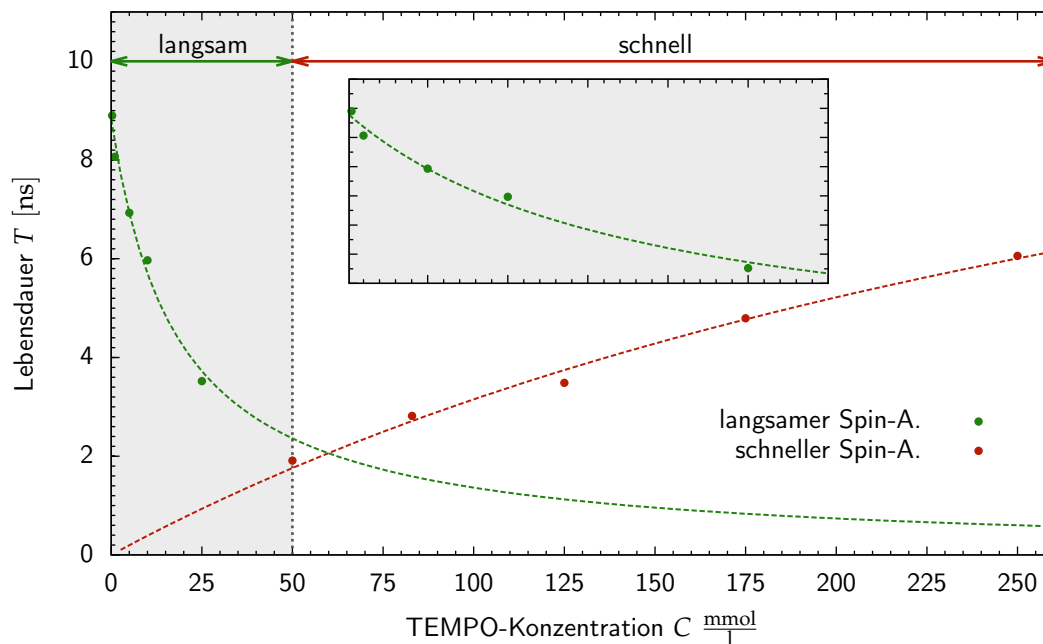


ABBILDUNG 59 : Abhängigkeit der Lebensdauer der Spinzustände von der TEMPO-Konzentration. Für den Bereich des langsamen Spin-Austausches beschreibt  $T$  die tatsächliche Lebensdauer der HFS-Zustände. Im Bereich schnellen Spin-Austausches kann diese Interpretation nicht mehr angewandt werden. Das Inlet zeigt den langsamen Spin-Austausch im Detail.

Anschließend steigt  $T$  im Bereich des schnellen Spin-Austausches wieder an. Hier darf  $T$  allerdings *nicht mehr* als Lebensdauer der *physikalischen* HFS-Übergänge betrachtet werden (diese sinkt natürlich weiterhin). Vielmehr beschreibt  $T$  das Lebensdaueräquivalent der neuen Resonanz.

### 3 Zusammenfassung

#### Experimente zur Mikrowellentechnik

1. Im ersten Versuchsteil haben wir die Kennlinie der Detektordiode bestimmt und für große Dämpfungen  $L \gtrsim 20$  dB einen linearen Verlauf festgestellt. Im Bereich kleiner Dämpfungen  $L \lesssim 20$  dB weicht die Kennlinie vom linearen Verlauf ab. Korrekte Messungen in Kombination mit dem SWR-Meter können nur im linearen Bereich durchgeführt werden.
2. Wir haben zudem die Kalibrierkurve eines Foliendämpfers bestimmt. Diese ließ sich mit akzeptablen Fehlern durch die logistische Funktion

$$\mathcal{F}_{a,b,c}(d) = \frac{a}{1 + c \cdot \exp(-b \cdot d)}$$

mit den Parameter  $a = 58.211$ ,  $b = 0.975302$  und  $c = 44.386$  beschreiben.  $d$  bezeichnet hier die Eintauchtiefe (abzulesen an der Mikrometerschraube) in mm; die Funktion liefert dann die tatsächliche Dämpfung in dB.

3. Anschließend wurden die Moden des verwendeten Reflexklystrons ausgemessen. Die Abstimmempfindlichkeiten der drei beobachtbaren Moden wurden zu  $A_A = 2.6 \frac{\text{MHz}}{\sqrt{\text{V}}}$ ,  $A_B = 4.4 \frac{\text{MHz}}{\sqrt{\text{V}}}$  und  $A_C = 7.2 \frac{\text{MHz}}{\sqrt{\text{V}}}$  bestimmt; diese steigen also tendentiell mit der Modennummer an. Die elektrische Bandbreiten der Klystronmoden wurden zu  $\Delta f_A = 72$  MHz,  $\Delta f_B = 90$  MHz und  $\Delta f_C = 100$  MHz bestimmt; auch diese nehmen mit der Modennummer zu.
4. Wir haben die Wellenlänge im verwendeten Hohlleiter mit dem SWR-Meter und dem Stehwelldetektor zu

$$\lambda_e = (47.8 \pm 1.6) \text{ mm}$$

bestimmt. Mit der gemessenen Frequenz  $f = 9094$  MHz lies sich die Wellenlänge ebenfalls bestimmen; wir erhielten  $\lambda_e^* = 47.6$  mm. Die auf verschiedenen Wegen berechneten Wellenlängen weichen nur um  $\delta\lambda_e = 0.5\%$  voneinander ab.

5. Die Stehwellenverhältnisse im Hohlleiter wurden für einen Abschluss mit *Kurzschluss* zu

$$\begin{aligned} \text{SWR}_{1a} &= 90.7 && \text{SWR-Methode} \\ \text{SWR}_{1b} &= 50.9 && 3 \text{ dB-Methode} \\ \text{SWR}_{1c} &= 39.7 && \text{Abschwächer-Methode} \end{aligned}$$

bestimmt. Eine Messung mit der SWR-Methode für einen Abschluss mit *Wellensumpf* ergab ein Stehwellenverhältnis von  $\text{SWR}_2 = 1.0$ . Das deutlich bessere Stehwellenverhältnis ist auf das absorbierende Verhalten des Wellensumpfes zurückzuführen.

6. Zum Abschluss dieses Versuchsteils wurde eine fehlangepasste Schaltung (falsch montierter Hornstrahler) nachträglich mit dem Gleitschraubentransformator angepasst. Das Stehwellenverhältnis konnte hierbei für eine feste Frequenz von  $\text{SWR}^o = 56.7$  ohne Anpassung auf  $\text{SWR}^a = 1.1$  mit Anpassung verbessert werden.

#### Experimente zur Elektronenspinresonanz

1. Wir haben die Resonatorgüte  $Q = f_0/\Delta f$  für den leeren Resonator zu  $Q = 1870 \pm 470$  bestimmt. Für den Resonator mit den Proben "polykristallines DPPH", "polykristallines  $\text{CuSO}_4$ " und "wässriges  $\text{Mn}^{2+}$ " fanden wir die Güten  $Q = 1880 \pm 470$ ,  $Q = 2240 \pm 670$  und  $Q = 1970 \pm 520$  (in dieser Reihenfolge). Auf Grund der großen Fehler ist die zu erwartende Gütereduktion durch Einbringen einer Leistung dissipierenden Probe nicht zu erkennen.

2. Mit dem bekannten  $g$ -Faktor von DPPH und der gemessenen Mikrowellenfrequenz konnten wir die gemessene Hall-Spannung  $U_H$  mit der magnetischen Flussdichte  $B_0$  im Probenraum in Verbindung setzen. Für die erste Magnetfeldkalibrierung wurde der Zusammenhang

$$\frac{B_0(U_H)}{\text{mT}} = 2.4984 \cdot \frac{U_H}{\text{mV}} \quad (134)$$

errechnet. Da die Erwärmung messtechnisch relevanter Bauteile (vermutlich der Hall-Sonde) zu einer kontinuierlichen Drift der Hall-Spannung geführt hat, wurde die Magnetfeldkalibrierung im Zuge der Auswertung mehrfach durchgeführt.

3. Im Anschluss haben wir den Parameterraum des ESR-Spektrometers untersucht. Wurde die *Modulationsfrequenz* erhöht, sank auf Grund des höheren induktiven Blindwiderstandes der Spule die messbare Signalamplitude. Die Spektren waren vergleichsweise unempfindlich was die *Integrationszeit* des Lock-In-Verstärkers betraf. War die Integrationszeit allerdings deutlich größer als die Verweildauer des Messalgorithmus, wurden die Resonanzen asymmetrisch deformiert und das Signal wurde stark reduziert. Eine Erhöhung der *Modulationsamplitude* führte zunächst zu einem Anwachsen der Signalamplitude. Für sehr große Modulationsamplituden sättigte das Signal und die Peaks einer einzelnen Resonanz begannen auseinanderzulaufen. Die Abhängigkeit der Signalamplitude von der *Mikrowellenleistung* erwies sich als wenig überraschend. Mit steigender Mikrowellenleistung wurde das Signal intensiver, bis der kritische Strom der Detektordiode erreicht war und die Messreihe abgebrochen werden musste. Alle diese Messungen wurden mit polykristallinem DPPH durchgeführt.
4. Um den Spin-Austausch zu minimieren wurden drei DPPH-Proben unterschiedlicher Konzentrationen in Lösung untersucht. Während für die Verdünnung 1 : 0.7 die Hyperfeinstruktur nur andeutungsweise zu erkennen war, wurde sie für die höheren Verdünnungen 1 : 30 und 1 : 50 deutlich sichtbar. Die Linienbreiten wurden zu

$$\begin{aligned} \Delta B_{1/2}(1 : 0.7) &= (1.85 \pm 0.17) \text{ mT} \\ \Delta B_{1/2}(1 : 30) &= (1.47 \pm 0.06) \text{ mT} \\ \Delta B_{1/2}(1 : 50) &= (1.40 \pm 0.11) \text{ mT} \end{aligned}$$

bestimmt. Diese nehmen auf Grund des unterdrückten Spin-Austausches für stärker verdünnte Lösungen ab. Des Weiteren konnte aus der HFS von DPPH der Kernspin von  $^{14}\text{N}$  zu  $I_N = 1$  bestimmt werden. Die Hyperfeinaufspaltung durch diesen Kernspin wurde zu

$$A_{\text{DPPH}} = (1.66 \pm 0.18) \text{ mT}$$

bestimmt.

5. Aus dem ESR-Spektrum einer polykristallinen  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Probe wurden über zwei verschiedene Methoden die Hauptwerte des  $g$ -Tensors bestimmt. Mit der ersten Methode nach Ref. [12] ergaben sich die Werte

$$g_{\perp} = 2.29 \pm 0.07 \quad \text{sowie} \quad g_{\parallel} = 2.11 \pm 0.06$$

mit den relativen Abweichungen

$$\delta g_{\perp} = 0.8\% \quad \text{sowie} \quad \delta g_{\parallel} = 1.3\%$$

von den in [12] gegebenen Literaturwerten. Mit der zweiten Methode nach Ref. [13] ergaben sich hingegen die Werte

$$g_{\perp} = 2.12 \quad \text{sowie} \quad g_{\parallel} = 2.35$$

mit den relativen Abweichungen

$$\delta g_{\perp} = 3.4 \% \quad \text{sowie} \quad \delta g_{\parallel} = -1.2 \%$$

von den in [13] gegebenen Literaturwerten. Die fehlende Übereinstimmung der Resultate beider Methoden (auch der Literaturwerte!) bleibt ungeklärt.

6. Wir haben zudem das ESR-Spektrum einer wässrigen  $\text{Mn}^{2+}$ -Lösung aufgenommen. Hier war gut die Aufspaltung in 6 HFS-Linien zu erkennen. Durch entsprechende Fitfunktionen wurde die Resonanz ausgemessen und der Landé-Faktor zu

$$g_{\text{Mn}} = 2.03 \pm 0.07 \quad (135)$$

bestimmt. Auf Grund der 6 HFS-Resonanzen gleicher Intensität konnte der Kernspin von  $^{55}\text{Mn}$  zu  $I_{\text{Mn}} = \frac{5}{2}$  bestimmt werden. Die durch diesen Kernspin hervorgerufene Hyperfeinaufspaltung wurde zu

$$A_{\text{Mn}} = (9.21 \pm 0.60) \text{ mT}$$

gemessen.

7. Mit den zuvor bestimmten Hyperfeinaufspaltungen und den gegebenen Kern-Landé-Faktoren von  $^{14}\text{N}$  und  $^{55}\text{Mn}$  konnte die Spindichte an den jeweiligen Kernen zu

$$\begin{aligned} |Y_{\text{Mn}}(0)|^2 &= (1.6 \pm 0.1) \cdot \frac{10^{30}}{\text{m}^3} \\ |Y_{\text{N}}(0)|^2 &= (1.0 \pm 0.1) \cdot \frac{10^{30}}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

abgeschätzt werden. Diese kann im Fall des Mangans auch als Aufenthaltswahrscheinlichkeit des paramagnetischen Elektrons am Kernort gedeutet werden.

8. Im zweiten Versuchsteil zur Elektronenspinresonanz wurde in Toluol gelöstes TEMPO unterschiedlicher Konzentrationen untersucht. Ziel war die quantitative Analyse des Spin-Austausches zwischen den paramagnetischen Molekülen. Beginnend bei einer Konzentration von  $0.25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  wurde die HFS zunehmend stärker (mehr Spins!); zugleich wurden die HFS-Resonanzen durch wachsenden Spin-Austausch verbreitert. Im Bereich  $25 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \leq C \leq 50 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  haben sich die drei HFS-Resonanzen zu *einer* breiten Resonanz "vereinigt". Deren Linienbreite konnte durch weiteres Erhöhen der Konzentration wieder reduziert werden. Der erste Bereich (mit sichtbarer HFS) wird durch *langsamen* Spin-Austausch charakterisiert. Im Gegensatz dazu findet für sehr hohe Konzentrationen *schneller* Spin-Austausch statt.
9. Wir haben anschließend die Linienbreiten der Resonanzen im Bereich des langsamen und schnellen Spin-Austausches ermittelt und gegen die Konzentration aufgetragen. Ein Fit an die Messpunkte im Bereich langsamen Spin-Austausches erlaubte es uns die Geschwindigkeitskonstante  $K_e$  des Austausches zwischen TEMPO-Molekülen zu bestimmen. Wir finden

$$K_e = 10.17 \cdot \frac{10^9 \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad (136)$$

Der Vergleich mit den Literaturwerten liefert eine grobe Übereinstimmung. Mit der gemessenen Hyperfeinaufspaltung  $A_{\text{TEMPO}} = 1.472 \text{ mT}$  berechnen wir zudem die kritische Konzentration, bei welcher der Übergang zwischen langsamem und schnellem Spin-Austausch zu erwarten ist, zu

$$C_{\text{crit}} \approx 26 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \quad (137)$$

Dieser Wert deckt sich mit unseren qualitativen Beobachtungen.

10. Zu guter Letzt tragen wir die mittlere Lebensdauer der Spin-Zustände  $T = T(C)$  über die Konzentration  $C$  auf. Wir finden, dass die Lebensdauer im Bereich langsamen Spin-Austausches von  $\sim 9$  ns auf  $\sim 3$  ns abfällt. Anschließend findet der Übergang in den Bereich schnellen Spin-Austausches statt. Die sinkende Lebensdauer bei steigender Konzentration ist auf die erhöhte Kollisionsrate der TEMPO-Moleküle zurückzuführen.

## Abbildungsverzeichnis

1	<b>Links:</b> Schematischer Aufbau eines Zweikammer-Klystrons, aus [1]. Der Resonator $H1$ prägt dem Elektronenstrahl eine Geschwindigkeitsmodulation auf die sich im zweiten Resonator $H2$ zu einer Dichtemodulation gewandelt hat. Eine Rückkopplung von $H2$ zu $H1$ erlaubt den Betrieb als Oszillator. Ohne diese fungiert das Klystron als Verstärker der $H1$ -Mode. <b>Rechts:</b> Schematischer Aufbau eines Reflexklystrons, aus [2]. Hier erfolgt die Rückkopplung durch die Reflexion der Elektronen an einer negativ geladenen Elektrode. Bei passender Abstimmung der Flugzeit durch die Reflektorspannung $U_R$ führt die Rückkopplung zu einem Energieeintrag in den Resonator. Dieser kann in einen Hohlleiter ausgekoppelt werden. Wir verwenden in unseren Versuchen ein Reflexklystron. . . . .	5
2	Abhängigkeit der Ausgangsleistung $P$ und der Klystronfrequenz $f$ von der Reflektorspannung $U_R$ , aus [3]. Man erkennt, dass eine Modulation der Reflektorspannung sowohl eine Amplituden- als auch eine Frequenzmodulation hervorruft. Zudem lässt sich das Klystron in verschiedenen Moden betreiben die mit zunehmender Reflektorspannung leistungsstärker werden. . . . .	6
3	<b>Links:</b> Axonometrie der Feldverläufe der $TE_{10}$ -Mode, aus [1]. <b>Rechts:</b> Die Feldverläufe der $TE_{10}$ -Mode in der $z$ - $x$ - und $z$ - $y$ -Ebene, aus [1]. Das elektrische (magnetische) Feld ist mit roten (schwarzen) Linien dargestellt. Der Hohlleiter verläuft in $z$ -Richtung. . . . .	7
4	<b>Links:</b> Die Feldverläufe der $TM_{11}$ -Mode in der $z$ - $y$ -Ebene, aus [1]. <b>Rechts:</b> Die Feldverläufe der $TM_{11}$ -Mode in der $x$ - $y$ -Ebene, aus [1]. Das elektrische (magnetische) Feld ist mit roten (schwarzen) Linien dargestellt. Der Hohlleiter verläuft in $z$ -Richtung. . . . .	8
5	Treffen elektromagnetische Wellen auf eine leitende Oberfläche (oder allgemeiner: auf eine Grenzfläche zweier Medien unterschiedlicher Wellenwiderstände), wird die Welle (oder ein Teil von ihr) reflektiert. Die rückläufige Welle wird der einlaufenden Primärwelle überlagert. Bei gleicher Amplitude beider Wellen bildet sich eine <i>stehende Welle</i> aus, die keine Energie transportiert (wie links dargestellt). Das elektrische (magnetische) Feld ist rot (schwarz) skizziert, aus [1]. . . . .	9
6	Möglicher Aufbau zur Bestimmung des Stehwellenverhältnisses in einem Hohlleiter, aus [3]. Die wichtigen im Text beschriebenen Bauteile sind der Stehwellendetektor mit seiner auf einem Schlitten montierten Sonde und das SWR-Meter mit dessen Hilfe lokal die Leistung des Wellenfeldes gemessen werden kann. . . . .	12
7	Reflexklystron, aus [3]. . . . .	13
8	Ferrit-Isolator, aus [3]. . . . .	14
9	Einstellbares Dämpfungsglied, aus [3]. . . . .	14
10	Frequenzmesser, aus [3]. . . . .	14
11	Stehwellen-Detektor, aus [3]. . . . .	14
12	Gleitschraubentransformator, aus [3]. . . . .	15
13	Einstellbarer Kurzschluss, aus [3]. . . . .	15
14	Wellensumpf, aus [3]. . . . .	15
15	Detektor, aus [3]. . . . .	16
16	Hornstrahler, aus [3]. . . . .	16
17	E-Krümmter, aus [3]. . . . .	16
18	Drehkupplung, aus [3]. . . . .	17
19	Gerader Hohlleiter, aus [3]. . . . .	17
20	SWR-Meter, aus [3]. . . . .	17
21	Speisegerät, aus [3]. . . . .	18
22	<b>Links:</b> Energieschema eines Elektrons ohne und mit äußerem Magnetfeld $B_0$ , aus [4]. Die Entartung beider Spinzustände $m_s = \pm 1/2$ wird durch das äußere Magnetfeld aufgehoben. Die energetische Aufspaltung wird allgemein als ZEE-MAN-Effekt bezeichnet. <b>Rechts:</b> Vektordarstellung des Elektronenspins, aus [5]. Die Quantisierungsachse zeigt konventionsgemäß in $z$ -Richtung. Eine physikalische Bedeutung erhält sie erst durch ein angelegtes Magnetfeld. . . . .	20
23	Blochkugel mit $M_z$ -, $u$ - und $v$ -Achse. . . . .	24
24	<b>Links:</b> Beispiele zur Bestimmung der Linienzahl und -intensität bei der Hyperfeinaufspaltung, aus [6]. Oben ist die Kopplung an drei äquivalente Kerne mit $I = 1/2$ dargestellt. Unten werden die Kombinationen für zwei äquivalente Kerne mit $I = 1$ aufgelistet. Diese Konfiguration liegt z.B. bei dem in diesem Versuch verwendeten DPPH vor. <b>Rechts:</b> Hyperfeinstruktur bei der Kopplung an drei äquivalente $I = 1/2$ -Kerne und zwei äquivalente $I = 1$ -Kerne, aus [6]. Nach rechts ist die Energie und nach oben die Intensität der Resonanz aufgetragen. Von oben nach unten sind die Spektren für die Hyperfeinaufspaltungen $A_p \gg A_N$ , $A_p \ll A_N$ und $A_p = A_N$ dargestellt. . . . .	27
25	Beispiel zur Spinpolarisation, die zur indirekten HFS-Wechselwirkung zwischen ungepaarten Elektronen und entfernten Kernspins führen kann, aus [4]. Man betrachte z.B. ein ungepaartes $p$ -Elektron (links) an einem C-Atom. Die Hundse-Regel richtet das $\sigma$ -Elektron der Bindung zum benachbarten H-Atom vorzugsweise parallel aus (mitte). Das Pauliprinzip fordert dann die Antiparallelität des Spins des anderen $\sigma$ -Elektrons. Dieses wechselwirkt (stellvertretend für das ESR-aktive Elektron) über die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung mit dem Kernspin des Protons (als $\sigma$ -Elektron hat es $s$ -Wellencharakter). Solche Wechselwirkungen sind auch über mehrere Zwischenschritte möglich (rechts). Die Anzahl der vermittelnden Bindungen bestimmt das Vorzeichen der Kopplungskonstanten. . . . .	28

26	Abhängigkeit des ESR-Spektrums von der Spinaustauschrate $K_e \cdot C$ , aus [7]. Hier ist ein System mit zwei HFS-Resonanzen dargestellt. Von (a) nach (j) nimmt $K_e \cdot C$ zu, was z.B. durch Erhöhen der Konzentration $C$ der ESR-aktiven Substanz in der Lösung erreicht werden kann. Ist $a$ die HFS-Aufspaltung (als Mikrowellenfrequenz), so findet man für $K_e \cdot C < a$ zwei getrennte Linien (a), für $K_e \cdot C \approx a$ verschmelzen beide zu einer breiten Resonanz (f) um sich für $K_e \cdot C > a$ zu einer schmalen Resonanz zwischen den beiden Ursprünglichen zu verjüngen (j).	31
27	<b>Links:</b> Schemazeichnung eines Magischen T, aus [8]. Durch passende interne Strukturen (nicht abgebildet) können alle Kanäle gleichzeitig angepasst werden. Zur Anpassung werden speziell positionierte Iriden sowie leitfähige Stifte verwendet. <b>Rechts:</b> Verwendung des Magischen T im Zusammenhang mit einem ESR-Aufbau, aus [6]. Die Leistung vom Klystron wird zur einen Hälfte in den Wellensumpf und zur Anderen in den Resonator geleitet. Die Wellenleiter vom Klystron und zum Detektor sind durch die Anpassung und Geometrie des Aufbaus vollständig entkoppelt. Das Signal aus der Cavity wird bei Anpassung 1 : 1 zwischen Detektor und Klystron aufgeteilt. Ein Isolator vor dem Klystron verhindert einen Einfluss dieses Signals auf die Mikrowellenquelle.	32
28	<b>Links:</b> Stromverteilung im Resonantomantel ( $J$ ) und magnetische Feldverteilung im Inneren der Cavity ( $H$ ) für einen rechteckigen $TE_{102}$ -Resonator, aus [6]. <b>Rechts:</b> Der selbe $TE_{102}$ -Resonator von oben mit mittig eingeführtem Probenstab, aus [6]. Offensichtlich befindet sich die Probe aus Symmetriegründen an einer Stelle großer $B$ -Feldamplitude. In dieser Darstellung würde das Feld $B_0$ senkrecht zur Zeichenebene stehen.	33
29	<b>Links:</b> Absorptionskurve einer ESR-Resonanz, aus [8]. Eingezeichnet sind die durch Magnetfeldmodulation (vertikale Signale) erzeugten Mikrowellenintensitätsschwankungen (horizontale Signale). Letztere werden frequenzselektiv mittels Lock-In-Verstärker verstärkt. <b>Rechts:</b> Zustandekommen der Primärdaten eines ESR-Scans, aus [9]. Der Lock-In-Verstärker gibt die Intensitätsamplitude $\Delta I$ aus, da er auf dessen Trägerfrequenz "gelocked" ist. Damit ist das gemessene Signal aber proportional zu $\frac{\Delta I}{\Delta H} \approx \frac{dI}{dH}$ , also der Ableitung der Absorptionskurve.	34
30	Funktionsdiagramm eines Lock-In-Verstärkers, aus [10]. Das Messsignal wird mit dem Referenzsignal multipliziert und anschließend mittels Tiefpassfilter zu einem DC-Signal gewandelt. Letzteres ist proportional zur Amplitude der Fourierkomponente mit der Referenzfrequenz im Messsignal. Dies resultiert in einer drastischen Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses.	35
31	Abhängig von der Reflektorspannung $U_R$ ändert sich Leistung und Frequenz des Klystrons. Ist die Cavity in Resonanz mit der Klystronfrequenz, koppelt sie Leistung aus dem Hohlleiter aus. Dies macht sich als Dip in der Klystronmode bemerkbar. Ziel der AFC ist es, die Frequenz stabil auf der Resonanzfrequenz der Cavity zu halten, und dies möglichst bei einem Leistungsmaximum (c). Im Fall (b) und (a) würde weniger bzw. überhaupt keine Leistung in die Cavity gelangen, aus [6].	37
32	Die Modulation der Reflektorspannung $U_R$ (vertikale Kurven) führt zu einer Modulation der Mikrowellenleistung. Letztere beinhaltet Komponenten der selben (a) und doppelten (c) Frequenz (horizontale Kurven), abhängig von der Lage der Reflektorspannung relativ zum Minimum. Das betrachtete Minimum entspricht dem Resonanzdip in Abb. 31 (c). Ziel der AFC ist es, die Frequenzdrift des Klystrons zu kompensieren. Erstrebenswert ist hier Fall (c) – Klystron und Cavity sind in Resonanz. Die Fälle (a), (b) und (d) führen zu mehr oder weniger starken automatischen Anpassungen der Reflektorspannung, aus [6].	37
33	Versuchsaufbau zur Ausmessung der Detektorkennlinie sowie der Aufnahme der Kalibrierkurve des Foliendämpfers, aus [3].	38
34	Die mit dem SWR-Meter gemessene Dämpfung (bezogen auf einen beliebigen, festen Leistungspegel) aufgetragen gegen die tatsächliche Dämpfung in 3 dB-Schritten. Der lineare Fit wurde mit den Messpunkten ab 20 dB erstellt und soll die Abweichung vom linearen Verhalten der Detektordiode für niedrige Dämpfungen (d.h. hohe Leistungen) hervorheben. Die relative Abweichung der Messwerte vom linearen Fit wird mittels Balkenauftragung dargestellt.	39
35	Die tatsächliche Dämpfung $L^*$ aufgetragen gegen die Eintauchtiefe $d$ der Folie des Foliendämpfers. Die Kalibrierkurve ist offensichtlich hochgradig nichtlinear. Die relative Abweichung der Messwerte von den Fitfunktionen wird mittels Balkenauftragung dargestellt. Die Balken wurden für die beiden Vergleichsfunktionen der Übersichtlichkeit halber etwas verschoben.	40
36	Versuchsaufbau zur Ausmessung der Klystronmoden mit dem Oszilloskop, aus [3].	41
37	Modendiagramm des verwendeten Reflexklystrons. <b>Oben:</b> Die Sondenspannung und damit die Klystronleistung aufgetragen gegen die Reflektorspannung. <b>Unten:</b> Die Klystronfrequenz aufgetragen gegen die Reflektorspannung. Während die zentrale Leistung der Moden A,B,C abnimmt, bleibt die zentrale Frequenz näherungsweise konstant.	43
38	Zur Abmessung der elektronischen Bandbreite $\Delta f$ und der Abstimmempfindlichkeit $A$ (hier exemplarisch für Mode A). <b>Oben:</b> Die Lage der halben Leistung wird durch Halbieren der Maximalleistung bestimmt. Mit Hilfe des Splines erhalten wir die zugehörigen Reflektorspannungen. <b>Maxim:</b> Mit Hilfe der Reflektorspannungen messen wir die zugehörigen Frequenzen ab und bilden die Differenz. Dies ist die elektronische Bandbreite $\Delta f$ .	44
39	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Wellenlänge, aus [3].	45
40	Versuchsaufbau zur Bestimmung des Stehwellenverhältnisses bei unterschiedlichen Hohlleiterabschlüssen, aus [3].	46

41	Versuchsaufbau zur manuellen Anpassung mit dem Gleitschraubentransformator bei einem falsch montierten Hornstrahler, aus [3]. . . . .	48
42	Die Klystronmode A für den Aufbau mit falsch montiertem Hornstrahler weist für $x = 0$ ein großes Stehwellenverhältnis auf (siehe Abb. 42(a) und 42(b)). Wird eine manuelle Anpassung mit dem Gleitschraubentransformator durchgeführt, lässt sich das Stehwellenverhältnis für eine feste Frequenz (hier bei $x = 0$ ) drastisch reduzieren, siehe Abb. 42(c) und 42(d). . . . .	49
43	<b>Links:</b> Schematischer Aufbau des ESR-Spektrometers, aus [3]. Die Einstellung der Parameter erfolgt direkt an den entsprechenden Geräten, die Messungen selbst werden über den Computer gesteuert. Die Hall-Spannung und das Signal des Lock-In-Verstärkers werden vom Messprogramm grafisch aufgetragen und zur weiteren Auswertung abgespeichert. <b>Rechts:</b> Der Aufbau "in echt". Links erkennt man die Magnetfeldspulen. Links der Mitte ist das Magische T zu sehen, rechts der Mitte befindet sich das einstellbare Dämpfungsglied und der Messresonator zur Frequenzbestimmung. Am rechten Rand befindet sich das Klystron mit Schutzabdeckung und Lüfter. Nicht abgebildet sind die Mess- und Versorgungsgeräte. . . . .	50
44	Strukturformel von 2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl (DPPH). Es handelt sich um eine kristalline organische Substanz aus <i>stabilen</i> freien Radikalen. Das ungepaarte Elektron am zentralen Stickstoffatom ist für das ESR-Signal verantwortlich. . . . .	53
45	Erste Übersichtsmessung der polykristallinen DPPH Probe. Wir benutzen diese Resonanz zur Magnetfeldmessung der Spektren im nächsten Abschnitt. Wegen der beobachteten Drift der Hall-Spannung verwenden wir für die magnetfeldkritischen Messungen zeitnahe DPPH-Spektren. . . . .	53
46	Messreihe von Spektren polykristallinen DPPHs bei verschiedenen <b>Modulationsfrequenzen</b> $f_m$ . Die Signalhöhe nimmt mit zunehmender Frequenz ab. Dies ist auf den mit der Frequenz steigenden <i>induktiven Blindwiderstand</i> $X_L = \omega_m \cdot L$ der Modulationsspulen zurückzuführen. Die Verschiebung in $x$ -Richtung ist einer thermischen Drift zuzurechnen. . . . .	55
47	Messreihe von Spektren polykristallinen DPPHs bei verschiedenen <b>Integrationszeiten</b> $\tau$ des Lock-In-Verstärkers. Für Integrationszeiten über 100 ms beginnt die Signalamplitude ab- und die Asymmetrie der Resonanz zuzunehmen. Die Kurven wurden der Übersicht halber in $x$ -Richtung verschoben. . . . .	55
48	Messreihe von Spektren polykristallinen DPPHs bei verschiedenen <b>Modulationsamplituden</b> $U_m$ . Für Amplituden über 400 mV wird die Linie deformiert und läuft auseinander. Davor wächst die Signalamplitude mit der Modulationsamplitude an. Die Kurven wurden der Übersicht halber in $x$ -Richtung verschoben. . . . .	56
49	Messreihe von Spektren polykristallinen DPPHs bei verschiedenen <b>Mikrowellenleistungen</b> . Mit zunehmender Dämpfung $A$ (in dB), also abnehmender Mikrowellenleistung, sinkt auch die Signalamplitude. Die Form der Kurve wird durch die Leistungsveränderung kaum beeinflusst. Die Kurven wurden der Übersicht halber in $x$ -Richtung verschoben. . . . .	57
50	Abhängigkeit der Signalamplitude von der <b>Modulationsamplitude</b> $U_m$ . Die Daten sind den Kurven aus Abb. 48 entnommen. . . . .	60
51	Abhängigkeit der Signalamplitude von der <b>Mikrowellenleistung</b> . Aufgetragen ist die Signalamplitude gegen die Dämpfung in dB. Die Daten sind den Kurven aus Abb. 49 entnommen. . . . .	60
52	ESR-Spektren von gelöstem DPPH mit unterschiedlichen Verdünnungsgraden. Für die schwach verdünnte DPPH-Lösung (1 : 0.7) ist die Hyperfeinstruktur nur andeutungsweise zu erkennen. Die starken Wechselwirkungen zwischen den DPPH-Molekülen führen zu Linienverbreiterungen. Für stärker verdünnte Lösungen (1 : 30 und 1 : 50) wird die Hyperfeinstruktur sichtbar – man erkennt alle 5 erwarteten Linien. Für die stark verdünnte Lösung ist das ESR-Signal schwach und Rauschen beginnt das Spektrum zu stören. . . . .	62
53	ESR-Spektrum von polykristallinem Kupfersulfat-Pentahydrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) mit den zwei Hauptwerten $g_{\perp}$ und $g_{\parallel}$ des $\mathbf{g}$ -Tensors. Nach der Magnetfeldkalibrierung mittels der eingezeichneten DPPH-Resonanz lassen sich die beiden Hauptwerte bei bekannter Mikrowellenfrequenz berechnen. Die so bestimmten Werte $g_{\perp} = 2.29$ und $g_{\parallel} = 2.11$ stimmen gut mit den Literaturwerten aus [12] überein. Die beiden Fitkurven werden im Zusammenhang der zweiten Auswertungsmethode nach [13] benötigt. . . . .	65
54	ESR-Spektrum der wässrigen $\text{Mn}^{2+}$ -Lösung. Deutlich sind die 6 Resonanzen der Hyperfeinstruktur zu erkennen. Die Magnetfeldkalibrierung erfolgt über die ebenfalls dargestellte DPPH-Resonanz. Die Fitkurve ergibt sich als Summe von 6 differentiellen Lorentzkurven. . . . .	67
55	<b>Links:</b> Schematischer Aufbau des im zweiten Versuchsteil verwendeten ESR-Spektrometers, aus [3]. Sein Aufbau entspricht, abgesehen von Details, dem des zuvor verwendeten Aufbaus. <b>Rechts:</b> Das zweite ESR-Spektrometer "in echt". Links oben ist die Spule für das Magnetfeld $B_0$ zu sehen; das Magische T ist am linken Rand zu erkennen. Mittig unter den Spulen befindet sich der Dämpfer für die Mikrowellenleistung. Auf der rechten Seite folgt der Messresonator (über der Abzweigung) und schließlich das Klystron mit Spannungsschutz und Lüfter. . . . .	71
56	Strukturformel von (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO). Es handelt sich um eine organische Substanz aus <i>stabilen</i> freien Radikalen. Das ungepaarte Elektron am Sauerstoffatom ist für das ESR-Signal verantwortlich. . . . .	72

57	Messreihe der Spektren verschiedener TEMPO-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen $C$ . Man erkennt die zunehmende Verbreiterung der HFS bei steigender Konzentration, gefolgt von der Vereinigung der 3 HFS-Resonanzen bei $C = 50 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ . Anschließend führt der Spin-Austausch zu einer Verschmälerung der einzigen Resonanz bei steigenden Konzentrationen. Die Kurven wurden der Übersicht halber in $y$ -Richtung verschoben. . . . .	73
58	Abhängigkeit der Linienbreite von der TEMPO-Konzentration. Im linken Bereich sind die Mittelwerte der Linienbreiten der drei HFS-Linien aufgetragen. Der rechte Bereich stellt die Linienbreite des "verschmolzenen" Peaks für schnellen Spinaustausch dar. Das Inlet zeigt den langsamen Spin-Austausch im Detail. Die hier aufgetragenen Daten entsprechen denen aus Tabelle 8. . . . .	75
59	Abhängigkeit der Lebensdauer der Spinzustände von der TEMPO-Konzentration. Für den Bereich des langsamen Spin-Austausches beschreibt $T$ die tatsächliche Lebensdauer der HFS-Zustände. Im Bereich schnellen Spin-Austausches kann diese Interpretation nicht mehr angewandt werden. Das Inlet zeigt den langsamen Spin-Austausch im Detail. . . . .	77

**Tabellenverzeichnis**

1	Messwerte für die elektronische Bandbreite $\Delta f$ und die Abstimmempfindlichkeit $A$ . Die Werte wurden grafisch abgelesen, wie in Abb. 38 exemplarisch für Mode A dargestellt. . . . .	42
2	Messungen und Mittelwertbildung zur Wellenlängenbestimmung. . . . .	45
3	Resonatorgüten $Q = f_0/\Delta f$ für die unterschiedlichen Proben. Die zentrale Frequenz und die Breite (FWHM) der Resonanz sind mit $f_0$ bzw. $\Delta f$ bezeichnet. Die $x$ -Werte wurden an der Mikrometerschraube des Frequenzmessers links und rechts auf halber Höhe des Resonanzdips ( $x_l$ und $x_r$ ) sowie an dessen Minimum ( $x_0$ ) abgelesen. . . . .	52
4	Linienbreiten $\Delta B_{1/2}$ der fünf Resonanzen der Hyperfeinstruktur von DPPH in Lösung. Nimmt die Konzentration von DPPH ab, sinkt auch die Linienbreite und die Hyperfeinstruktur wird beobachtbar. . . . .	61
5	Peakhöhe $I_0$ der fünf Resonanzen der Hyperfeinstruktur von DPPH in Lösung. Die Intensitätsverhältnisse stimmen offensichtlich <i>nicht</i> mit den Erwartungen überein. . . . .	63
6	Hyperfeinaufspaltung $A$ zwischen den fünf Resonanzen von DPPH in Lösung. Die Aufspaltungen ändern sich nur marginal für die unterschiedlichen Konzentrationen. . . . .	63
7	Fitparameter der 6 differentiellen Lorentzkurven für das ESR-Spektrum von $\text{Mn}^{2+}$ . Das Verhältnis der Intensitäten entspricht den Erwartungen. Der Mittelwert aller Resonanzen entspricht der Lage der unaufgespaltenen Resonanz und wird zur Berechnung des $g$ -Faktors verwendet. Der Mittelwert der Hyperfeinstrukturaufspaltungen wird zur Spindichteberechnung herangezogen. . . . .	69
8	Linienbreiten der ESR-Spektren aus Abb. 57. Für den langsamen Spin-Austausch sind jeweils die Werte aller drei HFS-Linien sowie ihr Mittelwert gelistet. Für den schnellen Spin-Austausch ist entsprechend nur eine Linienbreite pro Konzentration angegeben. . . . .	74

## Literatur

- [1] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. 5., überarb. u. erw. Aufl. Springer, Berlin, 2008. – ISBN 9783540682103
- [2] WIKIPEDIA: *Klystron*. <http://en.wikipedia.org/wiki/Klystron>. Version: 2012. – [Online; accessed 13-May-2012]
- [3] UNIVERSITÄT STUTTGART (Hrsg.): *Fortgeschrittenen Praktikum: Elektronenspinresonanz*. Universität Stuttgart
- [4] HAKEN, H. ; WOLF, H.C.: *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer, 2006 (Springer-Lehrbuch)
- [5] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. 4., überarbeitete Auflage. Springer, Berlin, 2010. – ISBN 9783642039102
- [6] POOLE, C.P.: *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. Dover Publications, 1997 (Dover books on physics). – ISBN 9780486694443
- [7] SALIKHOV, K.M. ; ZAMARAEV, K.I.: *Spin exchange: principles and applications in chemistry and biology*. Springer, 1980 (Springer Series in Chemical Physics). – ISBN 9783540100959
- [8] WIKIPEDIA: *Magic tee*. [http://en.wikipedia.org/wiki/Magic\\_tee](http://en.wikipedia.org/wiki/Magic_tee). Version: 2011. – [Online; accessed 13-May-2012]
- [9] BALTES, W. ; KROH, L.W.: *Schnellmethoden zur Beurteilung von Lebensmitteln und ihren Rohstoffen*. Behr, 2004. – ISBN 9783899471205
- [10] WIKIPEDIA: *Lock-in-Verstärker*. <http://de.wikipedia.org/wiki/Lock-in-Verst%C3%A4rker>. Version: 2012. – [Online; Stand 13. Mai 2012]
- [11] WIKIPEDIA: *Isotopes of nitrogen*. [http://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes\\_of\\_nitrogen](http://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_nitrogen). Version: 2012. – [Online; accessed 13-May-2012]
- [12] KNEUBÜHL, Fritz K.: Line Shapes of Electron Paramagnetic Resonance Signals Produced by Powders, Glasses, and Viscous Liquids. In: *The Journal of Chemical Physics* 33 (1960), Nr. 4, S. 1074–1078. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1731336>. – DOI 10.1063/1.1731336
- [13] ARNOLD, Robert D. ; KIP, Arthur F.: Paramagnetic Resonance Absorption in Two Sulfates of Copper. In: *Phys. Rev.* 75 (1949), Apr, S. 1199–1205. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.75.1199>. – DOI 10.1103/PhysRev.75.1199
- [14] WIKIPEDIA: *Isotopes of manganese*. [http://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes\\_of\\_manganese](http://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_manganese). Version: 2012. – [Online; accessed 13-May-2012]