Elektronen- und Kernspin Resonanz (nach Haken, Wolf: Atom- und Quantenphysik)

(14.2. Quantentheoretische Behandlung des Elektronen- und Protonenspins)

14.2.1 Spin als Drehimpuls

Elektron → Eigendrehimpuls → Spin (auch Protonen, Neutronen, etc.)

Bis jetzt: Schrödingergl.: ohne Spin   nun: Spin betrachten, mit einbeziehen

(- Spin-Bahn Kopplung
- Zeeman Effekt
- Spinresonanz
- Pauli Prinzip

Spin ist ein Drehimpuls → Vektor mit Komponenten s_x, s_y, s_z

$$\vec{s} = (s_x, s_y, s_z) \qquad (14.19)$$

Experiment: Spin-Komponente // externem $\vec{B}$ (z.B. $\hat{z}$) $+\hbar/2$ oder $-\hbar/2$

→ echtes 2-Niveau System: Wellenfunktionen: $|\uparrow\rangle$ $|\downarrow\rangle$

Quantentheorie: Operatoren ($\vec{p} \to i\hbar\vec{\nabla}$) $\hat{s}$ ← Hut/Dach: Operator

Messung:

$$\hat{s}_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle \qquad (14.20a)$$

$$\hat{s}_z|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle \qquad (14.20b)$$

oder zusammengefasst:

$$\hat{s}_z|\psi_{m_s}\rangle = \hbar m_s|\psi_{m_s}\rangle \qquad (14.21)$$

$m_s = +1/2$ $(\to|\uparrow\rangle)$

$m_s = -1/2$ $(\to|\downarrow\rangle)$

m_s: Quantenzahl z-Komponente Spin

Formalismus: Matrizen

wähle $\hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$, $|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ $|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ (14.24, 25)

→ $\hat{s}_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle$ und $\hat{s}_z|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle$ wie verlangt (14.20)

allgemein: quantenmechanische Überlagerung $|\psi_s\rangle = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}$ (14.26)

Normierung: „Länge" oder Skalarprodukt definieren: (2 dim., diskreter Hilbertraum)

$|s_1\rangle = \begin{pmatrix}a_1\\b_1\end{pmatrix}$ $|s_2\rangle = \begin{pmatrix}a_2\\b_2\end{pmatrix}$ → $\langle s_1|s_2\rangle = s_1^{\overset{\text{dagger}}{\dagger}} s_2 = (a_1^*, b_1^*)\begin{pmatrix}a_2\\b_2\end{pmatrix}$ (14.27-29)

$= a_1^* a_2 + b_1^* b_2$

(wie in normaler linearer Algebra)

Es gilt: $\langle\uparrow|\downarrow\rangle = 0$ Orthogonalität (14.32)

$\langle\uparrow|\uparrow\rangle = \langle\downarrow|\downarrow\rangle = 1$ Normierung (14.30, 31)

ok, es fehlen x- und y- Richtungen (bis jetzt nur z)

man fordert wie üblich für Drehimpulse die kanonischen Vertauschungsregeln:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] \propto S_z \,, \quad [S_y, S_z] \propto S_x \,, \quad [S_z, S_x] \propto S_y$$

mit folgender Wahl ist das erfüllt:

$$\left.\begin{aligned} \hat{S}_x &= \sigma_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{S}_y &= \sigma_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{S}_z &= \sigma_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}\right\} \text{Pauli Matrizen} \qquad (14.33)$$

$$\hat{\vec{S}} = \vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)^T$$

Es gilt: $\vec{\sigma}^2 = \sigma^T\sigma = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\right\}$

$$= \hbar^2 \frac{3}{4} \cdot \mathbb{1} \left(= \hbar^2 s(s+1)\,\mathbb{1}\right) \qquad (14.34)$$

analog zu Bahndrehimpuls

d.h. für irgendein $|s\rangle$ gilt: $\hat{S}^2|s\rangle = \hbar^2\frac{3}{4}|s\rangle$

14.2.2. Schrödinger-Gleichung des Spins im Magnetfeld

Ziel: formuliere Schrödingergleichung für Spin $H\psi = E\psi$ H: Energie (Operator)
↳ was ist Energie eines Spins im B-Feld?

Elektronenspin → magnetisches Moment

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \qquad (14.35) \quad \text{Bohrsches Magneton}$$

m_e: Masse Elektron

e: positive Elementarladung

μ_B ist Vektor, antiparallel zur Spin $\vec{\mu} = -\frac{e}{m_0}\vec{\sigma}$ (enthält $\hbar/2$) (14.36)

gilt auch für Kernspin: $\mu_B \to \mu_N$ oder μ_K ersetze $m_e \to m_p$, $-e \to e$

μ_N: Nucleus, μ_K: Kern

bedenke $\frac{m_e}{m_p} \approx 1800$

Energie des Spins im räumlich homogenen $\vec{B}$:

$$V_s = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \qquad (14.37)$$

Quantenmechanik → ersetze klassische Grossen mit entspr. Operatoren

$$\vec{\mu} \to -\frac{e}{m_0}\vec{\sigma} \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{e}{m_0}\vec{B}\cdot\hat{\vec{s}}|\psi\rangle = E|\psi\rangle} \qquad (14.38)$$

Spin Wellenfunktion

Schrödinger Gl. Spin

oder in Komponenten ausgeschrieben:

$$\frac{e}{m_0}\left(B_x\sigma_x + B_y\sigma_y + B_z\sigma_z\right)|s\rangle \qquad (14.39)$$

↑ ↑ ↑ Pauli Matrizen: Operatoren

in Matrix Komponenten ausgeschrieben:

$$\frac{e\hbar}{2m_e}\begin{pmatrix} B_z & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_z \end{pmatrix}|s\rangle \qquad (14.40)$$

für $\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix}$ gilt: $\frac{e\hbar}{2m_e}\begin{pmatrix} B_z & 0 \\ 0 & -B_z \end{pmatrix}|s\rangle = E|s\rangle \qquad (14.41)$

d.h. $E = \pm\frac{e\hbar}{2m_e}$ für $|\uparrow\rangle$ bzw. $|\downarrow\rangle \qquad (14.42)$

d.h. Energie eines Spins parallel oder antiparallel zum externen $\vec{B}$ ist gerade was man klassisch erwartet.

analog: zeitabhängige Schrödinger Gleichung

$$\boxed{\frac{e}{m_e}\vec{B}\cdot\vec{\sigma}|\psi\rangle = i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle}$$

speziell für zeitabhängige B's nützlich

14.2.4. Spinpräzession

im konstanten Magnetfeld $\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix}$

$$\mu_B B_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} |\psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle \qquad (14.44)$$

$|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ vollständige Basis des Hilbertraumes → allgemeine Lösung kann geschrieben werden als Überlagerung von $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$. Ansatz:

$$|\psi(t)\rangle = \underbrace{a e^{-i\omega_0 t/2}}_{\alpha} |\uparrow\rangle + \underbrace{b e^{i\omega_0 t/2}}_{\beta} |\downarrow\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle \qquad (14.46)$$

$$= \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \qquad (14.48/9)$$

mit $\omega_0 = \frac{e}{m_e} B_z$. Natürlich muss $|\psi(t)\rangle$ – wie immer – normiert sein:

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1, \text{ d.h. } |a|^2 + |b|^2 = 1 \qquad (14.47)$$

physikalisch zugänglich, d.h. messbar: Observable Erwartungswerte $\langle \hat{O} \rangle = \langle s | \hat{O} | s \rangle$

bis jetzt: $\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \int d\vec{x}\, \psi^*(\vec{x})\, \hat{O}\, \psi(x)$

↖ Integral über Hilbertraum: hier ∞-dimensional
Spin: 2-dimensional →

z.B.: $\langle s | \hat{\sigma}_z | s \rangle = (\alpha^* \; \beta^*)\, \hat{\sigma}_z \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ d.h. für $|s\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle$, $\hat{O} = \sigma_z$

$$= (\alpha^* \; \beta^*) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\langle \sigma_z \rangle = \left(|\alpha|^2 - |\beta|^2\right) \frac{\hbar}{2} \qquad (14.53)$$

Analog (→ einfache, fakultative Übungsaufgabe)

$$\langle \sigma_x \rangle = \frac{\hbar}{2} \left(\alpha^* \beta + \alpha \beta^* \right) \qquad (14.54)$$

$$\langle \sigma_y \rangle = \frac{\hbar}{2} i \left(\alpha \beta^* - \alpha^* \beta \right) \qquad (14.55)$$

verwende Definition $\alpha = a e^{-i\omega_0 t/2}$, $\beta = \ldots$, nehme a, b reell an (alles wesentliche sichtbar)

$$\boxed{\begin{aligned} \langle \sigma_z \rangle &= \frac{\hbar}{2}(a^2 - b^2) \equiv \text{zeitlich konstant} \\ \langle \sigma_x \rangle &= ab\hbar \cos(\omega_0 t) \\ \langle \sigma_y \rangle &= ab\hbar \sin(\omega_0 t) \end{aligned}}$$

rotiert mit ω_0 in x-y Ebene

⇒ Spin führt Präzessionsbewegung durch!