3.5 Rechnen mit dem Dichteoperator

3.5.1 Bewegungsgleichung

Wir gehen von der Schrödingergleichung

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

aus, welche bekanntlich die Lösung

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

hat. Für den Propagator $U = e^{-i\mathcal{H}t}$ oder allgemein für einen Exponentialoperator A kann man die Reihe

$$\exp(A) = 1 + A + \frac{1}{2!}A^2 + \frac{1}{3!}A^3 + \ldots$$

benutzen, um zu zeigen, dass

$$\frac{d\exp(c\,A\,t)}{dt} = c\,A\,\exp(c\,A\,t) + c\,\exp(c\,A\,t)\,A$$

gilt, wobei c hier eine komplexe Zahl ist. Damit finden wir die Bewegungsgleichung für den Dichteoperator als

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

Dabei haben wir im vorletzten Schritt ausgenutzt, dass $\mathcal{H}$ hermitesch ist. 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 Ψ :

$$\rho(t) = |\Psi(t)><\Psi(t)| = e^{-i\mathcal{H}t}\,|\Psi(0)><\Psi(0)|\,e^{i\mathcal{H}t} = e^{-i\mathcal{H}t}\,\rho(0)\,e^{i\mathcal{H}t}.$$

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

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

Diese Schreibweise ist für konkrete Rechnungen dann besonders brauchbar, wenn man für den Operator die Exponentialdarstellung leicht angeben kann. Dies ist für Diagonalmatrizen der Fall, denn für sie gilt

$$D = \begin{pmatrix} d_1 & 0 & \cdots \\ 0 & d_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad ; \quad D^2 = \begin{pmatrix} d_1^2 & 0 & \cdots \\ 0 & d_2^2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad ; \quad e^D = \begin{pmatrix} e^{d_1} & 0 & \cdots \\ 0 & e^{d_2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}.$$

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

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

Das kann man kompakt schreiben als $(e^{-i\mathcal{H}t})_{m,n} = e^{-iE_{m,m}t}\delta_{m,n}$ und damit die Liouville-Gleichung als

$$\begin{aligned} \rho_{m,n}(t) &= \sum_j \sum_k e^{-iE_{m,m}t}\delta_{m,j}\rho_{jk}(0)e^{iE_{n,n}t}\delta_{k,n} \\ &= e^{-iE_{m,m}t}\delta_{m,m}\rho_{m,n}(0)e^{iE_{n,n}t}\delta_{n,n} \\ &= \rho_{m,n}(0)e^{-i(E_{m,m}-E_{n,n})t} \end{aligned}$$

Die Entwicklungsfrequenzen $\omega_{m,n} = (E_{mm} - E_{nn})/\hbar$ der Matrixelemente sind also durch die Energieunterschiede zwischen den Niveaus bestimmt.

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

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \Sigma_{ij}\, c_i^* c_j\, A_{ij} = \Sigma_{ij}\, \rho_{ji}\, A_{ij} = \Sigma_i\, (\rho A)_{ii} = Sp\{\rho A\} = Sp\{A\rho\}.$$

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

$$Sp\{ABC\} = Sp\{BCA\} = Sp\{CAB\},$$

wie man explizit an

$$\begin{aligned} Sp\{ABC\} &= \sum_j (ABC)_{jj} = \sum_j \sum_k \sum_l A_{jk}B_{kl}C_{lj} \\ &= \sum_j \sum_k \sum_l C_{lj}A_{jk}B_{kl} = \sum_l (CAB)_{ll} = Sp\{CAB\} \\ &= \sum_j \sum_k \sum_l B_{kl}C_{lj}A_{jk} = \sum_k (BCA)_{kk} = Sp\{BCA\} \end{aligned}$$

sieht. Daraus folgt zum Beispiel

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

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.

3.5.2 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:

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \omega_0 \begin{pmatrix} v \\ -u \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\omega_0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix},$$

in exakter Analogie zur klassischen Rechnung. Die Lösung lautet somit

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

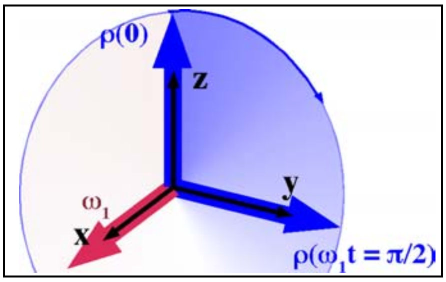
$$v(t) = -\,m_{xy}\sin(\omega_0 t+\phi)$$

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

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 $t_{\pi/2} = \frac{\pi}{2\omega_1}$ ist somit die Magnetisierung von der z- zur y-Achse gedreht, nach der doppelten Zeit zur –z Achse, und nach $2\pi/\omega_1$ hat sie eine volle Drehung durchgeführt und befindet sich wieder entlang der z-Achse.

Es ist instruktiv das Ganze nochmals in Matrizenschreibweise zu betrachten

$$\mathcal{H} = -\ \omega_0\ I_z = -\omega_0 \begin{pmatrix} 1/2 & \\ & -1/2 \end{pmatrix}\ .$$

Dieser Tensor ist spurlos, d.h. die Energie wird im Mittel nicht verschoben. Der Operator

$$U(t) = e^{-i\mathcal{H}t} = \begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} & \\ & e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix},$$

der den Dichteoperator ρ in der Zeit entwickelt, wird Propagator genannt. Als Anfangszustand betrachten wir z.B. $\rho(0) = I_x$. Damit ist $\rho(t) = U(t)\rho(0)U^{-1}(t) =$

$$\rho(t) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} & \\ & e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{-i\omega t/2} & \\ & e^{+i\omega t/2} \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} e^{i\omega t/2} & \\ & e^{-i\omega t/2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} & e^{+i\omega t/2} \\ e^{-i\omega t/2} & \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} & e^{+i\omega t} \\ e^{-i\omega t} & \end{pmatrix}$$

$$\rho(t) = \frac{1}{2}\cos\omega t\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{2}i\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = I_x\cos\omega t - I_y\sin\omega t$$

in Übereinstimmung mit obigem Resultat.

Auch die Einstrahlung eines resonanten Radiofrequenzpulses wollen wir nochmals betrachten. Dabei stellen sich mindestens zwei Fragen: Wie sieht die Dichtematrix im Gleichgewicht aus, von dem praktisch jedes Experiment startet? Wie können wir den zum nichtdiagonalen Pulsoperator $\mathcal{H}_P$ gehörenden Exponentialoperator berechnen?

3.5.3 <u>Dichteoperator im Gleichgewicht</u>

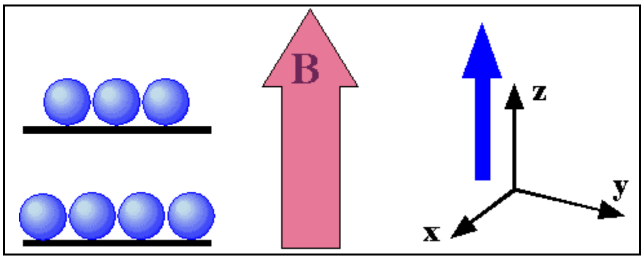
Der einfachste Fall ergibt sich, wenn das Spinsystem aus einem einzelnen Spin I = 1/2 besteht. Der Hamiltonoperator kann dann direkt diagonal geschrieben werden, indem wir die z-Achse parallel zum äußeren Magnetfeld wählen. Im Laborsystem lautet er dann

$$\mathcal{H}^L = -\ \omega_0\ I_z\ .$$

Im Gleichgewichtszustand wird das System durch einen Dichteoperator beschrieben, welcher durch den Ausdruck

$$\rho_{eq} = \exp(-\mathcal{H}/kT) \ / \ Sp\{\exp(-\mathcal{H}/kT)\}$$

gegeben ist. Hierbei handelt es sich um die Verallgemeinerung des Boltzmannfaktors, der die Besetzungswahrscheinlichkeit



$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/kT} \quad \text{mit} \quad Z = \sum_i e^{-E_i/kT}$$

des i-ten Niveaus unseres Spinsystems angibt. Der Normierungsfaktor Z ist die aus der statistischen Mechanik bekannte Zustandssumme. Wie man an der oben angegebenen Darstellung von $e^{i\mathcal{H}t}$ in der Eigenbasis des Hamiltonoperators sieht, gilt auch

$$Z = Sp\{\exp(-\mathcal{H}/kT)\}$$

Da in der NMR die relevanten Energiedifferenzen bzw. zugeordneten Temperaturen

$$T = \frac{h \cdot 1\,\text{GHz}}{k} \approx 50\ \text{mK}$$

selbst für recht große NMR-Frequenzen sehr klein sind, gilt allgemein die Hochtemperaturnäherung

$$\Delta E << kT\ ,$$

so dass die Exponentialfunktion entwickelt werden kann als

$$\rho_{eq} = (\mathbb{1} - \mathcal{H}^L/kT)/Z\ .$$

Damit können wir auch die Zustandssumme berechnen, denn in guter Näherung gilt

$$Z = Sp\{1 - \mathcal{H}/kT)\} = Sp\{\mathbb{1} - \mathcal{H}/kT)\} \approx Sp\{\mathbb{1}\} = 2I + 1.$$

Im Laborsystem lautet der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}^L = -\ \omega_0\, I_z\ .$$

Wir können somit schreiben

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2I+1}(\mathbb{1} + \frac{\hbar\omega_0}{kT}\, I_z)\ .$$

wobei wir hier $\hbar$ von Hand eingeführt haben. Da die Einheitsmatrix mit jedem Operator kommutiert und somit zur Zeitentwicklung nichts beiträgt, kann lässt man ihn meist weg und rechnet wie oben schon diskutiert mit der reduzierten Dichtematrix weiter. Die explizite Form des Vorfaktors, d.h.

$$\frac{1}{2I+1}\frac{\hbar\omega_0}{kT}$$

braucht man fast nie (Ausnahme: z.B. heteronukleare Kreuzpolarisationsexperimente), weshalb man ihn ebenfalls meist weglässt. Es reicht dann als anfängliche Dichtematrix den Ausdruck

$$\rho(0) = I_z$$

zu betrachten.

3.5.4 <u>Der Pulspropagator</u>

Für diese Berechnung des Gleichgewichtsdichteoperators haben wir das Laborsystem verwendet, da das rotierende Koordinatensystem kein Inertialsystem darstellt. Die nun folgenden Rechnungen werden jedoch wiederum im rotierenden Koordinatensystem durchgeführt. Bei resonanter RF-Einstrahlung können wir den Hamiltonoperator schreiben als

$$\mathcal{H}_P = \omega_1\, I_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & \omega_1 \\ \omega_1 & 0 \end{pmatrix}.$$

um den Hamiltonoperator zu diagonalisieren, müssen wir ihn in einer Basis ausdrücken, in welcher er diagonal wird. Das heißt, wir müssen das Eigenwertproblem lösen. Im Hinblick auf einige der später folgenden Beispiele wollen wir das anhand des hier vorliegenden, sehr einfachen Falles diskutieren. Die Eigenwerte einer 2x2 Matrix sind bekanntlich gegeben durch die Säkulargleichung $\det(\mathcal{H}_P - \lambda \mathbb{1}) = 0$, d.h.

$$\lambda_\pm = \pm\,\frac{\omega_1}{2}.$$

Die Eigenvektoren ξ erhält man entweder aus der Eigenwertgleichung oder geometrisch: Sie müssen den Zuständen ↑↑, resp. ↑↓ zum effektiven Feld entsprechen. Für den Eigenwert λ_+ liefert

$$(\mathcal{H}_P - \lambda\mathbb{1})\xi = 0 \rightarrow \frac{\omega_1}{2}\begin{pmatrix} -1 & +1 \\ +1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \xi_{+1} \\ \xi_{+2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

die Bedingung $\xi_{+1} = +\xi_{+2}$. Analog ergibt sich für λ_- die Bedingung $\xi_{-1} = -\xi_{-2}$. Die normierten Eigenvektoren

$$\xi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \xi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

entsprechen also tatsächlich symmetrischen und antisymmetrischen Überlagerungszuständen. Mit den Matrizen

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_+ & \\ & \lambda_- \end{pmatrix} \qquad \text{und} \qquad T = \begin{pmatrix} \xi_{+1} & \xi_{-1} \\ \xi_{+2} & \xi_{-2} \end{pmatrix},$$

die wir hier speziell für unser 2×2 Problem schreiben, die sich aber natürlich direkt für den Fall beliebiger (diagonalisierbarer) Matrizen M verallgemeinern lassen, können wir das Eigenwertproblem auch schreiben als

$$M\,T = T\,\Lambda \rightarrow M = T\,\Lambda\,T^{-1}.$$

Wenn Λ und T bekannt sind, können wir aber nicht nur $M = \mathcal{H}_P$ diagonalisieren, sondern auch direkt den zugehörigen Propagator berechnen. Dazu betrachten wir die Glieder der Exponentialentwicklung von e^M, d.h.

$$\begin{aligned}
M &= & &T\Lambda^1 T^{-1} \\
M^2 &= T\Lambda \underbrace{T^{-1}T}\Lambda T^{-1} & &= T\Lambda^2 T^{-1} \\
M^3 &= T\Lambda \underbrace{T^{-1}T}\Lambda^2 T^{-1} & &= T\Lambda^3 T^{-1}. \\
&\vdots & &\vdots \\
e^M &= & &= Te^{\Lambda}T^{-1}
\end{aligned}$$

Um die Matrixdarstellung eines Propagators anzugeben, müssen wir jetzt nur noch die Matrix der Eigenvektoren invertieren. Speziell für unseren Fall gilt

$$TT = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{d.h.} \quad T = T^{-1}.$$

Damit finden wir für unser Beispiel

$$e^{-i\mathcal{H}_P t} = e^{-i\omega_1 I_x t} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{-i\omega_1 t/2} & 0 \\ 0 & e^{+i\omega_1 t/2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\omega_1 t/2) & -i\sin(\omega_1 t/2) \\ -i\sin(\omega_1 t/2) & \cos(\omega_1 t/2) \end{pmatrix}.$$

Damit können wir nun, falls erforderlich, auch kompliziertere Hamiltonoperatoren diagonalisieren, d.h. deren Energieeigenwerte berechnen sowie die Zeitentwicklung von Spinsystemen unter der Wirkung verschiedener Wechselwirkungen betrachten.