

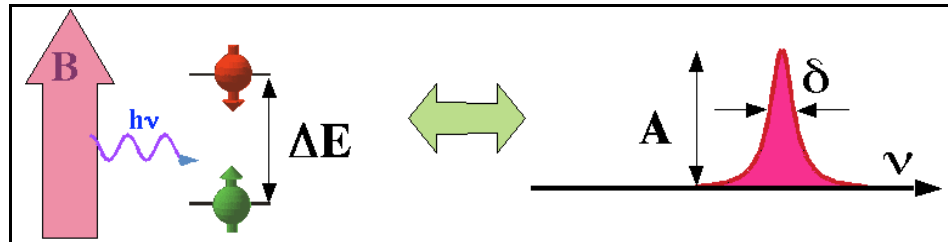
### 3. NMR Spektren

#### 3.1 Quantenmechanischer Formalismus

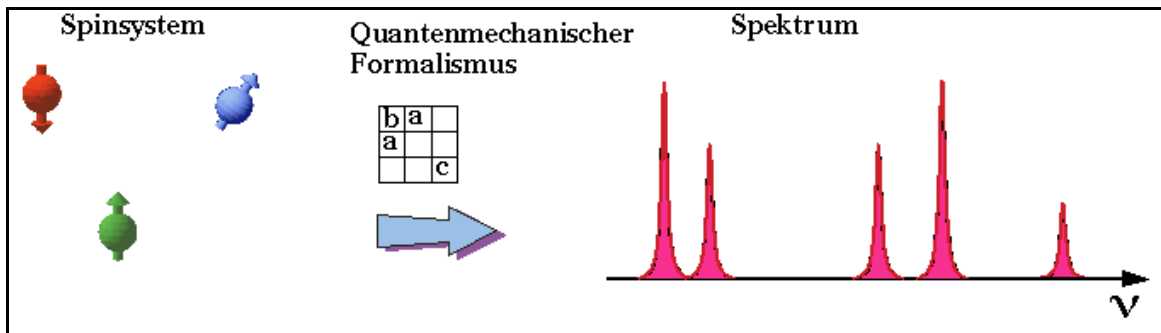
##### 3.1.1 Vorgehen

Wie bei anderen spektroskopischen Experimenten wird auch in der NMR oder ESR ein Spektrum dadurch bestimmt, dass unterschiedliche Frequenzen der elektromagnetischen Strahlung unterschiedlich stark absorbiert werden.

Für ein gegebenes quantenmechanisches System hängt die Stärke einer Absorption davon ab, ob die Resonanzbedingung  $E = h\nu$  erfüllt ist, wie groß die Populationsdifferenz zwischen den entsprechenden Zuständen ist, und wie stark die Übergangsmatrixelemente für den entsprechenden Übergang sind. Neben der Lage und Höhe der Resonanzlinien interessiert auch die Breite, welche durch Relaxationsprozesse bestimmt wird.



Zu jedem gemessenen Spektrum möchte man die zugehörigen Parameter des mikroskopischen Systems

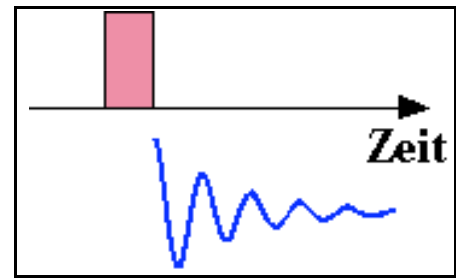


bestimmen können. Während dies für geübte Spektroskopiker in vielen Fällen möglich ist, gibt es kein systematisches Vorgehen dazu. Ein solches existiert nur für den umgekehrten Weg, d.h. für die Berechnung des Spektrums aus den bekannten Parametern des Spinsystems.

Dazu muss man zunächst den Hamiltonoperator aufstellen und diagonalisieren. Aus den Eigenwerten erhält man die Resonanzfrequenzen. Für die Berechnung der Amplituden muss der transversale Spinoperator (z.B.  $I_+$ ) in die Eigenbasis transformiert werden. Die Quadrate der Matrixelemente dieses Operators bestimmen in einfachen Fällen die Amplituden. Die Linienbreiten erhält man aus dem Relaxationsverhalten, welches in diesem Kapitel nur phänomenologisch diskutiert wird.

Für die Berechnung des Spektrums verfolgen wir hier direkt das Experiment, d.h. wir berechnen das erwartete Signal indem wir den Zustand des Systems und die Observable bestimmen, mit der die Messung durchgeführt wird.

Wir diskutieren hier lediglich zeitaufgelöste Experimente, d.h. Experimente bei denen ein Spinsystem durch einen RF-Puls angeregt wird und während der anschließenden freien Evolution das Signal als Funktion der Zeit gemessen wird. Das Spektrum erhält man anschließend durch Fourier-Transformation. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu praktisch allen übrigen spektroskopischen Methoden, bei denen meist die so genannte CW (= continuous wave) oder frequenz aufgelöste Methode verwendet wird: In diesen Fällen wird das System durch eine monochromatische Strahlungsquelle angeregt und die Absorption oder Dispersion für diese Strahlung gemessen, wenn die Frequenz langsam variiert wird. Die zeitaufgelöste Methode ist demgegenüber deutlich flexibler und leistungsfähiger; sie kann so eingestellt werden, dass sie die gleichen Informationen liefert wie die frequenz aufgelöste Messung, allerdings in wesentlich kürzerer Zeit.



Wir haben das Verhalten der Spins bisher klassisch beschrieben, die Bloch-Gleichungen wurden für einen klassischen Drehimpuls, respektive eine klassische Magnetisierung hergeleitet. Sie bieten einen guten Ansatz für die Beschreibung von Resonanzphänomenen, können aber keine spezifisch quantenmechanischen Eigenschaften der Spinsysteme beschreiben. Wir diskutieren deshalb als nächstes die Grundlagen für den quantenmechanischen Ansatz.

### 3.1.2 Spin-Operatoren

Wie für andere Drehimpulse gelten auch für den Spin die Vertauschungsregeln

$$[I_x, I_y] = i I_z \quad \text{und cycl.}$$

Es kann somit immer nur eine Komponente des Spins einen dispersionsfreien Wert annehmen. Man wählt dafür im Allgemeinen die z-Komponente und schreibt für den Eigenwert des  $I_z$  Operators  $m$ . Somit gilt dass  $m$  die Werte von  $-I$  bis  $+I$  annehmen kann.

Für einen Spin  $\frac{1}{2}$  sind die Matrixdarstellungen der einzelnen Operatoren

$$I_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y = \begin{pmatrix} 0 & i/2 \\ -i/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_z = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}.$$

In vielen Fällen ist es auch nützlich, die Operatoren

$$I_+ = I_x + i I_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad I_- = I_x - i I_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

zu verwenden. Offenbar ist

$$I_x = \frac{1}{2} (I_+ + I_-) \quad I_y = \frac{i}{2} (-I_+ + I_-) .$$

Gelegentlich werden diese Operatoren auch anders normiert, z.B.  $I_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (I_+ + I_-)$ .

Spin-Operatoren für Spins  $I > 1/2$  können mit Hilfe der Formeln

$$\langle I_{m+1} | I_+ | I_m \rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)}$$

$$\langle I_{m-1} | I_x | I_m \rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m-1)}$$

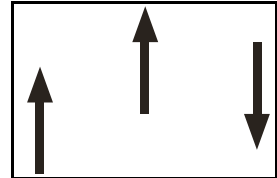
$$\langle I_m | I_z | I_m \rangle = m$$

berechnet werden. Alle übrigen Matrixelemente verschwinden.

### 3.1.3 Beschreibung eines Ensembles

In vielen Experimenten, die in diesem Zusammenhang interessieren, besteht das physikalische System aus einem Ensemble von Atomen, welches nicht mit Hilfe einer Wellenfunktion oder Zustandsfunktion beschrieben werden kann.

Als einfaches Beispiel betrachten wir drei Spins, von denen sich zwei im  $\uparrow$  Zustand und einer im  $\downarrow$  Zustand befinden.



**Frage: welche Zustandsfunktion beschreibt diesen Zustand?**

Man könnte

versucht sein, diesen Zustand mit der Funktion

$$\psi = 1/\sqrt{5} (2|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

zu beschreiben. Um zu überprüfen, ob dies sinnvoll ist, berechnen wir die x-Komponente des Spins für diesen Zustand:

$$\langle I_x \rangle = \langle \psi | \hat{I}_x | \psi \rangle = \frac{1}{5} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1/10 (2+2) = 2/5 .$$

Das Resultat dieser Rechnung ist somit, dass in diesem System eine Magnetisierung in x-Richtung vorliegt. Dies entspricht jedoch nicht der Beobachtung: im oben genannten System ist keine Richtung (außer der z-Richtung) bevorzugt, die transversale Magnetisierung verschwindet.

Dieser Widerspruch zeigt, dass unsere Beschreibung des Zustandes mit obiger Funktion falsch ist. Korrekterweise müsste man für jeden einzelnen Spin die entsprechende Komponente ausrechnen und die Resultate addieren:

$$\begin{aligned} \langle I_x \rangle &= \sum_i \langle I_{x,i} \rangle = \frac{1}{2} [2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}] \\ &= \frac{1}{2} [2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}] = 0 . \end{aligned}$$

Der Schrödinger-Formalismus der Quantenmechanik erlaubt es nicht, direkt Ensembles von gleichartigen Quantensystemen zu behandeln. Die meisten Experimente werden aber an Ensembles von näherungsweise identischen Systemen durchgeführt. Man ist dann gezwungen, für jeden einzelnen Spin die Rechnung separat durchzuführen. Dies ist bei 3 Spins möglich, nicht aber bei  $10^{23}$ . Man muss für diese Fälle deshalb einen anderen Formalismus verwenden.

### 3.1.4 Definition des Dichteoperators

Ein geeigneter Formalismus verwendet den so genannten Dichteoperator. Er kann definiert werden mit Hilfe der bra-ket Schreibweise

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| .$$

(U. Fano, 'Description of states in quantum mechanics by density matrix and operator techniques', Rev. Mod. Phys. 29, 74-93 (1957).).

Für ein einzelnen Spin im Zustand

$$|\psi\rangle = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle$$

wird der Dichteoperator

$$\rho = (a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle)(a^*\langle\uparrow| + b^*\langle\downarrow|) .$$

In der Basis  $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$  sind die Matrixelemente somit

$$\begin{aligned} \langle\uparrow|\rho|\uparrow\rangle &= \langle\uparrow|(a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle)(a^*\langle\uparrow| + b^*\langle\downarrow|)|\uparrow\rangle \\ &= (a\langle\uparrow|\uparrow\rangle + b\langle\uparrow|\downarrow\rangle)(a^*\langle\uparrow|\uparrow\rangle + b^*\langle\downarrow|\uparrow\rangle) = |a|^2, \end{aligned}$$

wobei wir die Orthonormalität der Zustände benutzt haben. Analog erhalten wir

$$\langle\downarrow|\rho|\downarrow\rangle = \dots = |b|^2$$

$$\langle\uparrow|\rho|\downarrow\rangle = \langle\uparrow|(a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle)(a^*\langle\uparrow| + b^*\langle\downarrow|)|\downarrow\rangle = ab^*$$

$$\langle\downarrow|\rho|\uparrow\rangle = a^*b .$$

oder in Matrixschreibweise

$$\rho = \begin{pmatrix} |a|^2 & ab^* \\ ba^* & |b|^2 \end{pmatrix} .$$

Allgemein sind die Elemente des Dichteoperators gegeben durch

$$\rho_{ij} = c_i c_j^* ,$$

wobei  $c_i$  die Entwicklungskoeffizienten darstellen. Daraus folgt auch

$$\rho_{ij} = \rho_{ji}^* ,$$

d.h. es handelt sich um einen hermiteschen (=selbstadjungierten) Operator.

### 3.1.5 Eigenschaften, Beispiele

Ein einzelner Spin im  $\uparrow$  Zustand wird demnach durch den Dichteoperator

$$\rho_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

beschrieben, und einer im  $\uparrow$  Zustand durch

$$\rho_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Für ein Einzelsystem besteht somit eine 1-1 Beziehung zwischen der Zustandsfunktion und dem Dichteoperator.

Superpositionszustände zeichnen sich dadurch aus, dass die zugehörigen Dichteoperatoren nicht nur Diagonalelemente enthalten, sondern auch Außerdiagonalelemente. So findet man für den Zustand

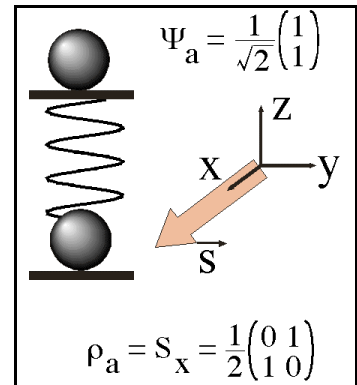
$$\rho_a = 1/2(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

den Dichteoperator

$$\rho'_a = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

resp.

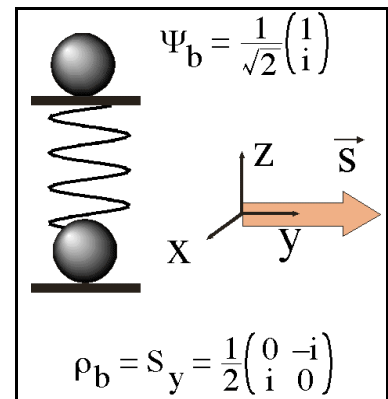
$$\rho_a = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$



Dies entspricht physikalisch einem Spin, der in x-Richtung orientiert ist.

Analog erhält man für den in y-Richtung polarisierten Spin

$$\rho_b = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$



### 3.1.6 Dichteoperator für Ensembles

Der wichtigste Unterschied zwischen dem Dichteoperator und einer Zustandsfunktion besteht darin, dass der Dichteoperator eines Ensembles einfach durch die Summe der Dichteoperatoren der einzelnen Teilsysteme gegeben ist,

$$\rho_{\text{Ensemble}} = 1/N \sum_{i=1, N} \rho_i$$

Für das aus drei Spins bestehende Ensemble in unserem Beispiel wird der Dichteoperator

$$\rho = 1/3 \sum_{i=1,3} \rho_i = 1/3 \left( \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \right) = 1/3 \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die Diagonalelemente stellen direkt die Populationen der entsprechenden Zustände dar. Für das vorliegende Ensemble finden wir somit 2/3 der Spins im  $\uparrow$  Zustand, 1/3 im  $\downarrow$  Zustand.

Der Dichteoperator des Systems beschreibt einen gemittelten Spin. Man kann ihn verwenden um die Zeitabhängigkeit der Mittelwerte zu berechnen. Das bringt den großen Vorteil, dass wir für die Berechnung der Zeitentwicklung des Systems nicht zuerst die Zeitentwicklung jedes einzelnen Atoms berechnen müssen, sondern direkt die Zeitentwicklung des Mit-

telwertes berechnen können. Voraussetzung dafür ist allerdings dass die verschiedenen Atome gut voneinander isoliert sind und die gleiche Umgebung sehen. Die wichtigsten Abweichungen sind Relaxationseffekte und Inhomogenitäten.

Relaxation kommt durch die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilsystemen zustande, sowie durch die Wechselwirkung mit der Umgebung. Diese geschieht vor allem über magnetische Felder und/oder über die translatorischen Freiheitsgrade.



### 3.1.7 Basisoperatoren für den Dichteoperator

Wie jeder quantenmechanische Operator kann auch der Dichteoperator in einem geeigneten Satz von Basisoperatoren aufgespannt werden. Im Fall eines Spin-1/2 Systems sind sinnvolle Basisoperatoren z. B. die Spin-Operatoren  $I_x$ ,  $I_y$  und  $I_z$ , zusammen mit der Einheit  $\mathbb{1}$ . Wir schreiben die Entwicklungskoeffizienten als  $u$ ,  $v$ , und  $w$ , so dass der Dichteoperator folgende Form erhält:

$$\rho = a \mathbb{1} + u I_x + v I_y + w I_z . \mathbb{1}$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $u$ ,  $v$  und  $w$  sind proportional zu den Erwartungswerten der 3 kartesischen Komponenten des Spinvektors.

Die Diagonalelemente des Dichteoperators stellen Populationswahrscheinlichkeiten dar, z.B.  $\rho_{11}$  die Wahrscheinlichkeit, dass sich der Spin im Grundzustand befindet. Die Summe der Diagonalelemente muss deshalb immer gleich 1 sein,

$$\sum_i \rho_{ii} = \text{Sp}\{\rho\} = \sum_i p_i = 1 ,$$

da sich jedes System in irgendeinem Zustand befinden muss. Damit wird der Koeffizient  $a$  bestimmt als  $1/(2I+1) = 1/2$  für einen Spin  $I=1/2$ , und der Dichteoperator wird

$$\rho = 1/2 \mathbb{1} + u I_x + v I_y + w I_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+w & u-iv \\ u+iv & 1-w \end{pmatrix} .$$

Der Einheitsoperator  $\mathbb{1}$  ist zeitunabhängig (er vertauscht mit dem Hamiltonoperator) und trägt zu keiner beobachtbaren Größe bei; Im Sinne einer Abkürzung ist es deshalb häufig einfacher, diesen Teil des Dichteoperators herauszulösen und den reduzierten Dichteoperator

$$\tilde{\rho} = u I_x + v I_y + w I_z ,$$

zu betrachten, dessen Spur verschwindet.

Als Beispiel betrachten wir unser Standardensemble:

$$\tilde{\rho} = \begin{pmatrix} 2/3 & 0 \\ 0 & 1/3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1/6 & 0 \\ 0 & 1/6 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} I_z .$$

Dieses Resultat kann direkt interpretiert werden: Das Spin-Ensemble ist insgesamt parallel zur z-Achse polarisiert, wobei die Polarisation  $1/3$  beträgt, d.h. der Überschuss in  $+z$  Richtung ist einer von drei Spins. Die Diagonalelemente des reduzierten Dichteoperators können kleiner, gleich oder größer als Null sein. Sie stellen somit nicht Populationen dar. In Experimenten

misst man aber meist nicht Populationen, sondern Populationsdifferenzen, und diese sind die gleichen bei  $\rho$  und  $\rho'$ .

### 3.1.8 Rechnen mit dem Dichteoperator

Ausgehend von der Schrödingergleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -i \mathcal{H} \rho,$$

welche bekanntlich die Lösung

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}t} \rho(0)$$

hat, finden wir die Bewegungsgleichung für den Dichteoperator als

$$\dot{\rho} = \frac{\partial}{\partial t} (|\rho\rangle\langle\rho|) = |-i\mathcal{H}|\rho\rangle\langle\rho| + |\rho\rangle\langle -i\mathcal{H}\rho| = -i\mathcal{H}|\rho\rangle\langle\rho| + |\rho\rangle\langle\rho|i\mathcal{H} = -i[\mathcal{H},\rho].$$

Da diese Gleichung linear ist, gilt sie nicht nur für ein Einzelsystem, sondern genauso für den Dichteoperator eines Ensembles, falls der Hamiltonoperator für alle Einzelsysteme der gleiche ist. Die Gleichung wird als Liouville-Gleichung bezeichnet, da sie der Liouville-Gleichung der klassischen Physik entspricht, aber auch als Liouville-Schrödinger Gleichung oder Schrödinger-Gleichung oder von Neumann Gleichung.

Die Lösung finden wir durch Einsetzen der Lösung der Schrödingergleichung für die Zustandsfunktion  $\rho$  :

$$\rho(t) = |\rho(t)\rangle\langle\rho(t)| = e^{-i\mathcal{H}t} |\rho(0)\rangle\langle\rho(0)| e^{i\mathcal{H}t} = e^{-i\mathcal{H}t} \rho(0) e^{i\mathcal{H}t}.$$

Die Exponentialfunktion  $e^{i\mathcal{H}t}$  des Hamiltonoperators kann man über die Taylorreihe berechnen:

$$e^{i\mathcal{H}t} = \mathbb{1} + i\mathcal{H}t + \frac{1}{2!} + (i\mathcal{H}t)^2 + \dots$$

Die Berechnung ist am einfachsten in der Eigenbasis des Hamiltonoperators, wo

$$e^{i\mathcal{H}t} = \exp \left( i \begin{pmatrix} E_{11} & & \\ & E_{22} & \\ & & \ddots \end{pmatrix} t \right) = \begin{pmatrix} e^{iE_{11}t} & & \\ & e^{iE_{22}t} & \\ & & \ddots \end{pmatrix}.$$

Der Erwartungswert einer Observablen A für den Zustand, welcher durch den Dichteoperator  $\rho$  beschrieben wird, kann ebenfalls aus der Definition des Dichteoperators hergeleitet werden. Man findet

$$\langle A \rangle = \langle \rho | A | \rho \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j A_{ij} = \sum_{ij} \rho_{ji} A_{ij} = \sum_i (\rho A)_{ii} = \text{Sp}\{\rho A\} = \text{Sp}\{A \rho\}.$$

Für die Berechnung von Erwartungswerten ist es wichtig, dass die Spur eines Operators unter zyklischen Vertauschungen invariant bleibt,

$$\text{Sp}\{ABC\} = \text{Sp}\{BCA\} = \text{Sp}\{CAB\}.$$

Daraus folgt zum Beispiel

$$\text{Sp}\{\rho(t) A\} = \text{Sp}\{e^{-i\mathcal{H}t} \rho(0) e^{i\mathcal{H}t} A\} = \text{Sp}\{\rho(0) e^{i\mathcal{H}t} A e^{-i\mathcal{H}t}\} = \text{Sp}\{\rho(0) A(t)\}.$$

Diese Umformung entspricht dem Übergang vom Schrödingerbild zum Heisenbergbild: Im Schrödingerbild ist der Zustand zeitabhängig, während die Observable invariant ist, im Heisenbergbild entwickelt sich die Observable. Für diese läuft die Zeitentwicklung umgekehrt als für den Dichteoperator.

### 3.1.9 Evolution eines Spins I=1/2

Zum Schluss dieses Kapitels betrachten wir einfache Operationen an einem Spin I=1/2. Für ein System, welches durch den Dichteoperator

$$\rho = u I_x + v I_y + w I_z$$

beschrieben wird, erzeugt der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -\omega_0 I_z$$

Die folgende Bewegungsgleichung:

$$\frac{d}{dt} \rho = -i [\mathcal{H}, \rho] = \omega_0 i [I_z, u I_x + v I_y + w I_z] = \omega_0 [-u I_y + v I_x].$$

Diese Gleichung kann offenbar auch als Bewegungsgleichung für die Komponenten geschrieben werden:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \omega_0 \begin{bmatrix} v \\ -u \\ 0 \end{bmatrix} = \omega_0 \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix},$$

in exakter Analogie zur klassischen Rechnung. Die Lösung lautet somit

$$u(t) = m_{xy} \cos(\omega_0 t + \phi)$$

$$v(t) = -m_{xy} \sin(\omega_0 t + \phi)$$

$$w(t) = w(0).$$

In gleicher Weise kann der Effekt eines Pulses berechnet werden. Bei resonanter Einstrahlung beträgt der Hamiltonoperator

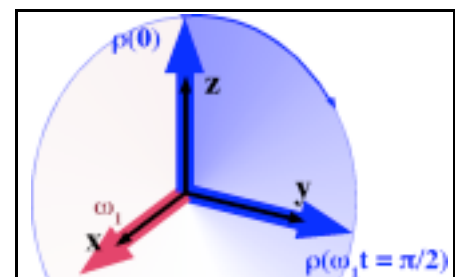
$$\mathcal{H}_P = -\omega_1 I_x.$$

Ist das System zu Beginn entlang dem statischen Magnetfeld orientiert, so entwickelt es sich wie

$$u(t) = u(0)$$

$$v(t) = w(0) \sin(\omega_1 t)$$

$$w(t) = w(0) \cos(\omega_1 t).$$





Nach einer Zeit  $t_{\pi/2} = \frac{\hbar}{2\hbar_1}$  ist somit die Magnetisierung von der z- zur y-Achse gedreht, nach der doppelten Zeit zur  $-z$  Achse, und nach  $2\pi/\hbar_1$  hat sie eine volle Drehung durchgeführt und befindet sich wieder entlang der z-Achse.