

## 3. Statik und Dynamik von Spinsystemen

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>3.</b>  | <b>STATIK UND DYNAMIK VON SPINSYSTEMEN</b>                      | <b>1</b>  |
| <b>3.1</b> | <b>Evolution der Spins im Magnetfeld</b>                        | <b>2</b>  |
| 3.1.1      | Drehimpuls und Drehmoment                                       | 2         |
| 3.1.2      | Larmorpräzession  | 3         |
| 3.1.3      | Radiofrequenzfeld   | 4         |
| 3.1.4      | Rotierendes Koordinatensystem                                   | 5         |
| 3.1.5      | Transformation der Bewegungsgleichung                           | 6         |
| 3.1.6      | Lösung der Bewegungsgleichung                                   | 7         |
| 3.1.7      | Spezialfälle  | 8         |
| 3.1.8      | Adiabatischer Durchgang   | 10        |
| <b>3.2</b> | <b>Relaxation</b>   | <b>12</b> |
| 3.2.1      | Phänomenologische Einführung der longitudinalen Relaxation      | 12        |
| 3.2.2      | Transversale Komponenten  | 15        |
| 3.2.3      | Messung von Relaxationszeiten                                   | 17        |
| <b>3.3</b> | <b>Stationäre Lösung der Bloch-Gleichungen</b>                  | <b>19</b> |
| 3.3.1      | Longitudinale Magnetisierung                                    | 19        |
| 3.3.2      | Absorbierte Leistung  | 20        |
| 3.3.3      | Messung von Absorption und Dispersion                           | 21        |
| 3.3.4      | Transversale Komponenten  | 21        |
| <b>3.4</b> | <b>Grundlagen der quantenmechanischen Beschreibung</b>          | <b>23</b> |
| 3.4.1      | Vorgehen  | 23        |
| 3.4.2      | Spin-Zustände und –Operatoren                                   | 24        |
| 3.4.3      | Beschreibung eines Ensembles                                    | 26        |
| 3.4.4      | Definition des Dichteoperators                                  | 27        |
| 3.4.5      | Eigenschaften, Beispiele  | 28        |
| 3.4.6      | Dichteoperator für Ensembles                                    | 29        |
| 3.4.7      | Basisoperatoren für den Dichteoperator                          | 30        |
| <b>3.5</b> | <b>Rechnen mit dem Dichteoperator</b>                           | <b>32</b> |
| 3.5.1      | Bewegungsgleichung  | 32        |
| 3.5.2      | Evolution eines Spins $I=1/2$                                   | 34        |
| 3.5.3      | Dichteoperator im Gleichgewicht                                 | 35        |
| 3.5.4      | Der Pulspropagator  | 37        |
| 3.5.5      | Exponentialoperatoren   | 38        |
| 3.5.6      | Hahn-Echo   | 40        |
| <b>3.6</b> | <b>Gekoppelte Spinsysteme</b>                                   | <b>42</b> |
| 3.6.1      | Matrixdarstellung von Operatoren in Systemen mit mehreren Spins | 42        |
| 3.6.2      | Direktes Produkt  | 43        |
| 3.6.3      | Dipol-Dipol Hamiltonoperator                                    | 44        |
| 3.6.4      | Dipolkopplung zwischen identischen Spins im starken Magnetfeld  | 45        |
| 3.6.5      | Frequenzen und Amplituden                                       | 46        |
| <b>3.7</b> | <b>Pulverspektren</b>   | <b>48</b> |
| 3.7.1      | Form einfacher Spektren   | 48        |
| 3.7.2      | Effekte endlicher Pulslängen                                    | 50        |

### 3.1 Evolution der Spins im Magnetfeld

#### 3.1.1 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.

Die Energie des Dipols ist kleiner, wenn er parallel zum Feld orientiert und größer bei antiparalleler Orientierung. Deshalb wirkt auf den Dipol ein Drehmoment

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

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

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

Das Drehmoment (engl.: Torque) ist bekanntlich definiert als die zeitliche Ableitung des Drehimpulses,

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

Damit erhalten wir die Bewegungsgleichung für den Drehimpuls bzw. den Spin  $\vec{I} = \vec{L} / \hbar$  in einem äußeren Magnetfeld:

$$d\hbar\vec{I}/dt = -\gamma \vec{B} \times \hbar\vec{I} = \vec{\omega}_L \times \hbar\vec{I} .$$

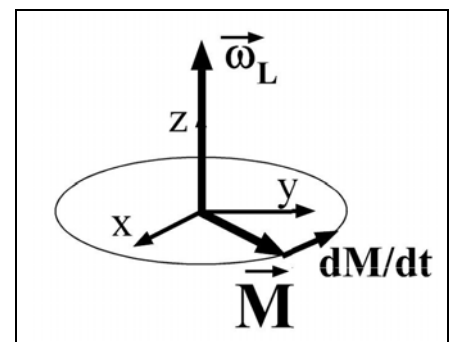
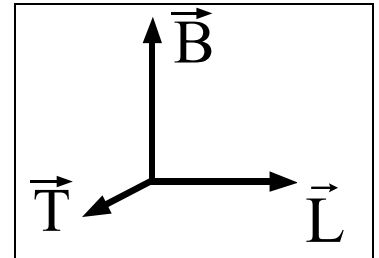
Offenbar ist die zeitliche Ableitung des Spins zu jeder Zeit senkrecht zum Spinvektor selber und zur Richtung des Magnetfeldes. Die Präzessionsbewegung eines Drehimpulses in einem Magnetfeld wird als Larmorpräzession bezeichnet und die Größe

$$\vec{\omega}_L = -\gamma \vec{B}$$

als Larmorfrequenz. Der Vektor  $\vec{\omega}_L$  ist nach dieser Definition

entgegen dem Feld  $\vec{B}$  ausgerichtet. Wir werden jedoch im Folgenden meistens  $\vec{\omega}_L \parallel \vec{B}$  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:



$$\vec{M} = 1/V \sum_i \vec{\mu}_i \quad .$$

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

$$d\vec{I}/dt = \vec{\omega}_L \times \vec{I}$$

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

$$d\vec{\mu}/dt = \vec{\omega}_L \times \vec{\mu} .$$

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

$$d\vec{M}/dt = \vec{\omega}_L \times \vec{M} .$$

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.

### 3.1.2 Larmorpräzession

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

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

$$dM_y/dt = \omega_L M_x$$

$$dM_z/dt = 0 .$$

Die zwei gekoppelten Bewegungsgleichungen besitzen die allgemeine Lösung

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

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

wobei die Parameter  $M_{xy}$  und  $\phi$  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 Magnetenadel. 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:

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

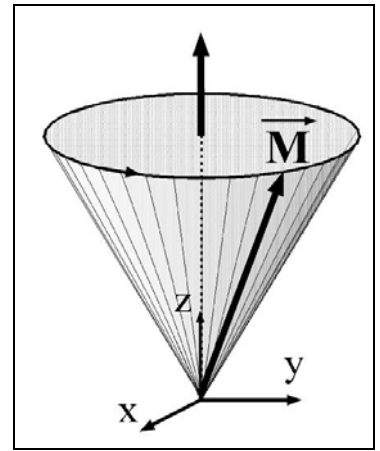
Für diese Größen erhalten wir die Bewegungsgleichungen

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

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.

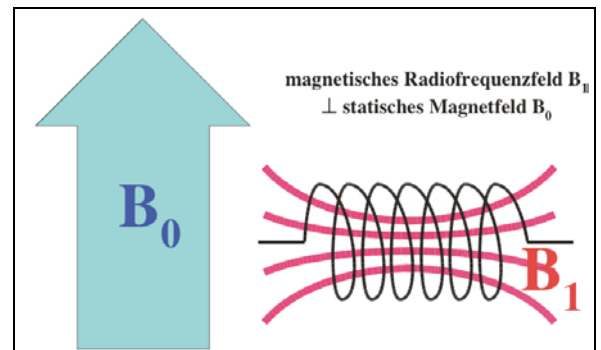


### 3.1.3 Radiofrequenzfeld

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  $\omega$  an. Der resultierende Wechselstrom erzeugt einen Beitrag zum äußeren Magnetfeld, der mit der Frequenz  $\omega$  oszilliert. Wir wählen die x-Achse in Richtung der Spulenachse, so dass das RF-Feld geschrieben werden kann als



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

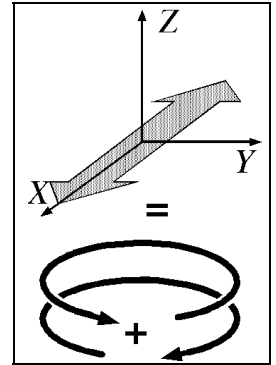
Wir werden dieses zusätzliche Magnetfeld jedoch nicht unmittelbar in die Bewegungsgleichung einführen, da diese damit zeitabhängig würde.

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.

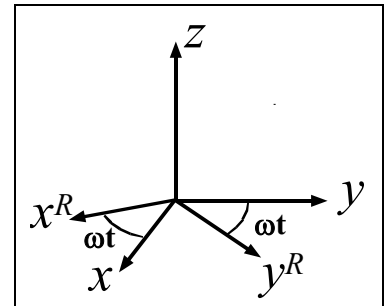


### 3.1.4 Rotierendes Koordinatensystem

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

$$\vec{r}^r = \underline{\underline{R}}(t) \vec{r},$$

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

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

$$\begin{aligned} M_{\pm}^r(t) &= (M_x \pm i M_y)^r = ((M_x \cos(\omega t) + M_y \sin(\omega t)) \pm i (-M_x \sin(\omega t) + M_y \cos(\omega t)))^r = \\ &= M_{\pm}(t) e^{\mp i \omega t} = M_{\pm}(0) e^{\pm i(\omega_L - \omega)t}. \end{aligned}$$

Offenbar ist die Rotationsgeschwindigkeit dieser zirkularen Komponenten geringer geworden.

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

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

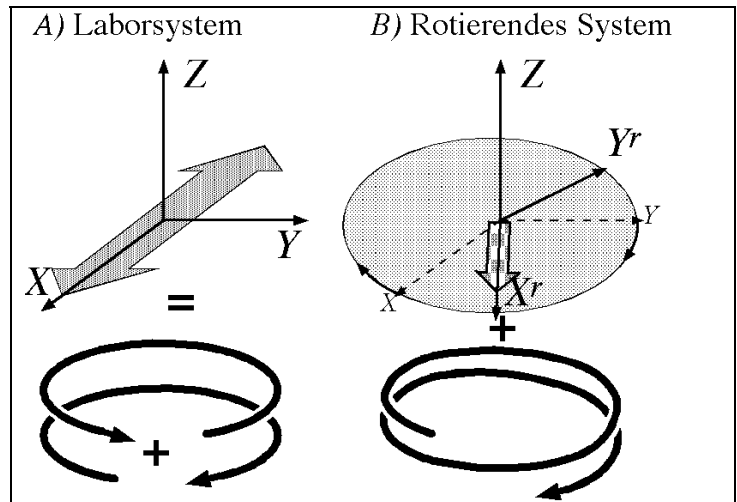
Für die entgegengesetzte Komponente jedoch

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

$$= B_1 (\cos(2\omega t), -\sin(2\omega t), 0) .$$

Während die beiden zirkulären 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  $2\omega$  oszilliert deshalb nicht mehr weiter berücksichtigen. Diese Näherung wird auch in anderen Zusammenhängen verwendet und meist mit dem englischen Ausdruck „rotating wave approximation“ bezeichnet.



### 3.1.5 Transformation der Bewegungsgleichung

Die Bewegungsgleichung muss entsprechend angepasst werden. Wir berechnen zunächst die zeitliche Ableitung für die zirkulären Komponenten

$$dM_{\pm}^r(t)/dt = d/dt (M_{\pm}(0)e^{\pm i(\omega_L - \omega)t}) = \pm i (\omega_L - \omega) M_{\pm}^r(t).$$

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 Magnetfeld 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  $\omega/\gamma$  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  $\omega_L$ , sondern

$$\Delta\omega = \omega_L - \omega .$$

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

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

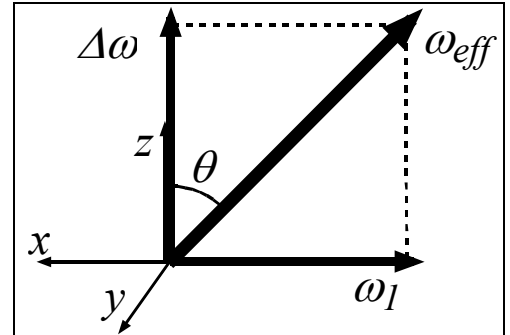
wobei  $\omega_1 = -\gamma B_1$  die Stärke des Radiofrequenzfeldes darstellt, welches im rotierenden Koordinatensystem statisch erscheint.

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

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

von der z-Achse. Die Stärke dieses Feldes ist

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



Die Transformation ins rotierende Koordinatensystem hat offenbar die Zeitabhängigkeit des externen RF-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.

### 3.1.6 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

$$dM_x/dt = -\Delta\omega M_y$$

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

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

oder in Matrixschreibweise

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

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

$$\theta = \tan^{-1}(\omega_1/\Delta\omega).$$

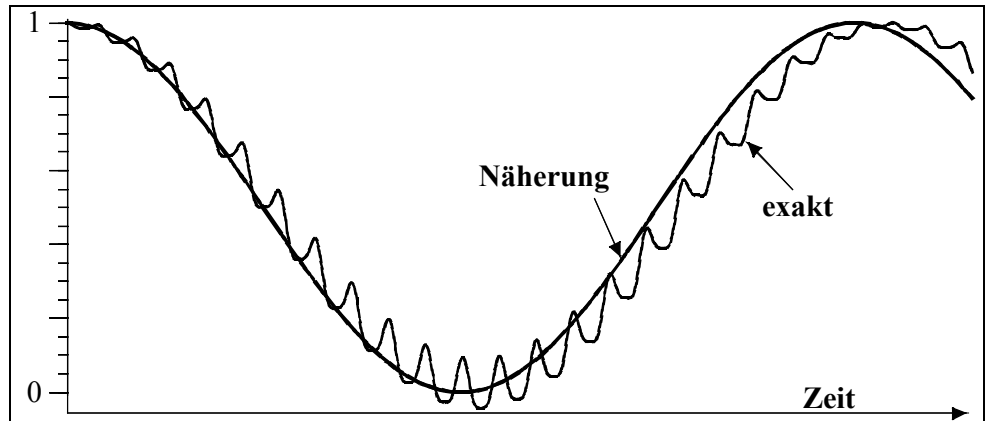
Die allgemeine Lösung lautet somit

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

wobei die Amplituden  $a$  und  $b$  sowie die Phase  $\phi$  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.



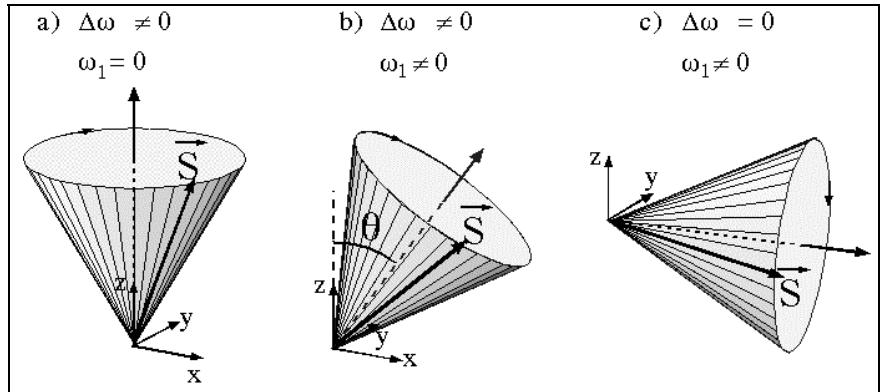
Dazu wurde in der Abbildung ein Frequenzverhältnis  $|\omega_1/\omega_L| = 10^{-4}$  verwendet. Das zweite Mal wurde die Näherungsform benutzt, welche die gegenläufige zirkuläre Komponente nicht berücksichtigt. Es gibt zwei Unterschiede zwischen der exakten und der genäherten Form: die genäherte Form enthält keine Anteile, die mit der doppelten Larmorfrequenz oszillieren und die niedrige Frequenz ist gegenüber  $\Delta\omega$  leicht verschoben. Beide Effekte sind bei realistischen Parametern sehr viel kleiner als hier gezeigt; meist ist  $|\omega_1/\omega_L| = < 10^{-3}$ . Die Verschiebung der Resonanzfrequenz, die quadratisch vom Frequenzverhältnis abhängt, ist jedoch messbar und wird als Bloch-Siegert-Verschiebung bezeichnet.

### 3.1.7 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  $\omega_1$  mit dem Verstimmungsfeld  $\Delta\omega$  in z-Richtung gebildet wird. Verschwindet eine dieser beiden Komponenten so geschieht die Präzession um die andere Koordinatenachse.



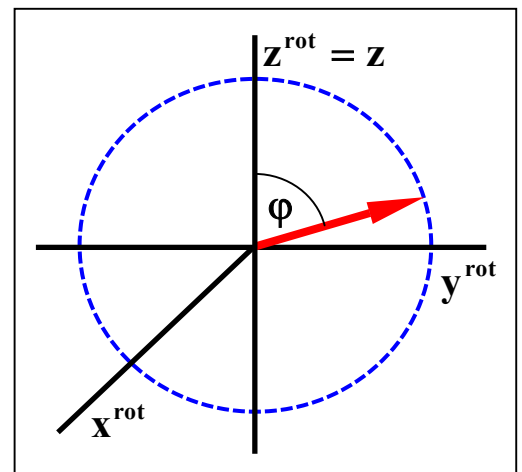
Dies ist z.B. dann der Fall wenn das RF Feld verschwindet, also bei der freien Präzession (Bild a). Der andere Extremfall ist derjenige der resonanten Einstrahlung  $\Delta\omega = 0$  mit einer entlang der x-Achse orientierten Spule. In diesem Fall geschieht die Präzession um die x-Achse (Bild c). Die Präzessions-



geschwindigkeit ist in diesem Fall  $\omega_1$ . Die Magnetisierung wird mit der Kreisfrequenz  $\omega_1$  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)).  $\omega_1$  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  $M_0$ . Wir wollen hier die Einstrahlung eines RF-Feldes entlang der x-Achse betrachten. Im rotierenden System vereinfachen sich die obigen Bewegungsgleichungen dann zu

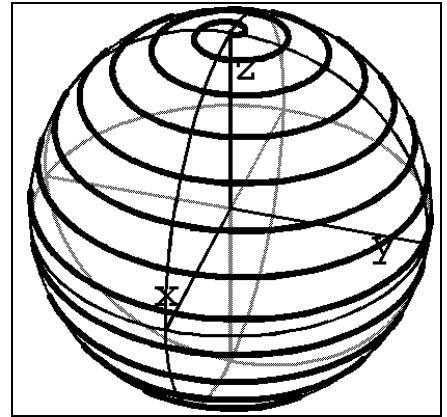
$$\begin{aligned} dM_x/dt &= 0 \\ dM_y/dt &= -\omega_1 M_z \\ dM_z/dt &= \omega_1 M_y, \end{aligned}$$



was eine einfache Rotationsbewegung (Rabi-Präzession) in der yz-Ebene beschreibt. Strahlt man nur für eine zeitlich begrenzte Dauer ein, dann kann man den Drehwinkel  $\varphi$  einstellen, den der Magnetisierungsvektor mit der z-Achse einschließt. Besitzt der RF-Puls die Länge  $t_{\text{Puls}}$ , dann ist

$$\varphi = \omega_1 t_{\text{Puls}} = -\gamma |B_1| t_{\text{Puls}} .$$

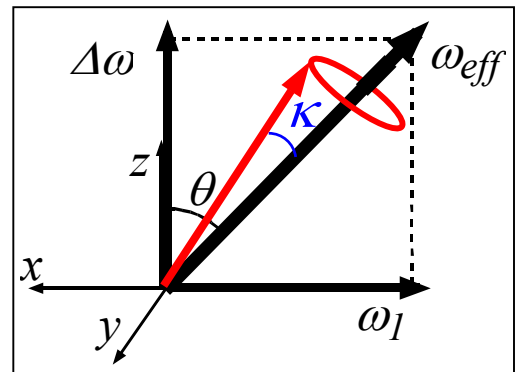
Man kann z.B.  $\varphi = \pi/2$ , d.h. eine Pulsänge  $t_{\text{puls}} = \pi / (2\omega_1)$  wählen und so die Magnetisierung in die y-Richtung des rotierenden Systems kippen lassen. Mit einem solchen  $\pi/2$ - oder  $90^\circ$ -Puls kann man also eine transversale Magnetisierung erzeugen. Wählt man die Pulsdauer doppelt so lang, d.h. strahlt man einen  $\pi$ -Puls ein, dann kann man die z-Magnetisierung invertieren. Diese Magnetisierungszustände, also z.B.  $M_y$  und  $-M_z$ , sind nach Abschalten des RF-Feldes im rotierenden System (und  $-M_z$  sogar im Laborsystem) zeitlich stabil, solange wir keine Relaxationseffekte betrachten. Erst im nächsten Kapitel wollen wir überlegen, auf welche Weise Nichtgleichgewichtsmagnetisierungen abgebaut werden können.



Betrachtet man die z.B. zu einem  $\pi$ -Puls korrespondierende Bewegung der Magnetisierung im Laborsystem, so muss diese Präzessionsbewegung um das effektive Feld der Larmorpräzession überlagert werden. Die resultierende Bewegung kann, vom Laborsystem aus betrachtet, als Spirale auf der Einheitskugel dargestellt werden.

### 3.1.8 Adiabatischer Durchgang

Auch durch langsames Verstimmen der Trägefrequenz, kann man Magnetisierung invertieren. Für  $\Delta\omega \gg \omega_1$  zeigt das effektive Feld fast in z-Richtung und die Magnetisierung präzediert auf einem Kegel mit einem sehr kleinen Öffnungswinkel  $2\kappa$ . Fährt man nun die Frequenz von  $\Delta\omega$  nach  $-\Delta\omega$  (unter Beachtung des Vorzeichens des gyromagnetischen Verhältnisses  $\gamma$ ) durch, dann dreht man die Richtung des effektiven Feldes in guter Näherung von  $+\vec{B}_0$  nach  $-\vec{B}_0$ . Hält man die Bedingung  $\Delta\omega \gg \omega_1$  ein, was für  $\Delta\omega \approx 0$  nur angenähert realisierbar ist, folgt für genügend langsame Frequenzänderungen die Magnetisierung  $\vec{M}$  derjenigen des effektiven Feldes  $\vec{\omega}_{\text{eff}}$ .

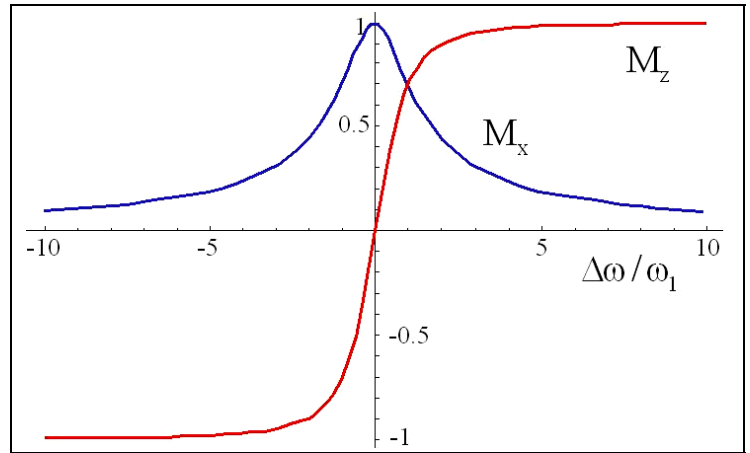


Dies gilt bis auf eine kleine Abweichung von der Größenordnung des halben Kegelöffnungswinkels  $\kappa$ . Im Grenzfall  $\kappa \rightarrow 0$  findet man damit für die x- und z-Komponenten der Magnetisierung

$$\frac{M_x}{M_0} = \sin \theta = \frac{\omega_1}{\omega_{\text{eff}}} = \frac{\omega_1}{\sqrt{\omega_1^2 + \Delta\omega^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\Delta\omega/\omega_1)^2}}$$

$$\frac{M_z}{M_0} = \cos \theta = \frac{\Delta\omega}{\omega_{\text{eff}}} = \frac{\Delta\omega}{\omega_1} \frac{\omega_1}{\omega_{\text{eff}}} = \frac{\Delta\omega/\omega_1}{\sqrt{1 + (\Delta\omega/\omega_1)^2}}$$

Hier bezeichnet  $M_0$  die Magnetisierung zu Beginn des Frequenzdurchgangs. In der Abbildung ist der Verlauf der beiden Komponenten als Funktion der relativen Verstimmung  $\delta = \Delta\omega/\omega_1$  aufgetragen. Bei der experimentellen Umsetzung der Inversion der longitudinalen Magnetisierung wird in diesem Bild im Laufe der Zeit von rechts nach links durchlaufen. Damit die Magnetisierung in jedem Moment der zeitlichen Änderung des effektiven Feldes folgen kann, muss dies hinreichend langsam geschehen. Die relevante Zeitskala wird dabei durch Relaxationsprozesse gesetzt, die wir nun behandeln werden.

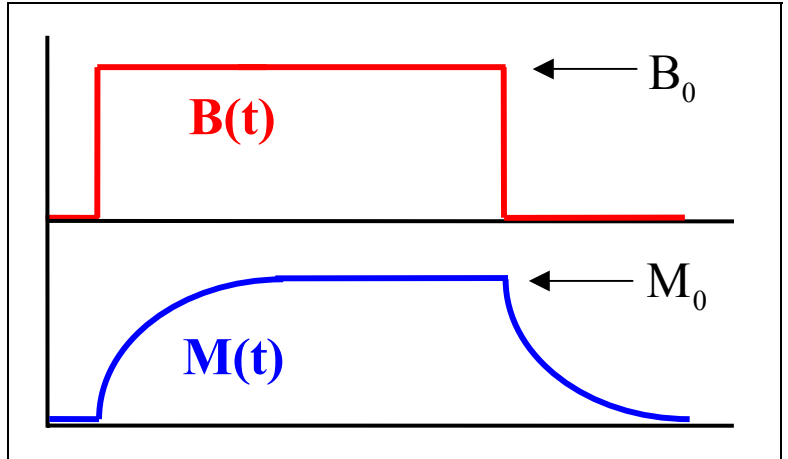


Der adiabatische Durchgang ist in der NMR keineswegs nur eine Kuriosität, die in älteren Spektrometern verwendet wurde. Sie findet neuerdings beispielsweise Anwendung bei der mechanischen Detektion der magnetischen Resonanz (D. Rugar, O. Zueger, S. Hoen, C.S. Yannoni, H.-M. Vieth and R. Kendrick, *Science* **264**, 1560 (1994).).

## 3.2 Relaxation

### 3.2.1 Phänomenologische Einführung der longitudinalen Relaxation

Es ist physikalisch unplausibel, dass die Präzessionsbewegung der Spins um das äußere Magnetfeld beliebig lange weiterläuft. Wir wissen auch experimentell, dass in einem Material, das sich längere Zeit in einem Magnetfeld befindet, eine Magnetisierung entsteht, die parallel zum Feld ausgerichtet ist. Dies wird von unserem bisherigen Modell nicht richtig vorausgesagt. Um ein realistischeres Modell zu erhalten, müssen wir zusätzliche Mechanismen einführen, welche die Magnetisierung in Richtung auf die Gleichgewichtslage  $\vec{M} \parallel \vec{B}$  treiben. Analog dauert es eine gewisse Zeit bis eine ursprünglich vorhandene Kernmagnetisierung, nach Entnahme der Probe aus einem Magnetfeld, abgeklungen ist. Man fasst diese Phänomene unter dem Namen Relaxation zusammen. Wir diskutieren ihren Effekt zunächst ohne das RF-Feld zu berücksichtigen.



Es ist sinnvoll, bei der Betrachtung der Relaxation die Komponenten der Magnetisierung parallel und senkrecht zum Magnetfeld getrennt zu diskutieren. Wir beginnen mit der Komponente parallel zum Magnetfeld, welche durch die Larmorpräzession nicht beeinflusst wird. Im Gleichgewicht ist sie parallel zum Feld orientiert und proportional zum Feld,

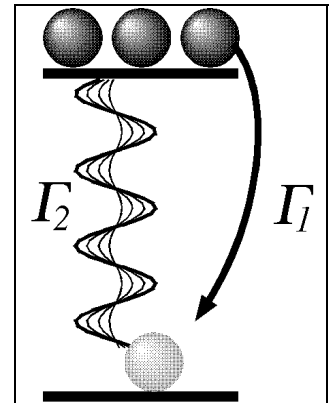
$$\vec{M}_{\text{eq}} = (0, 0, M_0); \quad M_0 = c B_0,$$

wobei wir die übliche Orientierung des B-Feldes vorausgesetzt haben. Die Proportionalitätskonstante  $c$  ist nach Curie gegeben durch die Temperatur und die Dichte  $N$  der magnetischen Dipole:

$$c = N \mu^2 / 3kT \rightarrow N (\gamma \hbar)^2 I(I+1) / 3kT.$$

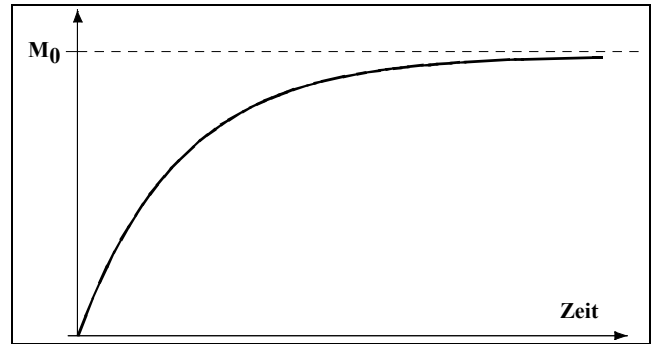
Diese Form kann leicht aus dem Boltzmann Gesetz, d.h. aus der Maximierung der freien Energie hergeleitet werden.

In einfachen Fällen findet man, dass die Magnetisierung exponentiell auf den Gleichgewichtswert zustrebt:



$$M_z(t) = M_0 + (M_z(0) - M_0) e^{-t/T_1}.$$

Die Zeitkonstante  $T_1$  wird als longitudinale Relaxationszeit oder Spin-Gitter Relaxationszeit bezeichnet. Der letztere Name bezieht sich darauf, dass bei diesem Relaxationsprozess Energie zwischen dem Spinsystem und der Umgebung ausgetauscht wird, welche aus historischen Gründen als Gitter bezeichnet wird.



Die zugrunde liegende Physik wollen wir nun für den einfachen Fall eines Spin-1/2-Systems etwas genauer betrachten. Hier es gibt zwei Energieniveaus  $E_{\pm} = -\hbar\omega \cdot m$ , die wir mit "+" und "-" kennzeichnen. Hierbei ist  $m$  die magnetische Quantenzahl mit  $|m| = 1/2$ . Die Niveaus sind mit  $N_+$  (unteres Niveau) bzw.  $N_-$  (oberes Niveau) magnetischen Momenten

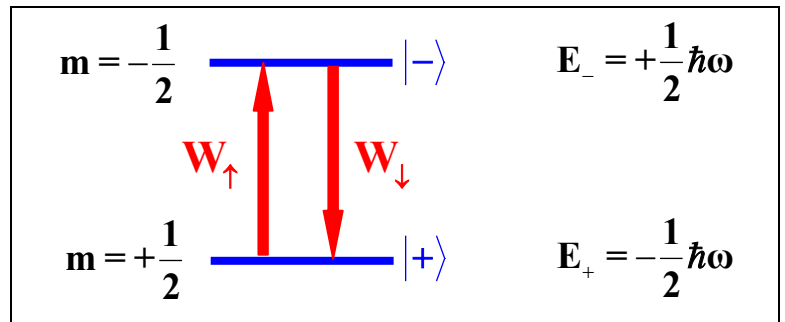
$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} = \gamma \hbar \vec{I},$$

besetzt. Für die z-Komponente der Magnetisierung gilt also  $M_z = (N_+ - N_-)\gamma\hbar/2$ . Wenn Übergänge zwischen diesen beiden Niveaus stattfinden, ist es sinnvoll eine Bilanzgleichung zu formulieren

$$\frac{dN_+}{dt} = +N_- W_{\downarrow} - N_+ W_{\uparrow} = -\frac{dN_-}{dt}.$$

$$\frac{dN_-}{dt} = -N_- W_{\downarrow} + N_+ W_{\uparrow}.$$

Hierbei bezeichnen  $W_{\uparrow}$  und  $W_{\downarrow}$  die Raten, d.h. die Übergänge pro Zeiteinheit, zwischen den beiden Niveaus. Im thermischen Gleichgewicht ändern sich die Besetzungszahlen nicht, d.h.



$$\frac{dN_+^0}{dt} = -\frac{dN_-^0}{dt} = 0.$$

Diese Bedingung liefert das so genannte Prinzip vom detaillierten Gleichgewicht (detailed balance) für die durch die Null gekennzeichneten Gleichgewichtsbesetzungen:

$$\frac{N_+^0}{N_-^0} = \frac{W_{\downarrow}}{W_{\uparrow}}.$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten sind proportional zum den entsprechenden Boltzmann-Faktoren, die wir für kleine Argumente, d.h. in der Hochtemperaturnäherung, entwickeln können

$$\frac{N_+^0}{N_-^0} = \frac{\exp(-E_+/k_B T)}{\exp(-E_-/k_B T)} \approx \frac{1 - E_+/k_B T}{1 - E_-/k_B T} = \frac{1 + \hbar\omega/(2k_B T)}{1 - \hbar\omega/(2k_B T)} = \frac{W_0}{W_0} \frac{1+a}{1-a} = \frac{W_\downarrow}{W_\uparrow}$$

Hier haben wir die dimensionslose Größe  $a = \hbar\omega/(2k_B T)$  und die Rate  $W_0$  definiert. Wir können nun die Besetzungszahldifferenz  $n_0$  mit dem Faktor  $a$  und der Gesamtzahl der Spins  $N_+ + N_- = N = N_0 = N_+^0 + N_-^0$  in Verbindung setzen. Denn aus

$$\frac{N_+^0}{N_-^0} = \frac{1+a}{1-a} \text{ folgt } N_+^0(1-a) = N_-^0(1+a) \text{ oder } (N_+^0 - N_-^0) = n_0 = a(N_+^0 + N_-^0).$$

- In der NMR sind die typischen relativen Besetzungszahldifferenzen

$$\frac{n_0}{N_0} = a = \frac{N_+^0 - N_-^0}{N_+^0 + N_-^0} \ll 1,$$

sehr klein. Dies rechtfertigt die obige, lineare Entwicklung der Exponentialfunktion. Für  $\omega = 2\pi \times 600$  MHz (dies korrespondiert zur Larmorfrequenz von Protonen in einem Feld von 14 T) und  $T \approx 300$  K (dies entspricht einer Frequenz von  $300 \times 20.8$  GHz) ist  $|a| \approx 5 \cdot 10^{-5}$ . Das bedeutet, dass typischerweise nur ca. ein Millionstel aller Spins in der Gesamtkernspin-Magnetisierung sichtbar werden.

Die Addition der Bilanzgleichungen liefert  $d(N_+ + N_-)/dt = 0$ , d.h. die Gesamtzahl der Spins ist konstant, wie es sein sollte. Die Differenz ergibt

$$\frac{d(N_+ - N_-)}{dt} = 2(N_- W_\downarrow - N_+ W_\uparrow) = 2W_0[N_-(1+a) - N_+(1-a)].$$

Mit der Differenz der Besetzungszahlen  $n = (N_+ - N_-)$  und  $a N = n_0$  erhält man

$$\frac{dn(t)}{dt} = 2W_0[-n(t) + aN] = 2W_0[n_0 - n(t)].$$

Durch Multiplikation dieser Gleichung mit  $\gamma\hbar/2$  findet man schließlich

$$dM_z/dt = (M_0 - M_z)/T_1,$$

wobei  $M_0$  die Gleichgewichtsmagnetisierung bezeichnet. Offenbar gilt für die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $1/T_1 = 2W_0$ . Die Differential-Gleichungen werden durch den exponentiellen Ansatz

$$n(t) = A \exp(-2W_0 t) + B,$$

bzw. den weiter oben gegebenen Ausdruck für die Magnetisierung gelöst, wobei die Konstanten  $A$  und  $B$  aus Nebenbedingungen zu bestimmen sind.

Die Rate und damit die Spin-Gitter-Relaxationszeit werden durch eine zeitabhängige Wechselwirkung  $V(t)$  vermittelt. Die Zahl der Übergänge von Zustand  $a$  nach  $b$  kann man aus der zeitabhängigen Störungstheorie herleiten (Fermi's Goldene Regel)

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle b | V(t) | a \rangle \right|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega).$$

Das zeigt, dass die Zeitskala der Störung Beiträge bei der inversen Übergangsfrequenz haben muss, um Übergänge induzieren zu können. Übergänge laufen bei den im Vergleich zur Optik sehr kleinen Frequenzen praktisch nicht spontan ab. Typische Übergangsraten liegen im Radiofrequenzgebiet bei etwa  $10^{-25}$  pro Sekunde!

Unsere Überlegungen lassen sich auf Systeme mit Spins  $I > \frac{1}{2}$  verallgemeinern, indem man die Bilanzgleichungen für die  $2I$  Niveaus umformuliert. Die Raten, die unter Berücksichtigung der Auswahlregeln zwischen den Niveaus vermitteln, sind im allgemeinen unterschiedlich. Deshalb verläuft die Spin-Gitter-Relaxation in vielen Fällen nichtexponentiell. Die Art der Nichtexponentialität hängt dabei meist noch von den Anfangsbedingungen ab, d.h. beispielsweise wie das Spin-System vorher durch Einstrahlung von Radiofrequenzpulsen präpariert wurde.

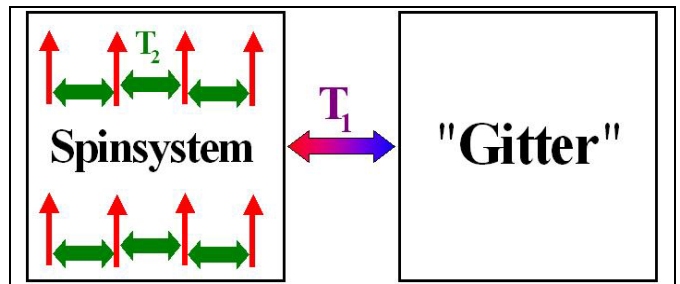
### 3.2.2 Transversale Komponenten

Die transversalen Komponenten würden aufgrund der Larmorpräzession einfach um das Magnetfeld rotieren. Experimentell findet man, dass diese Rotationsbewegung gedämpft ist, d.h. die transversalen Komponenten zerfallen, wobei der Zerfall in einfachen Fällen wiederum exponentiell abläuft. Anstelle der oben angegebenen Lösung für die transversalen Komponenten findet man deshalb

$$M_x(t) = M_{xy}(0) \cos(\Delta\omega t - \phi) e^{-t/T_2}$$

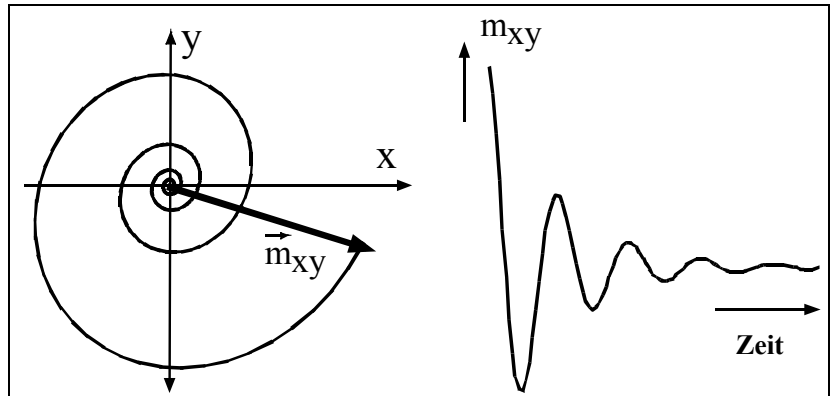
$$M_y(t) = M_{xy}(0) \sin(\Delta\omega t - \phi) e^{-t/T_2}$$

Die Zeitkonstante  $T_2$  wird hierbei als transversale Relaxationszeit bezeichnet. Der Name Spin-Spin-Relaxationszeit, welcher ebenfalls gebräuchlich ist, kann in diesem Zusammenhang höchstens so motiviert werden, dass dafür keine Kopplung ans Gitter nötig ist. Diesen Sachverhalt kann man in einem einfachen Bild veranschaulichen, das die Wechselwirkung der Spins untereinander oder mit dem "Gitter" und damit auch den Unterschied zwischen den beiden Zeitkonstanten zum Ausdruck bringt. Allerdings ist nicht unbedingt ein zweiter Spin als Wechselwirkungspartner für den Relaxationsprozess notwendig.



Die aus der transversalen Relaxation resultierende Bewegung des Vektors der Gesamtmagnetisierung ist offenbar eine Spirale, resp. für die einzelnen Komponenten eine gedämpfte Oszillation.

Die transversale Relaxation kann wiederum in den Bewegungsgleichungen durch einen Zusatzterm berücksichtigt werden. Die entsprechenden Gleichungen lauten dann im rotierenden Koordinatensystem (aber immer noch ohne RF-Feld)



$$dM_x/dt = -\Delta\omega M_y - M_x / T_2$$

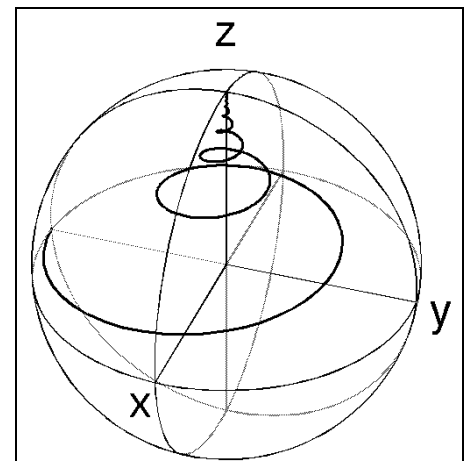
$$dM_y/dt = \Delta\omega M_x - M_y / T_2 .$$

Solange wir das RF Feld nicht berücksichtigen, sind die transversalen Komponenten unabhängig von der longitudinalen Komponente. Wir können damit die Evolution des Systems direkt aus der Evolution der einzelnen Komponenten zusammensetzen.

Die dreidimensionale Lösung der Bewegungsgleichung entspricht jetzt einer spiralförmigen Bewegung in Richtung auf die Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$ , welche parallel zur z-Achse ausgerichtet ist.

Wenn wir jetzt auch das RF-Feld berücksichtigen, erhalten wir die vollständigen Bewegungsgleichungen für die Magnetisierung:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/T_2 & -\Delta\omega_0 & \\ \Delta\omega_0 & -1/T_2 & -\omega_1 \\ & \omega_1 & -1/T_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} + \frac{1}{T_1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix} .$$



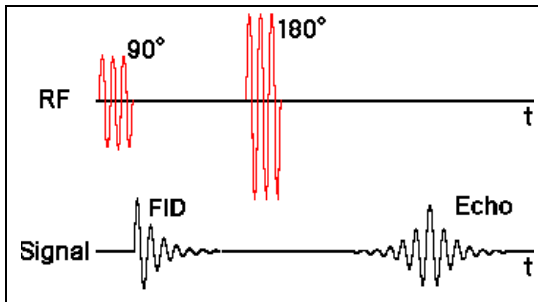
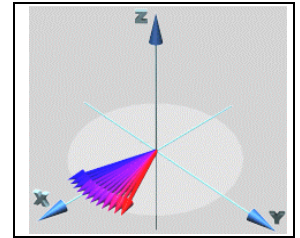
Diese Gleichungen werden als Bloch-Gleichungen bezeichnet, nach Felix Bloch, einem der Entdecker der NMR, der sie zuerst verwendete um die Experimente zu erklären (F. Bloch, 'Nuclear induction', Phys. Rev. 70, 460-485 (1946).). Sie werden inzwischen nicht nur in der magnetischen Resonanz verwendet, da Feynman, Vernon und Hellwarth gezeigt haben, dass ein beliebiges quantenmechanisches Zweiniveausystem sich wie ein Spin-1/2 verhält und deshalb durch die Blochgleichungen beschrieben werden kann (R.P. Feynman, F.L. Vernon, and R.W. Hellwarth, 'Geometrical representation of the Schrödinger equation for solving maser problems', J. Appl. Phys. 28, 49-52 (1957).).



### 3.2.3 Messung von Relaxationszeiten

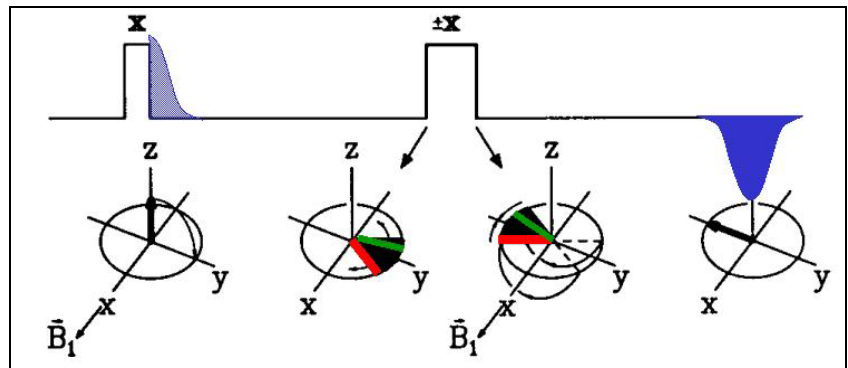
Hier sollen nur einige grundlegende Verfahren beispielhaft besprochen werden. Wieder wollen wir zunächst die longitudinalen getrennt von den transversalen Komponenten betrachten, jetzt aber mit letzteren beginnen.

Im einfachsten Fall reicht es zur Messung einen  $90^\circ$  Puls zu verwenden, welcher die anfängliche z-Magnetisierung in die xy-Ebene klappt. Benutzen wir dazu einen Y-Puls, dann zeigt der Vektor der Gesamtmagnetisierung zunächst in die x-Richtung des rotierenden Systems. Hier sind Spin-Pakete (auch: Isochromate), die sich mit jeweils unterschiedlichen Frequenzen  $\omega_i$  entwickeln, farblich gekennzeichnet. Im rotierenden System entwickeln diese Teilmagnetisierungen im Laufe der Zeit t eine Phase  $\omega_i t$ . Die Summe über die Magnetisierungen der Isochromaten verschwindet, man sagt auch sie dephasiert oder defokussiert, auf der Zeitskala  $T_2$ .



Diese Zeitkonstante können daher wir im einfachsten Fall messen, in dem wir die Spannung aufzeichnen, welche die Gesamtmagnetisierung in einer Spule induziert. Denn von der im Laborsystem befindlichen Spule aus betrachtet präzediert die transversale Magnetisierung. Das Signal, das man in solch einem Experiment erhält, wird freier Induktionszerfall (free induction decay oder FID) genannt.

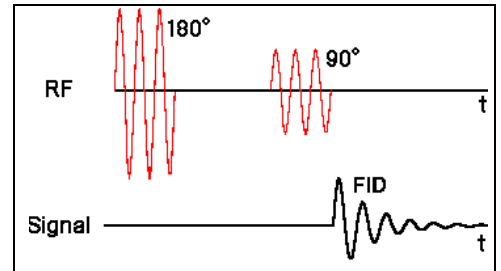
man eine Dephasierung, für die man sich in vielen Fällen nicht interessiert. Solche "trivialen", zeitunabhängigen Inhomogenitäten lassen sich mit Echo-Experimenten wieder "refokussieren". Hier soll nur das Hahn-Echo (E. L. Hahn, Spin Echoes, Phys. Rev. **80**, 580 (1950).) erwähnt werden. Dieses Zwei-Puls-Experiment macht man sich am einfachsten anhand der Abbildung klar. Nach dem 1. Puls ist oben ein FID angedeutet. Farbige Balken sollen im unteren Teil



der Figur schnellere (rot, größeres  $\omega_i$ ) und langsamere (grün, kleineres  $\omega_i$ ) Isochromaten andeuten. Vor dem 2. Puls sind die "roten" Spins weiter gekommen. Dafür haben sie nach dem 2. Puls weiter zu gehen, um zur y-Achse (hier  $-y$ ) zu gelangen. Sind die Präzessionsgeschwindigkeiten der Isochromaten in der Dephasierungs- und in der Rephasierungsphase gleich groß, dann treffen alle Teilkomponenten im gleichen Augenblick wieder zusammen. Dies wird als Echo bezeichnet. Daran sieht man, dass, anders als der longitudinale Zerfall, der transversale nicht notwendigerweise irreversibel ist. Da die molekulare Bewegung aber

irreversibel ist, hat man die Möglichkeit etwas über diese herauszufinden, wenn man die Echohöhe als Funktion des Pulsabstandes aufzeichnet. Echo-Experimente haben eine immense Bedeutung, um unterschiedliche Effekte (hier bestimmte reversible von irreversiblen) zu trennen und um scheinbare experimentelle Limitierungen zu umgehen. In unserem Beispiel wird transversale Magnetisierung "zurückgeholt" nachdem sie scheinbar verschwunden ist.

Um die Spin-Gitter-Relaxationszeit zu messen, muss man zunächst Nichtgleichgewichtsmagnetisierung  $M$  erzeugen. Diese wird maximal, wenn man zu Beginn des Experimentes mit einem  $\pi$ -Puls die Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  invertiert. Im Laufe der Zeit wird sich die longitudinale Magnetisierung, d.h.  $M_z(t)$ , immer stärker an  $M_0$  annähern. Um den momentanen Wert von  $M_z(t)$  zu ermitteln, setzt man eine Zeit  $t$  nach dem 1. Puls einen 2. Puls, der die Magnetisierung im rotierenden System um  $90^\circ$  dreht. Dieser  $\pi$ -Puls klappt somit die Magnetisierung  $M_z(t)$  von der  $z$ -Achse in die  $xy$ -Ebene, denn hier liegt üblicherweise die Achse der Spule mit der wir die Magnetisierung nachweisen.



### 3.3 Stationäre Lösung der Bloch-Gleichungen

Die stationären Lösungen der Bloch-Gleichungen können relativ einfach gefunden werden, z.B. indem man jeweils eine Gleichung

$$dM_x/dt = -\Delta\omega M_y - M_x / T_2 = 0$$

nach einer Variablen auflöst, z. B.

$$M_x = -\Delta\omega T_2 M_y .$$

Als Resultat erhält man die folgende stationäre Lösung:

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix}_\infty = \frac{M_0}{\frac{1}{T_2^2} + \Delta\omega^2 + \omega_1^2 \frac{T_1}{T_2}} \begin{pmatrix} \Delta\omega \omega_1 \\ \frac{\omega_1}{T_2} \\ \frac{1}{\frac{1}{T_2^2} + \Delta\omega^2} \end{pmatrix}$$

Wir betrachten nun zunächst die Komponenten einzeln. Es zeigt sich dabei, dass die Relaxationszeiten die Form und Amplitude der Resonanzlinien als Funktion der Frequenz bestimmen. Dies bietet prinzipiell die Möglichkeit  $T_1$  und  $T_2$  auch ohne die Einstrahlung von RF-Pulsen zu bestimmen.

#### 3.3.1 Longitudinale Magnetisierung

Die z-Komponente wird

$$M_{z\infty} = M_0 \frac{\frac{1}{T_2^2} + \Delta\omega^2}{\frac{1}{T_2^2} + \Delta\omega^2 + \omega_1^2 \frac{T_1}{T_2}} = M_0 \left( 1 - \frac{\omega_1^2 T_1 T_2}{1 + \Delta\omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \right).$$

Wir betrachten folgende Grenzfälle:

- verschwindende RF-Feldstärke,  $\omega_1 \rightarrow 0$ :

$$M_{z\infty} = M_0 ,$$

d.h. wir erhalten den ungestörten Fall zurück.

- große RF-Feldstärke,  $\omega_1 \rightarrow \infty$ : in diesem Fall können wir bei den Termen im Nenner die beiden, die nicht von der RF Feldstärke abhängen, vernachlässigen und erhalten

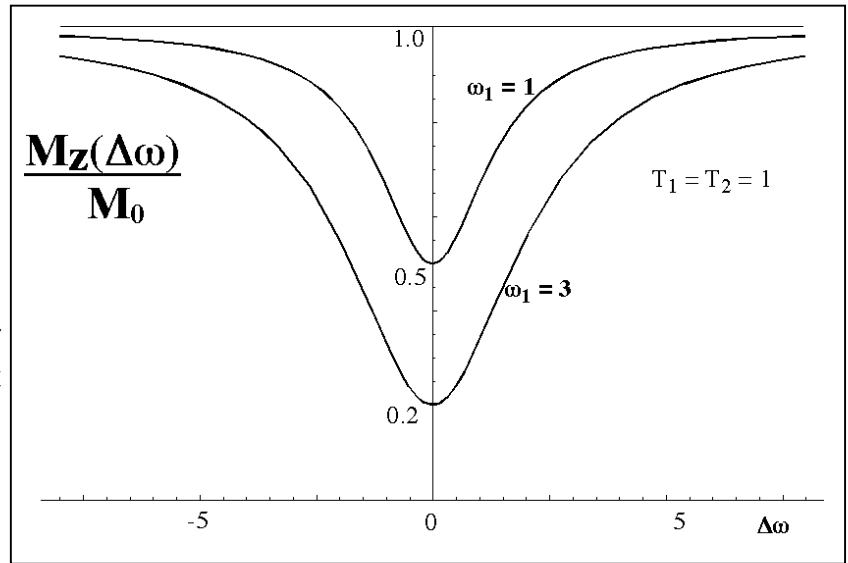
$$M_{z\infty} = M_0 [1 - 1] = 0 ,$$

d.h. die longitudinale Magnetisierung verschwindet. Man bezeichnet dies als Sättigung.

Verstimmungsabhängigkeit:

Die z-Magnetisierung wird minimal für resonante Einstrahlung. Der Wert hängt von der Stärke der RF-Einstrahlung ab. In der Figur ist die Abhängigkeit von der Resonanzverstimmung  $\Delta\omega$  für die folgenden Parameter dargestellt:

$T_2 = 1, T_1 = 1, \omega_1 = 1.0$  und  $3.0$ .



Die Verstimmungsabhängigkeit dieser Funktion gibt uns somit die Form der Absorptionslinie. Man erkennt leicht, dass die Funktion ihr Maximum erreicht, wenn die Verstimmung verschwindet,  $\Delta\omega = 0$ .

Die Breite der Resonanzlinie kann aus der obigen Form leicht bestimmt werden: Die Abweichung von 1 nimmt auf die Hälfte ab, wenn  $\Delta\omega^2 T_2^2$  gleich groß wird wie die beiden andern Terme. Dies bedeutet, dass für niedrige RF-Leistung,  $\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ , die Halbwertsbreite gerade durch die transversale Relaxationszeit gegeben ist,  $\Delta\omega_{1/2} = 1/T_2$ . Für höhere Leistungen erhält man eine Leistungsverbreiterung:

$$\Delta\omega_{1/2} = (1/T_2^2 + \omega_1^2 T_1/T_2)^{1/2} .$$

### 3.3.2 Absorbierte Leistung

Die Energiedichte der Magnetisierung ist gegeben durch

$$\mathcal{E}_{\text{mag}}/V = - \vec{M} \cdot \vec{B} = - M_z B_0 .$$

Somit ist die z-Komponente der Magnetisierung ein Maß für die Energie des Systems.

Bei der Einführung der Relaxation hatten wir erwähnt, dass die Differenz  $M_z - M_0$  mit der Zeitkonstante  $T_1$  zerfällt, indem sie Energie mit dem Gitter austauscht. Im stationären Fall muss somit die absorbierte Leistung proportional sein zu

$$P \sim B_0 (M_z - M_0)/T_1 = B_0 M_0 \left( \frac{\omega_1^2 T_2}{1 + \Delta\omega_0^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \right) .$$

Der Term in Klammern verschwindet für kleine RF Leistungen oder große Verstimmungen. Der Maximalbetrag für große Leistungen ( $\omega_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ ,  $\Delta\omega^2 T_2^2$ ) ist offenbar

$$P_{\max} \sim B_0 M_0 / T_1.$$

Unter diesen Bedingungen verschwindet  $M_z$ , d.h. das System ist vollständig gesättigt.

### 3.3.3 Messung von Absorption und Dispersion

Die transversalen Komponenten beschreiben Absorption und Dispersion des Mediums. Ihr Einfluss auf das detektierte Signal kann direkt aus dem Faraday'schen Induktionsgesetz hergeleitet werden:

Die Spannung über einer Leiterschleife ist

$$V(t) = d\Phi/dt = d/dt \left( \int_{\text{Spule}} \vec{B} \cdot \vec{n} \, dA \right),$$

wobei  $\Phi$  den magnetischen Fluss durch die Schleife darstellt.

Im vorliegenden Fall ist die Schleife gegeben durch die Windungen der RF Spule. Die transversalen Komponenten der Magnetisierung liefern einen Beitrag zur magnetischen Induktion

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}).$$

Der Fluss durch die Spule wird bestimmt durch die x-Komponente, d.h.

$$B_x = \mu_0 (H_x + M_x).$$

Der Beitrag der Magnetisierung zur Spannung ist somit proportional zu

$$V(t) \sim dM_x/dt = -\omega M_y.$$

Da diese Messung im Laborsystem durchgeführt wird, müssen wir auch die Komponenten im Laborsystem berechnen, während die oben berechneten stationären Lösungen der Blochgleichung im rotierenden Koordinatensystem berechnet wurden. Durch die Transformation ins Laborsystem erhalten wir Beiträge von beiden transversalen Komponenten

$$V(t) \sim -\omega_0 M_y = -\omega_0 (M_{y\infty} \cos(\omega t) + M_{x\infty} \sin(\omega t)).$$

Die beiden stationären Komponenten erscheinen somit als Quadraturkomponenten des Signals.

### 3.3.4 Transversale Komponenten

Die transversale Magnetisierung kann geschrieben werden als

$$(M_x, M_y)_\infty = (\Delta\omega \omega_1 T_2^2, \omega_1 T_2) / (1 + T_2^2 \Delta\omega^2 + \omega_1^2 T_1 T_2).$$

In dieser Darstellung sind alle Terme dimensionslos. Offenbar beträgt der Gleichgewichtswert für große Verstimmung Null, da hier der Verstimmungsterm im Nenner dominiert. Allerdings fällt die x-Komponente mit  $1/\Delta\omega$  ab, die y-Komponente mit  $1/\Delta\omega^2$ .

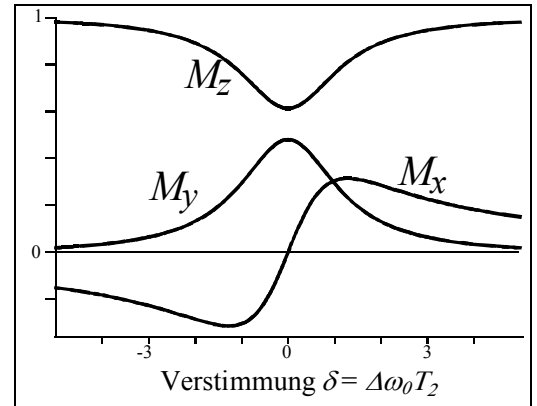
Das Verhalten bei der Resonanz ist jedoch für die beiden Terme unterschiedlich: Die x-Komponente, welche im Zähler proportional zu  $\Delta\omega$  ist, weist auf der Resonanz einen Nulldurchgang auf, während die y-Komponente hier ihr Maximum erreicht.

Die beiden Kurven zeigen offenbar qualitativ das gleiche Verhalten wie im Falle des klassischen harmonischen Oszillators. Für kleine Intensitäten,

$$\omega_1^2 \ll 1/T_1 T_2, \Delta\omega^2 T_2/T_1,$$

erhalten wir das bekannte Lorentzprofil der Breite  $1/T_2$ . Der dritte Term im Nenner beschreibt den Effekt einer Leistungsverbreiterung, also einer Verbreiterung der Resonanzlinie bei hohen Leistungen.

Die Figur zeigt die Abhängigkeit aller drei Komponenten der Magnetisierung von der normierten Verstimmung  $\delta = \Delta\omega T_2$ .

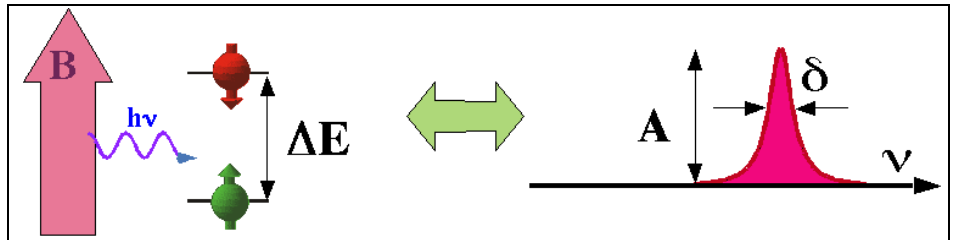


## 3.4 Grundlagen der quantenmechanischen Beschreibung

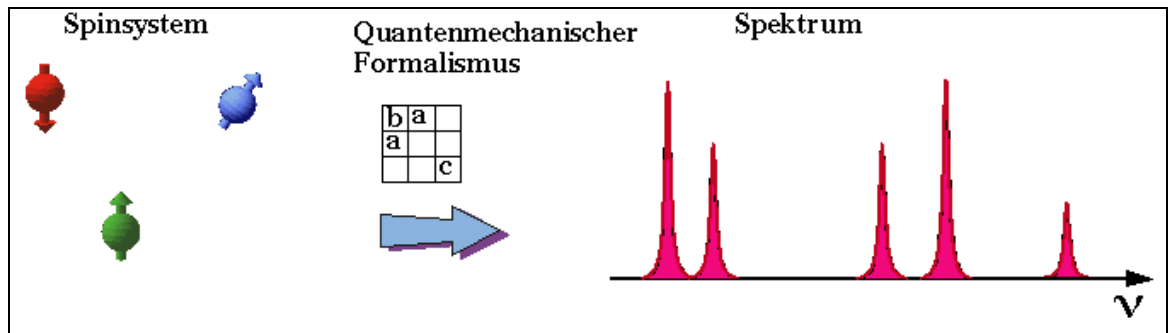
### 3.4.1 Vorgehen

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

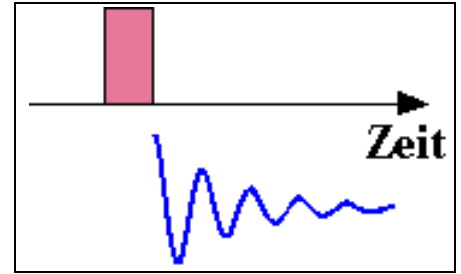


Systems bestimmen können. Während dies für geübte Spektroskopiker in vielen Fällen möglich ist, gibt es kein systematisches Vorgehen dazu. Ein solches existiert nur für den umgekehrten Weg, d.h. für die Berechnung des Spektrums aus den bekannten Parametern des Spinsystems.

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 zuvor nur kurz phänomenologisch diskutiert wurde.

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.

### 3.4.2 Spin-Zustände und –Operatoren

Die quantenmechanische Beschreibung der NMR ist deshalb besonders einfach, weil wir es für alle praktischen Belange mit einem endlich dimensionalen Hilbertraum zu tun haben. Im einfachsten Fall eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems wird dieser durch 2 Basiszustände aufgespannt, die wir je nach Kontext mit

$$\begin{array}{ccc} |-\frac{1}{2}\rangle & \text{oder} & |\alpha\rangle & \text{oder} & |\uparrow\rangle \\ |-\frac{1}{2}\rangle & & |\beta\rangle & & |\downarrow\rangle \end{array}$$

bezeichnen werden. Wir wollen dabei immer orthonormierte Basiszustände wählen, um damit beliebige Überlagerungszustände

$$|\psi\rangle = c_1|\uparrow\rangle + c_2|\downarrow\rangle \text{ bzw. } \langle\psi| = c_1^*\langle\uparrow| + c_2^*\langle\downarrow|$$

mit den komplexen Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$  darzustellen. Diese geben Wahrscheinlichkeitsamplituden an, sodass  $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$  gilt. Oft ist es zweckmäßig die Wellenfunktionen als Zustandsvektor

$$|\psi\rangle \longrightarrow \psi = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

bzw. dessen Adjungierte



$$\langle \psi | \longrightarrow \psi^\dagger = (c_1^* \quad c_1^*)$$

auszudrücken. Manchmal schreibt man die Spin-Zustände auch explizit mit Hilfe der Spinquantenzahl  $I$  und der magnetischen Quantenzahl  $m = I_z$  als  $|\psi_{I,m}\rangle = |I, m\rangle$ . Gilt

$$\begin{aligned} \hat{I}^2 |I, m\rangle &= I(I+1) |I, m\rangle \\ \hat{I}_z |I, m\rangle &= m |I, m\rangle \end{aligned}$$

dann sind die  $|I, m\rangle$  simultan Eigenfunktionen von  $\hat{I}^2$  und  $\hat{I}_z$ , d.h. sie können gleichzeitig gemessen werden. Dies kann man durch den Kommutator

$$[I^2, I_z] = 0$$

ausdrücken. Hier, wie auch im Folgenden, sind die Operatoren nicht mehr gesondert durch ein  $\hat{\phantom{x}}$  gekennzeichnet.

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. Wie wir das gerade getan haben, wählt man 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

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

In vielen Fällen ist es auch nützlich, die Operatoren

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

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  $I \geq 1/2$  können mit Hilfe der Formeln

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

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

$$\langle \Psi_{I,m} | I_z | \Psi_{I,m} \rangle = m$$

berechnet werden. Alle übrigen Matrixelemente verschwinden.

Als einfaches Beispiel betrachten wir hier noch mal explizit die Matrixelemente des Leiteroperators

$$I_+ = \begin{pmatrix} \langle +\frac{1}{2} | I_+ | +\frac{1}{2} \rangle & \langle +\frac{1}{2} | I_+ | -\frac{1}{2} \rangle \\ \langle -\frac{1}{2} | I_+ | +\frac{1}{2} \rangle & \langle -\frac{1}{2} | I_+ | -\frac{1}{2} \rangle \end{pmatrix}$$

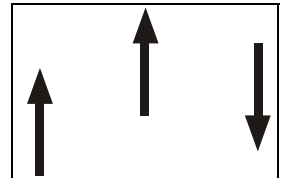
oder kürzer

$$I_+ = \begin{matrix} & |+\frac{1}{2}\rangle & |-\frac{1}{2}\rangle \\ \begin{matrix} \langle +\frac{1}{2}| \\ \langle -\frac{1}{2}| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}.$$

### 3.4.3 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.



Man könnte versucht sein, diesen Zustand mit der Funktion

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

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

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

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:

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

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.

### 3.4.4 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

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

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.

### 3.4.5 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  $\downarrow$  Zustand durch

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

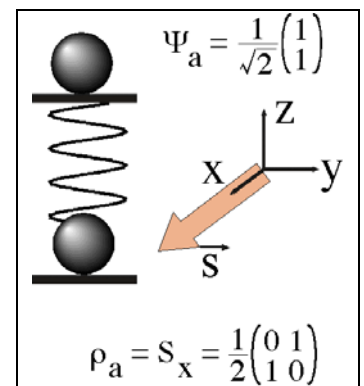
Für ein Einzelsystem besteht somit eine 1 zu 1 Beziehung zwischen der Zustandsfunktion und dem Dichteoperator.

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

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

den Dichteoperator

$$\rho_a = \begin{pmatrix} |a|^2 & ab^* \\ ba^* & |b|^2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$



Meist betrachtet man jedoch den reduzierten Dichteoperator, den man aus  $\rho$  dadurch erhält, dass man den entsprechend normierten Einheitsoperator  $\mathbb{1}$  abzieht

$$\rho_{a, \text{red}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

wie unten in Abschnitt 3.4.7 genauer diskutiert. Diese Dichtematrix entspricht physikalisch einem Spin, der in x-Richtung orientiert ist.

Analog erhält man für den in y-Richtung polarisierten Spin

$$\rho_{b, \text{red}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

### 3.4.6 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

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

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.

Die Nebendiagonalelemente verschwinden in unserem Beispiel. Ist dies nicht der Fall, dann liegt eine phasenkohärente Überlagerung von Zuständen vor. Diese Superpositionszustände werden oft einfach als "Kohärenz" (oder verschränkter Zustand, entangled state) bezeichnet. Diese Sprechweise sieht man ein, indem man die Phasen  $\phi$  der Zustände explizit ausschreibt

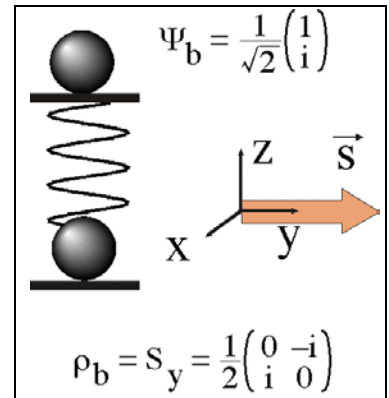
$$\Psi = |a| e^{i\phi_1} |\uparrow\rangle + |b| e^{i\phi_2} |\downarrow\rangle$$

und damit den Dichteoperator

$$\rho = \begin{pmatrix} |a|^2 & |a| \cdot |b| e^{i(\phi_1 - \phi_2)} \\ |b| \cdot |a| e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} & |b|^2 \end{pmatrix}$$

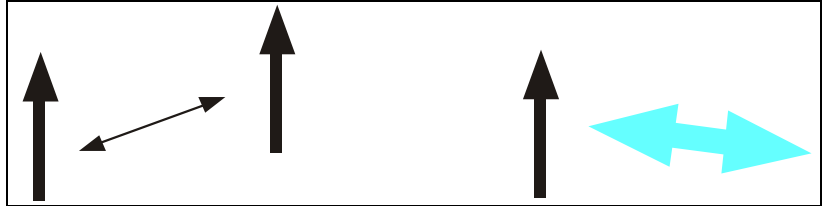
berechnet. In einem inkohärenten Gemisch, bei der die Phasen also keine feste Beziehung zueinander aufweisen, verschwinden die Außerdiagonalelemente. Diese Betrachtung zeigt auch, dass die Populationszustände unabhängig von Phasenfaktoren sind, wie es sein muss.

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 Zeitent-



wicklung jedes einzelnen Atoms berechnen müssen, sondern direkt die Zeitentwicklung des Mittelwertes 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.



### 3.4.7 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 1. Wir schreiben die Entwicklungskoeffizienten als  $u$ ,  $v$ , und  $w$ , so dass der Dichteoperator folgende Form erhält:

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

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

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

zu betrachten, dessen Spur verschwindet.

Als Beispiel betrachten wir unser Standardensemble:

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

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  $\rho'$ .

## 3.5 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

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

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

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

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  $\Psi$  :

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

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

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



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

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

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  $\rho$  beschrieben wird, kann ebenfalls aus der Definition des Dichteoperators hergeleitet werden. Man findet

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

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

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

wie man explizit an

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

sieht. 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.

### 3.5.2 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

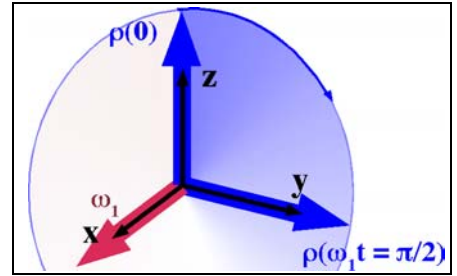
$$\mathcal{H}_p = -\omega_1 I_x.$$

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 Matrixschreibweise 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

$$U(t) = e^{-i\mathcal{H}t} = \begin{pmatrix} e^{i\omega_0 t/2} & \\ & e^{-i\omega_0 t/2} \end{pmatrix} ,$$

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

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{i\omega_0 t/2} & \\ & e^{-i\omega_0 t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\omega_0 t/2} & \\ & e^{+i\omega_0 t/2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{i\omega_0 t/2} & \\ & e^{-i\omega_0 t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & e^{+i\omega_0 t/2} \\ e^{-i\omega_0 t/2} & \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} & e^{+i\omega_0 t} \\ e^{-i\omega_0 t} & \end{pmatrix} \\ \rho(t) &= \frac{1}{2} \cos \omega_0 t \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{2} i \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = I_x \cos \omega_0 t - I_y \sin \omega_0 t \end{aligned}$$

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 Dichteoperator im Gleichgewicht

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

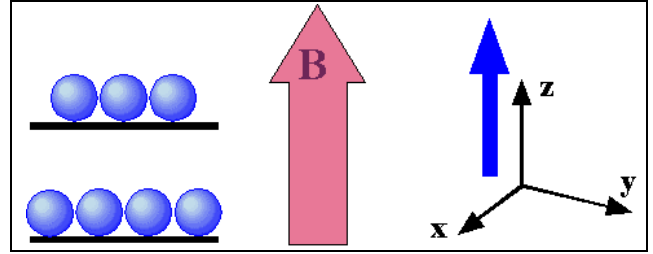
$$\mathcal{H}^L = -\omega_0 I_z .$$

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

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

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

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

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

$$\Delta E \ll kT,$$

so dass die Exponentialfunktion entwickelt werden kann als

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

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

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

Im Laborsystem lautet der Hamiltonoperator

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

Wir können somit schreiben

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

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 Der Pulspropagator

Für die gerade durchgeführte Berechnung des Gleichgewichtsdichteoperators haben wir das Laborsystem verwendet. 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  $\det(\mathcal{H}_P - \lambda I) = 0$ , d.h.

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

Die Eigenvektoren  $\xi$  erhält man entweder aus der Eigenwertgleichung oder geometrisch: Sie müssen den Zuständen  $\uparrow\uparrow$ , resp.  $\uparrow\downarrow$  zum effektiven Feld entsprechen. Für den Eigenwert  $\lambda_+$  liefert

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

die Bedingung  $\xi_{+1} = +\xi_{+2}$ . Analog ergibt sich für  $\lambda_-$  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

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

die wir hier speziell für unser  $2 \times 2$  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  $\Lambda$  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.

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

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

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

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.

### 3.5.5 Exponentialoperatoren

Die Bewegungsgleichung der Dichtematrix (die Liouville-von-Neumann-Gleichung) lautet:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = -i [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)],$$

Sie wird für einen nicht explizit von der Zeit abhängigen Hamiltonoperator  $\hat{H}$  gelöst durch

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}t} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}t} = \hat{U}(t) \hat{\rho}(0) \hat{U}^{-1}(t)$$

Der Operator  $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t}$ , der den Dichteoperator  $\hat{\rho}$  in der Zeit entwickelt, wird Propagator genannt. Um die Liouville-von-Neumann-Gleichung auszuwerten, wählen wir folgende Vorgehensweise:

- Als Anfangszustand betrachten wir entweder  $\hat{\rho}(0) = \hat{I}_x$  oder  $\hat{I}_y$ , d.h. wir haben vorher einen (idealen) 90° Puls auf die Gleichgewichtsmagnetisierung (Hochtemperaturnäherung!) wirken lassen.
- Wir zerlegen die Zeitentwicklung in Intervalle, in denen der Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem jeweils konstant ist.
- Wir nähern die Hochfrequenzpulse durch  $\delta$ -Funktionen, d.h. wir vernachlässigen die ansonsten zu berücksichtigende Zeitentwicklung während des Pulses.

Zur Vereinfachung der Propagatoren benutzen wir Relationen wie z.B.

- Einschieben des Einheitsoperators  $\hat{1} = \exp(-\hat{A}) \exp(\hat{A})$
- Vertauschungsrelationen für kommutierende Operatoren

Wenn zwei Operatoren oder Matrizen A und B vertauschen, d.h.  $[A, B] = 0$ , dann gilt

a)  $[e^A, B] = [e^B, A] = [e^A, e^B] = 0$ , weil jeder Term in

$$\exp(A) = 1 + A + \frac{1}{2!} A^2 + \frac{1}{3!} A^3 + \dots \quad \text{mit B kommutiert. Nützlich ist auch}$$

b)  $[e^A, A] = 0$  gilt natürlich für jede Matrix

- die Exponentialrelation  $\hat{B}^{-1} \exp(\hat{A}) \hat{B} = \exp(\hat{B}^{-1} \hat{A} \hat{B})$

Hier muss B (eine) invertierbar(e Matrix) sein, A ist beliebig.

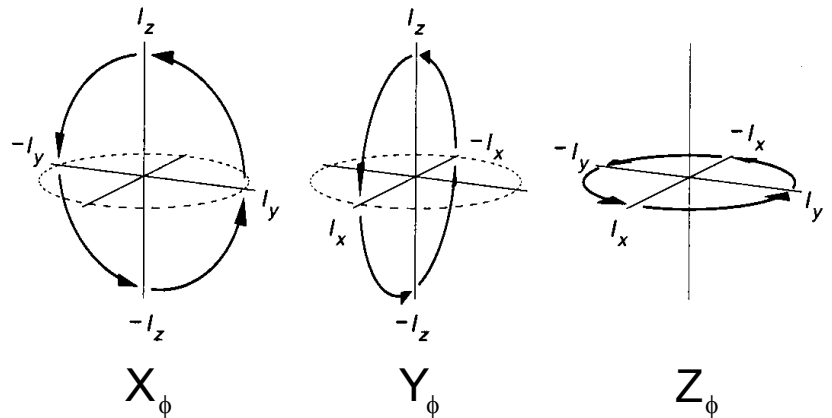
Mit  $(B^{-1} A B)^N = B^{-1} A B B^{-1} A B \dots B^{-1} A B = B^{-1} A^N B$  gilt

$$\exp(\hat{B}^{-1} \hat{A} \hat{B}) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(B^{-1} A B)^N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} B^{-1} \frac{A^N}{N!} B = B^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{A^N}{N!} B = \hat{B}^{-1} \exp(\hat{A}) \hat{B}$$

Oft manipuliert man die Magnetisierung, indem man Hochfrequenzpulse einstrahlt. Aus dem Ausdruck für die Energie  $E = -\vec{\mu} \vec{B}$  ergibt sich der Hamiltonoperator  $\hat{H} = -\gamma B_1 \hat{I}_\alpha$ , falls ein HF-Puls der Stärke  $B_1$  in  $\alpha$ -Richtung eingestrahlt wird. Die Rabi-Frequenz des Pulses lässt sich durch  $\omega_1 = -\gamma B_1 = \phi / t_p$  ausdrücken, wobei  $t_p$  die Pulsdauer bezeichnet und  $\phi$  den Drehwinkel. Der Pulspropagator  $\hat{P}_\alpha = \exp(-i\hat{H}_\alpha t) = \exp(i\phi \hat{I}_\alpha)$  ist damit nicht explizit

abhängig von der Länge des Pulses. Um Pulse zu charakterisieren gibt man zweckmäßigerweise sowohl  $\phi$  als auch  $\alpha$  an, z.B. in der Form  $(90^\circ)_X$  oder  $(\pi/2)_{-Y}$  bzw.  $X_{90^\circ}$  oder  $(-Y)_{\pi/2}$ .

Die Richtung der Präzession im rotierenden System hängt vom Vorzeichen von  $\gamma$  ab. Mit  $\omega_1 = -\gamma|B_1|$  ergibt sich für  $\gamma > 0$  (z.B.  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ , ...) eine Drehrichtung im Uhrzeigersinn. Rechtshändige Drehungen, d.h. solche für  $\gamma < 0$  sind in der Abbildung zusammengefasst. Die Drehung um die z-Richtung korrespondiert nicht zu einem HF-Puls, sondern zu einem Resonanzoffset. Achtung: Manchmal wird eine andere Konvention verwendet.



### 3.5.6 Hahn-Echo

Das Hahn-Echo eignet sich zur Refokussierung von Wechselwirkungen die linear in  $\hat{I}_z$  sind. Beispiele hierfür sind die chemische Verschiebung, die heteronukleare Dipol-Dipolwechselwirkung, sowie Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes. Der Hamiltonoperator ist  $\hat{H}_z = \omega \hat{I}_z$ . Wir bestimmen den Propagator nach der Zeit  $t = 2\tau$

$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}t)\hat{\rho}(0)\exp(i\hat{H}t) = \hat{U}(2\tau)\hat{\rho}(0)\hat{U}^{-1}(2\tau)$$

und betrachten die Pulssequenz  $(90^\circ)_X - \tau - (180^\circ)_{\pm X} - \tau -$  sozusagen von rechts nach links

$$\begin{aligned} \hat{U}(2\tau) &= \exp(-i\omega\hat{I}_z\tau) \exp(i\pi\hat{I}_x) \exp(-i\omega\hat{I}_z\tau) \underbrace{\exp(-i\pi\hat{I}_x) \exp(i\pi\hat{I}_x)}_{\hat{1}} \\ &= \underbrace{\exp(-i\omega\hat{I}_z\tau) \exp(-i\omega(-\hat{I}_z)\tau)}_{\hat{1}} \exp(i\pi\hat{I}_x) \\ &= \hat{1} \exp(i\pi\hat{I}_x) \end{aligned} \quad (\text{Schritt *})$$



Die anfängliche Dichtematrix nach einem  $90^\circ$  Puls beliebiger Phase kann als Überlagerung von  $I_x$  und  $I_y$  geschrieben werden. Wir betrachten die Fälle getrennt.

$$\text{a) } \hat{\rho}(0) = \hat{I}_x \qquad \hat{\rho}(2\tau) = \exp(i\pi\hat{I}_x) \hat{I}_x \exp(-i\pi\hat{I}_x) = +\hat{I}_x$$

Dies entspricht einer Rotation von  $\hat{I}_x$  um die x-Achse. Insgesamt ist also  $\hat{\rho}(2\tau) = \hat{\rho}(0)$ .

$$\text{b) } \hat{\rho}(0) = \hat{I}_y \qquad \hat{\rho}(2\tau) = \exp(i\pi\hat{I}_x) \hat{I}_y \exp(-i\pi\hat{I}_x) = -\hat{I}_y$$

Dies entspricht einer Drehung von  $\hat{I}_y$  um  $+180^\circ$ . Damit ist  $\hat{\rho}(2\tau) = -\hat{\rho}(0)$ .

Wir hätten das selbe Ergebnis erhalten, wenn wir eine Drehung um  $-180^\circ$  ausgeführt hätten, d.h. bei Inversion der Phase des zweiten Pulses.

Schritt (\*) kann man übrigens so interpretieren, dass das Vorzeichen des Hamiltonoperators invertiert wird  $\hat{H}_z = \omega\hat{I}_z \xrightarrow{180^\circ \text{ Puls}} \omega(-\hat{I}_z) = -\hat{H}_z$ . Im Mittel hebt sich dann die Wirkung der Operatoren  $+\hat{H}_z$  und  $-\hat{H}_z$  weg. Deshalb tritt zum Zeitpunkt des Echos wieder die volle Anfangsmagnetisierung auf. Wenn wir anstelle des Hamiltonoperators den Propagator  $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t}$  betrachten, können wir die Vorzeichenumkehr mit  $e^{-i(-\hat{H})t} = e^{-i\hat{H}(-t)}$  auch als eine Zeitumkehr deuten.

Diese Argumente gelten natürlich nur für die *systematische* Zeitentwicklung unter der Wirkung von  $\hat{H}_z$ . Andere Einflüsse haben wir bis jetzt nicht betrachtet. Stochastische Prozesse, etwa molekulare Bewegungsvorgänge in den zu untersuchenden Proben sind natürlich irreversibel. Es ist der damit verknüpfte Abfall des Hahn-Echos für den man sich dann eigentlich interessiert, um etwas über solche Bewegungsvorgänge zu erfahren. Der Vorteil des Hahn'schen Spin-Echos liegt nun gerade darin, dass man sich um die trivialen Dephasierungen (wen interessiert schon eine etwaige Inhomogenität des Magnetfeldes) nicht zu kümmern braucht.

## 3.6 Gekoppelte Spinsysteme

### 3.6.1 Matrixdarstellung von Operatoren in Systemen mit mehreren Spins

Um Rechnungen für Systeme aus mehr als einem Spin durchführen zu können, müssen wir die Matrixdarstellungen der relevanten Spinoperatoren berechnen. Wir diskutieren zunächst die direkte Methode, d.h. die Berechnung der Matrixelemente für die sogenannte Produktbasis. Für zwei Spins  $A = 1/2$ ,  $X = 1/2$  sind dies die Produktzustände  $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$ ,  $\beta\beta$ .

Für die z-Komponenten der Operatoren erhalten wir die Darstellungen

$$A_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \quad X_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix}$$

$$F_z = A_z + X_z = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & -1 \end{pmatrix}$$

Für die Berechnung der Matrixelemente der transversalen Komponenten verwenden wir z.B.

$$A_x |\alpha\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\beta\alpha\rangle; \quad X_x |\alpha\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\beta\rangle .$$

In der üblichen Basis ( $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$ ,  $\beta\beta$ ) erhalten wir somit

$$A_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} & & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \\ 1 & & & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \quad X_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} & & & \\ & & 1 & \\ & & & \\ & & & 1 \\ & & & & 1 \end{pmatrix}$$

$$F_x = A_x + X_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} & & & \\ & & 1 & 1 \\ & & & 1 \\ 1 & & & 1 \\ & & & & 1 \end{pmatrix} .$$

Analog erhält man die y-Komponente

$$F_y = A_y + X_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} & -i & -i \\ i & & -i \\ i & & -i \\ & i & i \end{pmatrix}.$$

Diese Methode wird aber offensichtlich für komplexere Spinsysteme mühsam. Bei 10 Spins 1/2 z.B. haben wir Matrixdarstellungen von 1024 x 1024, d.h. wir müssten mehr als eine Million Matrixelemente berechnen, von denen allerdings viele verschwinden.

### 3.6.2 Direktes Produkt

In der Produktbasis kann man die Matrixdarstellungen direkt aus der Darstellung in der Einzelspinbasis erhalten. Um einen Operator  $A_\alpha X_\beta$  in der Produktbasis zu schreiben braucht man nur das direkte Produkt  $A_\alpha \otimes X_\beta$  zu berechnen. Das direkte Produkt zweier Matrizen ist definiert als

$$A_\alpha \otimes X_\beta = \begin{pmatrix} (A_\alpha)_{11}(X_\beta) & (A_\alpha)_{12}(X_\beta) & \cdots & (A_\alpha)_{1n}(X_\beta) \\ (A_\alpha)_{21}(X_\beta) & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ (A_\alpha)_{nl}(X_\beta) & \cdots & \cdots & (A_\alpha)_{nn}(X_\beta) \end{pmatrix}$$

Als Beispiel berechnen wir für zwei Spins 1/2

$$\begin{aligned} A_z \otimes X_z &= \begin{pmatrix} (A_z)_{11}(X_z) & (A_z)_{12}(X_z) \\ (A_z)_{21}(X_z) & (A_z)_{22}(X_z) \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} & 0 \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \\ 0 \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} & -1 \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Das Vorgehen kann natürlich auch auf mehr als 2 Spins erweitert werden. Allerdings stößt man auch damit an Grenzen, wenn die Spinsysteme zu groß werden. Viele Rechnungen kann man aber auch ganz ohne Matrixdarstellungen durchführen, insbesondere die Berechnung von Erwartungswerten, bei denen am Ende jeweils nur eine Zahl  $\langle A \rangle = \text{Sp}\{\rho A\}$  benötigt wird.

### 3.6.3 Dipol-Dipol Hamiltonoperator

Der vollständige quantenmechanische Ausdruck für die Dipol-Dipol Wechselwirkung kann über das Korrespondenzprinzip aus dem klassischen Ausdruck

$$\mathcal{E}_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r_{12}^3} [\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r_{12}^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12})]$$

hergeleitet werden. Die quantenmechanische Form erhält man gemäß Korrespondenzprinzip durch die Substitution

$$\mu_1 \rightarrow \gamma_1 \hbar I_1 \quad \mu_2 \rightarrow \gamma_2 \hbar I_2$$

Der erste Term (das Skalarprodukt der beiden Dipole / Spins) ist offenbar unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems. Seine quantenmechanische Form ist

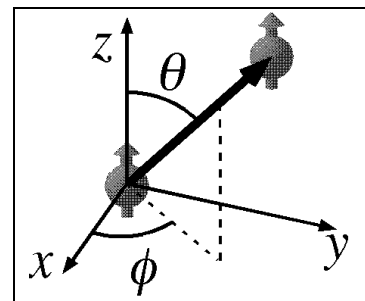
$$\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 = I_{1x}I_{2x} + I_{1y}I_{2y} + I_{1z}I_{2z} = I_{1z}I_{2z} + \frac{1}{2} (I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})$$

Da für den zweiten Term zunächst auf die Verbindungsachse zwischen den beiden Spins projiziert wird, spielt hier das Koordinatensystem eine Rolle. Wir wählen wie üblich ein Koordinatensystem, dessen z-Achse parallel zum äußeren Magnetfeld liegt. Der Verbindungsvektor zwischen den beiden Kernen soll einen Winkel  $\theta$  zur z-Achse aufweisen. Damit wird

$$\vec{r}_{12} = r_{12} \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \cos \phi \\ \sin \theta \end{pmatrix}$$

und

$$(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12}) = r_{12} (I_{1z} \cos \theta + I_{1x} \sin \theta \cos \phi + I_{1y} \sin \theta \sin \phi)$$



Für die explizite Berechnung des Hamiltonoperators definieren wir die Kopplungskonstante

$$\omega_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar}{r_{12}^3}$$

Außerdem schreiben wir die transversalen Operatoren in der Form

$$I_{1x} \cos \phi = \frac{1}{4} (I_{1+} + I_{1-})(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \quad I_{1y} \sin \phi = \frac{1}{4} (-I_{1+} + I_{1-})(e^{i\phi} - e^{-i\phi})$$

$$I_{1x} \cos \phi + I_{1y} \sin \phi = \frac{1}{2} (I_{1+} e^{-i\phi} + I_{1-} e^{i\phi})$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{dd} = \omega_d \{ & (1-3\cos^2\theta) (I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{4} (I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})) \\ & - \frac{3}{2} \sin\theta \cos\theta [(I_{1z}I_{2+} + I_{1+}I_{2z}) e^{-i\phi} + (I_{1z}I_{2-} + I_{1-}I_{2z}) e^{i\phi}] \\ & - \frac{3}{4} \sin^2\theta [I_{1+}I_{2+} e^{-2i\phi} + I_{1-}I_{2-} e^{2i\phi}] \} . \end{aligned}$$

Die einzelnen Terme werden gerne mit den Buchstaben des Alphabets bezeichnet: die erste Zeile entspricht dem A- und B-Term des "Dipolalphabets", die zweite dem C- und D-Term und die dritte dem E- und F-Term. Es handelt sich in beiden Fällen um einen irreduziblen Tensoroperator zweiter Stufe. Man wählt diese Form, weil sie die einfachsten Transformationseigenschaften unter Rotationen besitzt. Nebenbemerkung: Die Form ist sehr ähnlich wie die eines axial symmetrischen Quadrupoloperators.

### 3.6.4 Dipolkopplung zwischen identischen Spins im starken Magnetfeld

In Abwesenheit eines Magnetfeldes oder für ein Magnetfeld parallel zur Verbindungsachse der Kerne ( $\theta = 0$ ) verschwinden die Terme C, D, E, F des Dipol-Alphabets. Die Matrixdarstellung wird dann für zwei Spins  $I_1 = 1/2, I_2 = 1/2$ :

$$\mathcal{H}_{dd}^{(1)} = -2 \omega_d (I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{4} (I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})) = -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & -1 & \\ & -1 & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix},$$

Bei anderen Orientierungen treten auch die übrigen Terme des "Dipolalphabets" auf. Sie sind jedoch nicht säkular, d.h. sie müssen für die Berechnung des Spektrums nicht berücksichtigt werden. Sie sind jedoch entscheidend für die Relaxation. Die Kopplungskonstante für die säkularen Terme A und B skaliert mit dem Winkel  $\theta$  zwischen Verbindungsachse und Magnetfeld wie  $(1 - 3\cos^2\theta)/2$ .

Für diesen Fall findet man relativ leicht die Eigenzustände, wenn man symmetrieangepasste Zustände verwendet: Da die Wechselwirkung symmetrisch ist, verwenden wir die Zustände, welche unter Vertauschen der Koordinaten Eigenzustände sind. Für zwei Spins  $I_1 = 1/2, I_2 = 1/2$  sind diese

$$|\alpha\alpha\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle), \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle), \quad |\beta\beta\rangle,$$

wie man leicht durch explizite Berechnung nachprüfen kann. Für die symmetrische Linearkombination erhalten wir z.B.

$$\mathcal{H}_{dd} \xi_+ = -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & -1 & \\ & -1 & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{\omega_d}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -2 \\ -2 \\ 0 \end{pmatrix} = \omega_d \xi_+ .$$

Wir können offenbar die Produktzustände in symmetrieangepasste Zustände transformieren, wenn wir sie mit der Matrix

$$T = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & \\ & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

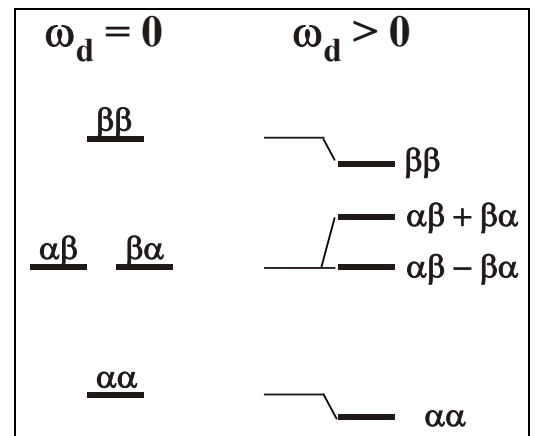
multiplizieren. Der Hamiltonoperator muss dementsprechend in diese Basis transformiert werden, indem wir ihn von links und rechts multiplizieren:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_D^S &= T^{-1} \mathcal{H}_D T = \\ &= -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & \\ & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & -1 & \\ & -1 & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & \\ & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} = \\ &= -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & \\ & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -2/\sqrt{2} & & \\ & -2/\sqrt{2} & & \\ & & & 1 \end{pmatrix} = -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -2 & & \\ & & & \\ & & & 1 \end{pmatrix} . \end{aligned}$$

### 3.6.5 Frequenzen und Amplituden

Die Eigenwerte sind  $\frac{\omega_d}{2} (2, 0, -1, -1)$ . Die Zustände mit parallelem Spin werden abgesenkt, der Zustand mit symmetrischer Linearkombination wird um den doppelten Betrag angehoben, und der Singulett-Zustand, der durch die antisymmetrische Linearkombination gebildet wird, wird durch die Dipolkopplung nicht verschoben.

Da es sich um zwei identische Spins handelt können sie nur identisch angeregt werden. Der Anfangsdichtepoperator nach einem idealen  $\pi/2$  Puls lautet somit



$$\rho(0) = A_x + X_x = F_x.$$

Die Matrixdarstellung in der Eigenbasis des Hamiltonoperators erhalten wir durch eine Basistransformation (wie oben gezeigt) oder durch explizite Berechnung:

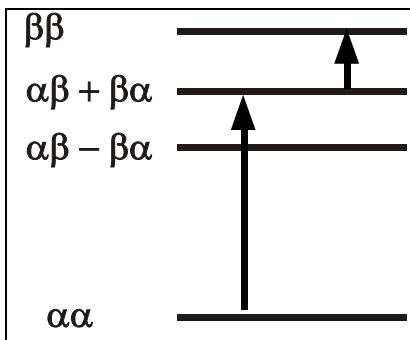
$$F_x |\alpha\alpha\rangle = \frac{1}{2} (|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \qquad F_x |\beta\beta\rangle = \frac{1}{2} (|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle).$$

$$F_x (|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) = \frac{1}{2} (|\alpha\alpha\rangle + |\beta\beta\rangle - |\alpha\alpha\rangle - |\beta\beta\rangle) = 0$$

$$F_x (|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) = |\alpha\alpha\rangle + |\beta\beta\rangle.$$

Der Operator hat in der Eigenbasis des Hamiltonoperators somit die Matrixdarstellung

$$T^{-1} F_x T = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & 1 \\ & & 1 \end{pmatrix}.$$



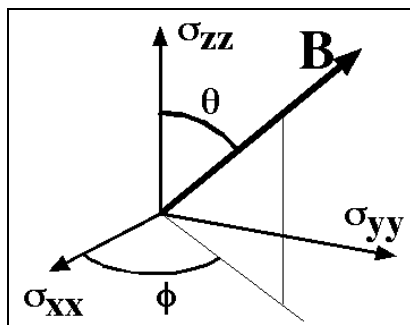
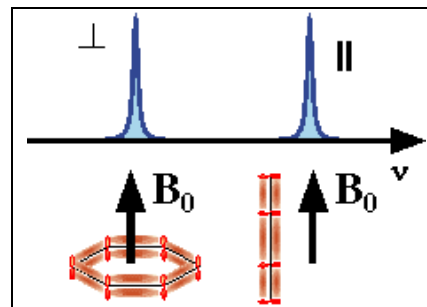
Das Spektrum enthält somit zwei Linien. Diese entsprechen Übergängen vom  $|\alpha\alpha\rangle$  zum Zustand der symmetrischen Linearkombination, resp. von diesem zum  $|\beta\beta\rangle$  Zustand. Diese drei Zustände bilden ein Spin-Triplett. Alle Übergänge finden innerhalb dieses Multipletts statt. Da die beiden Resonanzfrequenzen identisch sind, ist der Gesamtspin der beiden Spins eine gute Quantenzahl.

### 3.7 Pulverspektren

#### 3.7.1 Form einfacher Spektren

Nicht immer misst man vollständig orientierte Proben. In der Natur und im Laboralltag begegnet man sehr viel häufiger als in der Theorie nicht orientierten Proben, wie Pulvern, Gläsern oder amorphe Materialien. In diesen Systemen hat man eine Mischung unterschiedlicher Orientierungen vorliegen. Das Spektrum setzt sich somit aus einer Überlagerung aller möglichen Orientierungen zusammen.

Jede Orientierung eines Moleküls trägt zum Signal an derjenigen Stelle des Spektrums bei, welcher seiner Resonanzfrequenz entspricht. Im einfachsten Fall ist die Intensität an einer Stelle des Spektrums gegeben durch die Anzahl der Moleküle, deren Resonanzfrequenz in ein bestimmtes Frequenzintervall fällt. Sind alle Orientierungen gleich wahrscheinlich, so hängt die Intensität nur noch davon ab, wie schnell die Resonanzfrequenz mit der Orientierung variiert.

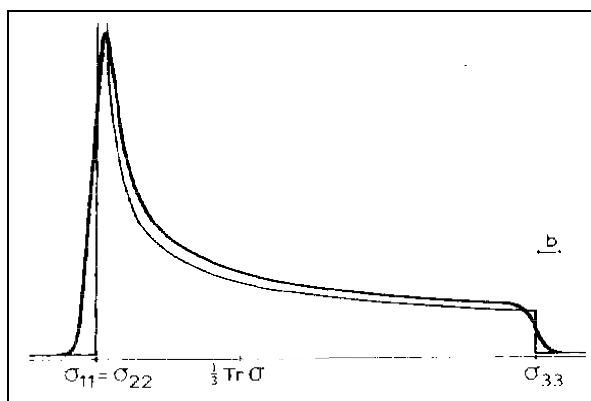
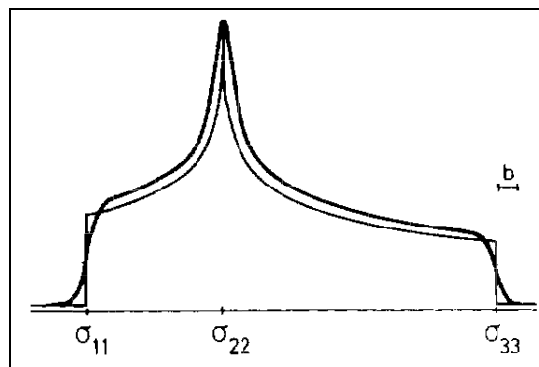


Wie in Kapitel 2.2.4 für die chemische Verschiebung gezeigt, variiert die Resonanzfrequenz mit der Orientierung des Magnetfeldes gemäß

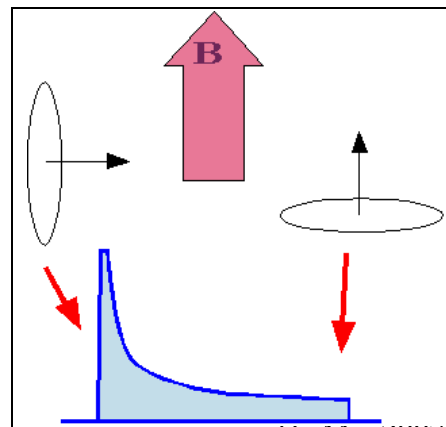
$$\sigma(\theta, \phi) = \sigma_{xx} \sin^2\theta \cos^2\phi + \sigma_{yy} \sin^2\theta \sin^2\phi + \sigma_{zz} \cos^2\theta .$$

Dies führt für das Pulvermittel auf ein Spektrum, welches durch zwei Hauptwerte begrenzt wird.

Der dritte Hauptwert (falls alle drei unterschiedlich sind) liegt irgendwo dazwischen. Die Orientierungsabhängigkeit ist am geringsten für den mittleren Hauptwert, so dass hier die größte Intensität auftritt.



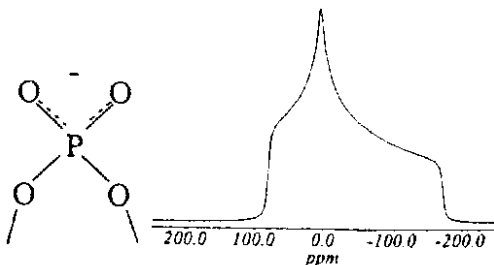
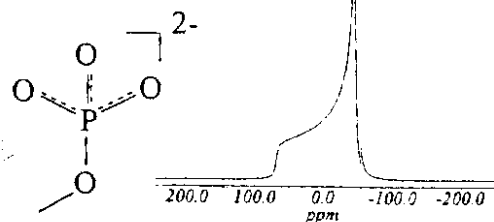
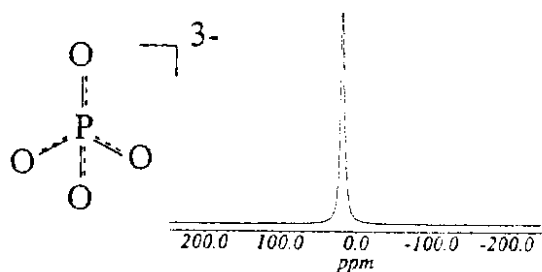
Ist das Molekül axial symmetrisch und besitzt damit nur zwei Hauptwerte, so verschiebt sich das Maximum des Pulvermittels an den Rand des Spektrums. Betrachtet man die





Resonanzbedingung als exakt, d.h. beschreibt man die Linien als Deltafunktionen, so besitzt das Spektrum an dieser Stelle einen Pol.

### Symmetry in Powder Patterns

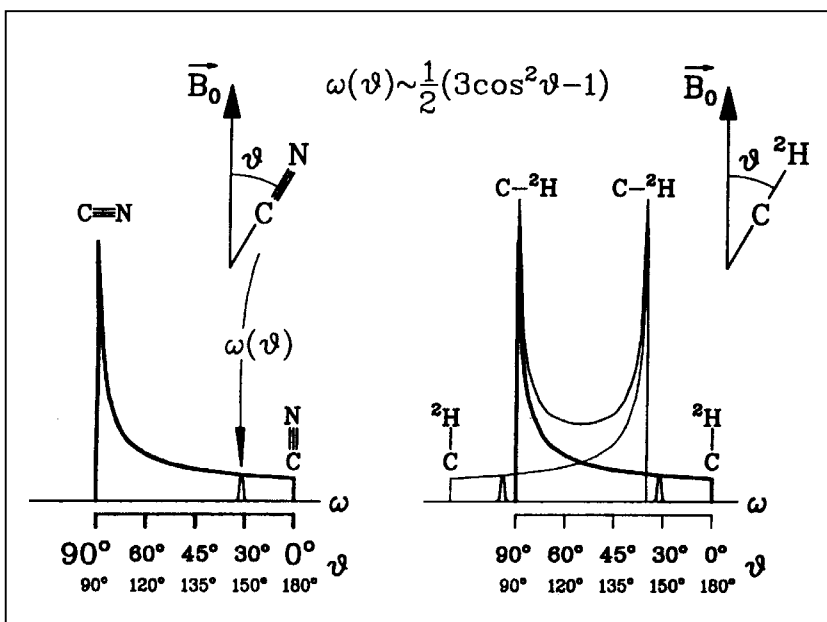


J.W. Zwanziger, K.K. Olsen, and S.L. Tagg, 'Structure and disorder of phosphates in Ag<sub>2</sub>O-AgI-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses', Phys. Rev. B 4Z, 14618-14621 (1993).

Die entsprechende Frequenz stammt von denjenigen Molekülen, bei denen das Magnetfeld in der xy-Ebene liegt. Offensichtlich gibt es sehr viel mehr Moleküle mit dieser Orientierung als mit der Orientierung bei der das Magnetfeld parallel zur z-Achse liegt.

Die Form des Pulverspektrums erlaubt einen unmittelbaren Schluss auf die Umgebung des Kerns, welcher in diesem Spektrum beobachtet wird. Ist die Umgebung hoch symmetrisch wie im obersten Fall (tetraedrisch), so wird die Resonanzlinie schmal. Die Figur zeigt dies für ein <sup>31</sup>P Spektrum von PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, in dem der Phosphor Kern sich an einer Stelle mit tetraedrischer Symmetrie befindet. Existiert eine mindestens dreizählige Achse so wird die Wechselwirkung axial symmetrisch bezüglich dieser Achse. Im allgemeinen Fall (hier: Spiegelebene) erhält man einen Tensor mit drei Hauptwerten.

In den bisherigen Beispielen haben wir die Anisotropie der chemischen Verschiebung betrachtet, die für viele Kerne (z.B. <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P etc.) die Orientierungsabhängigkeit der NMR-Frequenz bestimmt, welche im Falle axial-symmetrischer Tensoren durch das 2. Legendre Polynom von cosθ gegeben ist. Die gleiche Orientierungsabhängigkeit tritt auch bei der Quadrupolwechselwirkung auf, die ein Deuteron (I = 1) in einer C-<sup>2</sup>H-Bindung erfährt. Allerdings tritt hier nicht nur das Spektrum eines +1/2 ↔ -1/2 Übergangs, sondern die Überlagerung von zwei Teilspektren, die zu den



beiden Übergängen eines Spin-1 Kerns korrespondieren. Die hier auftretende Linienform hat die Form eines Pake-Spektrums.

Von entscheidender Bedeutung ist generell die Größenordnung der Aufspaltung und Verschiebung der Energieniveaus und damit die Breite des Spektrums. Die folgende Übersicht zeigt die Größenordnung von Effekten, wie sie für die NMR typisch sind. Natürlich spielt nicht bei jeder Substanz jede Wechselwirkung eine Rolle und außerdem fehlen in der folgenden Aufstellung noch einige wie z.B. die Fermi'sche Kontaktwechselwirkung, die in Metallen berücksichtigt werden muss. Außerdem hängen der Zeeman-Term und die chemische Verschiebung vom externen Magnetfeld ab und in 2. Ordnung auch die Quadrupolwechselwirkung.

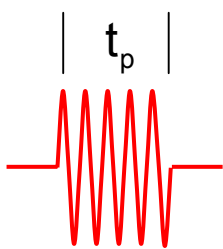
$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_D + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_J$$

|                     |                   |                   |                  |                 |                 |
|---------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| $> 100 \text{ MHz}$ | $250 \text{ kHz}$ | $100 \text{ kHz}$ | $50 \text{ kHz}$ | $1 \text{ kHz}$ | $10 \text{ Hz}$ |
|---------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|

### 3.7.2 Effekte endlicher Pulslängen

Bisher sind wir davon ausgegangen, dass wir durch Anwendung z.B. eines  $90^\circ$  Pulses alle Magnetisierungskomponenten in die gleiche Richtung drehen. Das gilt aber nur, falls die Stärke des eingestrahlten Pulses, d.h. die Rabi-Frequenz  $\omega_1 = \gamma B_1$  wesentlich stärker ist als die internen NMR-Wechselwirkungen. Bisweilen erreicht man im Labor nicht mehr als  $\omega_1 \approx 2\pi \times 100 \text{ kHz}$ . Damit ist die Pulsdauer eines  $360^\circ$ -Pulses durch  $(0,1 \text{ MHz})^{-1} = 10 \mu\text{s}$  gegeben. Dies entspricht einer  $\pi/2$ -Pulslänge von  $2,5 \mu\text{s}$ . Typische, dipolar verbreiterte Protonenspektren mit Breiten von ca.  $50 \text{ kHz}$  lassen sich dadurch noch einigermaßen gleichmäßig anregen. Bei quadrupolar gestörten System, z.B. Deuteronen mit Kopplungen von  $125 \text{ kHz}$ , wird es schon erheblich schwieriger.

Könnte man mit einem beliebig starken und beliebig kurzen Puls anregen, einem so genannten  $\delta$ -Puls, dann wäre die ganze spektrale Breite erfasst. Für einen unendlich langen "Puls" (continuous wave), ist andererseits die Anregungsfrequenz beliebig scharf definiert.



Um nun das Frequenzspektrum eines endlich langen Pulses der Dauer  $t_p$  abzuschätzen wollen wir annehmen, dass er eine kastenförmige Einhüllende aufweist. Dann ist das Anregungsprofil  $S(\omega)$  in 1. Näherung durch die Fouriertransformierte dieses Kastens, also durch

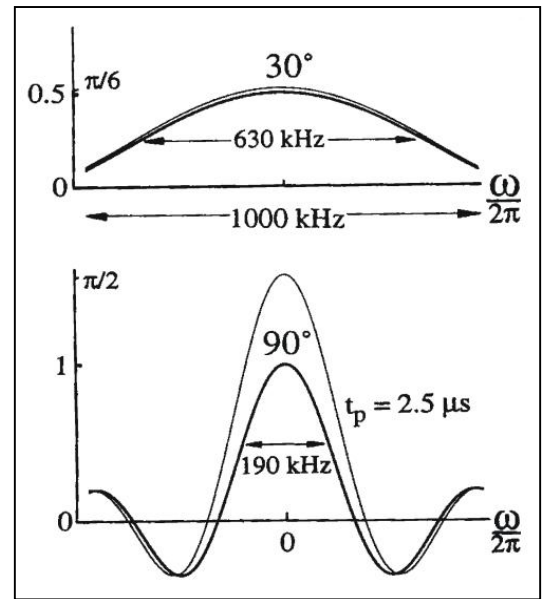
$$S(\omega) \propto \frac{\sin(\omega t_p)}{\omega t_p}$$

gegeben. Wegen der endlichen Trägerfrequenz  $\omega_0$  ist dieses Profil natürlich um diese Frequenz zentriert, d.h. eigentlich betrachten wir  $S(\omega - \omega_0)$ . Ein korrekte Beschreibung des Problems erhält man, in dem man die Präzession der Magnetisierung um das effektive Feld

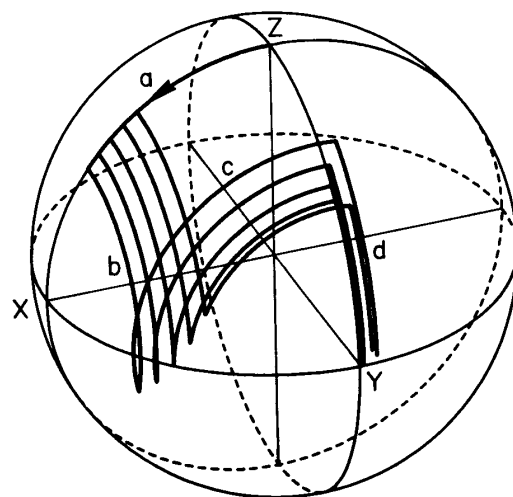
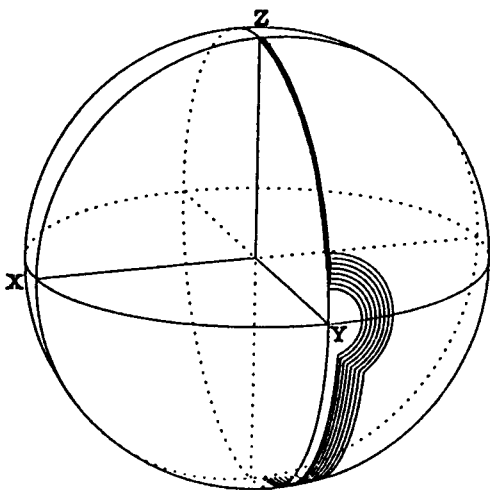
betrachtet (dicke Linien, für  $I = 1/2$ ). Diese Behandlung zeigt nicht nur, dass die Amplituden für  $\omega \neq 0$  abgeschwächt werden, sondern dass dann auch Phasenfehler auftreten.

Das Bild zeigt, dass die einfache durch die Gleichung gegebene Näherung (dünne Linien) für die gezeigten kurze Pulslängen recht brauchbar ist.

Um bei gegebener ( $\pi/2$ -) Pulslänge  $t_p$  den spektralen Bereich  $\Delta\nu$  abzuschätzen, über den die Amplitude des NMR-Signals konstant bleibt, kann man folgende Formel benutzen:  $\Delta\nu \approx (4t_p)^{-1}$ . Über diesen Bereich ist auch der Flipwinkel für alle Spins in etwa konstant  $90^\circ$ .



Schafft man es auch durch Einstrahlung starker Hochfrequenzpulse nicht, das Spektrum einigermaßen homogen anzuregen, dann können zusammengesetzte Pulse (composite pulses) einen Ausweg darstellen. Diese können auch andere Fehler kompensieren, wie z.B. die Tatsache, dass das Magnetfeld der Probenspule nicht homogen ist, und daher verschiedene Spins in der Probe leicht unterschiedliche  $B_1$ -Felder und somit andere Flipwinkel erfahren. Wie die Kompensation dieser unterschiedlichen Feldstärken funktioniert ist hier für zwei Beispiele angedeutet. Zu sehen sind einige Trajektorien von Magnetisierungskomponenten während der "composite pulse"-Sequenzen:



$(180^\circ)_Y$  mit nominellen  
 $(90^\circ)_X(180^\circ)_Y(90^\circ)_X$  Pulsen

$(90^\circ)_{-X}$  mit nominellen  
 $(45^\circ)_{+X}(90^\circ)_{-X}(90^\circ)_{-Y}(45^\circ)_{-X}$  Pulsen

Die tatsächlichen Kippwinkel sind in diesen Beispielen zum Teil deutlich von den nominellen Winkeln verschieden, aber im Endergebnis kompensieren sich diese Fehler weitgehend.

Sind große quadrupolare Kopplungen im Spiel, die Breiten von 1 MHz oder oft sogar deutlich mehr aufweisen, dann ist es technisch nicht mehr möglich das ganze Spektrum anzuregen. Für den meist interessierenden Fall von halbganzzahligen Spins ( $^{14}\text{N}$  mit  $I = 1$  ist eine Ausnahme) beobachtet man dann häufig nur noch "selektiv" den Zentralübergang.  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ ).

### 3.8 Anhang: Diagonalisierung einer 2×2-Matrix

Im Folgenden soll eine allgemeine, allerdings wie in der Quantenmechanik üblich hermitesche, 2×2-Matrix diagonalisiert werden. Dabei werden Begriffe wie das Mischen von Zuständen (quantifiziert über den sog. Mischwinkel) eingeführt.

Jede hermitesche 2×2-Matrix H kann auf die folgende Weise zerlegt werden:

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{H_{11} - H_{22}}{2} K$$

mit

$$K = \begin{pmatrix} 1 & \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}} \\ \frac{2H_{21}}{H_{11} - H_{22}} & -1 \end{pmatrix}$$

$H_{11}$  und  $H_{22}$  sind reell, außerdem gilt  $H_{12} = H_{21}^*$ . Dies entspricht im Wesentlichen einer teilweisen Zerlegung in Pauli-Matrizen. Der erste Teil von H kann durch geeignete Wahl des Energienullpunktes zum verschwinden gebracht werden. Dies gilt in jeder Basis, da die Spur einer Matrix invariant bleibt.

Die Eigenwertgleichung für die Matrix K,

$$K\vec{\varphi}_{\pm} = \lambda_{\pm}\vec{\varphi}_{\pm} \quad ,$$

kann durch die Definition von 2 Winkeln kompakt geschrieben und gelöst werden:

$$\text{Def.: Mischwinkel } \Theta \quad \tan(\Theta) = \frac{2|H_{21}|}{H_{11} - H_{22}} \quad ; \quad 0 \leq \Theta \leq \pi$$

$$\text{und Phasenwinkel: } \varphi \quad H_{21} = |H_{21}|e^{i\varphi} \quad ; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Damit wird die Matrix K zu

$$K = \begin{pmatrix} 1 & \tan(\Theta)e^{-i\varphi} \\ \tan(\Theta)e^{+i\varphi} & -1 \end{pmatrix}$$

Die Eigenwerte bekommt man aus der Lösung der charakteristischen (hier quadratischen) Gleichung zu

$$\lambda_{\pm} = \pm\sqrt{1 + \tan^2(\Theta)}$$

und die normierten Eigenzustände durch das Lösen der zugehörigen Eigenwertgleichung unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung:

$$\vec{\phi}_+ = \begin{pmatrix} \cos(\Theta/2) e^{-i\varphi/2} \\ \sin(\Theta/2) e^{+i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

und orthogonal dazu

$$\vec{\phi}_- = \begin{pmatrix} -\sin(\Theta/2) e^{-i\varphi/2} \\ \cos(\Theta/2) e^{+i\varphi/2} \end{pmatrix}$$