

Versuch 2.1

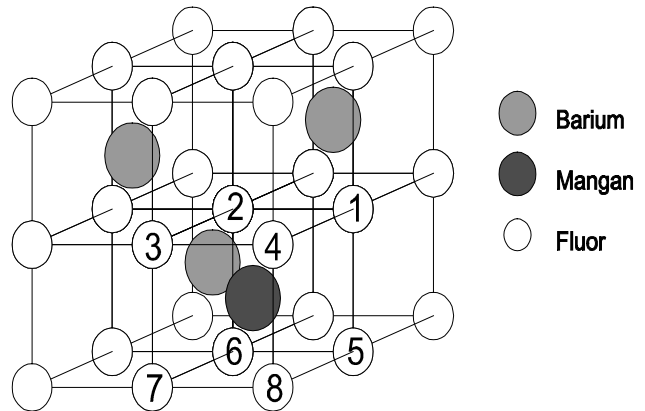
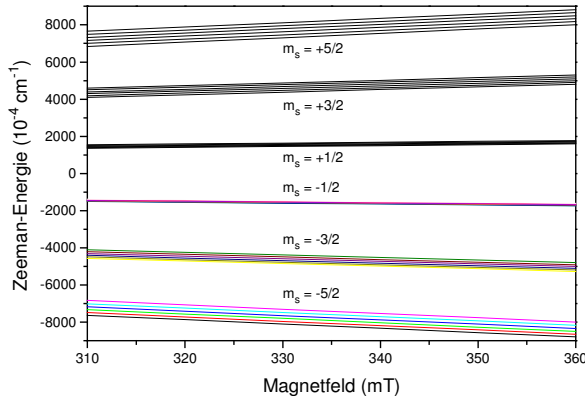
Elektronenspinresonanzuntersuchungen am Mn^{2+} -Ion in BaF_2

A. Aufgabenstellung

1. Aus den beobachteten Mikrowellen-Resonanzabsorptionen sind der Landé-Faktor des ${}^6S_{5/2}$ -Grundzustands des $Mn^{2+}(3d^5)$ -Ions und die Wechselwirkung seines magnetischen Moments mit den kernmagnetischen Momenten im Kristall (eigener ${}^{55}Mn$ - und benachbarte ${}^{19}F$ -Kerne) zu ermitteln.
2. Die Abhängigkeit der beobachteten ESR-Spektren von verschiedenen experimentellen Parametern (Mikrowellenleistung, Modulation, Orientierung etc.) ist zu untersuchen und zu erklären.

B. Anleitung zur Theorie

Die im praktikumsbegleitenden Buch „Höhere Experimentalphysik“ in Gleichung (XI.104) gegebene Energieabhängigkeit ist hier in zweierlei Hinsicht zu erweitern: Zum einen hat ein System mit $S = 5/2$ $2S + 1 = 6$ Zeeman-Niveaus mit den Energien E_1 bis E_6 , charakterisiert durch die möglichen m_S -Werte $-5/2$ bis $5/2$. Zum anderen wechselwirkt das mit diesem Elektronenspin verknüpfte magnetische Moment nicht nur mit dem äußeren, sondern auch mit denjenigen Magnetfeldern, die von kernmagnetischen Momenten in seiner Umgebung herrühren. Den dominierenden Beitrag liefert dabei der ${}^{55}Mn$ -Kern. Die Wechselwirkung mit seinem Kernspin I läßt sich im (nur die für die Spinresonanz relevanten Wechselwirkungen berücksichtigenden) Spin-Hamiltonoperator $H = g \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ durch eine isotrope Kopplungskonstante A berücksichtigen und führt zu einer zusätzlichen m_I -abhängigen Energieaufspaltung gemäß $E = g \mu_B m_S B + A m_I m_S$. Dies ist für den relevanten Magnetfeldbereich in nachstehender Abbildung gezeigt.



Die durch die Mikrowellenstrahlung hervorgerufenen Dipolübergänge erfolgen mit der Auswahlregel $\Delta m_S = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$, also bei Erfüllung der Resonanzbedingung

$$\Delta E = h \nu = g \mu_B B + A m_I.$$

Wegen der 6 möglichen m_I -Werte ($-5/2$ bis $5/2$) resultieren daraus 6 äquidistante Hyperfeinlinien, deren Resonanzfeldstärken sich jeweils um $A/g \mu_B$ unterscheiden.

Im bisher verwendeten Spin-Hamiltonoperator ist jedoch die (nochmals einen Faktor 10 geringere) Superhyperfeinwechselwirkung mit den nächsten 8 Fluornachbarn (in der ersten, gleichen Abstand $\sqrt{3} a/2$ besitzenden „Schale“) noch nicht berücksichtigt, die einen Zusatzterm

$S \sum_{k=1}^8 A_k I_k$ und damit eine zusätzliche Energieaufspaltung $\Delta E_{SHF} = m_S \sum_{k=1}^8 A_k m_{i,k}$ bewirkt. Für

äquivalente Kerne (gleiches A_k) reduziert das wegen obiger Auswahlregel zu ${}^{19}A \sum_{k=1}^8 m_{i,k}$, also ein

maximales $m_i = 4$ und damit eine zusätzliche 9fache Aufspaltung. Um die Möglichkeit einer solchen äquivalenten Situation zu diskutieren, benötigt man die Kristallstruktur.

Bariumfluorid kristallisiert in der kubischen Fluorit-Struktur. Sie entspricht einem kubisch raumzentrierten Gitter (wie von NaCl oder Diamant), bei dem nur jedes zweite Würfelzentrum mit einem (zweiwertigen) Kation besetzt ist. Vom Mn^{2+} -Platz aus sind entlang einer [100]-Richtung (bzw. den äquivalenten [010]- und [001]-Richtungen) alle 8 umgebenden Fluorionen äquivalent, da alle im gleichen Abstand entlang einer äquivalenten Richtung (einer der 4 Raumdiagonalen, also [111] und äquivalente) angeordnet sind. Entlang der [111]-Richtung sind die Kerne 1 und 7 äquivalent, haben aber zum Mn^{2+} -Platz eine andere Orientierung als die untereinander wieder äquivalenten Kerne 2, 3, 4, 5, 6 und 8. Entlang [110] sind schließlich gruppenweise die Kerne 1, 3, 5 und 7 bzw. 2, 4, 6 und 8 äquivalent (zur besseren Veranschaulichung steht ein Kristallmodell zur Verfügung).

Diese drei Richtungen sind deshalb interessant, weil die natürlichen Spaltflächen von BaF_2 (111)-Flächen sind (Flächennormale [111]), die von [110]-Kanten begrenzt werden. Bei einem so gewonnenen Kristallstück führt man also eine Drehung um eine [110]-Achse durch, bei der man von [111] aus nach 55° [100] erreicht, nach weiteren 55° die nächste [111], weitere 35° später [110], um schließlich nach erneuter Drehung um 35° wieder die Ausgangssituation zu erreichen.

Die Wechselwirkung zweier magnetischer Momente (von Elektron und Kern) ist prinzipiell dipolarer Natur mit dem klassischen Ausdruck für die Energie proportional $(3 \cos^2 \Theta - 1) / r^3$ und ist daher abhängig vom Winkel Θ zwischen dem Magnetfeld B (als Quantisierungsrichtung des Spins) und der Verbindungslinie zwischen den beiden im Abstand r befindlichen Dipolen. Auch wenn Bindungseffekte (Überlapp von Wellenfunktionen der benachbarten Atome) auftreten, bleibt diese Anisotropie erhalten. Ausnahme bilden s-Zustände, die nicht nur isotrop sind, sondern auch eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort besitzen. Da der Energieausdruck für $r = 0$ divergiert, muss die einfache Dipolformel modifiziert werden (vgl. Jackson, Classical Electrodynamics -Edy19- S. 140f. bzw. 184ff.) um einen isotropen Anteil, der proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(0)|^2$ am Kernort ist. Das führt in erster Näherung zu einer Hyperfeinkonstante $A = a + b(3 \cos^2 \Theta - 1)$. Da die [100]-Richtung zu jeder Raumdiagonale einen Winkel von $54,7^\circ$ einschließt ($\cos 54,7^\circ = 1/\sqrt{3}$), wirkt bei dieser Magnetfeldrichtung für alle 8 Kerne einheitlich nur der isotrope Anteil a der Hyperfeinwechselwirkung. Die Projektion des Kernspins jedes dieser 8 äquivalenten Kerne in Magnetfeldrichtung kann nun $+$ oder $- \frac{1}{2}$ betragen, so dass ihre Summe zwischen -4 , -3 , -2 , -1 , 0 , 1 , 2 , 3 oder 4 betragen kann. Das würde das gleiche Spektrum ergeben wie bei einem Kernspin $I = 4$ (dessen m_i diese Werte durchlaufen kann), also in $2I + 1 = 9$ Linien resultieren. Im Gegensatz zu dieser Situation treten diese Spinprojektionen aber nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Bei zwei Kernen sieht man leicht, dass es jeweils eine Möglichkeit gibt, $+$ oder $- 1$ zu realisieren, aber zwei für resultierenden Gesamtspin 0 . Die Häufigkeit, mit der n äquivalente Kerne eine bestimmte Kombination bilden können, wird durch ein neunstufiges Pascal'sches Dreieck gegeben. Aus dem Abstand der neun Linien lässt sich sehr leicht a bestimmen. Bei jeder anderen Orientierung tritt eine Überlagerung der Linien nichtäquivalenter Kerne auf, die eine Analyse der Winkelabhängigkeit (und damit Bestimmung von b) schwierig (aber nicht unmöglich) macht.

Neben diesen physikalischen sollen auch noch einige messtechnische Aspekte des Experiments betrachtet werden. Grundsätzlich strebt man, um hohe Empfindlichkeit zu haben, ein großes Signal/Rausch-Verhältnis an. Dem dient zunächst das in der Versuchsbeschreibung im Buch „Höhere Experimentalphysik“ ausführlich beschriebene Verfahren der Effektmodulation mit anschließender phasenempfindlicher Gleichrichtung. Bei diesem Lock-In-Verfahren sperrt man den Signalverstärker für den größten Teil der nicht mit der Modulationsphase korrelierten Anteile des Detektorsignals und erreicht so bereits eine starke Rauschminderung. Daneben gibt es natürlich verschiedene Möglichkeiten, das Signal zu maximieren. Die Wahl einer geeigneten Messtemperatur (die über die sinnvolle Balance zwischen Boltzmannverteilung und Spin-Gitter-Relaxation die Erzielung einer optimalen Linienbreite und -höhe ermöglicht) soll hier nicht in Betracht gezogen werden, wohl aber die Erzeugung einer möglichst großen Zahl von Mikrowellenübergängen durch

Einstrahlung entsprechend hoher Mikrowellenleistung. Die Limitierung liegt hier in der nichtlinearen Abhängigkeit (deren Form hier ermittelt werden soll) und der Gefahr von Sättigungseffekten. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, durch eine Erhöhung der Modulationsamplitude bei jeder Messperiode einen möglichst großen Bereich der Absorptionskurve zu überstreichen und so die Signalamplitude zu erhöhen. Hier liegt die Limitierung in der Linienbreite selbst (mehr als die ganze Kurve kann man nicht erfassen), aber auch in der Verformung der Spektren bzw. im Verlust von Auflösung. Ähnliche Probleme bestehen bei der Rauschminderung durch Filterung (einschließlich Fourierzerlegung) oder Wahl einer hohen Zeitkonstante des Tiefpasses am Ausgang des Signalverstärkers. Rauschunterdrückung ohne Signalverzerrung lässt sich durch Mehrfachakkumulation erreichen, da bei sich bei N Durchläufen des jeweils gleichen Spektrums die Signalintensität zwar um den Faktor N erhöht, die des statistisch verteilten Rauschens aber nur um den Faktor \sqrt{N} . Dieses Verfahren hat aber den Nachteil langer Messzeiten.

C. Aufgabenstellung

- 1) Nehmen Sie für eine Orientierung des Magnetfelds entlang einer [100]-Richtung des BaF_2 -Kristalls das ESR-Spektrum des Manganions auf. Eliminieren Sie bei der Auswertung des Spektrums mit Hilfe einer Fouriertransformation die Superhyperfeinstruktur auf den 6 Hyperfeinlinien und bestimmen Sie aus dem gefilterten Spektrum den g-Wert und die Hyperfein-Aufspaltungskonstante A für Mn^{2+} in BaF_2 .
- 2) Nehmen Sie für einen Teil des Spektrums (4. HF-Linie bei aufsteigendem Feld) eine Abhängigkeit der Signalintensität von der Mikrowellenleistung P auf. Ermitteln Sie dazu die Flächen unter den Absorptionskurven, tragen Sie diese in geeigneter Weise über der Mikrowellenleistung auf und ermitteln Sie die Form der Abhängigkeit von P . Begründen Sie, wie diese zustande kommt!
- 3) Registrieren Sie die Superhyperfeinstruktur (Wechselwirkung mit den 8 umgebenden Fluorkernen) für die ausgezeichneten Richtungen [100] und [111] und messen Sie dann ihre Winkelabhängigkeit in 5° -Schritten bis zum Spektrum für $B \parallel [110]$. Analysieren Sie qualitativ die [100]-, [111]- und [110]-Spektren mit Hilfe der Fourieranalyse (Reduktion auf die Superhyperfeinstruktur), stellen Sie die drei Spektren in einem Bild dar und bestimmen Sie die Anzahl der SHFS-Linien. Vergleichen Sie diese und das Intensitätsverhältnis der Linien für das [100]-Spektrum quantitativ mit den Erwartungen für 8 äquivalente Kerne und geben Sie die SHFS-Konstante der ^{19}F -Wechselwirkung für diese Orientierung an. Stellen Sie in einer weiteren Übersicht die von $B \parallel [111]$ bis $B \parallel [110]$ in 5° -Schritten gemessenen Spektren zusammen und erklären Sie ihr unterschiedliches Aussehen mittels der dipolaren Winkelabhängigkeit!
- 4) Ermitteln Sie die Abhängigkeit eines im Lock-In-Verfahren gewonnenen Signals von der Phasenlage zwischen Modulations- und Messsignal (die Signalintensität wird dabei wie bei Punkt 2 ermittelt). Stellen Sie den Verlauf bildlich sowohl als Spektrenübersicht als auch in Kurvenform dar. Diskutieren Sie quantitativ aus der Beschreibung des Lock-In-Verfahrens, wie dieser Funktionsverlauf zustande kommt.
- 5) Untersuchen Sie die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch Spektrenakkumulation in Abhängigkeit von der Anzahl N der Mittelungen. Stellen Sie die erhaltenen Spektren in einer Grafik zusammen. Ermitteln Sie für jede Messung die Amplitude der größten ESR-Linie und die mittlere Rauschamplitude und tragen Sie das Verhältnis über N auf. Stellen Sie dann die Spektren mit $N = 1$ und $N = 100$ zusammen mit denjenigen dar, die man aus ersterem erhält, indem man a) mittels einer Fouriertransformation das hochfrequente Rauschen abschneidet, b) mit dem „Moving-Average“-Verfahren eine Mittelung über $n = 50$ Punkte durchführt. Vergleichen Sie die Resultate qualitativ und diskutieren Sie Vor- und Nachteile der Methoden.

- 6) Studieren Sie experimentell den Einfluss von Modulationsamplitude und (Integrations-) Zeitkonstante des Verstärkers auf Signal-Rauschverhältnis und Spektrenform, begründen Sie deren Ursache und beschreiben Sie die daraus für die Aufnahme der Spektren resultierenden Schlussfolgerungen.

D. Geräte

Die Versuche werden an einem kommerziellen ESR-Spektrometer (EG Zi. 8) durchgeführt

E. Literatur

Böhm/Scharmann; Höhere Experimentalphysik	(GPH 170)
Haarer/Spiess; Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper	(FPH 176)
Kuzmany; Festkörperspektroskopie	(FPH 162)
M. März; Diplomarbeit	(ESR-Gruppe)
Poole; Electron Spin Resonance	(ESR-Gruppe)
Schneider/Plato; Elektronenspinresonanz	(ESR-Gruppe)
Weil/Bolton/Wertz; Electron Paramagnetic Resonance	(ESR-Gruppe)
Bruker, Anleitung zum Spektrometer ESP300E bzw. Programmpaket „Win-EPR“	(ESR-Gruppe)

Anleitung

- 1) Ermitteln Sie durch Analyse der Gestalt des auf dem Probenhalter befindlichen Kristalls die zu einer [111]-Richtung sowie zu den benachbarten [100]- bzw. [110]-Richtungen gehörigen Goniometerwinkel.
- 2) Bringen Sie die Probe in den Mikrowellenresonator, aktivieren Sie das Goniometer, indem Sie am Spektrometer das Menü *H* (Cofiguration Menu) anwählen (auf der oberen Menüleiste nach rechts gehen), dann ins Untermenü *H* (Hardware options) gehen (auf der linken Menüleiste anwählen), dort Untermenü *G* (Goniometer) aufrufen und mit Leertaste auf „On“ schalten, mit Return-Taste bestätigen (Anmerkung: Diese Taste bestätigt immer die getroffene Auswahl). Danach durch zweimaliges Betätigen der „Esc“-Taste wieder ins Hauptmenü zurückgehen (obere Menüleiste), dort Menü *A* (Aquisition) und darin Untermenü *J* (Goniometer control) aufrufen. In diesem zunächst mit *I* (Initialize) das Goniometer auf Null und anschließend über *A* (Angle) den Goniometerwinkel so einstellen, dass die [100]-Richtung parallel zur Richtung des äußeren Magnetfelds steht. Zwei Hinweise: a) Durch Betätigen der Taste F10 kann man zwischen der Kurz- und der Langform (mit Beschreibung der einzelnen Punkte) der linken Menüleiste hin- und herschalten, b) der tatsächliche Winkel am Goniometer liegt um 3° höher als der am Spektrometer eingestellte.
- 3) Aktivieren Sie im Hauptmenüteil *F* (File handling) das Untermenü *I* (Directory of spectrum files) und geben Sie /h0/fp ein. Laden Sie (mittels der Return-Taste) das einzige dort befindliche File „Start“. Gehen Sie im Hauptmenü zum Punkt *P* (Parameter) und übertragen Sie durch Betätigen der Taste „>“ (linke Menüleiste) diese Parameter auf das Spektrometer.
- 4) Aktivieren Sie mit der Taste F3 das Kontrollmenü für die Mikrowellenbrücke (oberes Anzeigenfeld bekommt weißen Rand!). Mit F4 können Sie sich die Funktion der jetzt aktiven Tasten und Potentiometer anschauen. Schalten Sie mit der Taste „Mode select →“ von „Stand by“ auf „Tune“. Suchen Sie mit dem Potentiometer (Control Pad) 1 die Resonanzabsorption des Mikrowellenresonators und stellen Sie sie etwa in die Mitte der Schwingungsmode des Klystrons. Mit der Taste „Page up“ aktivieren Sie den automatischen Abgleich der Mikrowelle. Dabei sucht das Spektrometer die empfindlichste Einstellung auf, indem es zum einen den Detektor (Messdiode) mittels eines Gleichstroms vorbelastet (Bias current), um in den rauschärmsten Teil der Diodenkennlinie zu gelangen. Zum anderen wird durch eine Abstimmerschraube am Resonator das Koppelloch, das diesen mit dem Hohlleiter verbindet, mehr oder weniger stark abgedeckt und damit die so genannte „kritische Kopplung“ realisiert. Dabei wird (außer im Resonanzfall) gerade keine Mikrowellenleistung vom Resonator reflektiert, d.h. die vom Hohlleiter eingekoppelte Energie deckt genau die Resonatorverluste, und am Detektor liegt nur der Bias an. Nach Abschluß dieser Prozedur befindet sich die Mikrowellenbrücke im Zustand „Operate“, das Spektrometer ist nach Deaktivierung des Kontrollmenüs für die Mikrowellenbrücke mit F3 (weißer Rahmen verschwindet) messbereit.
- 5) Starten Sie die Messung mit dem Befehl *C* (Data aquisition with signal channel) auf der linken Menüleiste des Hauptmenüs *A* (Aquisition). Speichern Sie anschließend das erhaltene Spektrum (6 Mn-Hyperfeinlinien mit teilweise aufgelöster Superhyperfeinstruktur) im Menü *F* (File Handling) mit dem Befehl *W* (Write) als HFS. Ändern Sie mit dem Hauptmenü *D* (Data handling), Untermenü *M* (Manipulation), Taste Q und Control Pad 1 das Mittenfeld (Bestätigen mit Return!) und anschließend mit Taste W und den Control Pads 1 und 3 die Sweepweite so, daß nur die von der Niederfeldseite aus vierte HF-Linie enthalten ist und starten Sie in *A* eine neue Messung, die Sie anschließend in *F* als SHFS speichern. Sollte das Spektrum begrenzen, reduzieren Sie im Hauptmenü *P*, Untermenü *C* (Signal channel sub-menu) mit Hilfe der (-) Taste an der rechten Tastaturseite die Verstärkung (Receiver gain R) um einen Faktor 2. Transferieren Sie anschließend durch Betätigen der Taste „>“ die neuen Parameter wieder auf das Spektrometer.

- 6) Erstellen Sie im Menü *A*, Untermenü *L* (Automation editor), Teil *E* (Edit) eine Messroutine, die dieses Spektrum unter dem Namen *LA_0* auf die Festplatte schreibt, die Mikrowellenleistung um 5 dB verringert, einen automatischen Abgleich der Mikrowellenbrücke durchführt, dann eine Messung startet, als *LA_1* speichert etc. und das ganze 10 mal durchführt (bis hinab zu einer Dämpfung von 50 dB). Verlassen Sie mit zweimaligem Esc den Editor sowie das Untermenü *L* und starten Sie die Routine mit *E*. Hinweis: Innerhalb einer Schleife wird die Laufzahl im Namen des Spektrums automatisch um 1 erhöht.
- 7) Stellen Sie im Menü *P*, Untermenü *M* eine Mikrowellenleistung von 20 mW ein. Nehmen Sie ein Spektrum auf, das Sie als *WA_0* speichern. Aktivieren Sie die Mikrowellenkontrolle (F3) und schalten Sie auf „Stand by“. Erhöhen Sie den Goniometerwinkel um 55° (Magnetfeld parallel [111]), führen Sie in Stellung „Tune“ wieder einen automatischen Brückenabgleich durch und starten Sie eine Messung, die Sie anschließend als *WA_1* speichern.
- 8) Vergrößern Sie den Goniometerwinkel schrittweise um 5°, führen Sie gegebenenfalls einen Abgleich der Mikrowellenbrücke und dann die nächste Messung durch, die Sie als *WA_2*, *WA_3*, ... speichern. Führen Sie das ganze 7 mal durch (dann ist $B \parallel [110]$).
- 9) Führen Sie anschließend die Messung in Abhängigkeit von der Modulationsphase durch (Messroutine: Letztes Spektrum der vorigen Messreihe unter *MP_0* speichern, Modulationsphase in 18 Schritten um jeweils 10° erhöhen).
- 10) Löschen Sie im Menü *A* mit Taste *D* das letzte gemessene Spektrum. Gehen Sie ins Menü *P* und stellen Sie im Punkt *M* eine Mikrowellenleistung $P = 0,01$ (mW) sowie im Punkt *C* eine Verstärkung (Receiver gain *R*) von $5 \cdot 10^4$ und eine Konversionszeit (*C*) und Zeitkonstante (*T*) von je 5 ms ein. Ändern Sie im Untermenü *G* (Measurement mode parameters), Punkt *R* mit Hilfe der Leertaste auf Add-Mode. Führen Sie dann folgende Messroutine durch: Messung starten, als *N_0* speichern, Zahl der Scans auf 3 erhöhen, Messen, als *N_1* speichern, Zahl der Scans auf 5 erhöhen, Messen, als *N_2* speichern, Zahl der Scans auf 7 erhöhen, Messen, als *N_3* speichern, Zahl der Scans auf 9 erhöhen, Messen, als *N_4* speichern, Zahl der Scans auf 75 erhöhen, Messen, als *N_5* speichern.
- 11) Stellen Sie im Untermenü *G* (Measurement mode parameters), Punkt *R* mit Hilfe der Leertaste wieder auf Replace-Mode, in Punkt *N* (Number of Scans) die Anzahl der Messungen wieder auf 1 und starten Sie dann eine Messroutine, mit der Sie ein neues Spektrum aufnehmen, unter *MA_0* speichern, die Modulationsamplitude um 2 Gauß erhöhen, messen, abspeichern und das ganze 6 mal durchführen (bis $MA = 12,5$ G).
- 12) Stellen Sie im Menü *P*, Untermenü *C* wieder eine Modulationsamplitude von 0,5 Gauß ein und messen Sie die Abhängigkeit der Spektren von der Zeitkonstante, indem Sie diese ausgehend von einem Startwert 5 ms in einer entsprechenden Routine 4 mal um den Faktor 4 erhöhen. Speichern Sie unter *TC_0* bis *TC_4*.

Auswertung mit dem Programmpaket WIN-EPR

- 1) Starten Sie das Programm mit winepr.exe, laden Sie den File *Hf.spc* über „Load“ und stellen Sie das Spektrum mittels „1D-Prozessing“ dar. Rufen Sie die Funktion „Fourier transform“ auf, wählen Sie in „Window function“ die rechteckige Form und wählen Sie das Fenster so, daß die Superhyperfeinstruktur (höherfrequente Anteile) ausgeblendet wird. Führen Sie eine inverse Fouriertransformation durch und drucken Sie das resultierende Spektrum aus. Gehen Sie dann zum Menüpunkt „Peak picking“, Programmpunkt „Parameter“, wählen Sie dort bei „Peak signs“ both und starten Sie danach „Process“. Unter „Report“ finden Sie dann Feldwert und Intensität der gefundenen Maxima und Minima, die Sie mit „Save“ in ein File schreiben können. In den rechts neben „Peak picking“ aufgeführten „Parameters“ finden Sie mit „List“ die

Mikrowellenfrequenz, mit der gemessen wurde. Aus diesen Daten können Sie dann g und A bestimmen.

- 2) Laden Sie die Spektren LA_0 bis LA_10, rufen Sie diese nacheinander mit „1D-Prozessing“ auf und führen Sie mit „Integrate“ (F2) zweimal eine Integration aus. In „Parameters“ finden Sie dann unter „List data file“ das numerische Ergebnis, das Sie mit „Save“ wieder in ein File schreiben können. Die Differenz zwischen dem letzten und dem ersten Wert dieses Files gibt die Fläche unter den ESR-Absorptionskurven und damit die Intensität des Spektrums, die Sie in geeigneter Form über der Mikrowellenleistung angeben und analysieren sollen.
- 3) Laden Sie die Spektren WA_0 (Kopie von LA_2), WA_1 und WA_8 (für Orientierungen [100], [111] und [110]). Eliminieren Sie mit Hilfe der Fouriertransformation jeweils die breite (Mn-Hf-) Untergrundlinie, so daß nur die Superhyperfeinstruktur übrigbleibt, und speichern Sie die Resultate (mit „Save as“ im Menü „File“) als SHF_1, SHF_2 und SHF_3. Bestimmen Sie mit „Peak picking“ Lage und Intensität der SHF-Linien, vergleichen Sie diese für das [100]-Spektrum mit den Erwartungen bei 8 äquivalenten Kernen, bestimmen Sie die Superhyperfeinaufspaltung für diese Orientierung und daraus die Aufspaltungskonstante a . Erstellen Sie dann aus SHF_1, SHF_2 und SHF_3 einen 2D-File („Create 2D File“ im Menü „File“, klicken Sie diesen an, wählen Sie „2D Processing“ und dann in „Display“/“Mode“/“Stacked Plot“/“Settings“ als Winkel 90° und als Offset einen Wert, der die Spektren möglichst groß, aber gerade noch getrennt darstellt. Drucken Sie das Resultat aus. Erstellen Sie dann analog einen 2D-Plot der Spektren WA_1 bis WA_10, um zu zeigen, daß die Superhyperfeinstruktur nur für ausgezeichnete Richtungen klar hervortritt.
- 4) Laden Sie die Spektren MP_*, ermitteln Sie durch zweimalige Integration ihre Intensität und tragen Sie diese über der Modulationsphase auf. Erstellen Sie außerdem mit 2D-Prozessing einen Übersichtsplot dieser Spektren und drucken Sie ihn aus.
- 5) Laden Sie dann Spektrum N_0 bis N_5 und bestimmen Sie für jedes das Signal-Rauschverhältnis S/N . Wählen Sie dazu das Menü „Display“ und darin „View“. Mit dem dann erscheinenden Cursor können Sie das Spektrum abfahren und die entsprechenden Werte notieren. Tragen Sie S/N über der Anzahl der Messungen auf und analysieren Sie die gefundene Abhängigkeit. Bringen Sie dann Spektrum N_5 mit dem Menü „1D-Prozessing“/“Manipulate“/“Multiply“ ($\times 0,01$) auf gleiche Größe wie N_0, filtern Sie letzteres einmal durch eine Fouriertransformation, einmal durch „Filter“/“Moving average“ über $n = 50$ Punkte, speichern sie die vier Spektren und stellen daraus einen 2D-Plot her, den Sie dann ausdrucken.
- 6) Stellen Sie jeweils einen 2D-Plot der (kalibrierten!) Spektren MA_* und TC_* her und drucken Sie beide aus.

Liste der Automationsbefehle

Befehl	Bezeichnung	Bereich	Beschreibung
DEL			Spektrum auf momentaner Seite löschen
PG	<n> inc <n> dec <n>	n = 0 - 255	Seite n auswählen Seitenzahl um n erhöhen Seitenzahl um n erniedrigen
TP	<n> inc <n> dec <n>	n = 0 - 255	Meßparameter auf Seite n übertragen Meßparameter auf momentane Seite + n übertragen Meßparameter auf momentane Seite - n übertragen
TSP	<n> inc <n> dec <n>	n = 0 - 255	Übertrag Spektrum <u>und</u> Parameter auf Seite n Spektrum <u>und</u> Parameter auf momentane Seite \pm n übertragen
SETP			Parameter auf Spektrometer übertragen
LOOP	<Reihe> <n>	Reihe = 1 – 34 n = 1 - 30000	Wiederholen des Programms ab Zeile <Reihe> <n> fach
GOTO	<Reihe>	Reihe = 1 – 34	Verzweigen zu <Reihe>
JNS	<n>	n = 1 - 32000	Anzahl Scans
WRITE	<File-Name>		Schreibt Spektrum und Parameter auf die Harddisk mit Laufzahl, die bei jeder Schleife um eins erhöht wird. Hat <File-Name> bereits einen Index, wird mit diesem begonnen, sonst mit 0
MWP	<Leistung> inc <dB> dec <dB>	0 - P _{max} 0 – 60 dB 0 – 60 dB	Mikrowellenleistung einstellen (in mW) um <dB> erhöhen um <dB> erniedrigen
MTU			Mikrowellenbrücke abgleichen
RACQ			Messung starten
RCT	<Zeit> inc <n> dec <n>	0,32 – 2621 ms n = 1 – 16 n = 1 – 16	Konversions- (Verweil-)zeit wählen um Faktor 2 ⁿ vergrößern um Faktor 2 ⁿ verkleinern
RTC	<Zeit> inc <n> dec <n>	0,01 – 5242 ms n = 1 – 19 n = 1 – 19	Zeitkonstante wählen um Faktor 2 ⁿ vergrößern um Faktor 2 ⁿ verkleinern
RMA	<Modul.ampl.> inc <mod> dec <mod>	0,0 – 50 G	Modulationsamplitude wählen um <mod> Gauß vergrößern um <mod> Gauß verleinern
RPH	<n> inc <n> dec <n>	n = 0 – 359	Phasenlage Lock-In-Verstärker wählen Phasenwinkel um <n> vergrößern Phasenwinkel um <n> verkleinern
RRG	<Verstärkung> inc <dB> dec <dB>	20 – 10000000 n = 1 – 57 n = 1 – 57	Verstärkung Schmalbandverstärker wählen um <n> dB vergrößern um <n> dB verkleinern
GAN	<Winkel> inc <Winkel> dec <Winkel>	0 – 359,875	Goniometerwinkel einstellen um <Winkel> vergrößern um <Winkel> verkleinern