

Spin Resonanz Experimente: sehr wichtig, weit verbreitet, Anwendungen in Physik, Chemie, Medizin etc.
(sowohl Elektronen- wie auch Kernein)

immer dasselbe Setup: i) zeitlich konstantes, räumlich homogenes Magnetfeld $\parallel z$
ii) harmonisches, magnetisches Wechselfeld in xy Ebene

führt zu Umbkip / Rotations Phänomenen des \uparrow/\downarrow Spins

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}^S(t) \quad \text{mit} \quad (14.77)$$

$$\vec{B}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z^0 \end{pmatrix} \quad \vec{B}^S(t) = (B_x^S(t), B_y^S(t), 0) \quad (14.78, 79)$$

Wechselfeld: können nicht erwarten, dass Spin immer nach oben/unten zeigt \rightarrow zeitabhängige Übergänge, zeitabhängige Schrödingergleichung; allgemeine Ansatz:

$$|S\rangle = c_1(t) |\uparrow\rangle + c_2(t) |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} \quad (14.80)$$

Setze in zeitabh. Schrödingergl. ein \rightarrow

$$\mu_B \begin{pmatrix} B_z^0 & B_x^S - i B_y^S \\ B_x^S + i B_y^S & -B_z^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \end{pmatrix} \quad (14.81)$$

$$\text{ausmultipliziert: } (\frac{1}{2}\hbar\omega_0)c_1 + \mu_B(B_x^S - i B_y^S)c_2 = i\hbar\dot{c}_1 \quad (14.82)$$

$$\mu_B(B_x^S + i B_y^S)c_1 - \frac{1}{2}\hbar\omega_0 c_2 = i\hbar\dot{c}_2 \quad (14.83)$$

$$\text{mit der Definition} \quad \hbar\omega_0 = 2\mu_B B_z^0 \quad (14.84)$$

$$\text{nehmen an} \quad B_x^S = F \cos(\omega t) \quad (14.85)$$

$$B_y^S = F \sin(\omega t)$$

$$\text{in (82), (83) einsetzen, verwenden } B_x^S \pm i B_y^S = F(\cos(\omega t) \pm i \sin(\omega t)) = F e^{\pm i\omega t} \quad (14.86)$$

$$\Rightarrow (\hbar\omega_0/2)c_1 + \mu_B F e^{-i\omega t} c_2 = i\hbar\dot{c}_1 \quad (14.87)$$

$$\mu_B F e^{i\omega t} c_1 - (\hbar\omega_0/2)c_2 = i\hbar\dot{c}_2 \quad (14.88)$$

Ansatz: $c_1(t) = d_1(t) e^{-i\omega_0 t/2}$
 $c_2(t) = d_2(t) e^{+i\omega_0 t/2}$ } (14.89)

$\rightarrow i\hbar \dot{c}_1 = (\hbar\omega_0/2) c_1 + i\hbar \dot{d}_1 e^{-i\omega_0 t/2}$, analog c_2 (14.90)

einsetzen in (87, 88), $(\hbar\omega_0/2) c_1$ hebt sich auf, analog $c_2 \Rightarrow$

$\mu_B F e^{-i(\omega-\omega_0)t} d_2 = i\hbar \dot{d}_1$ (14.91)

$\mu_B F e^{i(\omega-\omega_0)t} d_1 = i\hbar \dot{d}_2$ (14.92)

Zur Vereinfachung wählen wir $\omega = \omega_0$ (Resonanzbedingung) \Rightarrow (14.93)

$\mu_B F d_2 = i\hbar \dot{d}_1$ (14.94)

$\mu_B F d_1 = i\hbar \dot{d}_2$ (14.95)

leide (94) ab $\rightarrow \mu_B F \dot{d}_2 = i\hbar \ddot{d}_1$, einsetzen (95) (14.96)

$\Rightarrow \ddot{d}_1 + \frac{\mu_B^2 F^2}{\hbar^2} d_1 = 0$ (14.97)

definiere $\Omega = \frac{\mu_B F}{\hbar} \Rightarrow d_1 = a \sin(\Omega t + \phi)$ mit (94) \Rightarrow (14.98)

"Rabi Frequency" $d_2 = i a \cos(\Omega t + \phi)$ (14.99)

Anfangsbed. $d_1(0) = 0 \Rightarrow \phi = 0$

Normierung $\Rightarrow a = 1$ ($|d_1|^2 + |d_2|^2 = a^2 \{ \sin^2(\Omega t) + \cos^2(\Omega t) \} = 1$)

$\Rightarrow |s\rangle = \underbrace{\sin(\Omega t)}_{\alpha} e^{-i\omega_0 t/2} |\uparrow\rangle + i \underbrace{\cos(\Omega t)}_{\beta} e^{+i\omega_0 t/2} |\downarrow\rangle$ (14.100)

d.h. Zustandsbeschreibung oszilliert zwischen $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$. Auch ersichtlich aus Erwartungswerten des Spin Operators $\langle \hat{S}_z \rangle, \langle \hat{S}_x \rangle, \langle \hat{S}_y \rangle$: vgl. mit (14.49) bzw. 14.53

$\langle \hat{S}_z \rangle = \frac{\hbar}{2} (|\alpha|^2 - |\beta|^2)$
 $= \frac{\hbar}{2} [\sin^2(\Omega t) - \cos^2(\Omega t)] = -\frac{\hbar}{2} \cos(2\Omega t)$ (14.102)

d.h. z-Komponente oszilliert mit Frequenz 2Ω \rightarrow Rabi-Oszillationen (14.105-14.111)

$t=0: \langle \sigma_z \rangle = -\frac{1}{2}$
 $t = \frac{\pi}{4\Omega}: \langle \sigma_z \rangle = 0$
 $t = \frac{\pi}{2\Omega}: \langle \sigma_z \rangle = \frac{1}{2}$
 $t = \frac{3\pi}{4\Omega}: \langle \sigma_z \rangle = 0$ etc.

Weiter gilt:

$$\langle \sigma_x \rangle = -\frac{\hbar}{2} \sin(2\Omega t) \sin(\omega_0 t) \quad (14.103)$$

$$\langle \sigma_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin(2\Omega t) \cos(\omega_0 t) \quad (14.104)$$

dh. in x-y Ebene, einerseits schnelle Kreisbewegung mit Frequenz ω_0 , andererseits Modulation mit $\sin(2\Omega t)$, d.h. 90° Phasenverschieben mit z-Komponente, i.e. x-y Komponenten maximal genau wenn z-Komponente 0 und umgekehrt.

Der Vektor $\langle \vec{S} \rangle = \begin{pmatrix} \langle \hat{S}_x \rangle \\ \langle \hat{S}_y \rangle \\ \langle \hat{S}_z \rangle \end{pmatrix}$ rotiert/präzediert um z-Achse mit ω_0 und oszilliert

simultan von +z zu -z und zurück mit 2Ω .

Spin-Frequenz $\omega_0 = \omega$
B-Frequenz Ω
Resonanz weil $\omega_0 = \omega$

Dies ist das Grundprinzip von Spinresonanz: durch anlegen eines harmonischen, zeitabhängigen B-Feldes transversal zu einem statischen B-Feld in Resonanz $\omega_0 = \omega$ kann man den Spin kontrolliert rotieren/manipulieren.

Experimente/Praxis: B-Feld oszilliert entlang fixer Achse (x oder y oder xy) (oder-) und rotiert nicht. kann man auf den rotierenden Fall zurückführen: B oszilliert entlang fixer Achse = Überlagerung von zwei in entgegengesetzten Richtungen rotierenden B-Feldern, eines läuft mit Spin mit, das andere umläuft mit doppelter Frequenz (von Ruhesystem des Spins aus gesehen) \rightarrow analoge Gleichungen wie hier, aber mit rasch oszillierendem Zusatzterm (von doppelt so schnell aber entgegengesetzt rotierenden B-Feld), den man in guter Näherung vernachlässigen kann! "rotating wave approximation"

Könnte man nicht direkt Gleichungen für die Erwartungswerte $\langle \hat{S}_x \rangle$, $\langle \hat{S}_y \rangle$, $\langle \hat{S}_z \rangle$ der Spin-Komponenten herleiten? Ja \rightarrow Bloch'sche Gleichungen!

aus (14.103) folgt:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_x \rangle = \underbrace{-\frac{\hbar}{2} 2\Omega \cos(2\Omega t) \sin(\omega t)}_{\propto \langle \hat{S}_z \rangle} - \underbrace{\frac{\hbar}{2} \omega_0 \sin(2\Omega t) \cos(\omega t)}_{\propto \langle \hat{S}_y \rangle} \quad (14.112)$$

$$= \frac{2}{\hbar} \mu_B F \underbrace{\sin(\omega t)}_{\downarrow} \langle \hat{S}_z \rangle - \omega_0 \underbrace{\langle \hat{S}_y \rangle}_{\downarrow} \quad (14.113)$$

$= \frac{e\hbar}{2m_e} B_y \quad \propto B_z \quad (\hbar\omega_0 = 2\mu_B F_z = 2 \frac{e\hbar}{2m_e} B_z)$

$$= \frac{e}{m_e} B_y \langle \hat{S}_z \rangle - \frac{e}{m_e} B_z \langle \hat{S}_y \rangle \quad (14.114)$$

analog findet man

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_y \rangle = -\frac{e}{m_0} B_x \langle \hat{S}_z \rangle + \frac{e}{m_0} B_z \langle \hat{S}_x \rangle \quad (14.115)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_z \rangle = \frac{\hbar}{2} 2\Omega \sin(2\Omega t) = 1 \quad (14.116)$$

$$= \hbar\Omega \sin(2\Omega t) \left\{ \sin(\omega t) \sin(\omega t) + \cos(\omega t) \cos(\omega t) \right\} = 1 \quad (14.118)$$

$$= -\frac{e}{m} B_y \langle \hat{S}_x \rangle + \frac{e}{m_0} B_x \langle \hat{S}_y \rangle \quad (14.115)$$

Zusammenfassend erhält man:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \hat{\vec{S}} \rangle = \vec{\mu} \wedge \vec{B}}$$

(analog Kreisel mit Drehimpuls \vec{s} und Drehmoment \vec{B}) (14.120)

mit

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{m_0} \langle \hat{\vec{S}} \rangle$$

$$\langle \hat{\vec{S}} \rangle = \begin{pmatrix} \langle \hat{S}_x \rangle \\ \langle \hat{S}_y \rangle \\ \langle \hat{S}_z \rangle \end{pmatrix} \quad (14.121)$$

$$(14.122)$$

für ein abgeschlossenes System genügt (14.120) zur Beschreibung des Spins. Häufig ist aber der Spin an Freiheitsgrade in seiner Umgebung gekoppelt, z.B. Gitterschwingungen etc., so dass die Präzession nicht gleichmäßig erfolgt. Dann genügt (14.120) nicht, sondern man muss Umgebung mit einbeziehen. Umgebung bewirkt zufällig Phasenverschiebungen (Kicks), so dass z.B. $\langle \hat{S}_x \rangle$ nicht mehr nur ein

Wert ist, sondern eine Verteilung wird, die mit zunehmender Zeit immer breiter wird und im Mittel $\langle \hat{S}_x \rangle$ nach genügend langer Zeit gegen Null geht.

→ Man führt Zusatzterme in (14.120) ein, die dieses inkohärente Verhalten beschreiben:

$$\hookrightarrow \langle \hat{S}_x \rangle \xrightarrow{\text{Mitte}} 0$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_x \rangle_{\text{inkohärent}} = -\frac{1}{T_2} \langle \hat{S}_x \rangle \quad (14.123)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_y \rangle_{\text{inkohärent}} = -\frac{1}{T_2} \langle \hat{S}_y \rangle \quad (14.124)$$

da x und y eine gleichwertige Rolle spielen, nicht aber z : diese Richtung ist speziell, da sie entlang dem externen Feld ist.

T_2 : Transversale Relaxationszeit (Abklingzeit oder Kohärenzzeit)

(weil spins um z -Achse präzessionieren geben (123, 124) an, wie schnell die zu z orthogonalen (= transversalen) Komponenten abklingen / dekohärieren)

T_2 ist Maß dafür, wie schnell Spins außer Phase geraten

(entweder ein ensemble von Spins oder ein einziger Spin der viele Male gemessen und die Messung gemittelt wird)

z -Richtung speziell: kostet Energie: durch Relaxation (Übergang $|\uparrow\rangle \rightarrow |\downarrow\rangle$) kann Spin Energie abgeben und vermehren ein thermodynamisches GGW herzustellen.

($\#|\uparrow\rangle = e^{-\epsilon_{\uparrow\downarrow}/kT} \#|\downarrow\rangle$) → longitudinale Relaxation T_1 (Relaxationszeit)

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_z \rangle_{\text{inkohärent}} = \frac{s_0 - \langle \hat{S}_z \rangle}{T_1} \quad s_0: \text{Wert von } \langle \hat{S}_z \rangle \text{ im td. GGW} \quad (14.125)$$

→ Bloch'sche Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\vec{S}} \rangle = -\frac{e}{m_0} \langle \hat{\vec{S}} \rangle \wedge \vec{B} + \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_2} \langle \hat{S}_x \rangle \\ -\frac{1}{T_2} \langle \hat{S}_y \rangle \\ \frac{s_0 - \langle \hat{S}_z \rangle}{T_1} \end{pmatrix} \quad (14.126)$$

T_1, T_2 : Maß für Stärke der Ankopplung der Spins an Umgebung

→ Messung T_1, T_2 → Rückschlüsse auf Vorgänge in Umgebung...