Elektronenspinresonanz

Kim Boström

Wenn sich ein Elektron in seiner Hülle um den Atomkern dreht, dann hat es einen gewissen *Bahndrehimpuls* $\boldsymbol{L}$. Zudem dreht es sich noch um sich selbst, es hat also einen gewissen *Eigendrehimpuls* oder auch *Spin* $\boldsymbol{S}$. Der *Gesamtdrehimpuls* des Elektrons beläuft sich also auf

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}. \tag{1}$$

Ein Elektron ist der Träger der (als negativ definierten) elektrischen Elementarladung, deren Betrag

$$e = 1.602 \cdot 10^{-19} C \tag{2}$$

ist. Jede elektrische Ladung die sich im Kreise bewegt induziert ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$. Dabei gilt die rechte-Hand Regel: die Finger zeigen in Richtung der Drehung, der Daumen in Richtung des magnetischen Momentes. Ebenso induziert auch jede elektrische Ladung die sich um sich selbst dreht ein magnetisches Moment. Klassisch müsste man nun erwarten, dass sich die magnetischen Momente die durch Bahndrehung und Eigendrehung erzeugt werden gerade aufaddieren. Die Quantenmechanik hingegen sagt voraus dass der Spin hier *doppelt* eingeht. Dies sieht man an der Formel für das totale magnetische Moment des Elektrons,

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{\mu_B}{\hbar}(\boldsymbol{L} + g\boldsymbol{S}), \tag{3}$$

wobei $g = 2$ der *gyromagnetische Faktor* oder auch *Landé-Faktor* ist. Die Ausdrücke μ_B und $\hbar$ sind Konstanten, wobei

$$\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} J/T \tag{4}$$

das *Bohrsche Magneton* und

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} Js}{2\pi} = 1.055 \cdot 10^{-34} Js \tag{5}$$

das *Plancksche Wirkungsquantum* ist. In einem Atom kreisen nun viele Elektronen um den Atomkern. Die Protonen und Neutronen des Kerns besitzen ebenfalls einen Spin. Dieser *Kernspin* trägt aber kaum zum magnetischen Moment des Atoms bei und kann daher in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Die individuellen Bahndrehimpulse und Spins der elektronen eines Atoms addieren sich zum totalen Bahndrehimpuls und Spin auf:

$$\boldsymbol{L} = \sum_i \boldsymbol{L}_i, \quad \boldsymbol{S} = \sum_i \boldsymbol{S}_i \tag{6}$$

Das magnetische Moment eines Atoms läßt sich wie ein kleiner *Elementarmagnet* vorstellen. Legt man nun ein äußeres magnetisches Feld $\boldsymbol{B}$ an, dann ergibt sich eine potentielle Energie von

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}. \tag{7}$$

Jedes System möchte nun seine potentielle Energie vermindern. In unserem Falle nimmt V sein Minimum ein, wenn $\boldsymbol{\mu}$ parallel zu $\boldsymbol{B}$ liegt. Die zugehörige potenitelle Energie beträgt dann

$$V_{\min} = -|\boldsymbol{\mu}||\boldsymbol{B}|. \tag{8}$$

Dies bedeutet also: Die magnetischen Momente der einzelnen Atome richten sich stets *parallel* zu einem äußeren Magnetfeld aus. Dieses Phänomen nennt man *Paramagnetismus*. Es gibt nun auch den Fall daß die einzelnen Atome gar kein magnetisches Moment besitzen, also $\boldsymbol{\mu} = 0$. Dies ist offenbar dann der Fall, wenn sich die Spins und Bahndrehimpulse aller Elektronen und Nukleonen eines Atoms gegenseitig aufheben. In diesem Fall kann aber durch ein starkes äußeres Magnetfeld die Elektronenhülle verformt und somit ein magnetisches Moment *induziert* werden. Dieses Phänomen bezeichnet man als *Diamagnetismus*. Im Prinzip ist jedes Material diamagnetisch, der Effekt wird aber meistens durch Paramagnetismus überdeckt.

Im Fall der vorliegenden Substanz DPPH heben sich die Bahndrehimpulse der Elektronen im Grundzustand des Atoms gegenseitig auf,

$$\boldsymbol{L} = \sum_i \boldsymbol{L}_i = 0. \tag{9}$$

Die Spins addieren sich so auf daß nur der Spin eines einzigen Elektrons in der Außenschale übrigbleibt. Die potentielle Energie des Atoms beträgt somit

$$V = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \boldsymbol{B}, \tag{10}$$

wobei

$$\boldsymbol{\mu}_s = g\frac{\mu_B}{\hbar}\boldsymbol{S}, \tag{11}$$

das vom Spin induzierte magnetische Moment ist. Wir legen ein homogenes Magnetfeld in z-Richtung,

$$\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}. \tag{12}$$

Die potentielle Energie des Elektrons lautet nun

$$V = -g\frac{\mu_B}{\hbar}BS_z, \tag{13}$$

wobei S_z die z-Komponente des Spinvektors $\boldsymbol{S}$ ist. Die Quantenmechanik besagt dass die Komponenten des Spins durch *Operatoren* zu ersetzen sind. In diesem Fall sind es ganz einfach 2×2-Matrizen, wobei die z-Komponente

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{14}$$

lautet. Damit wird nun auch die potentielle Energie zu einer 2×2-Matrix:

$$\hat{V} = -g\frac{\mu_B}{2}B\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{15}$$

Diese Matrix hat 2 Eigenwerte, nämlich

$$V_{\min} = -g\frac{\mu_B}{2}B \tag{16}$$

und

$$V_{\max} = +g\frac{\mu_B}{2}B, \tag{17}$$

die zwei *Energieniveaus* definieren. Das Elektron kann sich in nur einem dieser Niveaus aufhalten. Das untere Niveau entspricht einer *parallelen* Ausrichtung des Spins gegenüber dem Magnetfeld, das obere Niveau einer *antiparallelen* Ausrichtung. Um den Spin zum *Umklappen* zu bringen, muß also eine Energie von

$$\Delta V = V_{\max} - V_{\min} = g\mu_B B \tag{18}$$

zugeführt werden. Legt man ein elektromagnetisches Wechselfeld an, dessen Photonen (Lichtteilchen) gerade die benötigte Energie besitzen, so werden diese von den Elektronen absorbiert und deren Spin klappt um. Diesen Resonanzeffekt nennt man *Elektronenspinresonanz*. Die Energie eines Photons berechnet sich aus

$$E = h\nu, \tag{19}$$

wobei ν die Frequenz der Strahlung ist. Resonanz liegt also gerade dann vor wenn

$$E \overset{!}{=} \Delta V, \tag{20}$$

woraus sich mit Einsetzen der entsprechenden Ausrücke ergibt

$$h\nu \overset{!}{=} g\mu_B B, \tag{21}$$

oder, aufgelöst nach dem gyromagnetischen Faktor,

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B}. \tag{22}$$

Dies bedeutet: Wenn ein homogenes Magnetfeld der Stärke B und ein elektromagnetisches Wechselfeld der Frequenz ν anliegen, so kann man durch Regeln von ν und B den Punkt finden an dem die Resonanzbedingung (21) erfüllt ist. Durch Ablesen von ν und B kann man mit (22) den gyromagnetischen Faktor ausrechnen.
Abschließend läßt sich noch anmerken, dass relativistische Korrekturen den Landé-Faktor auf

$$g \approx 2.002319304 \tag{23}$$

erhöhen.