

Vorlesung Grundlagen der EPR Spektroskopie WS 2023/24

Vorlesung/Übungen: Di 13ct-14 H2 /Di 12 ct

Thomas Prisner (Prisner@Chemie.Uni-Frankfurt) N140 Raum 16

Paul Trenkler (trenkler@chemie.uni-Frankfurt.de) N140 Raum 19

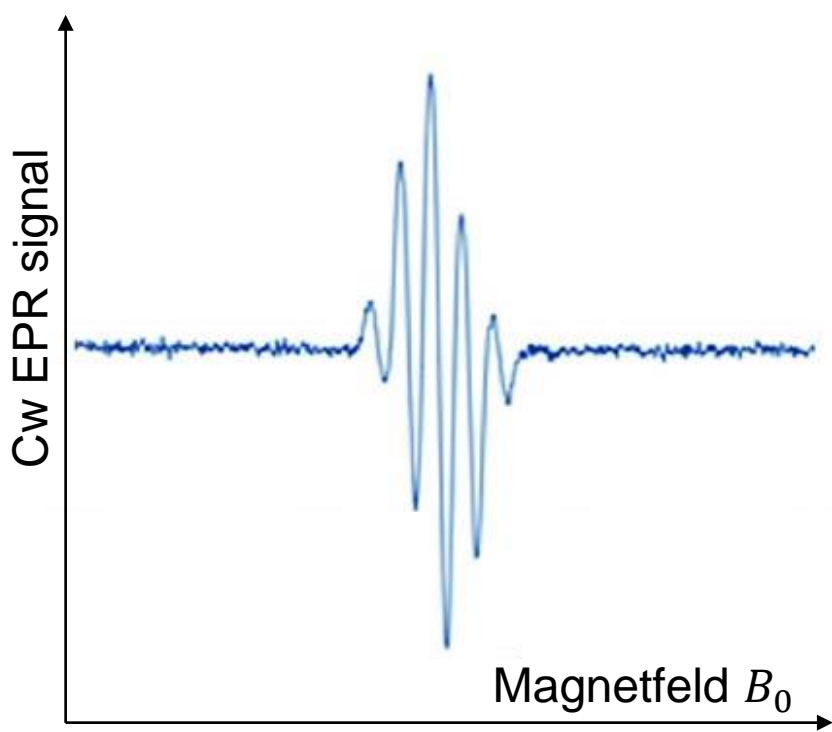
*Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
und Zentrum für Biomolekulare Magnetische Resonanz*

Infos über Vorlesung:

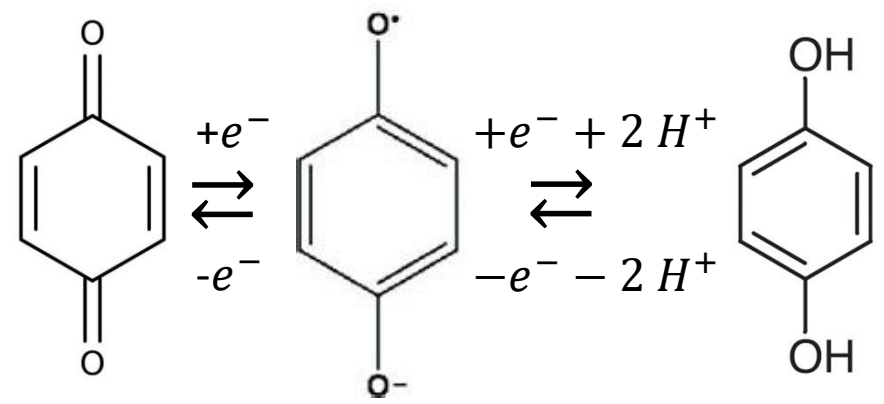
- www.prisner.de
(Aktuelle Nachrichten, Termine, Seminarraum)
- Hessenbox
(Anmeldung über Krstic@em.uni-Frankfurt.de)
(Alte und **neue (updates)** Vorlesungsskripte,
Übungsaufgaben, Skripte etc.)

Leistungsnachweis: Mündliche Prüfung ab Ende des Semesters, Dauer ~ ½ Stunde,
Diskussion des in der Vorlesung behandelten Stoffs anhand der
Übungsaufgaben

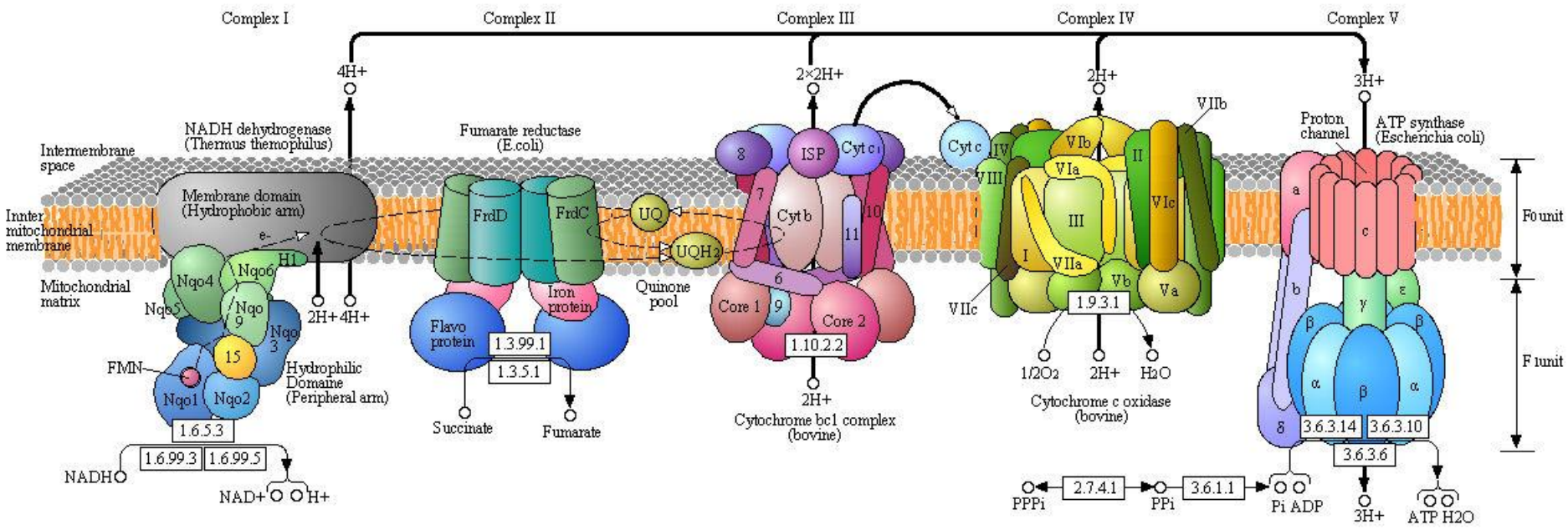
(Anmeldung dazu ab 1. Februar 2024 Si.Schneider@em.Uni-Frankfurt.de)



EPR active



Spielen eine wichtige Rolle im Elektronen-Transfer in der mitochondrialen Atmungskette



Stroma

Thylakoid-membran

Lumen

Licht

4 H⁺

4 H⁺

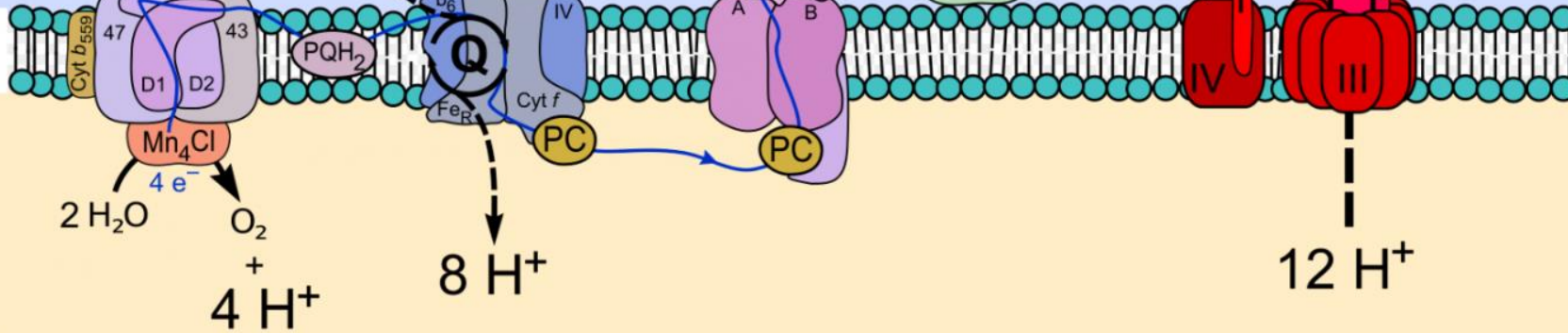
Licht

2 NADP⁺

2 NADPH/H⁺

2,6 ATP

2,6 ADP + 2,6 P_i

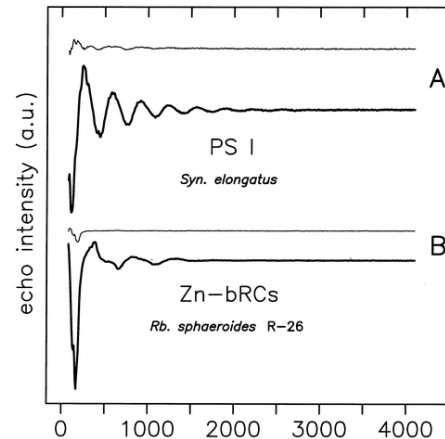
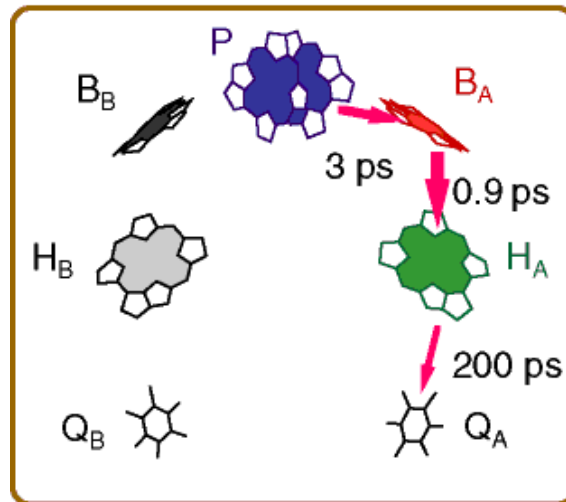


PS II

Cyt b₆f

PS I

ATP-Synthase

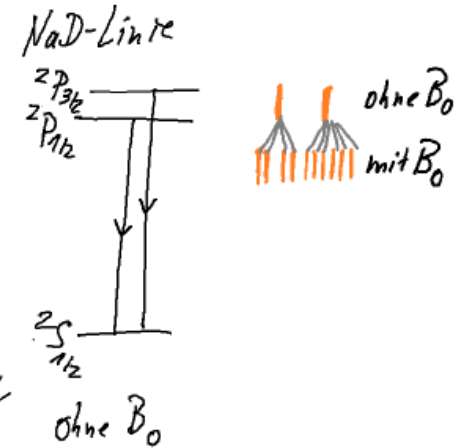


Puls-EPR

History

- Pieter Zeeman (1865-1943)
- Niederländischer Physiker
- 1902 Nobelpreis für Physik
- Professor in Leiden und Amsterdam

Zeeman Effekt
Aufspaltung von
Spektrallinien im
Magnetfeld
(1896)



Aufspaltung \sim Magnetfeld

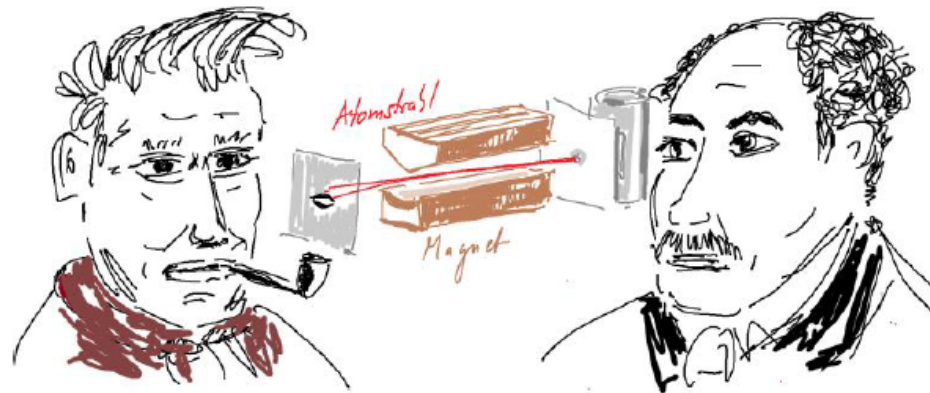
Stern-Gerlach Experiment zur
Richtungsquantelung

Elektronenspin $S=1/2$

2 Eigenfunktionen

$$m_s = +\frac{1}{2} \quad |\alpha\rangle$$

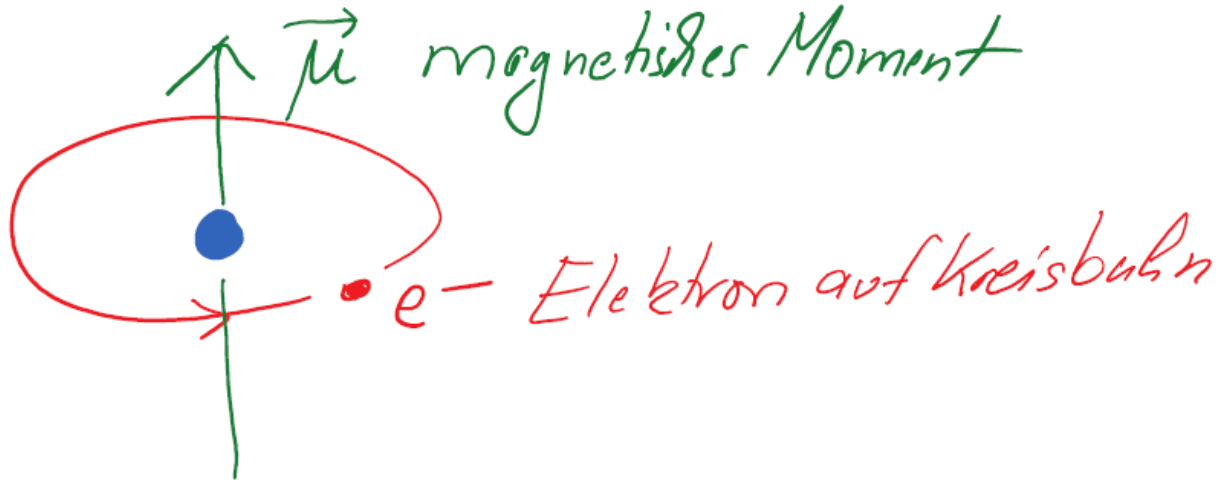
$$m_s = -\frac{1}{2} \quad |\beta\rangle$$



Walter Gerlach
(1889-1979)
Frankfurt, Tübingen,
München

Otto Stern
(1888-1969)
Frankfurt, Rostock, Hamburg, Pittsburgh
Nobelpreis Physik 1943

Semiklassische Erwartung

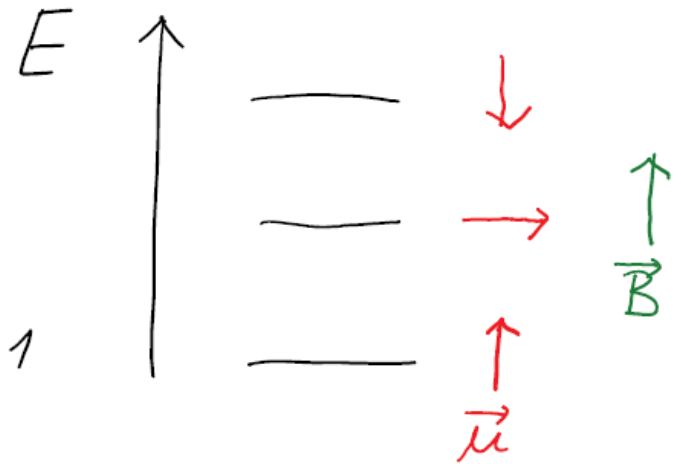


Wechselwirkung von magn. Moment $\vec{\mu}$ mit äußerem Magnetfeld \vec{B}

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

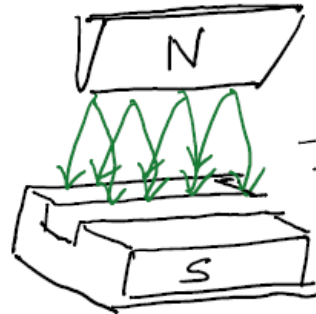
mit Bahnmoment $l=1$

3 Einstellmöglichkeiten $m_l = -1, 0, +1$

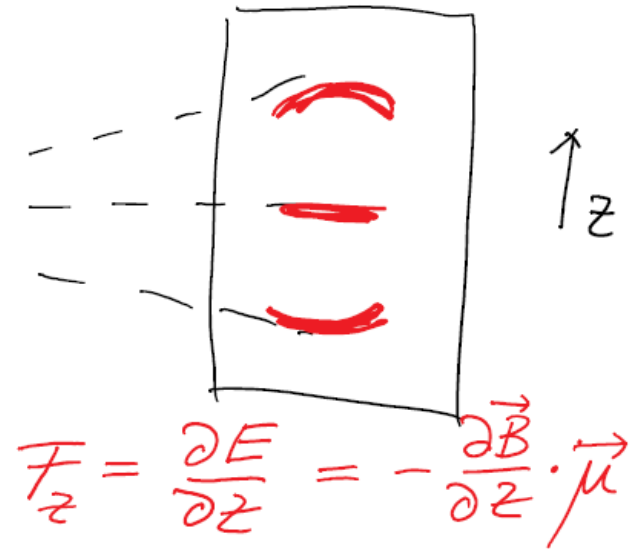


Stern-Gerlach Experiment

Au Atome



inhom.
Magnetfeld \vec{B}



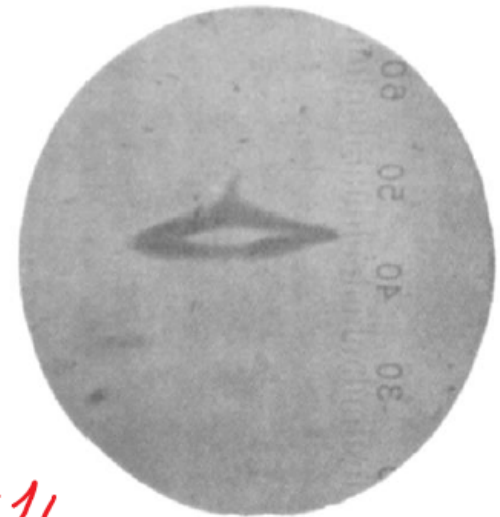
Experimentelle Beobachtung:

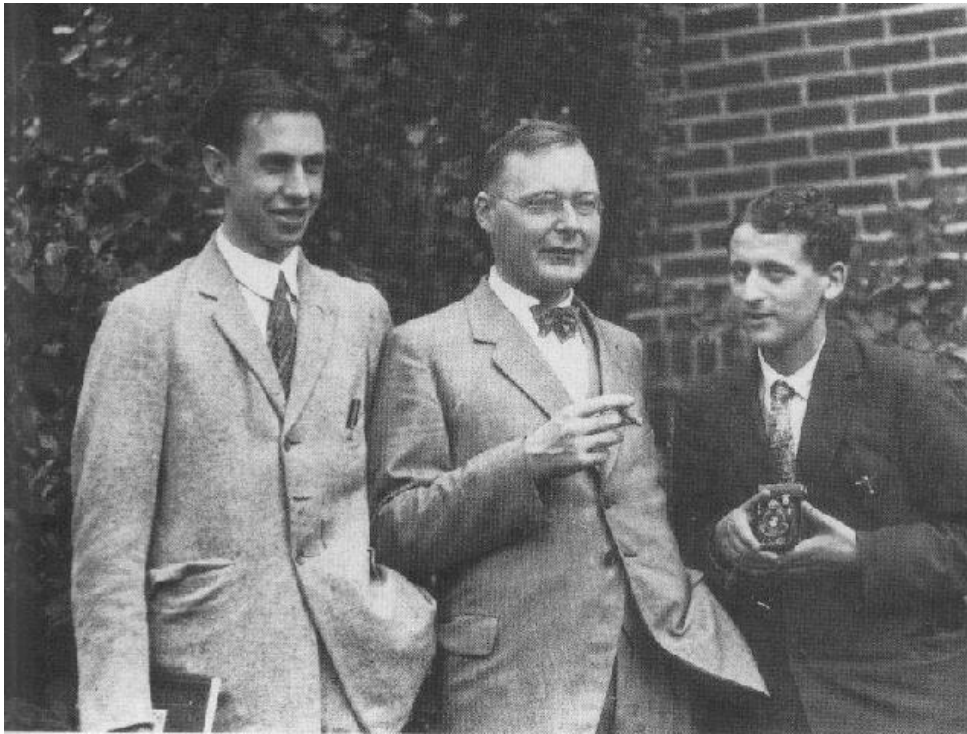
Aufspaltung in nur **2 Linien**

Passt nicht
zu ganzzahligem Bahnmoment

Postulat:
halbzahliges Spin-Moment

$$S = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}$$





Uhlenbeck
1900-1988

Kramers

Goudsmith
1902-1978

„Sie sind beide jung genug, um sich eine Dummheit leisten zu können“

1925 Spin des Elektrons postuliert
Naturwissenschaften 13 47, 1925, 953.

*Spinning Electrons and the
Structure of Spectra.*
Nature. 117, 1926, 264–265



Ehrenfest 1880-1933

QM Betrachtung

$$\text{Spinwellenfunktion } \chi_s = c_\alpha |\alpha\rangle + c_\beta |\beta\rangle = \begin{pmatrix} c_\alpha \\ c_\beta \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} |\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

Beliebige Spin-Wellenfunktion kann als Superposition der beiden Eigenzustände dargestellt werden (für $S=1/2$)

$$\text{Magnetisches Moment } \vec{\mu}_s = -\frac{1}{2} g_e \hbar \vec{S} = -g_e \mu_B \vec{S}$$

Der Spin besitzt ein magnetisches Moment

Für ein Elektron (Ladung negativ)
→ $\vec{\mu}_s$ antiparallel zu \vec{S}

$$\begin{aligned} g_e &= \text{gyromagnetisches Verhältnis} \\ g_e &= 1.76 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1} \\ \mu_B &= \text{Bohrsches Magneton} \\ \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \end{aligned}$$

Pauli Spin Matrizen

Beschreibung der Operatoren (für $S=1/2$)



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

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_y = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Es gilt: $[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i \hat{S}_z$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}^2] = 0$$

$$\hat{S}_z \chi_{m_s} = m_s \chi_{m_s}$$

$$\hat{S}^2 \chi_{m_s} = S(S+1) \chi_{m_s}$$

Nur eine Komponente gleichzeitig messbar.

$\pm 1/2$

$3/4$

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i \hat{S}_y$$
$$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i \hat{S}_y$$

abgeleitete Operatoren

Zeeman Effekt

Hamilton-Operatoren für WW mit externem magn. Feld

$$\vec{B}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \parallel z\text{-Richtung}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{ZE} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0$$

$$= -\hat{\mu}_z \cdot B_0$$

$$= \hbar \gamma_e B_0 \hat{S}_z$$

$$= \frac{\hbar \gamma_e B_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{ZE} |\alpha\rangle = \frac{\hbar \gamma_e B_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$= \frac{\hbar \gamma_e B_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$|\alpha\rangle$ ist EF zu $\hat{\mathcal{H}}_{ZE}$ mit

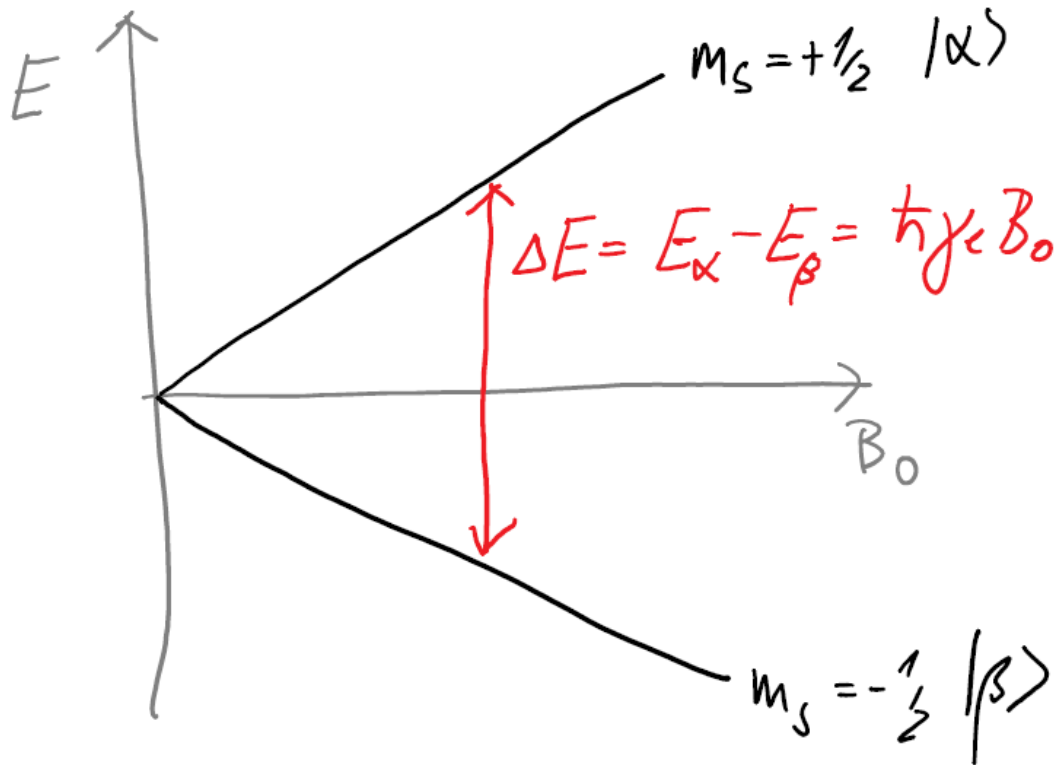
Eigenwert $\frac{\hbar \gamma_e B_0}{2} \equiv E_\alpha$

genauso

$$\hat{\mathcal{H}}_{ZE} |\beta\rangle = -\frac{\hbar \gamma_e B_0}{2} |\beta\rangle$$

$$E_{m_s} = \hbar \gamma_e B_0 \cdot m_s$$

Resonanz-Bedingung



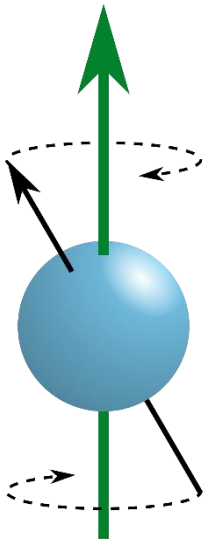
$$\Delta E = \hbar \omega_{em} = \hbar \gamma_e B_0$$

Resonante Absorption
(oder stim. Emission)

$$\omega_{em} = \gamma_e B_0$$

Larmor-Frequenz
(in rad s^{-1} , Kreisfrequenz)

$$\nu_L = \omega_L / 2\pi$$



Klassische Beschreibung der Rotation
eines magnetischen Dipols in einem
konstanten Magnetfeld



Sir Joseph Larmor
1857-1942)

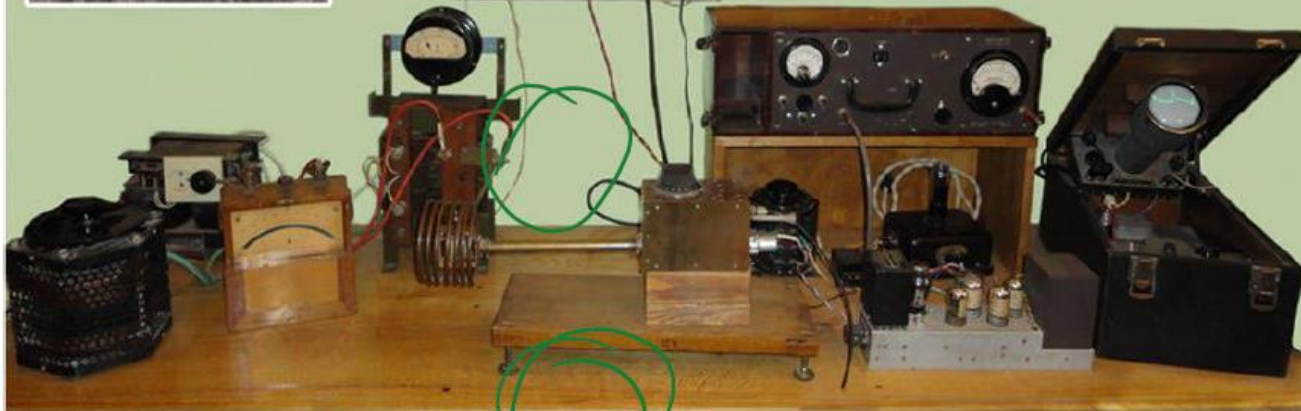
Zavoisky



21 января 1944 года Е.К. Завойским впервые в мире было открыто явление электронного парамагнитного резонанса



21/1/44. Обнаружено явление
резонанса на максимумах (минуса)
для Mn^{2+} в $(D)_{2O}$ и
его резкое перемещение при
смазывании при увеличении H_0 .
Сильно звонит. Но звук в Америке
звонит. Конструкция перемещена
туда. Картина очень резкая и
очень подробная.



Photosynth Res (2017) 134:133–147
Vasily Vitalievich Ptushenko, Nataliya Evgenievna Zavoiskaya

Evgeny Konstantinowitsch
Zavoisky
(1907-1976)
russischer Physiker
Kazan State University
1944
erste EPR Experimente

1 Jahr vor der Entdeckung
der NMR

Zavoisky Lab



Eigene Bilder aus dem Zavoisky Museum in der Kazan State University und vor dem Physik-Gebäude mit der Statue

Literatur zur Vorlesung:

- Chechik, Carter, Murphy EPR Oxford Chemistry Primers
- Levitt Spin Dynamics Wiley 2001 (NMR)
- Jeschke Vorlesungsskript Einführung in die ESR-Spektroskopie *online-pdf*
- Skripte auf Hessenbox