

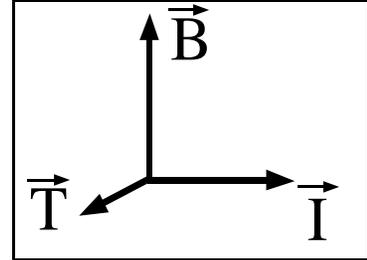
2.5 Evolution der Spins im Magnetfeld

2.5.1 Drehimpuls und Drehmoment

Wenn wir die Bewegung eines Spins im Magnetfeld betrachten, so müssen wir zunächst den Einfluss des Magnetfeldes auf den assoziierten magnetischen Dipol berechnen.

Da die Energie des Dipols kleiner ist wenn er parallel zum Feld orientiert ist als bei antiparalleler Orientierung wirkt auf den Dipol ein Drehmoment

$$\vec{T} = \mu \times \vec{B}.$$



Wir verwenden jetzt die Proportionalität zwischen dem Drehimpuls und dem magnetischen Moment, $\mu = \gamma \vec{I}$,

$$\vec{T} = \gamma \vec{I} \times \vec{B} = -\gamma \vec{B} \times \vec{I}.$$

Das Drehmoment ist bekanntlich definiert als die zeitliche Ableitung des Drehimpulses,

$$\vec{T} = d\vec{I}/dt.$$

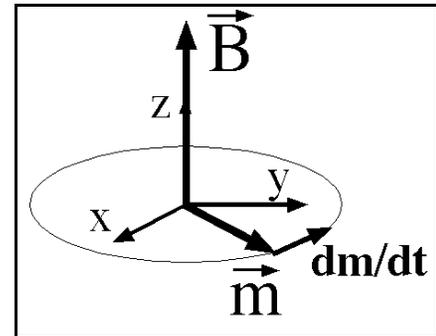
Damit erhalten wir die Bewegungsgleichung für den Drehimpuls in einem äußeren Magnetfeld:

$$d\vec{I}/dt = -\gamma \vec{B} \times \vec{I} = \gamma \vec{L} \times \vec{I}.$$

Offenbar ist die zeitliche Ableitung des Spins zu jeder Zeit senkrecht zum Spinvektor selber und zur Richtung des Magnetfeldes.

Die Präzessionsbewegung eines Drehimpulses in einem Magnetfeld wird als Larmorpräzession bezeichnet und die Größe

$$\gamma \vec{L} = -\gamma \vec{B}$$



als Larmorfrequenz. Der Vektor $\gamma \vec{L}$ ist nach dieser Definition

entgegen dem Feld \vec{B} ausgerichtet. Wir werden jedoch im Folgenden der meistens $\gamma \vec{L} \parallel \vec{B}$ setzen.

In einem Experiment beobachtet man natürlich nie einen einzelnen Dipol, sondern immer ein Ensemble von Dipolen. Man mittelt dabei über die in der Probe enthaltenen Dipole, wobei die relevante Größe die bereits eingeführte Magnetisierung ist:

$$\vec{M} = 1/N \sum_i \mu_i.$$

Die Bewegungsgleichung für die Magnetisierung kann direkt aus der Bewegungsgleichung für die Dipole übernommen werden. Ausgehend von

$$d\vec{I}/dt = \gamma \vec{L} \times \vec{I}$$

ersetzt man auf beiden Seiten den Drehimpuls durch den magnetischen Dipol $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$, wobei das gyromagnetische Verhältnis eliminiert werden kann.

$$d\vec{\mu}/dt = \gamma_L \vec{\mu} \times \vec{B}$$

Anschließend führt man wiederum auf beiden Seiten die Mittelung über das Volumen durch und erhält die identische Gleichung für die Magnetisierung.

$$d\vec{M}/dt = \gamma_L \vec{M} \times \vec{B}$$

Wir werden diese Identität für die Bewegungsgleichungen von Drehimpuls, Spin, Dipol und Magnetisierung im folgenden verwenden und jeweils einfach von der Größe sprechen, welche für das vorliegende Problem am besten geeignet scheint.

2.5.2 Larmorpräzession

Für den üblichen Fall, dass das Magnetfeld parallel zur z-Achse ausgerichtet ist, kann man diese Bewegungsgleichung in Komponentenform schreiben als

$$dM_x/dt = -\gamma_L M_y B$$

$$dM_y/dt = \gamma_L M_x B$$

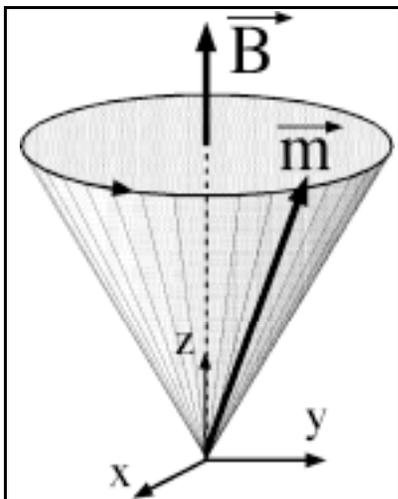
$$dM_z/dt = 0$$

Die zwei gekoppelten Bewegungsgleichungen besitzen die allgemeine Lösung

$$M_x(t) = M_{xy}(0) \cos(\gamma_L B t - \phi)$$

$$M_y(t) = M_{xy}(0) \sin(\gamma_L B t - \phi),$$

wobei die Parameter M_{xy} und ϕ durch die Anfangsbedingungen bestimmt werden.



Dies bedeutet, dass der Spin in eine Präzessionsbewegung um die Richtung des Magnetfeldes gezwungen wird. Dies mag zunächst wenig intuitiv erscheinen, während man vielleicht eine Bewegung des Dipols in Richtung des Feldes erwartet hätte, wie bei einer Magnetnadel. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass das magnetische Moment des Elektrons oder Kerns an einen Drehimpuls gekoppelt ist. Bei Drehimpulsen ist bekannt, dass sie einer Kraft seitlich ausweichen. Dies führt z.B. zur Präzessionsbewegung eines Kreisels um die Vertikale wenn seine Rotationsachse nicht senkrecht steht.

In Anlehnung an die Theorie der Schwingungen und Wellen können wir diese Gleichung auch kompakter schreiben wenn wir eine komplexe Schreibweise verwenden:

$$M_{\pm} = M_x \pm i M_y$$

Für diese Größen erhalten wir die Bewegungsgleichungen

$$d/dt M_{\pm} = d/dt M_x \pm i d/dt M_y = -\omega_L M_y \pm i \omega_L M_x = \pm i \omega_L M_{\pm} .$$

Somit sind diese Größen Eigenfunktionen der Bewegung. Ihre zeitliche Entwicklung kann demnach geschrieben werden als

$$M_{\pm}(t) = M_{\pm}(0) e^{\pm i \omega_L t} .$$

Diese Linearkombinationen entsprechen einer Magnetisierung, welche im Uhrzeigersinn, resp. Gegen den Uhrzeigersinn um die z-Achse rotiert.

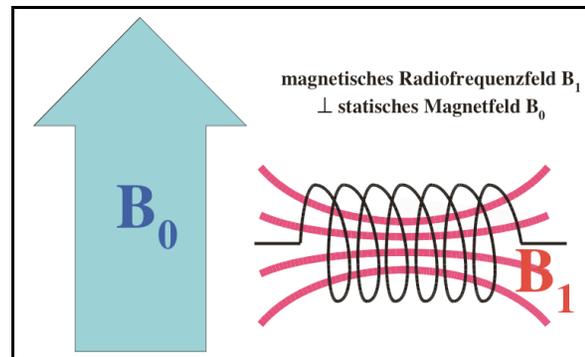
2.5.3 Radiofrequenzfeld

Übergänge zwischen Spinzuständen können spontan oder induziert stattfinden. Die spontane Emission durch die Kopplung an das Strahlungsfeld ist jedoch im rf-Bereich extrem gering: Die Zeit bis ein Spinsystem durch spontane Emission ins Gleichgewicht gelangt ist länger als das Alter des Universums!

Um induzierte Übergänge anzuregen muss ein magnetisches Wechselfeld angelegt werden.

Man verwendet dafür eine Spule, welche senkrecht zum äußeren Magnetfeld orientiert ist, und legt eine Wechselspannung mit der Frequenz ω an. Der resultierende Wechselstrom erzeugt einen Beitrag zum äußeren Magnetfeld, der mit der Frequenz ω oszilliert. Wir wählen die x-Achse in Richtung der Spulenachse, so dass das RF-Feld geschrieben werden kann als

$$\vec{B}_1(t) = (2 B_1, 0, 0) \cos(\omega t) .$$



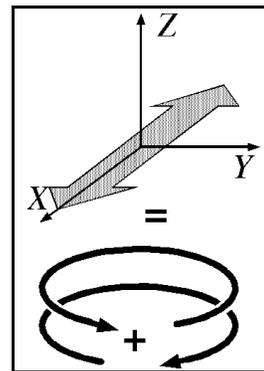
Wir werden dieses zusätzlich Magnetfeld jedoch nicht unmittelbar in die Bewegungsgleichung einführen, da diese damit zeitabhängig würde.

Dieses linear polarisierte RF-Feld kann auch geschrieben werden als die Superposition von zwei rotierenden RF-Feldern:

$$\vec{B}_1(t) = B_1 [(\cos(\omega t), \sin(\omega t), 0) + (\cos(\omega t), -\sin(\omega t), 0)]$$

Die beiden Komponenten stellen entgegengesetzt rotierende Felder gleicher Amplitude dar.

Es zeigt sich, dass in der Praxis nur eine dieser beiden Komponenten berücksichtigt werden muss, und zwar diejenige, welche sich in der gleichen Richtung bewegt wie die Spins im Magnetfeld.

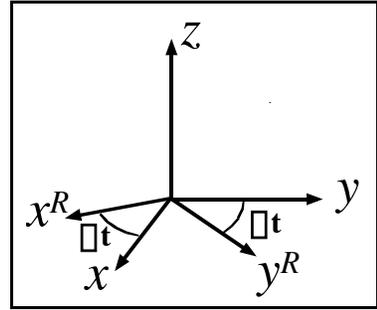


2.5.4 Rotierendes Koordinatensystem

Diese Unterscheidung zwischen der wesentlichen und der unwesentlichen Komponente kann man intuitiv verstehen, wenn man sich in ein Koordinatensystem setzt, welches sich mit der rotierenden Komponente des RF-Feldes um die z-Achse dreht.

Der Übergang in dieses Koordinatensystem ist durch die Transformation

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}^r = \begin{pmatrix} \cos(\omega t) & \sin(\omega t) & 0 \\ -\sin(\omega t) & \cos(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$



definiert. In Vektorschreibweise kann dies auch geschrieben werden als

$$\mathbf{r}^r = \mathbf{R}(t) \mathbf{r}$$

wobei $\mathbf{R}(t)$ die zeitabhängige Transformationsmatrix darstellt.

Die zirkularen Komponenten verhalten sich unter dieser Transformation wesentlich einfacher, da sie Eigenfunktionen der Rotation darstellen:

$$\begin{aligned} M_{\pm}^r &= (M_x \pm i M_y)^r = ((M_x \cos(\omega t) + M_y \sin(\omega t)) \pm i (-M_x \sin(\omega t) + M_y \cos(\omega t)))^r = \\ &= M_{\pm} e^{-\pm i \omega t} = M_{\pm} e^{\pm i(\omega_r \mp \omega)t} \end{aligned}$$

Offenbar ist die Rotationsgeschwindigkeit dieser zirkularen Komponenten geringer geworden.

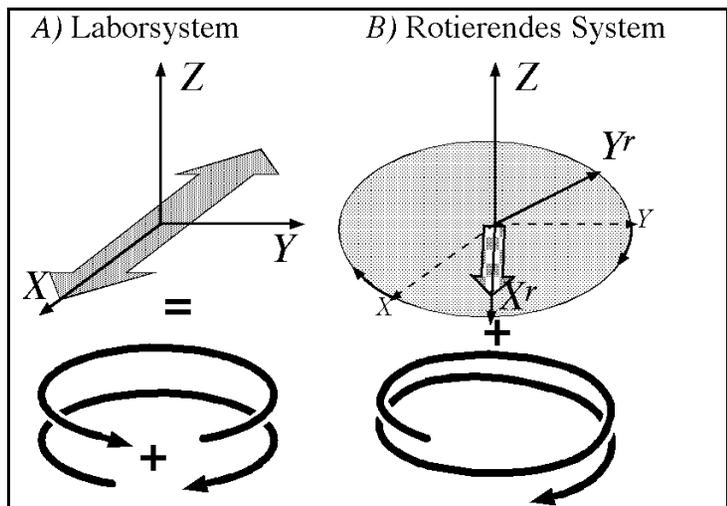
Wir transformieren nun das Radiofrequenzfeld. Für die eine zirkulare Komponente gilt

$$B_1^r(t) = B_1 (\cos^2(\omega t) + \sin^2(\omega t), -\sin(\omega t) \cos(\omega t) + \sin(\omega t) \cos(\omega t), 0) = B_1 (1, 0, 0)$$

Für die entgegengesetzte Komponente jedoch

$$\begin{aligned} B_1^r(t) &= B_1 (\cos^2(\omega t) - \sin^2(\omega t), -\sin(\omega t) \cos(\omega t) - \sin(\omega t) \cos(\omega t), 0) = \\ &= B_1 (\cos(2\omega t), -\sin(2\omega t), 0) \end{aligned}$$

Während die beide zirkularen Komponenten im Laborsystem gleichwertig sind, wird durch den Übergang ins rotierende Koordinatensystem die eine Komponente statisch, während die andere mit der doppelten Geschwindigkeit rotiert. Die Unterscheidung liegt in der Rotationsrichtung beim Übergang ins rotierende Koordinatensystem.



Wie man durch zeitabhängige Störungsrechnung zeigen kann, wird die zeitliche Entwicklung des Systems durch diejenige Komponente dominiert, welche im rotierenden Koordinatensystem statisch, also nicht zeitabhängig ist. Wir werden die gegenläufige Komponente, welche im rotierenden Koordinatensystem mit 2ω oszilliert deshalb nicht mehr weiter berücksichtigen. Diese Näherung wird auch in anderen Zusammenhängen verwendet und meist mit dem englischen Ausdruck „rotating wave approximation“ bezeichnet.

2.5.5 Transformation der Bewegungsgleichung

Die Bewegungsgleichung muss entsprechend angepasst werden. Wir rechnen die zeitliche Ableitung gemäß der Kettenregel

$$d/dt (a b) = \dot{a} b + a \dot{b} .$$

Somit gilt z.B. für die zirkularen Komponenten

$$dM_{\pm}^r/dt = d/dt (M_{\pm} e^{\pm i \omega t}) = dM_{\pm}/dt \mp i \omega M_{\pm} = \pm i (\omega_L - \omega) M_{\pm}^r .$$

Somit wird die Präzessionsgeschwindigkeit der Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem um die Radiofrequenz reduziert. Dies ist natürlich auch das, was wir aufgrund der Koordinatentransformation erwarten.

Da die Rotation (=Larmorpräzession) um die z-Achse durch das Magnetfeldes bewirkt wird, scheint es, als sei das Magnetfeld kleiner geworden; es beträgt noch

$$B_0' = B_0 - \omega/\gamma ,$$

d.h. es ist um den Betrag ω/γ kleiner geworden. Dieser Effekt, dass eine Rotation durch ein virtuelles Magnetfeld beschrieben werden kann, resp. ein Magnetfeld eine Rotation erzeugt, wird als gyromagnetischer Effekt bezeichnet. Er führt z.B. dazu, dass man durch schnelle Rotation eines Eisenstücks darin eine Magnetisierung erzeugen kann.

Wir werden im Folgenden die Feldstärke nicht mehr in Tesla, sondern in Frequenzeinheiten messen. Die z-Komponente beträgt nun nicht mehr ω_L , sondern

$$\omega_0 = \omega_L - \omega .$$

Unter Berücksichtigung des Radiofrequenzfeldes wird das gesamte Feld im rotierenden Koordinatensystem in Frequenzeinheiten

$$\vec{\omega}_{eff} = (\omega_1, 0, \omega_0) ,$$

wobei $\omega_1 = -\gamma B_1$ die Stärke des Radiofrequenzfeldes darstellt, welches im rotierenden Koordinatensystem statisch erscheint.

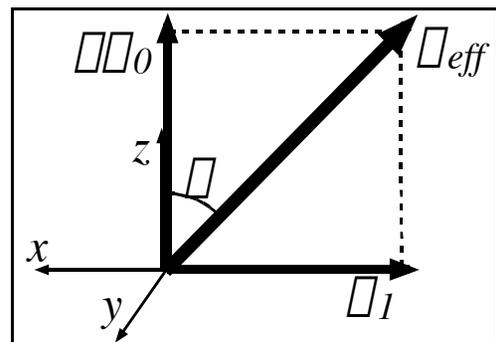
Der Feldvektor liegt somit in der xz-Ebene, unter einem Winkel

$$\theta = \tan^{-1} (\omega_1/\omega_0)$$

von der z-Achse. Die Stärke dieses Feldes ist

$$\omega_{eff} = (\omega_0^2 + \omega_1^2)^{1/2} .$$

Die Transformation ins rotierende Koordinatensystem hat offenbar die Zeitabhängigkeit des externen Feldes eliminiert. Obwohl wir ein zeitabhängiges Feld angelegt haben, haben wir Bewegungsgleichungen gefunden, die keine zeitabhängigen Koeffizienten enthalten. Damit wird die Diskussion der Evolution stark erleichtert.



2.5.6 Lösung der Bewegungsgleichung

Für die Berechnung der Bewegungsgleichung können wir weiterhin den Ausdruck

$$d\vec{M}/dt = \vec{\omega}_{\text{eff}} \times \vec{M}$$

verwenden, müssen jetzt aber das effektive Feld einsetzen. Wir erhalten somit

$$dM_x/dt = -\omega_1 M_y$$

$$dM_y/dt = \omega_1 M_x - \omega_1 M_z$$

$$dM_z/dt = \omega_1 M_y,$$

oder in Matrixschreibweise

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_1 & 0 \\ \omega_1 & 0 & -\omega_1 \\ 0 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix}$$

Hier handelt es sich wieder um eine Bewegungsgleichung für eine Präzession, wobei die Rotationsachse von der z-Achse in die xz Ebene gedreht wurde. Der Winkel zur z-Achse beträgt

$$\alpha = \tan^{-1}(\omega_1/\omega_0).$$

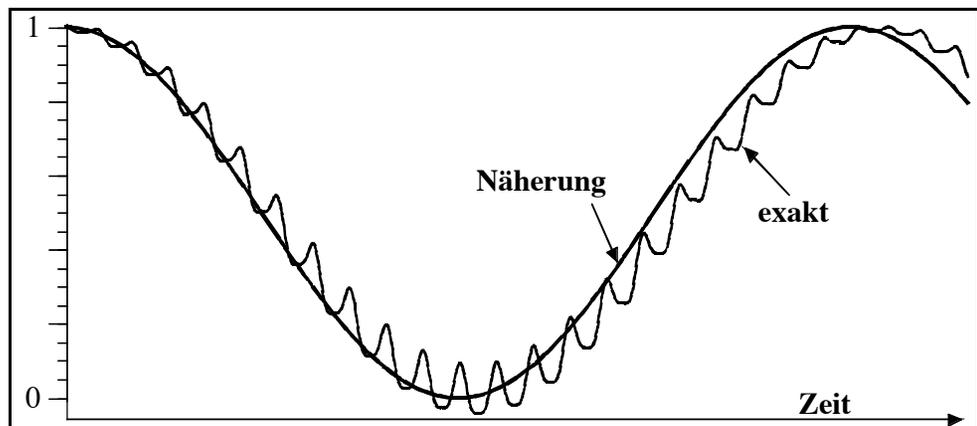
Die allgemeine Lösung lautet somit

$$\vec{M}(t) = a \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ 0 \\ \cos \alpha \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ 0 \\ \sin \alpha \end{pmatrix} \cos(\omega_{\text{eff}}t + \varphi) + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \sin(\omega_{\text{eff}}t + \varphi),$$

wobei die Amplituden a und b sowie die Phase φ durch die Anfangsbedingungen bestimmt werden. Der erste Vektor stellt die Komponente in Richtung des effektiven Feldes dar, die zweite und dritte Komponente stehen senkrecht dazu und beschreiben eine Komponente, die um das effektive Feld rotiert.

Diese Lösung basiert auf Bewegungsgleichungen welche nur eine der beiden rotierenden Komponenten des Magnetfeldes berücksichtigen.

Man macht dadurch einen kleinen Fehler, der aber auf die Langzeitentwicklung des Systems nur einen geringen Einfluss hat. Die Figur zeigt die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung. Einmal wurden dafür direkt die zeitabhängigen Bewegungsgleichungen numerisch integriert, das zweite



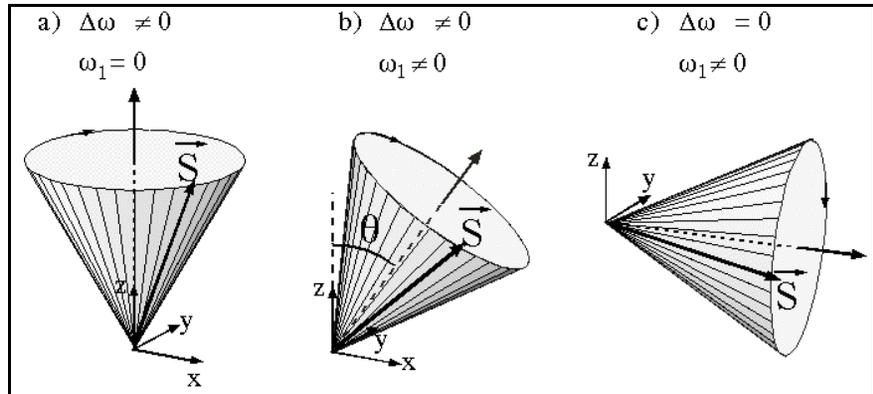
Mal wurde die Näherungsform benutzt, welche die gegenläufige zirkuläre Komponente nicht berücksichtigt. Es gibt zwei Unterschiede zwischen der exakten und der genäherten Form:

die genäherte Form enthält keine Anteile, die mit der doppelten Larmorfrequenz oszillieren und die niedrige Frequenz ist gegenüber ω_0 leicht verschoben. Beide Effekte sind bei realistischen Parametern sehr viel kleiner als hier gezeigt; die Verschiebung der Resonanzfrequenz ist jedoch messbar und wird als Bloch-Siegert Verschiebung bezeichnet.

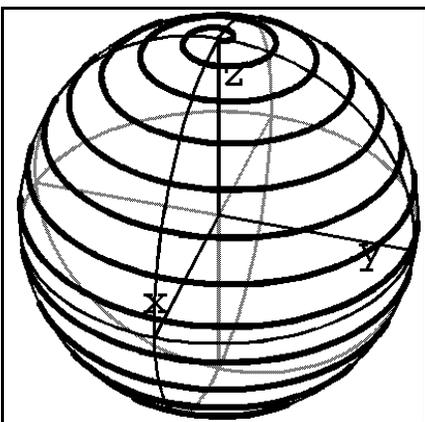
2.5.7 Spezialfälle

Es lohnt sich, einige Spezialfälle zu betrachten. Die Larmorpräzession im rotierenden Koordinatensystem geschieht immer um das effektive Feld, welches durch die Vektorsumme des RF-Feldes ω_1 mit dem Verstimmungsfeld $\Delta\omega$ in z-Richtung gebildet wird. Verschwindet eine dieser beiden Komponenten so geschieht die Präzession um die andere Koordinatenachse.

Dies ist z.B. dann der Fall wenn das RF Feld verschwindet, also im Fall der freien Präzession. Der andere Extremfall ist derjenige der resonanten Einstrahlung $\Delta\omega = 0$. In diesem Fall geschieht die Präzession um die x-Achse. Die Präzessionsgeschwindigkeit ist in diesem Fall ω_1 . Die Magnetisierung wird mit der Kreisfrequenz ω_1 zwischen den Zuständen



up und down ausgetauscht. Dieser Prozess wurde zuerst von Rabi in Molekularstrahlen beobachtet (I.I. Rabi, J.R. Zacharias, S. Millman, and P. Kusch, 'A new method of measuring nuclear magnetic moment', Phys.Rev. **53**, 318 (1938)). ω_1 wird deshalb als Rabi-Frequenz bezeichnet. Die Form des Kegels ist abhängig von den Anfangsbedingungen. Bei der üblichen Anfangsbedingung ($\vec{M}(0) \parallel z$) wird der Kegel zu einem Großkreis auf der Kugel mit Radius M_0 .



Betrachtet man die Bewegung der Magnetisierung im Laborsystem, so muss diese Präzessionsbewegung um das effektive Feld der Larmorpräzession überlagert werden. Die resultierende Bewegung kann als Spirale auf der Einheitskugel dargestellt werden.