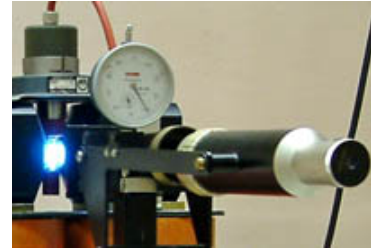




Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
FB Physik

Physikalisches Praktikum Master

Stand: 10/2020



M04: HF-SPEKTROSKOPIE (ESR & ZEEMAN)

1. Zeeman-Effekt

Magnetfeld und Spektrallinien im Bereich des sichtbaren Lichtes

- 1.1 Nehmen Sie die Strom-Flussdichte-Kennlinie des verwendeten Magneten auf!
- 1.2 Die Zeeman-Aufspaltung (in nm) der roten Cadmium-Linie sowie die Larmorfrequenz sind in Abhängigkeit von der Feldstärke mit Hilfe einer LUMMER-GEHRCKE-Platte (LGP) zu bestimmen. Dabei sollen getrennte Messreihen für den Fall des transversalen bzw. longitudinalen Magnetfeldes angefertigt werden.
- 1.3 Bestimmen Sie die Polarisation der Komponenten der aufgespaltenen Linie.
- 1.4 Bestimmen Sie das Bohrsche Magneton sowie die spezifische Ladung des Elektrons aus den Messreihen von Teilaufgabe 2.
- 1.5 Berechnen Sie die magnetischen Momente eines Cd-Atoms in den höchsten Anregungsstufen der Energieniveaus 1D_2 und 3D_2 .
- 1.6 Berechnen Sie das Auflösungsvermögen der LGP. Vergleichen Sie diesen Wert mit der experimentell ermittelten spektralen Auflösung und geben Sie mögliche Gründe für Abweichungen an.

2. Elektronenspinresonanz

Magnetfeld und Resonanzen im Radiowellenbereich

- 2.0 Vorbereitendes Experiment: Messen Sie die Amplitude eines von außen angeregten elektrischen Schwingkreises in Abhängigkeit von der Frequenz der Anregung. Messen Sie gleichzeitig die Amplitude des anregenden Oszillators.
- 2.1 Berechnen Sie den axialen Verlauf der magnetischen Feldstärke für unser Helmholtz-Spulenpaar bei gleich- und gegensinnigem Stromverlauf.
- 2.2 Vergleichen Sie die errechneten Werte mit den Ergebnissen einer Messung entlang der Spulenachse.
- 2.3 Bestimmen Sie experimentell den Landé-Faktor g des ungepaarten Elektrons im Diphenyl-Picrylhydrazil-(DPPH)-Molekül und vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit dem theoretisch zu erwartenden.

Literatur:

- Finkelnburg: Atomphysik
- Pohl: Optik
- Bergmann-Schaefer: Optik, Experimentalphysik VI

- Grimsehl: Experimentalphysik III
- Stierwald: Physik der Materie
- Joos: Theoretische Physik
- v.Ardenne, Musiol, Reball (Eds.): Effekte der Physik und ihre Anwendung
- Böhm-Scharmann: Höhere Experimentalphysik
- Hecht: Optik
- Pedrotti: Optik
- P.W. Atkins: Physikalische Chemie

Kontrollfragen:

1. Phänomenologie des ZEEMAN-Effektes:

- Erläutern Sie, worin der ZEEMAN-Effekt besteht und wie er sich experimentell äußert. Was bedeutet die Unterteilung in „transversalen“ und „longitudinalen“ ZEEMAN-Effekt?

2. Klassische Erklärung des ZEEMAN-Effektes

- Wie kommt es, dass innerhalb der klassischen Betrachtungsweise das Magnetfeld den magnetischen Dipol von Elementarteilchen, Atomen etc. in Richtung der Feldlinien nicht umklappt, sondern dieser stattdessen eine Präzessionsbewegung ausführt?
- Warum spalten hierdurch die Spektrallinien auf?
- Warum stößt die klassische Beschreibung an Grenzen? Welche Beobachtung lässt sich so nicht erklären?

3. Quantentheoretische Erklärung

- Was versteht man unter Richtungsquantelung des Drehimpulses?
- Wieviel Elektronen finden maximal in der K- L- bzw. M-Schale von Atomen Platz?
- Worin besteht der Einfluss eines Magnetfeldes auf die Energieniveaus von Atomen sowie auf die Übergänge zwischen diesen Niveaus?
- Was bedeutet die Unterteilung in „normalen“ und „anormalen“ ZEEMAN-Effekt?

4. Experimenteller Aufbau

- Erklären Sie, wozu die LUMMER-GEHRCKE -Platte verwendet wird!
- Erläutern Sie die Begriffe „Auflösung“ und „Dispersion“ (im Sinne der Optik)!
- Mit welchen Methoden kann man ebenfalls eine Dispersion des Lichtes erzielen? Warum können diese nachteilig sein, wenn es um hohe Auflösung geht?
- Wie wird die hohe Auflösung bei der Lummer-Gehrcke-Platte erzielt?
- Warum ist bei dem hier verwendeten Übergang $3^1D_2 \leftrightarrow 2^1P_1$ (siehe 5.1. dieser Anleitung) ein *normaler* ZEEMAN-Effekt zu erwarten?
- Mit welcher optischen Anordnung kann die zirkuläre Polarisierung des longitudinalen ZEEMAN-Effektes nachgewiesen werden?

5. ESR

- Wie sind die ESR-Übergänge im Energieniveauschema in Bezug auf die optischen Übergänge angeordnet?
- Warum ist das ESR-Signal relativ schwach?

Anleitung zum Versuch

Sicherheitshinweise

Die Kadmium-Lampe hat keinen äußeren Schutzkolben. Die stromführenden Leitungen des Quarzbrenners sind mit Glasfaserschlauch isoliert. **Zuleitungen und Widerstände der Zündelektroden liegen frei und dürfen nicht berührt werden.**

Vorsicht beim Umgang mit der Mikrometer-Messuhr. Erschütterungen sind zu vermeiden, da die Lummer-Gehrcke-Platte nicht befestigt ist.

Ströme mit größeren Stärken nur so lange wie nötig fließen lassen.

Allgemeine Hinweise

Zu 1.1

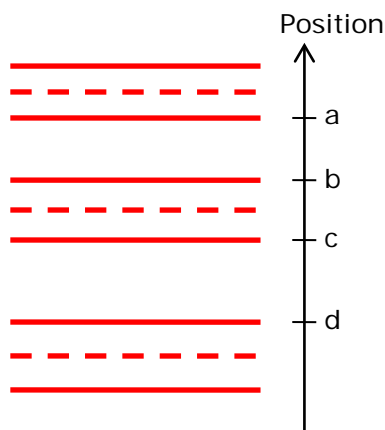
Die Kadmium-Lampe ist durch den Versuchsbetreuer auszubauen. Die Sonde des Teslameters ist mit Hilfe einer filzausgekleideten Stativklemme mittig im Feld zu positionieren.

Günstige Wahl der Stromwerte: In 1 A-Schritten bis 14 A.

Zu 1.2

Wie beim Ausbau der Lampe, darf auch deren Einbau nur durch den Versuchsbetreuer vorgenommen werden.

Um sich das Interpolieren auf der $B-I$ -Kennlinie zu ersparen, sollte man exakt die gleichen Stromstärken wie bei 1.1 verwenden.



Die jeweiligen Abstände zwischen benachbarten Linienblöcken sind nicht gleich. Eine Mittelung zwischen benachbarten Abständen ist in der nachfolgende Gleichung berücksichtigt:

$$\delta\alpha = \frac{1}{2}(b - c) \quad ; \quad \Delta\alpha = \frac{1}{2}[(b - d) + (a - c)]$$

$$\frac{\delta\alpha}{\Delta\alpha} = \frac{1}{\frac{a - d}{b - c} + 1}$$

Zu 1.6

Zur experimentellen Bestimmung der spektralen Auflösung: Man stelle durch Verändern des Magnetstromes fest, welche Aufspaltung gerade noch so als solche erkennbar ist, messe den Abstand dieser beiden Linien und rechne ihn in eine Wellenlängendifferenz um.

Es sind weitere Ursachen als nur „Unvollkommenheiten in der Planparallelität der Platte“ denkbar.

Zu 2.0

Das Mitschwingen des Schwingkreises kann über ein Oszilloskop verfolgt werden. Die Amplitude des externen Oszillators wird als Gleichspannung ausgegeben und kann also

mit einem Vielfachmessinstrument erfasst werden. Geeignete Messbedingungen können wie folgt gefunden werden:

- Stellen Sie den Oszillator auf eine Frequenz von etwa 25 bis 30 MHz.
- Verändern Sie die Kapazität des Schwingkreis-Kondensators und überprüfen Sie, ob sich dabei die Amplitude des Oszillators ändert, und wenn ja, ob dabei ein Minimum sichtbar wird.
- Falls die Frequenz des Oszillators sich an einer Stelle sprunghaft ändert, könnte dies daran liegen, dass Schwingkreis und Oszillator zu eng gekoppelt sind; ziehen Sie in diesem Falle beide etwas auseinander.

Nehmen Sie anschließend Schwingkreis- und Oszillator-Amplitude bei verschiedenen Frequenzen auf.

Zu 2.1

Parameter: $I = 1,0 \text{ A}$; $n = 320 \text{ Wdg. pro Spule}$; $R = 6,8 \text{ cm}$

Zu 2.2

Achten Sie bei dieser Messung wie auch bei der nächsten Teilaufgabe darauf, dass die beiden Spulen genau parallel und im richtigen Abstand zueinander stehen. Mit der Sonde des Teslameters, die sich auf der optischen Bank befindet und längs dieser verschoben werden kann, sollen in 1-cm-Schritten Feldmessungen durchgeführt werden.

Zu 2.3

Anders als bei Teilaufgabe 2.0 muss hier ein relativ schneller Durchgang durch die Resonanz erfolgen, um den Zustand der Sättigung zu vermeiden. Zu diesem Zweck werden die Spulen jetzt mit Wechselstrom betrieben. Über einen Adapter wird die die Oszillatramplitude repräsentierende Spannung auf ein Oszilloskop geleitet. Auf dem anderen Kanal des Oszilloskops soll der aktuelle Wert des Wechselfeldes angezeigt werden. Dieses wird durch den Zeitverlauf des durch die Spule fließenden Wechselstromes repräsentiert, das wiederum als Spannung, die über einem in Reihe mit den Spulen befindlichen Widerstand abfällt, auf das Oszilloskop geleitet wird.

Grundlagen

1. Übersicht

Der **ZEEMAN-Effekt** besteht darin, dass die **Energieniveaus** der Elektronen in Atomen unter dem Einfluss eines **Magnetfeldes aufspalten**. Damit spalten auch diejenigen **Spektrallinien** auf, deren zugehörige Übergänge auf diesen Niveaus beginnen oder enden. Das Licht der einzelnen Teillinien ist polarisiert, aber die Polarisation ist von Komponente zu Komponente unterschiedlich. Der Abstand der Linien wächst linear mit dem Magnetfeld an und kann für die Bestimmung der spezifischen Ladung e/m des Elektrons genutzt werden.

Der Nachweis des ZEEMAN-Effektes erfordert eine Zerlegung des Lichtes, um die auftretenden Frequenzen bzw. Wellenlängen einzeln beobachten zu können. Da die ZEEMAN-Aufspaltung aber sehr gering ist, wird eine hohe **Auflösung** des Spektrometers benötigt. Hier wird dies durch Verwenden einer LUMMER-GEHRCKE-Platte erreicht.

Der **ZEEMAN-Effekt** wurde 1895 von dem niederländischen Physiker LORENTZ auf Grund seiner Elektronentheorie vorhergesagt und ein Jahr später durch seinen Mitarbeiter ZEEMAN experimentell nachgewiesen. Die Vorhersage beruhte zu diesem Zeitpunkt auf der klassischen Elektrodynamik. Obwohl dieses Bild scheinbar nichts mit der quantenmechanischen Erklärung zu tun hat, liefert es dennoch den gleichen Wert wie letztere, zumindest für den normalen ZEEMAN-Effekt.

Die **Elektronenspinresonanz- (ESR)-Spektroskopie** gehört zum Gebiet der **Hochfrequenzspektroskopie**. Sie beruht auf den gleichen Auswirkungen des Magnetfeldes auf Elektronen wie der ZEEMAN-Effekt.

Die beobachteten Phänomene können auf zweierlei Weise erklärt werden: **Quantenmechanisch** oder **klassisch**. In vielen Fällen kann die klassische Beschreibung als Erklärung verwendet werden. Sobald jedoch die Existenz des Elektronenspins die Ergebnisse beeinflusst, ist i. allg. die **quantenmechanische** Beschreibung vonnöten.

2. Experimentelle Befunde

Beobachtet man die Emission längs der Magnetfeldlinien, spricht man vom **longitudinalen ZEEMAN-Effekt**; senkrecht hierzu ergibt sich der **transversale ZEEMAN-Effekt**.

Der **normale** ZEEMAN-Effekt ist dadurch gekennzeichnet, dass die beobachtete Linie bei transversaler Beobachtung **dreifach** aufspaltet (Triplet), bei longitudinaler Beobachtung **zweifach** (Duplett). Die mittlere Teillinie des Triplets liegt (bis auf kleinere Korrekturen höherer Ordnung) am Ort der ursprünglichen Spektrallinie. Die beiden Anderen sind jeweils um die gleiche Strecke nach höheren bzw. niedrigeren Wellenlängen verschoben. Die mittlere Komponente ist bei longitudinaler Beobachtung nicht sichtbar. Die Größe der Aufspaltung ist proportional zur magnetischen Feldstärke.

Das emittierte Licht unterscheidet sich bezüglich seiner **Polarisation** von Komponente zu Komponente: Die mittlere Teillinie des Triplets enthält bzgl. des elektrischen Feldvektors parallel zum Magnetfeld polarisiertes Licht, die beiden äußeren Komponenten schwingen senkrecht dazu. Bei longitudinaler Beobachtung wird zirkulare Polarisation festgestellt; die beiden Komponenten haben dabei zueinander entgegengesetzten Drehsinn.

Die Aufspaltung beim **anormalen** ZEEMAN-Effekt hat ein kompliziertes Aussehen. Zwar gilt auch hier, dass die Verschiebung symmetrisch und proportional zur Stärke des angelegten Magnetfeldes ist, doch sind die beobachteten Verschiebungen **rationale Vielfache** der beim normalen ZEEMAN-Effekt auftretenden Verschiebungen. Die Teillinien weisen ebenfalls unterschiedliche Polarisation auf.

In unserem Versuch wird der **normale** ZEEMAN-Effekt untersucht.

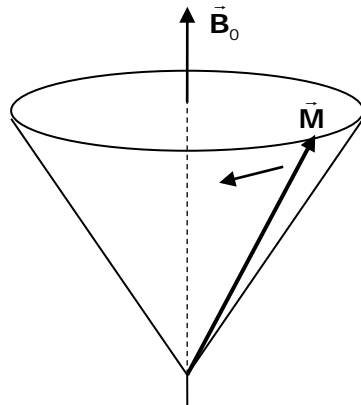
ESR: Setzt man eine paramagnetische Substanz einem Magnetfeld aus, findet man bei

Einstrahlung von hochfrequenten elektromagnetischen Wellen eine Resonanzabsorption. Die Resonanzfrequenz ist gleich der Frequenz der Zeeman-Aufspaltung.

3. Klassischer Versuch zur Erklärung des ZEEMAN-Effektes

3.1 Verhalten von kreisenden Elektronen im Magnetfeld

Die Kreisbewegung der Elektronen um die Atomkerne stellt einen Ringstrom dar und erzeugt somit einen magnetischen Dipol. Liegt dieser nicht parallel zum Feld, tritt ein **Drehmoment** auf, das den Dipol in Feldrichtung zu drehen versucht. Jedoch ist dieser Dipol streng mit dem Drehimpuls der Elektronen-Kreisbahn gekoppelt. Die Erhaltung des Drehimpulses wird daraufhin eine **Präzessionsbewegung** des Dipoles bewirken.



Diese verbale Schlussfolgerung soll im Folgenden mit mathematischen Mitteln gestützt werden. Zunächst wird das Verhältnis von Dipolmoment und Drehimpuls betrachtet. Eine sich auf einer Kreisbahn mit der Radius r mit der Geschwindigkeit v bewegend Ladung e erzeugt ein magnetisches Dipolmoment

$$\mu = \frac{1}{2} v r e$$

(lässt sich über das Biot-Savartsche Gesetz ableiten, siehe z.B. in Wikipedia.)

Der Drehimpuls ist

$$p = m_e r v .$$

Der Quotient $\gamma = \mu / p$ wird als **gyromagnetisches Verhältnis** bezeichnet; für ein kreisendes Elektron beträgt dieses also

$$\gamma = \frac{e}{2m_e} \approx 8,794 \cdot 10^{10} \frac{\text{As}}{\text{kg}} = 8,794 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{T} \cdot \text{s}} .$$

Das Drehmoment \vec{D} des Feldes auf das Dipolmoment der Probe ist gleichzeitig die Zeitableitung des Drehimpulses:

$$\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} \quad (1)$$

oder

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \left[\vec{\mu} \times \vec{B}_0 \right] \quad (2)$$

Diese Gleichung ist die Bewegungsgleichung von $\vec{\mu}$ in einem ruhenden Bezugssystem. Schreibt man sie komponentenweise auf, erhält man ein gekoppeltes System dreier Differentialgleichungen 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten, das nach Standardver-

fahren lösbar ist. Die Art der Bewegung von $\vec{\mu}$ kann man jedoch auch mittels einer Transformation in ein rotierendes Koordinatensystem (RKS) beschreiben. Dabei wird benutzt, dass zwischen den Zeitableitungen in beiden Systemen folgende allgemeine Relation besteht:

$$\left. \frac{d\vec{\mu}}{dt} \right|_{\text{LKS}} = \left. \frac{d\vec{\mu}}{dt} \right|_{\text{RKS}} + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \quad (3)$$

wobei ω die Winkelgeschwindigkeit des RKS ist. Setzt man Gl. (3) in Gl. (2) ein, erhält man die **Bewegungsgleichung im RKS**:

$$\left. \frac{d\vec{\mu}}{dt} \right|_{\text{RKS}} = \gamma \left[\vec{\mu} \times \left(\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right]$$

Daraus erkennt man folgende Bewegung von $\vec{\mu}$:

- Bezüglich eines RKS, das gerade so schnell rotiert, dass seine Winkelgeschwindigkeit der Bedingung $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0$ genügt, bleibt $\vec{\mu}$ unverändert (weil dort $d\vec{\mu} / dt = 0$ ist)!
- Demzufolge führt das Dipolmoment im **ruhenden Bezugssystem** eine **Präzessionsbewegung** um \vec{B}_0 mit der Winkelgeschwindigkeit

$$\omega_L = 2\pi\nu_L = \frac{eB}{2m_e} \quad \text{aus.} \quad (4)$$

ν_L wird **LARMOR-Frequenz** genannt.

3.2 Auswirkung auf optische Spektren

Nun wird angenommen, dass sich die vom Atom ausgesandte Strahlung (Frequenz ν_0) mit dieser Präzessionsfrequenz überlagert. Wie allgemein bei Überlagerungen von Wellen unterschiedlicher Frequenz treten neben der ursprünglichen Frequenz auch Summen- und Differenzfrequenz, also $\nu_0 + \nu_L$ und $\nu_0 - \nu_L$, auf. Dies erklärt die Aufspaltung im Falle des *normalen* ZEEMAN-Effektes quantitativ sehr gut! Schwierigkeiten gibt es jedoch mit dem *anormalen* Effekt.

Auch die Polarisation der ausgesandten Lichtwellen wird verständlich: Blickt man in Feldrichtung, „sieht“ man die Präzessionsbewegung als kreisförmige Bewegung. Senkrecht hierzu erscheint diese Bewegung jedoch nur als lineare Schwingung.

3.3 ESR

In dieser klassischen Betrachtungsweise erklärt man die beobachtete Resonanzabsorption als Folge der Übereinstimmung der Frequenz der eingestrahlten HF mit der Präzessionsfrequenz. Allerdings stellt man fest, dass in den meisten Fällen die Resonanzfrequenz von dem nach Gleichung (4) ermittelten Wert abweicht.

3.4 Zahlenwerte

Mit dem o. a. Wert für γ ergäbe sich bei einer magnetischen Flussdichte von 1 mT eine Larmor-Frequenz von ca. 14 MHz. Die im Eisen-Elektromagneten unseres Versuches erreichbaren ca. 0,7 T würden demnach eine Aufspaltung von ca. 8 GHz erzeugen.

3.5 Einschätzung der klassischen Erklärung

Wir wissen heute, dass die Vorstellung eines Elektrons als kreisende Punktladung nicht zutrifft und eine an der **Quantentheorie** orientierte Erklärung vonnöten ist. Mit deren Hilfe gelingt eine Beschreibung des normalen wie auch des anormalen ZEEMAN-Effektes.

Dennoch bildet diese Erklärung ein wichtiges Hilfsmittel zur Beschreibung einfacherer

Erscheinungen in der ESR- und NMR-Spektroskopie. Die Vorhersage des Zeeman-Effektes gelang ebenfalls auf klassischer Basis, da zu diesem Zeitpunkt die Quantentheorie noch unbekannt war.

4. Zur quantenmechanischen Beschreibung des ZEEMAN-Effektes

4.1 Emission von Licht im Magnetfeld

Die Emission von Licht wird mit dem Aussenden von Photonen infolge eines elektronischen Überganges von einem Zustand höherer Energie zu einem niedrigeren Energie erklärt. Die Frequenz ergibt sich nun als

$$f = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (5)$$

wobei E_1 und E_2 die Energien von End- bzw. Ausgangszustand sind und h das PLANCKSche Wirkungsquantum ist.

Die E_n sind zunächst durch die Atomstruktur bestimmt. Liegt aber ein Magnetfeld (Flussdichte \mathbf{B}) an, wechselwirkt dieses mit den magnetischen Momenten (Dipolmomente $\vec{\mu}$) der Elektronen, die nun zusätzlich die potentielle Energie

$$E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (6)$$

besitzen. Da Ausrichtung und Stärke der magnetischen Momente in den einzelnen Zuständen unterschiedlich ist, ergibt sich nunmehr als Übergangsfrequenz:

$$f = \frac{E_{02} - \vec{\mu}_2 \cdot \vec{B} - (E_{01} - \vec{\mu}_1 \cdot \vec{B})}{h} \quad (7)$$

Dabei sind $E_{01/02}$ die Energien ohne Anwesenheit eines Magnetfeldes und $\mu_{1/2}$ die zu den beiden Zuständen gehörenden Dipolmomente.

Das Dipolmoment eines Teilchens ist wie im klassischen Fall an seinen Drehimpuls \mathbf{p} gekoppelt, was durch die Gleichung

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{p} = \gamma \hbar \vec{J} \quad (8)$$

beschrieben wird (\mathbf{J} Gesamtspin).

Gleichung (7) zeigt bereits, dass f sich mit zunehmendem Magnetfeld verändern kann. Wegen Gleichung (8) müssen wir uns detaillierter mit den quantenmechanischen Eigenschaften des **Drehimpulses** beschäftigen, wenn wir Stärke und Ordnung der Aufspaltung verstehen wollen.

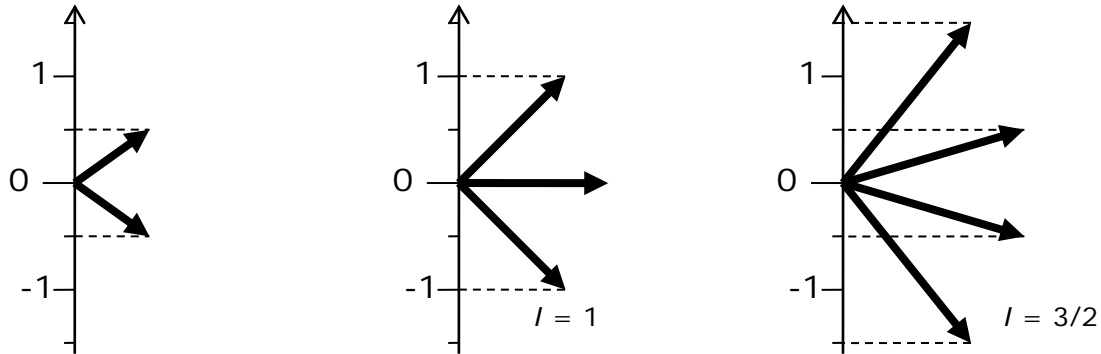
4.2. Drehimpuls von Atomen

Diese Größe setzt sich im wesentlichen aus **elektronischen** Beiträgen zusammen; der Kerndrehimpuls – sofern überhaupt vorhanden – spielt nur eine untergeordnete Rolle (Hyperfineinstruktur). Die Elektronen wiederum können mit ihrem Bahndrehimpuls sowie auch mit ihrem Eigendrehimpuls (Spin) beitragen. Entsprechend den Regeln der Quantenmechanik kann ein Bahndrehimpuls \mathbf{P} nur bestimmte Werte annehmen (Richtungsquantelung):

$$\begin{aligned} |\mathbf{P}| &= \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar \\ P_z &= m \cdot \hbar \end{aligned} \quad (9)$$

Dabei wird l als **Bahndrehimpuls-Quantenzahl** und m als **magnetische Quantenzahl** bezeichnet. Beide können nur ganzzahlige Werte annehmen, wobei l nichtnegativ ist ($l = 0; 1; 2; \dots$) und für m zwar negative Werte zugelassen sind, die in ihrem Betrag aber l nicht übertreffen dürfen: $m = -l; \dots; l-1; l$. Ähnliches gilt für den **Spin**, wobei hier auch

halbzahlige Werte möglich sind. Ein einzelnes Elektron hat die Spinquantenzahl $1/2$, also stets einen Eigendrehimpuls-Betrag von $\sqrt{3/4} \cdot \hbar$. Die z-Komponente kann dabei nur die Werte $+(1/2)\hbar$ oder $-(1/2)\hbar$ annehmen, entsprechend den beiden möglichen Werten $+1/2$ und $-1/2$ für die magnetische Spinquantenzahl m_s .



Die Energieniveaus der **Atome** werden oft in der Form $n^{2S+1}L_J$ angegeben.

4.3 Magnetisches Moment

Gleichung (8) wird für Elektronen oft mit Hilfe des BOHRschen Magnetons

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

ausgedrückt. Dabei ist zu beachten, dass der Spin ein doppelt so großes magnetisches Moment $\vec{\mu}_s$ erzeugt wie der Bahndrehimpuls ($\vec{\mu}_L$):

$$\vec{\mu}_L = \mu_B \vec{L} \quad ; \quad \vec{\mu}_s = 2\mu_B \vec{S} \quad (10)$$

Das Gesamt-Moment wird dann dargestellt als

$$\vec{\mu}_J = g \cdot \mu_B \vec{J} = g \cdot \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (11)$$

Der Skalierungsfaktor g wird als **LANDÉ-Faktor** bezeichnet. Sein Wert hängt davon ab, in welchem Maße L und S jeweils zu J beitragen:

$$g = 1 + \frac{1}{2} \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \quad (12)$$

Spezialfälle (Gl. (10) muss erfüllt sein):

- $S = 0$, dann ist $J = L$ und es folgt $g = 1$.
- $L = 0$, dann ist $J = S$ und es folgt $g = 2$ (z.B. freie Elektronen).
- $S \neq 0, L \neq 0$: Für g ergibt sich eine von 1 verschiedene rationale Zahl

Anmerkung: Gleichung (12) gibt den LANDÉ-Faktor nur näherungsweise wieder. Die Quantenelektrodynamik liefert für freie Elektronen den exakten und experimentell verifizierten Wert $g = 2,00232$.

Die Quantisierung des Drehimpulses und des magnetischen Dipolmomentes erfolgt längs dem Magnetfeld. Wählen wir diese Richtung als Richtung der z-Achse, ergibt sich

$$E_{pot} = -\mu_z B = -\mu_B g M_J B \quad (13)$$

M_J ist die zum Gesamtdrehimpuls J gehörige magnetische Quantenzahl.

Diese **Auffächerung der Energieniveaus** hat eine **Aufspaltung der Spektrallinien** zur Folge. Diese entsprechen den Übergängen zwischen den verschiedenen Niveaus. Allerdings

werden nicht alle denkbaren Übergänge beobachtet, sondern nur diejenigen, die die sog. Auswahlregel $\Delta M_J = \pm 1$ oder 0 erfüllen.

Die Abstände zwischen benachbarten Energieniveaus betragen jeweils $\mu_B g B$. Dies entspricht einer Frequenz von

$$f_0 = g \frac{\mu_B}{h} B_0 = g \frac{e}{4\pi m_e} B_0 \quad (14)$$

Für $g = 1$ (was $S=0$ bedeutet) erhalten wir das, was auch mit klassischen Mitteln erklärt werden konnte – den *normalen* ZEEMAN-Effekt. Der *anomale* ZEEMAN-Effekt, also $g \neq 1$ und somit $S \neq 0$ ist also das Ergebnis der Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls. Der LANDÉ-Faktor stellt damit jenen zusätzlichen Faktor dar, der im Falle des anomalen ZEEMAN-Effektes auftritt (s.o.).

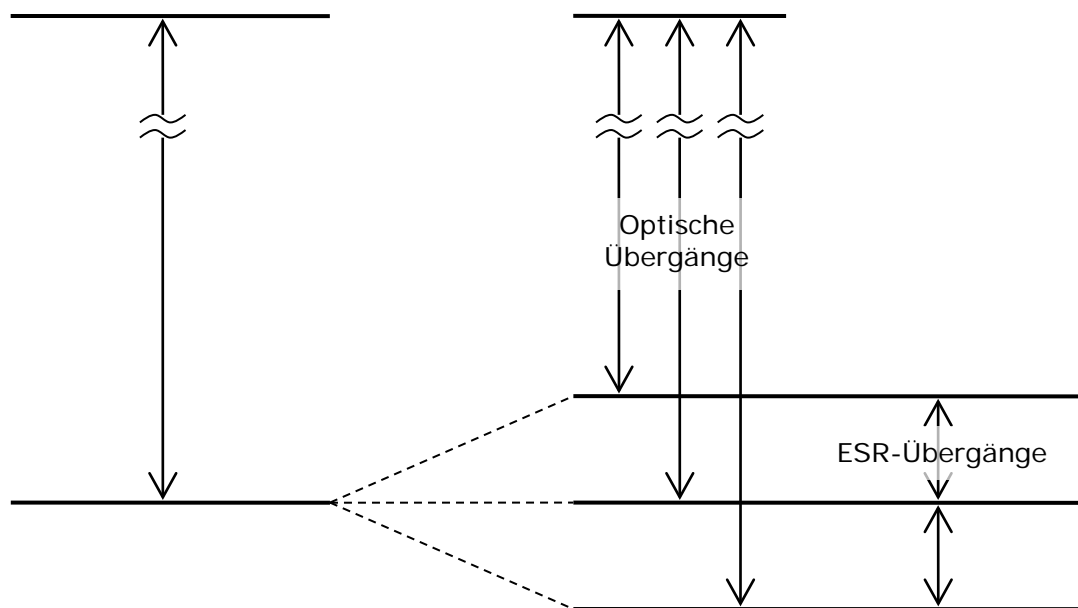


Abb.: Zur Einordnung der Zeeman- und der ESR-Übergänge in einem durch ein Magnetfeld aufgespaltenem Energieniveausystem. Man beachte, dass die Verhältnisse der Niveauabstände nicht maßstabsgerecht dargestellt sind. Die den optischen Übergängen entsprechenden Energieniveauabstände sind um mehrere Größenordnungen größer als die zur ESR gehörenden.

5. Experimenteller Aufbau

5.1 Lichtquelle

In diesem Versuch werden wir das Spektrum einer in einem Magnetfeld befindlichen **Cd-Gasentladungslampe** analysieren. Die Valenzelektronen des Cd haben die Konfiguration $5s^2$, woraus im Grundzustand $S = L = J = 0$ folgt (also 1S_0). Wir untersuchen den Übergang $3^1D_2 \leftrightarrow 2^1P_1$ ($\lambda = 643,847$ nm; mit einem Filter werden weitere Frequenzen, die noch im sichtbaren Bereich auftreten, ausgeblendet). Dessen durch das Magnetfeld bewirkte Aufspaltung lässt sich als *normaler* ZEEMAN-Effekt beschreiben (siehe Kontrollfragen-Komplex 4).

5.2 Spektrometer

Den ZEEMAN-Effekt kann man nur nachweisen, wenn man die zu unterschiedlichen Fre-

quenzen bzw. Wellenlängen gehörenden Lichtanteile voneinander trennt, m.a.W., eine **Dispersion** des Lichtes bewirkt.

Da die zu erwartenden Aufspaltungen der Linien nur sehr gering sind, ist eine **hohe Auflösung** des Spektrometers notwendig. Diese wird durch Verwendung einer **LUMMER-GEHRCKE-Platte** erzielt und erreicht einen Wert von $\lambda/\Delta\lambda \approx 5 \cdot 10^5$. Bei einer Wellenlänge von 550 nm lassen sich damit Unterschiede von 10^{-3} nm erkennen. Diese Platte ist eine extrem planparallel geschliffene Quarzglasplatte ($n = 1,4567$) mit einer Rauigkeit von $< \lambda/50$. Ihre Länge ist 120 mm, ihre Dicke 4,04 mm. Auf einen Kopf der Platte ist ein Lichteintrittsprisma geklebt.

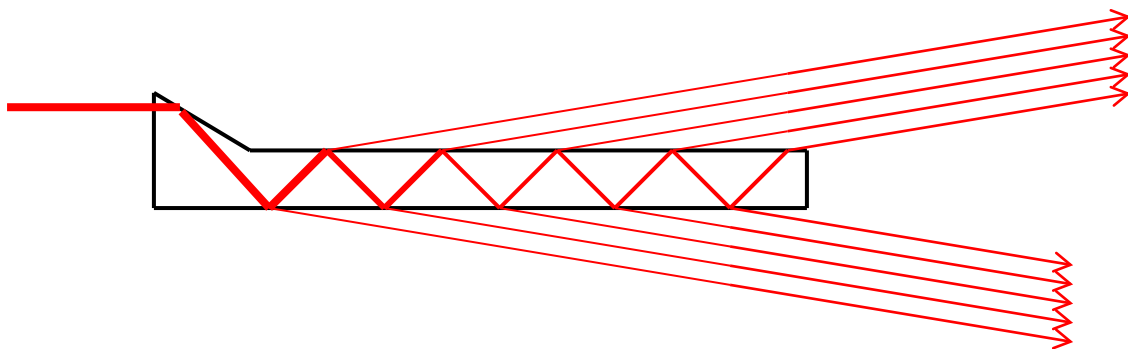


Abb. 1: LUMMER-GEHRCKE-Platte

Die Wirkungsweise der LUMMER-GEHRCKE-Platte beruht auf der **Interferenz** der an verschiedenen Stellen aus der Plattenoberfläche austretenden Teilstrahlen. Konstruktive Interferenz tritt nur in solchen Richtungen auf, bei denen der **Gangunterschied** ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Hieraus ergeben sich bereits qualitativ einige Eigenschaften:

- Es ist nicht nur *ein* **Interferenzmaximum** zu erwarten, sondern eine größere Anzahl hiervon (entsprechend steigender Ordnung k der Interferenz).
- Licht **unterschiedlicher Wellenlänge** wird in **unterschiedlicher Richtung** konstruktiv interferieren. Allerdings könnten sich hierbei zufällig Linien unterschiedlicher Ordnung überlagern.
- Würden nur zwei Teilstrahlen interferieren, ergäbe sich eine sinusförmige Intensitätsmodulation. Damit wäre die Linienbreite halb so groß wie der Abstand der Linien. Durch die Vielzahl der Reflexionen erhält man aber ein weitaus **schärferes** Interferenzmuster!

In der Tat beobachtet man ein **Streifenmuster**, das (ohne Magnetfeld) die unterschiedlichen Ordnungen der Interferenzen getrennt sichtbar macht. Der Abstand benachbarter Streifen werde $\Delta\alpha$ genannt; siehe folgende Abbildung links:

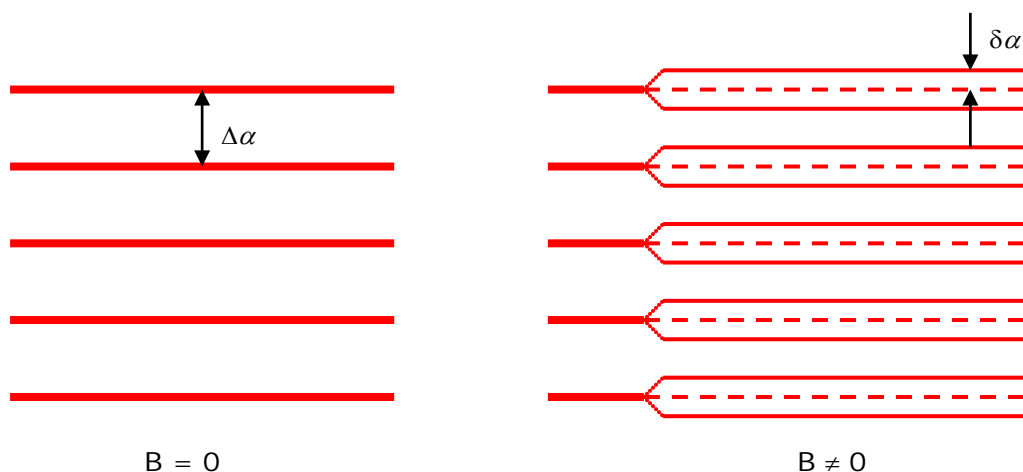


Abb. 2: Durch die LUMMER-GEHRCKE-Platte erzeugtes Linienmuster mit bzw. ohne externes Magnetfeld. (Die Linienabstände sind jedoch in Wirklichkeit nicht konstant.)

Um die ZEEMAN-Aufspaltung $\delta\alpha$ (obige Abbildung, rechts) quantitativ auswerten zu können, leiten wir jetzt eine Beziehung her, die gestattet, aus dem gemessenen Winkel, unter dem das Interferenzmaximum auftritt, Frequenz bzw. Wellenlänge zu berechnen.

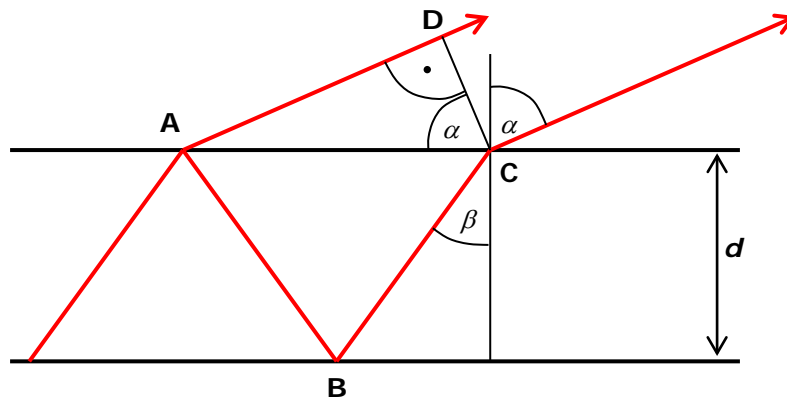


Abb. 3: Details zum Strahlenverlauf in der LUMMER-GEHRCKE-Platte

Gangunterschied G benachbarter Strahlen bei konstruktiver Interferenz:

$$G = n(\overline{AB} + \overline{BC}) - \overline{AD} = k \cdot \lambda \quad ; \quad k \text{ ganzzahlig} \quad (15)$$

Bekannt sind d und n ; α ist der Messwert.

Ersetzen der messtechnisch nicht zugänglichen Strecken in Gl. (15):

$$\overline{AB} = \overline{BC} = \frac{d}{\cos \beta} \quad ; \quad \overline{AD} = \overline{AC} \cdot \sin \alpha = 2d \cdot \tan \beta \cdot \sin \alpha \quad (16)$$

β ergibt sich nach dem Brechungsgesetz $\sin \alpha = n \sin \beta$, also

$$\cos \beta = \sqrt{1 - \sin^2 \beta} = \frac{1}{n} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \quad ; \quad \tan \beta = \frac{\sin \alpha}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}} \quad (17)$$

Einsetzen der Gleichungen (16) und (17) in Gleichung (15) und Zusammenfassen ergibt schließlich

$$2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} = k \cdot \lambda \quad (18)$$

als **Bedingung für eine konstruktive Interferenz.**

Im Prinzip könnte man mit Gleichung (18) bereits die Daten auswerten: Für eine bekannte Wellenlänge wäre α zu messen, k zu bestimmen, dann der Austrittswinkel einer durch die Aufspaltung entstandenen Teilinie zu messen und zur Berechnung der entsprechenden Wellenlänge zu nutzen. Die Bestimmung des Austrittswinkels α ist jedoch mit Ungenauigkeiten verbunden. Dieses Problem kann aber umgangen werden, wenn man die (bereits ohne Magnetfeld vorhandene) durch unterschiedliche k bedingte Aufspaltung $\Delta\alpha$ zu der ZEEMAN-Aufspaltung $\delta\alpha$ ins Verhältnis setzt; beide Größen können wegen des zu bildenden Quotienten in willkürlichen Einheiten gemessen werden. Eine entsprechende Gleichung soll jetzt aus Gleichung (18) abgeleitet werden.

Da $\Delta\alpha$ durch eine k -Änderung und $\delta\alpha$ durch eine λ -Änderung entsteht, bilden wir die entsprechenden Differenzenquotienten und nähern diese durch Differentialquotienten. Dazu wird (18) zunächst nach α umgestellt:

$$\alpha = \arcsin \sqrt{n^2 - \frac{k^2 \lambda^2}{4d^2}} \quad (19)$$

und wie angekündigt weiterbearbeitet:

$$\frac{\Delta \alpha}{\Delta k} \approx \frac{d\alpha}{dk} = \frac{-k\lambda^2}{4d^2 \sqrt{1 - n^2 + \frac{k^2 \lambda^2}{4d^2}}} = \frac{-k\lambda^2}{4d^2 \cos \alpha} \quad (20)$$

sowie

$$\frac{\delta \alpha}{\Delta \lambda} \approx \frac{d\alpha}{d\lambda} = \frac{-k^2 \lambda}{4d^2 \sqrt{1 - n^2 + \frac{k^2 \lambda^2}{4d^2}}} = \frac{-k^2 \lambda}{4d^2 \cos \alpha} \quad (21)$$

$\Delta \lambda$ ist die zum Differenzwinkel $\delta \alpha$ gehörige, d.h. durch den ZEEMAN-Effekt verursachte, Wellenlängenänderung. Die Ordnung der Interferenz ändert sich von Linie zu Linie um den Wert 1, also $\Delta k = 1$. Die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex wurde vernachlässigt, da nicht zu erwarten ist, dass n sich entlang des geringen Wellenlängenunterschiedes bereits wesentlich ändert.

Man entnimmt hieraus zunächst, dass die Dispersion der LUMMER-GEHRCKE-Platte (also die Winkeländerung pro k - bzw. λ -Änderung) am größten ist, wenn α nahe 90° und damit $\cos \alpha$ sehr klein ist. Das findet man beim Blick ins Okular dadurch bestätigt, dass die Linien umso weiter auseinanderrücken, je näher man dem streifenden Ausfall kommt.

Aus diesem Grunde sollte man dort messen, wo α so nahe wie möglich an 90° liegt!

Dividiert man Gl. (21) durch Gl. (20), erhält man:

$$\frac{\delta \alpha}{\Delta \alpha} = \frac{k}{\lambda} \Delta \lambda \quad (22)$$

Wenn man $\alpha \approx 90^\circ$ benutzt, erhält man mittels Gl. (18) die Interferenzordnung k für den bezüglich der Plattenoberfläche flachsten Strahl (als Zahlenwert: Mehr als 10^4 !). Dies in Gl. (16) eingesetzt und umgestellt ergibt **die für die Auswertung zu benutzende Formel**:

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{2d\sqrt{n^2 - 1}} \cdot \frac{\delta \alpha}{\Delta \alpha} \quad (23)$$

5.3 Auflösungsvermögen der Lummer-Gehrcke-Platte

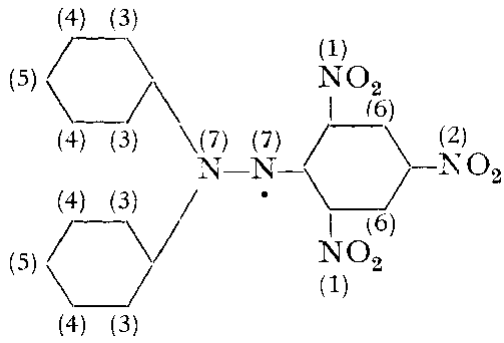
Wie bereits oben angedeutet, werden die LUMMER-GEHRCKE-Interferenzen umso schärfer, je mehr Teilwellen interferieren. Vor allem aber trägt der relativ große Gangunterschied l (Größenordnung 10^4 Wellenlängen (!)) zu dem hohen Auflösungsvermögen bei. Es lässt sich die Gleichung

$$\frac{\lambda}{\Delta \lambda} = 2 \frac{l}{\lambda} (n^2 - 1) \quad (24)$$

als **theoretische Beziehung für das Auflösungsvermögen** herleiten.

5.4 ESR-Probe

Im Diphenyl-picrylhydrazyl-Radikal kann eines der Stickstoffatome nicht alle Außenelektronen für chemische Bindungen verwenden, da die räumliche Anordnung dies unmöglich macht oder zumindest zu einer energetisch sehr ungünstigen Situation führen würde. Während alle anderen Elektronen sich zu Paaren zusammenfinden, in denen sich die Spins gegenseitig kompensieren, bleibt ein 2s-Elektron ungepaart und gibt uns die Möglichkeit, ein ESR-Signal zu empfangen.



Diese Verbindung dient bei ESR-Untersuchungen oft als eine Art Standardsubstanz und wird auch in diesem Versuch verwendet.

Stand: Oktober 2020