Der Spin-Hamiltonian

Thursday, October 25, 2018 6:00 PM

1 Elektronenspin, 1 Kernspin

$$\hat{\mathcal{H}}_{Spin} = \hat{\mathcal{H}}_{EZ} + \hat{\mathcal{H}}_{NZ} + \hat{\mathcal{H}}_{HFI} \left(+ \hat{\mathcal{H}}_{ZFS} + \hat{\mathcal{H}}_{NQI} \right)$$

Elektron-Zeeman, Kern-Zeeman, Hyperfein, Nullfeld-Aufspaltung, Kern-Quadropol-WW

$$\frac{\hat{\mathcal{H}}_{Spin}}{\hbar} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \underline{\underline{g}} \hat{\vec{S}} - \gamma_n \vec{B} \cdot \hat{\vec{I}} + \hat{\vec{S}} \underline{\underline{A}} \hat{\vec{I}} \left(+ \hat{\vec{S}} \underline{\underline{D}} \hat{\vec{S}} + \hat{\vec{I}} \underline{\underline{Q}} \hat{\vec{I}} \right)$$

nur $S > \frac{1}{2}$ nur $I > \frac{1}{2}$

Vektor Vektor

Matrix → Tensor 2. Ranges ⇝ Orientierungsabhängige WW zweier vektorieller Größen

→ Anisotropie

Achtung: $\hbar^{-1}$ meist nicht verwendet → $[\mathcal{H}] = \text{rad } s^{-1}$

EZ-WW:

$$\hat{\mathcal{H}}_{EZ} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \underline{\underline{g}} \hat{\vec{S}} = \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \left(B_x, B_y, B_z \right) \cdot \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix}$$

Definition: $\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}$ → statischer Spin-Ham. (ohne Mikrowellenfeld)

$$\Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{EZ} = \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 \left(g_{zx} \hat{S}_x + g_{zy} \hat{S}_y + g_{zz} \hat{S}_z \right)$$

↳ Annahme: $g_{zx}, g_{zy} \ll g_{zz}$

gültig für "spin-only" → kleine/geringe Spin-Bahn-Kopplung

$$\Rightarrow \underline{\underline{g}} = \begin{pmatrix} \sim 2 & \sim 0 & \sim 0 \\ \sim 0 & \sim 2 & \sim 0 \\ \sim 0 & \sim 0 & \sim 2 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix}$$

→ auch: säkulare Näherung

$$\Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{EZ} \approx \frac{\mu_B}{\hbar} g_{zz} B_0 \hat{S}_z = \omega_{0S} \hat{S}_z$$

ω_{0S}: Elektron-Larmor-Frequenz

Hyperfein-WW (Fermi-Kontakt)

Thursday, October 25, 2018 7:00 PM

HFI : H-Atom im Vakuum $\Rightarrow$ Kugelsymmetrie

$\hookrightarrow$ HFI ist isotrop

$\Downarrow$

$\underline{A}$ ist diagonal

nicht allgemeingültig!

$$\hookrightarrow \underline{\underline{A}} = a_{iso} \cdot \underline{\underline{1}} = \begin{pmatrix} a_{iso} & 0 & 0 \\ 0 & a_{iso} & 0 \\ 0 & 0 & a_{iso} \end{pmatrix}$$

$$\hat{\mathcal{H}}^{iso}_{HFI} = a_{iso} \left(\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y + \hat{S}_z \hat{I}_z \right)$$

$\longrightarrow$ Hochfeld-Näherung: $a_{iso} \ll \omega_{0S}$

$\Rightarrow$ säkulare Näherung

$$\hookrightarrow \hat{\mathcal{H}}^{iso,HF}_{HFI} = a_{iso} \hat{S}_z \hat{I}_z$$

$$a_{iso} \sim |\Psi(r=0)|^2$$

r: Abstand zu Kern

Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte am Ort des Kerns

$$\boxed{a_{iso} = \frac{2\mu_0}{3h} g \mu_B g_n \mu_n \cdot |\Psi_0|^2}$$

$\Rightarrow$ Orbitale mit s-Anteil

Fermi-Kontakt-WW

Produktoperator-Basis:

$$"\hat{S}_z \hat{I}_z" = \hat{S}_z \otimes \hat{I}_z = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

direktes Matrix-Produkt
Kronecker-Produkt

2-Spin-Basis-(S, I)-Produktoperatoren:

S-Basis: $\{\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z, \hat{1}\}$

I-Basis: $\{\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z, \hat{1}\}$

SI-Basis: $\left\{ \begin{array}{l} \hat{S}_x \hat{1},\ \hat{S}_y \hat{1},\ \hat{S}_z \hat{1}, \\ \hat{1} \hat{I}_x,\ \hat{1} \hat{I}_y,\ \hat{1} \hat{I}_z, \\ \hat{S}_x \hat{I}_x,\ \hat{S}_x \hat{I}_y,\ \hat{S}_x \hat{I}_z, \\ \hat{S}_y \hat{I}_x,\ \hat{S}_y \hat{I}_y,\ \hat{S}_y \hat{I}_z, \\ \hat{S}_z \hat{I}_x,\ \hat{S}_z \hat{I}_y,\ \hat{S}_z \hat{I}_z, \\ \hat{1} \hat{1} \end{array} \right\}$

$\hat{1}$ (Einheitsmatrix) meist weggelassen!

Kern-Zeeman-WW & Hamilton-Matrix

Thursday, October 25, 2018 7:52 PM

NZ-WW: γ_n ist isotrop $\Rightarrow$ $\hat{\mathcal{H}}_{NZ} = -\gamma_n \cdot B_0 \cdot I_z = \omega_{0I} \hat{I}_z$

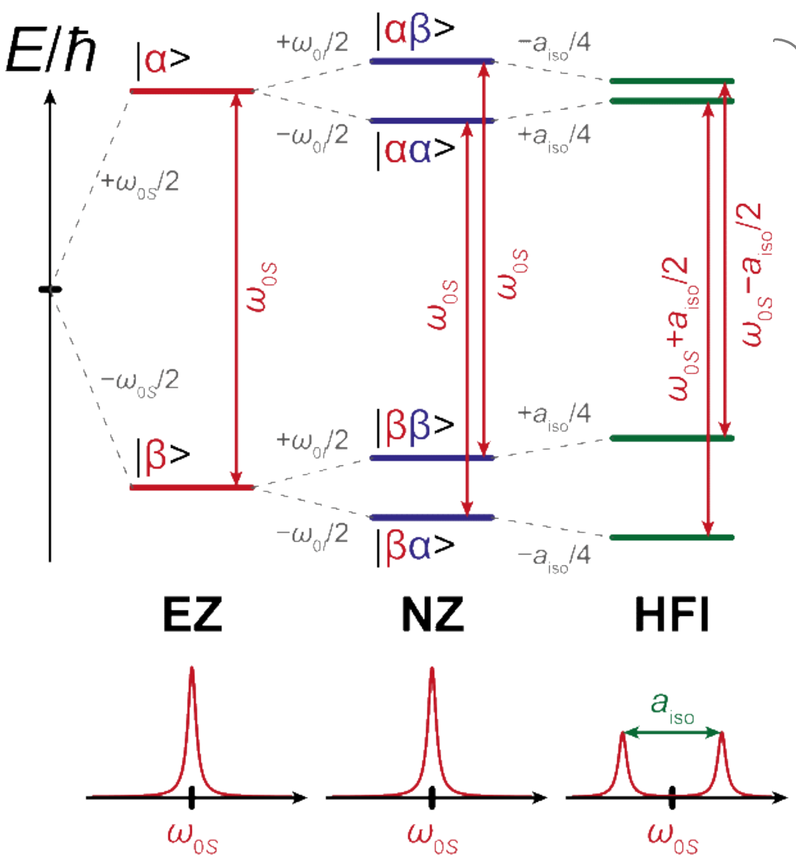
↯ Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) nicht berücksichtigt, da sehr klein (< 1 MHz) für ¹H CSA ≈ 0

Matrix-Darstellung

$$\hat{\mathcal{H}}_{spin} = \begin{array}{c} \\ \langle\alpha\alpha| \\ \langle\alpha\beta| \\ \langle\beta\alpha| \\ \langle\beta\beta| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |\alpha\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} \frac{\omega_{0S}}{2} - \frac{\omega_{0I}}{2} + \frac{a_{iso}}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\omega_{0S}}{2} + \frac{\omega_{0I}}{2} - \frac{a_{iso}}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\omega_{0S}}{2} - \frac{\omega_{0I}}{2} - \frac{a_{iso}}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\omega_{0S}}{2} + \frac{\omega_{0I}}{2} + \frac{a_{iso}}{4} \end{pmatrix} \end{array}$$

↳ diagonal-Elemente $\langle \chi_s \chi_I | \hat{\mathcal{H}}_{spin} | \chi_s \chi_I \rangle$

$\Rightarrow$ Eigenwerte (wenn $\hat{\mathcal{H}}$ diagonal!)



Erinnerung:

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

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

$\hat{S}_z \hat{I}_z = \frac{1}{4}\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$

EPR-Übergänge

$\Delta m_s = \pm 1$

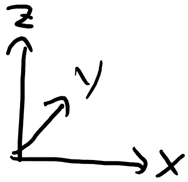
$\Delta m_I = 0$

Der mw-Hamiltonian

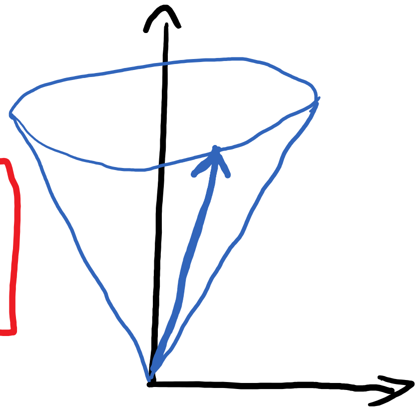
Tuesday, November 7, 2017 1:09 PM

Mikrowellenfeld $\perp B_0$

$$\boxed{B_x(t) = 2B_1 \cos(\omega_{mw} t)}$$



$B_z = B_0$



$B_x(t)$

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 2B_1 \cos(\omega_{mw} t) \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \hat{\mathcal{H}}_{EZ} = \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot g \cdot \left[B_0 \hat{S}_z + 2B_1 \cos(\omega_{mw} t) \hat{S}_x \right]$$

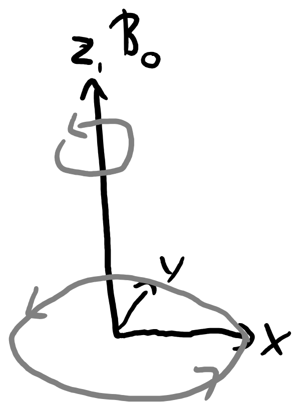
$$= \omega_{0S} \hat{S}_z + 2\omega_{1S} \cos(\omega_{mw} t) \hat{S}_x$$

$\longrightarrow$ Rotierendes Koordinatensystem

$$2\hat{S}_x \cos(\omega_{mw} t) \longrightarrow \underbrace{2\hat{S}_x \cos(\omega_{mw} t) \cdot \cos(\omega_{mw} t)}_{\hat{S}_x (1 + \cos(2\omega_{mw} t))} - \underbrace{2\hat{S}_y \cos(\omega_{mw} t) \cdot \sin(\omega_{mw} t)}_{\hat{S}_y \sin(2\omega_{mw} t)}$$

$$\omega_{0S} \hat{S}_z \longrightarrow \omega_{0S} \hat{S}_z - \omega_{mw} \hat{S}_z$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{EZ}^{RKS} = \omega_{0S} \hat{S}_z + \omega_{1S} \hat{S}_x - \omega_{mw} \hat{S}_z$$



$$\boxed{\hat{\mathcal{H}}_{EZ}^{RKS} = \Omega_{0S} \hat{S}_z + \omega_{1S} \hat{S}_x}$$

$\Omega_{0S} = \omega_{0S} - \omega_{mw}$ "Resonanz-Offset"

$|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ keine Eigenfunktionen des Spin-Hamiltionian inkl. mw-Feld! $\Rightarrow$ Spin-Übergänge

Rotierendes KS

Tuesday, November 7, 2017 1:48 PM

Koordinatentransformation durch unitäre Operation

$$\mathcal{H}^{RKS} = \hat{U}\mathcal{H}\hat{U}^{-1} - i\hat{U}\frac{d\hat{U}^{-1}}{dt}$$ → RKS ist kein Inertialsystem (vgl. Zentrifugalkraft)

$$= e^{i\omega_{mw}t\hat{S}_z}\hat{\mathcal{H}}e^{-i\omega_{mw}t\hat{S}_z} \underbrace{- i e^{i\omega_{mw}t\hat{S}_z}\cdot(-i\omega_{mw})\cdot e^{-i\omega_{mw}t\hat{S}_z}}_{-\omega_{mw}\hat{S}_z}$$

Alternative Erklärung: $B_x(t) = 2B_1\cos(\omega_{mw}t)$
$$= B_1\left(e^{i\omega_{mw}t} + e^{-i\omega_{mw}t}\right)$$

in x-Richtung linear polarisiertes EM-Feld besteht aus Superposition von gegenläufig zirkular polarisierten Photonen:

$$B_x(t) = B_1 e^{i\omega_{mw}t} + B_1 e^{-i\omega_{mw}t}$$
$$= B_1\Big(\cos\omega_{mw}t + \cancel{i\sin\omega_{mw}t}$$
$$+ \cos\omega_{mw}t - \cancel{i\sin\omega_{mw}t}\Big)$$
$$= 2B_1\cos\omega_{mw}t$$

→ Nur die Komponente, die im gleichen Sinn wie das KS rotiert, wird "statisch", die andere rotiert mit zweifacher Frequenz.

Spin-Kohärenz

Tuesday, November 7, 2017 1:58 PM

Resonanz: $\boxed{\omega_{rw} = \omega_{0S}}$ $\Longrightarrow$ $\hat{\mathcal{H}}^{RKS}_{EZ} = \omega_{1S}\, \hat{S}_x$

$$\boxed{\hat{\mathcal{H}}^{RKS}_{EZ} = \frac{\omega_{1S}}{2}\left(\hat{S}_+ + \hat{S}_-\right)}$$

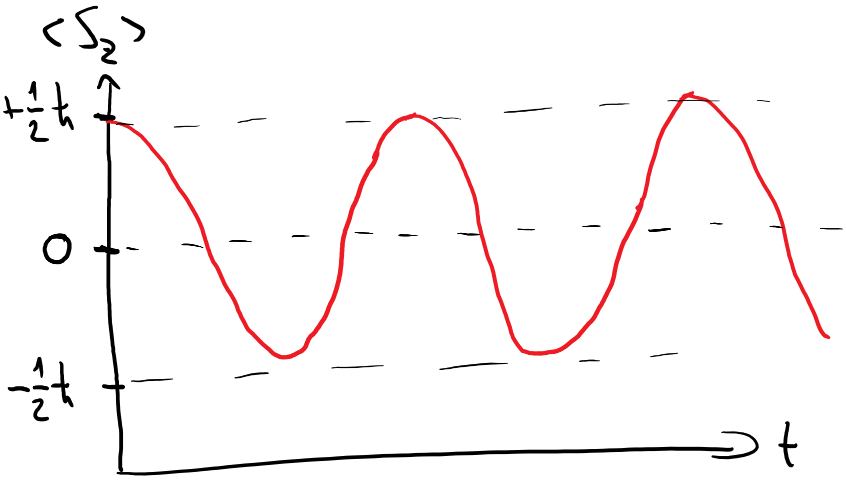
$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$$
$$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$$
$$\overline{\hat{S}_+ + \hat{S}_- = 2\hat{S}_x}$$

in Matrixdarstellung:

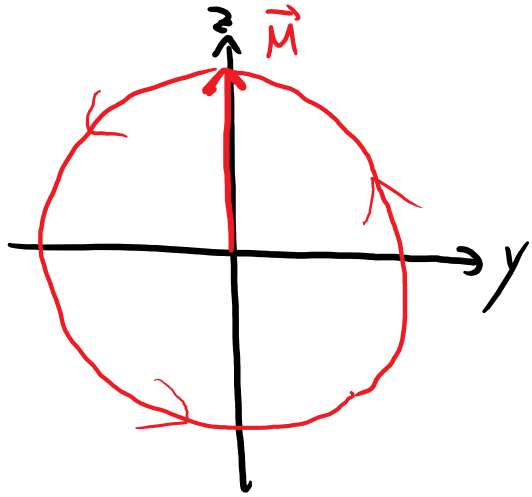
$$\hat{\mathcal{H}}^{RKS}_{EZ} = \begin{array}{cc} |\alpha\rangle & |\beta\rangle \\ \left(\begin{array}{cc} \frac{\Omega_{0S}}{2} & \frac{\omega_{1S}}{2} \\ \frac{\omega_{1S}}{2} & -\frac{\Omega_{0S}}{2} \end{array}\right) \end{array}\begin{array}{l} \\ \langle\alpha| \\ \langle\beta| \end{array}$$

Zustandsmischung, wenn $\omega_{1S} \approx \Omega_{0S} / \gg \Omega_{0S}$

$\longrightarrow$ vgl. Störungstheorie!



alternativ:



$\vec{M}$: makroskopische Magnetisierung

System oszilliert zwischen Eigenzuständen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ mit Frequenz ω_{1S} (Rabi-Frequenz)

$\Longrightarrow$ Kohärenz