

# 3 Dynamik von Spinsystemen

## 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.

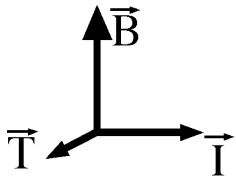


Abbildung 3.1: Das Drehmoment  $\vec{T}$  wirkt auf den Drehimpuls  $\vec{I}$ , welcher an einen magnetischen Dipol gekoppelt ist, der sich im Magnetfeld  $\vec{B}$  befindet.

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,

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

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

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

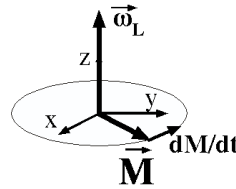


Abbildung 3.2: Evolution des Spin- / Magnetisierungsvektors im Magnetfeld.

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

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

als Larmorfrequenz. Der Vektor  $\omega_L$  ist nach dieser Definition entgegen dem Feld  $\vec{B}$  ausgerichtet. Wir werden jedoch im Folgenden meistens  $\vec{\omega}_L || \vec{B}$  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:

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{d}{dt}M_x = -\omega_L M_y$$

$$\frac{d}{dt}M_y = \omega_L M_x$$

$$\frac{d}{dt}M_z = 0.$$

Die zwei gekoppelten Bewegungsgleichungen für die transversalen Komponenten besitzen die allgemeine Lösung

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

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

wobei die Parameter  $M_{xy}$  und  $\varphi$  durch die Anfangsbedingungen bestimmt werden. Die  $z$ -Komponente ist konstant,

$$M_z(t) = M_z(0).$$

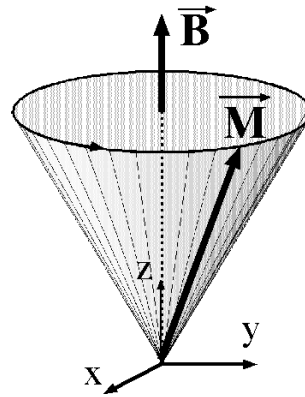


Abbildung 3.3: Larmorpräzession der Magnetisierung.

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

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

$$M_{\pm} = M_x \pm iM_y.$$

Für diese Größen erhalten wir die Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}M_{\pm} &= \frac{d}{dt}(M_x \pm iM_y) = \omega_L(-M_y \pm iM_x) \\ &= \pm i\omega_L M. \end{aligned}$$

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.

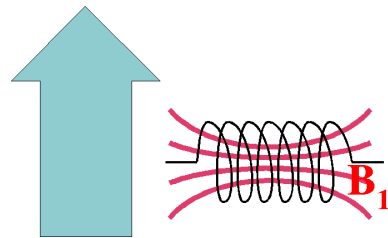


Abbildung 3.4: Radiofrequenzfeld senkrecht zum statischen Magnetfeld.

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

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

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:

$$\vec{B}_1(t) = B_1 \left[ \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ \sin \omega t \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ -\sin \omega t \\ 0 \end{pmatrix} \right].$$

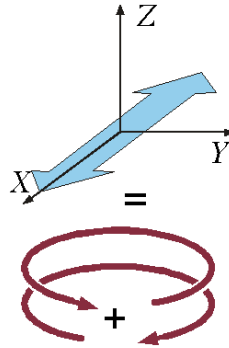


Abbildung 3.5: Ein linear polarisiertes RF-Feld kann als Summe von 2 zirkular polarisierten Feldern beschrieben werden.

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.

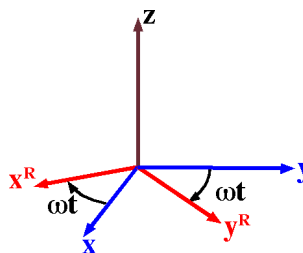


Abbildung 3.6: Rotierendes Koordinatensystem relativ zum Laborsystem.

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:

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

Offenbar ist die Rotationsgeschwindigkeit dieser zirkularen Komponenten geringer geworden.

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

$$\begin{aligned} B_1^r(t) &= \\ B_1 \begin{pmatrix} \cos^2(\omega t) + \sin^2(\omega t) & & \\ -\sin(\omega t)\cos(\omega t) + \sin(\omega t)\cos(\omega t) & & \\ & & 0 \end{pmatrix} \\ &= B_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Für die entgegengesetzte Komponente jedoch

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

Während die beiden zirkularen Komponenten im Laborsystem gleichwertig sind, wird durch den Übergang ins rotierende Koordinatensystem die eine Komponente statisch, während die andere mit der

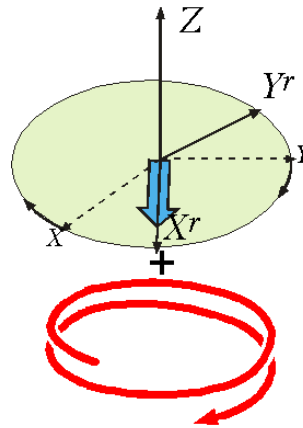


Abbildung 3.7: Komponenten der RF Feldes im rotierenden Koordinatensystem.

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 zirkularen Komponenten

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}M_{\pm}^r(t) &= \frac{d}{dt}M_{\pm}^r(0)e^{\pm i(\omega_L - \omega)t} \\ &= \pm i(\omega_L - \omega)M_{\pm}^r(t). \end{aligned}$$

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

$$B'_0 = B_0 - \frac{\omega}{\gamma},$$

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

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

### 3.1.6 Bewegungsgleichung mit RF-Feld

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

$$\vec{\omega}_{eff} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ 0 \\ \Delta\omega \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

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

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\omega_1}{\Delta\omega}$$

von der  $z$ -Achse. Die Stärke dieses Feldes ist

$$\omega_{eff} = \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_1^2}.$$

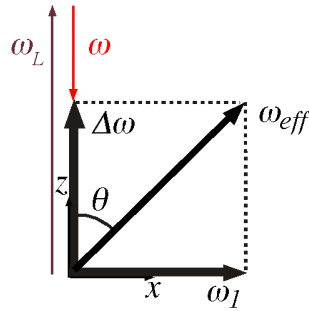


Abbildung 3.8: Effektives Feld im rotierenden Koordinatensystem.

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.

Die Bewegung einer Magnetisierung  $\vec{M}$  wird immer durch den allgemeinen Ausdruck

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

beschrieben, der unabhängig vom verwendeten Koordinatensystem gilt. Der Vektor  $\vec{\omega}_{eff}$  ist entlang dem effektiven Feld orientiert. Für das vorliegende effektive Feld 3.1 erhalten wir

$$\frac{dM_x}{dt} = -\Delta\omega M_y$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \Delta\omega M_x - \omega_1 M_z$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_y,$$

oder, in Matrixschreibweise,

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

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

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\omega_1}{\Delta\omega}.$$

### 3.1.7 Lösung der Bewegungsgleichung

Die allgemeine Lösung lautet somit

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

wobei die Amplituden  $a$  und  $b$  sowie die Phase  $\varphi$  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 Parameter verwendet, welche den Unterschied gegenüber einer realistischen Situation stark vergrößern. 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:

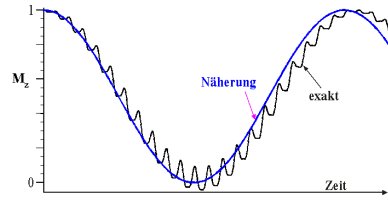


Abbildung 3.9: Vergleich der exakten Lösung der Bewegungsgleichung mit der Näherungslösung im rotierenden Koordinatensystem. Die Parameter sind so gewählt, dass die Abweichungen sichtbar werden; unter realistischen Bedingungen sind die Unterschiede kaum sichtbar.

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. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz, die quadratisch vom Frequenzverhältnis abhängt, ist jedoch unter geeigneten Bedingungen messbar und wird als Bloch-Siegert-Verschiebung bezeichnet.

### 3.1.8 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 Präzessionsgeschwindigkeit ist in diesem Fall  $\omega_1$ . Die Magnetisierung wird mit der Kreisfrequenz  $\omega_1$  zwischen den Zuständen  $\uparrow$  und  $\downarrow$  ausgetauscht. Dieser Prozess wurde zuerst von Rabi in Molekularstrahlen beobachtet

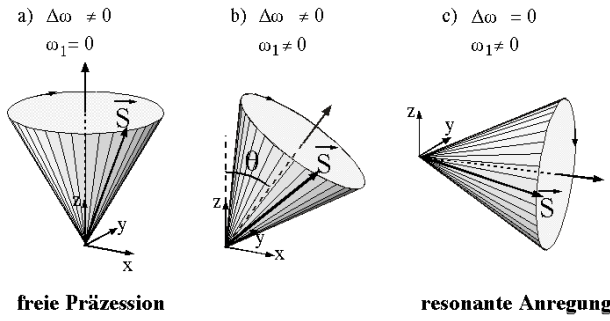


Abbildung 3.10: Lösung der Bewegungsgleichung: Präzessionsbewegung des Spins für den Fall der freien Präzession (links), der resonanten Anregung (rechts) und den allgemeinen Fall (Mitte).

(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.

### 3.1.9 Resonante Anregung

Bei der üblichen Anfangsbedingung ( $\vec{M}(0) \parallel z$ ) und resonanter Einstrahlung 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

$$\frac{dM_x}{dt} = 0$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_1 M_z$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_y,$$

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 einstellen, den der

Magnetisierungsvektor mit der  $z$ -Achse einschließt. Besitzt der RF-Puls die Länge  $t_{Puls}$ , dann ist

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

Man kann z.B.  $\varphi = \pi/2$ , d.h. eine Pulslänge  $t_{Puls} = \pi/(2\omega_1)$  wählen und so die Magnetisierung in die  $y$ -Richtung des rotierenden Systems drehen. 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.

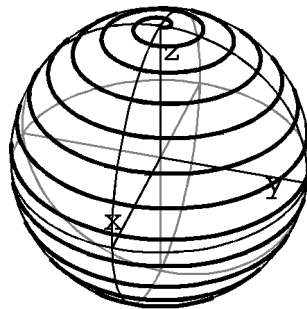


Abbildung 3.11: Bewegung des Magnetisierungsvektors im Laborsystem.

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.

## 3.2 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.

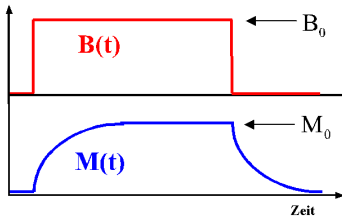


Abbildung 3.12: Aufbau und Zerfall der Magnetisierung beim Ein- und Ausschalten eines Magnetfeldes.

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.

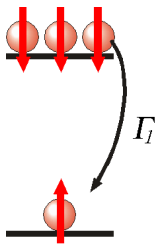


Abbildung 3.13: Relaxation der Populationen.

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,

$$\vec{M}_{eq} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix}; \quad M_0 = c B_0,$$

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

$$c = N \frac{\mu^2}{3k_B T} = N (\gamma \hbar)^2 \frac{I(I+1)}{3k_B T}.$$

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:

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

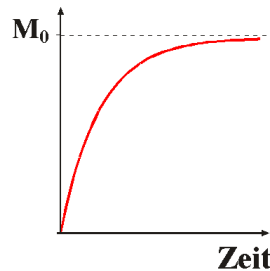


Abbildung 3.14: Zeitabhängigkeit der longitudinalen Magnetisierung.

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.



### 3.2.2 Spin 1/2

Die zugrunde liegende Physik wollen wir nun für den einfachen Fall eines Spin-1/2 Systems etwas genauer betrachten. Hier es gibt zwei Energieniveaus  $E_{\pm} = -\hbar\omega m$ , 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

$$M_z = \gamma \hbar \frac{N_+ - N_-}{2}.$$

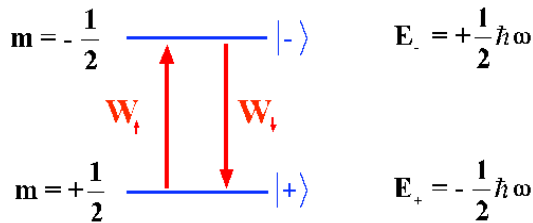


Abbildung 3.15: Übergänge zwischen den beiden Spinzuständen.

Wenn Übergänge zwischen diesen beiden Zuständen 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 Zuständen. Im thermischen Gleichgewicht ändern sich die Besetzungszahlen nicht, d.h.

$$\frac{dN_+}{dt} = -\frac{dN_-}{dt} \stackrel{\text{im Gleichgewicht}}{=} 0.$$

### 3.2.3 Detailliertes Gleichgewicht

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

$$\frac{dN_+}{dt} = +N_- W_{\downarrow} - N_+ W_{\uparrow} \stackrel{\text{im Gleichgewicht}}{=} 0$$

folgt

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

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

$$\begin{aligned} \frac{N_+^0}{N_-^0} &= \frac{e^{-E_+/k_B T}}{e^{-E_-/k_B T}} \approx \frac{1 - E_+/k_B T}{1 - E_-/k_B T} = \frac{1 + \hbar\omega/2k_B T}{1 - \hbar\omega/2k_B T} \\ &= \frac{1+a}{1-a} = \frac{W_{\downarrow}}{W_{\uparrow}}. \end{aligned}$$

Hier haben wir die dimensionslose Größe  $a = \hbar\omega/2k_B T$  definiert. Wir können nun die Besetzungszahldifferenz im Gleichgewicht  $N_+^0 - N_-^0 = n_0$  mit dem Faktor  $a$  und der Gesamtzahl der Spins

$$N_+ + N_- = N = N_0 = N_+^0 + N_-^0$$

in Verbindung setzen. Denn aus

$$\frac{N_+^0}{N_-^0} = \frac{1+a}{1-a}$$

folgt

$$N_+^0(1-a) = N_-^0(1+a)$$

oder

$$N_+^0 - N_-^0 = n_0 = a(N_+^0 + N_-^0).$$

In der NMR sind die typischen relativen Besetzungszahldifferenzen

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

d.h. sehr klein. Dies rechtfertigt die obige, lineare Entwicklung der Exponentialfunktion. Für  $\omega = 2\pi 600$  MHz (der Larmorfrequenz von Protonen in einem Feld von 14 T) und  $T = 300$  K (dies entspricht einer Frequenz von 30000 GHz) ist  $|a| = 5 \cdot 10^{-5}$ . Das bedeutet, dass typischerweise nur ca. ein hunderttausendstel aller Spins in der Gesamt-Kernspin-Magnetisierung sichtbar werden.

Die Addition der Bilanzgleichungen liefert

$$\frac{d}{dt}(N_+^0 + N_-^0) = 0,$$

d.h. die Gesamtzahl der Spins ist konstant, wie es sein sollte. Die Differenz ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(N_+^0 - N_-^0) &= 2(N_-W_\downarrow - N_+W_\uparrow) \\ &= 2W_0[N_-(1+a) - N_+(1-a)], \end{aligned}$$

wobei  $W_0$  die mittlere Rate darstellt,  $W_0 = (W_\downarrow + W_\uparrow)/2$ . Mit der Differenz der Besetzungszahlen  $n = N_+^0 - N_-^0$  und  $n_0 = aN$  erhält man

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

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

$$\frac{d}{dt}M_z = \frac{M_0 - M_z}{T_1},$$

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

$$n(t) = A e^{-2W_0 t} + B,$$

bzw. den weiter oben gegebenen Ausdruck für die Magnetisierung gelöst, wobei die Konstanten  $A$  und  $B$  aus den Anfangsbedingungen 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)

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

Hier bezeichnet  $V$  die Störung und die Deltafunktion zeigt an, dass die Störung eine Frequenzkomponente bei der Übergangsenergie enthalten muss. Übergänge laufen bei den im Vergleich zur Optik sehr kleinen Frequenzen praktisch nicht spontan ab.

### 3.2.4 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 angegeben Lösung für die transversalen Komponenten findet man deshalb ein Verhalten, das als Rotation mit zerfallender Amplitude beschrieben werden kann:

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

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

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.

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

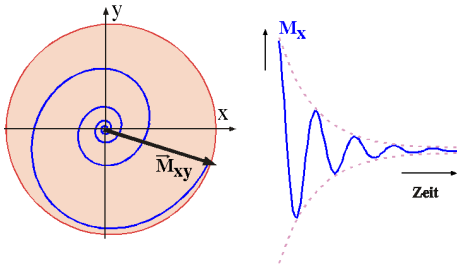


Abbildung 3.16: Evolution der transversalen Magnetisierung (links) und der x-Komponente (rechts).

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)

$$\frac{d}{dt}M_x = -\Delta\omega M_y - \frac{1}{T_2}M_x$$

$$\frac{d}{dt}M_y = \Delta\omega M_x - \frac{1}{T_2}M_y.$$

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.

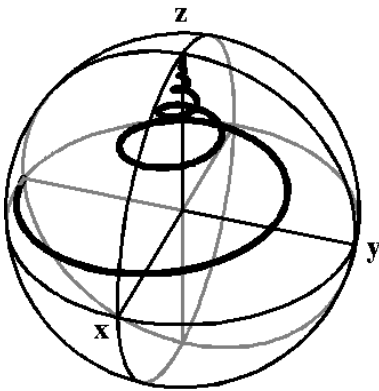


Abbildung 3.17: Evolution der Magnetisierung unter Berücksichtigung von Larmorpräzession und Relaxation.

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

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} -1/T_2 & -\Delta\omega_0 & \\ \Delta\omega_0 & -1/T_2 & -\omega_1 \\ & \omega_1 & -1/T_1 \end{pmatrix} + \frac{1}{T_1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix}.$$

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).).

### 3.3 Stationäre Lösung der Bloch-Gleichungen

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

$$\frac{d}{dt}M_x = -\Delta\omega_0 M_y - \frac{1}{T_2}M_x = 0$$

nach einer Variablen auflöst, z. B.

$$M_x = -\Delta\omega_0 M_y,$$

und damit  $M_x$  in der zweiten Zeile eliminiert.

Als Resultat erhält man die folgende stationäre Lösung:

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix}_\infty = \frac{M_0}{\frac{1}{T_2} + \Delta\omega_0^2 + \omega_1^2 \frac{T_1}{T_2}} \begin{pmatrix} \Delta\omega_0 \omega_1 \\ \omega_1 / T_2 \\ \frac{1}{T_2} + \Delta\omega_0^2 \end{pmatrix}$$

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 in einem CW-Experiment, also ohne die Einstrahlung von RF-Pulsen zu bestimmen.

### 3.3.1 Longitudinale Magnetisierung

Die z-Komponente wird

$$\begin{aligned} M_{z\infty} &= M_0 \frac{\frac{1}{T_2} + \Delta\omega_0^2}{\frac{1}{T_2} + \Delta\omega_0^2 + \omega_1^2 \frac{T_1}{T_2}} \\ &= M_0 \left( 1 - \frac{\omega_1^2 T_1 T_2}{1 + \Delta\omega_0^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \right). \end{aligned}$$

Wir betrachten folgende Grenzfälle:

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

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

d.h. wir erhalten den ungestörten Fall (System im Gleichgewicht) 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.

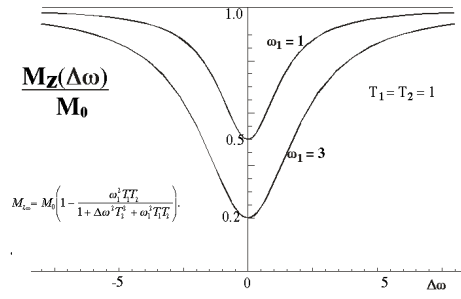


Abbildung 3.18: Verstimmungsabhängigkeit der longitudinalen Magnetisierung für unterschiedlich starke Einstrahlung.

#### 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  $\Delta\omega_0$  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 Minimum erreicht, wenn die Verstimmung verschwindet,  $\Delta\omega_0 = 0$ .

Die Breite der Resonanzlinie kann aus der obigen Form leicht bestimmt werden: Die Abweichung von 1 nimmt auf die Hälfte ab, wenn  $\Delta\omega_0^2 T_2^2$  gleich groß wird wie die beiden anderen Terme. Dies bedeutet, dass für niedrige RF-Leistung,  $\omega_1 T_1 T_2 \ll 1$  die Halbwertsbreite gerade durch die transversale Relaxationszeit gegeben ist,  $\Delta\omega_{1/2} = 1/T_2$ . Für höhere Leistungen erhält man eine Leistungsverbreiterung:

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

### 3.3.2 Absorbierte Leistung

Die Energiedichte der Magnetisierung ist gegeben durch

$$\frac{E_{mag}}{V} = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -M_z B_0.$$

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

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

Der Term in Klammern verschwindet für kleine RF Leistungen oder große Verstimmungen, d.h. es wird dann keine Energie mehr absorbiert. Der Maximalbetrag für große Leistungen

$$\omega_1^2 T_1 T_2 \gg 1, \Delta\omega_0^2 T_2^2$$

ist offenbar

$$P_{max} \propto B_0 M_0 \frac{T_2}{T_1}.$$

Unter diesen Bedingungen verschwindet  $M_z$ , d.h. beide Spinzustände sind gleich besetzt. Man sagt das System sei 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. Demnach ist die Spannung über einer Leiterschleife

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

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.

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

Der Beitrag der Magnetisierung zur Spannung ist somit proportional zu

$$V(t) \propto \frac{dM_x}{dt} = -\omega M_y.$$

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

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

Der 'phasenempfindliche' Nachweis trennt die Amplituden der cos- und sin-Komponente. Sie werden als die 'Quadraturkomponenten' des Signals bezeichnet.

### 3.3.4 Transversale Komponenten

Die transversale Magnetisierung kann geschrieben werden als

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \end{pmatrix}_\infty = \frac{1}{1 + \Delta\omega_0^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \begin{pmatrix} \Delta\omega_0 \omega_1 T_2^2 \\ \omega_1 T_2 \end{pmatrix}.$$

In dieser Darstellung sind alle Terme dimensionslos. Offenbar beträgt der Gleichgewichtswert für

große Verstimmung  $=0$ , da hier der Verstimmungsterm im Nenner dominiert. Allerdings fällt die  $x$ -Komponente mit  $1/\Delta\omega_0$  ab, die  $y$ -Komponente mit  $1/\Delta\omega_0^2$ .

Das Verhalten bei der Resonanz ist jedoch für die beiden Terme unterschiedlich: Die  $x$ -Komponente, welche im Zähler proportional zu  $\Delta\omega_0$  ist, weist auf der Resonanz einen Nulldurchgang auf, während die  $y$ -Komponente hier ihr Maximum erreicht.

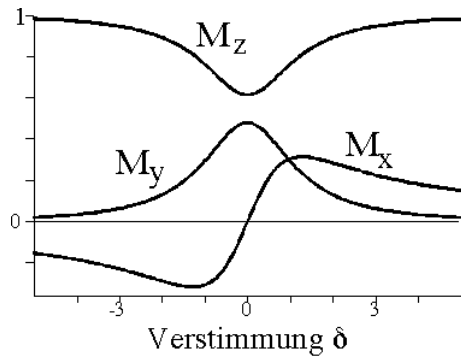


Abbildung 3.19: Stationäre Werte der Magnetisierung als Funktion der Verstimmung.

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

$$\omega_1^2 \ll \frac{1}{T_1 T_2}, \Delta\omega_0^2 \frac{T_2}{T_1},$$

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  $\delta = \Delta\omega_0 T_2$ .

### 3.4 Grundlagen der quantenmechanischen Beschreibung

Bisher haben wir alle Wechselwirkungen klassisch beschrieben, wobei wir die Tatsache, dass die un-

tersuchten Systeme in Wirklichkeit stationäre Zustände besitzen, als zusätzliche ad-hoc Annahme berücksichtigt haben. Um wirklich Signale berechnen zu können, ist es jedoch notwendig, zu einer echt quantenmechanischen Beschreibung überzugehen. Dies ist glücklicherweise für Spinsysteme besonders einfach: Sie können exakt in einem endlichdimensionalen Hilbertraum beschrieben werden, im Gegensatz zu allen Systemen mit räumlichen Freiheitsgraden, welche prinzipiell immer unendlich viele Zustände besitzen.

#### 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.

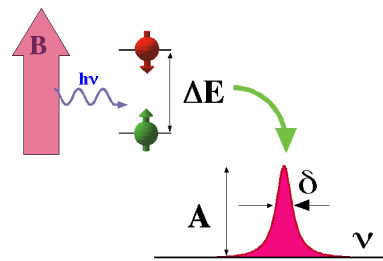


Abbildung 3.20: Resonanzbedingung und Absorptionslinie.

Für ein gegebenes quantenmechanisches System hängt die Stärke einer Absorption davon ab, ob die Resonanzbedingung  $\Delta E = h\nu$  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 Berech-

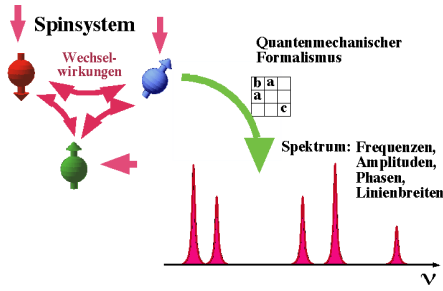


Abbildung 3.21: Berechnung des Spektrums aus den Parametern des Spinsystems.

nung des Spektrums aus den bekannten Parametern des Spinsystems.

Dazu muss man zunächst den Hamiltonoperator aufstellen und diagonalisieren. Aus den Eigenwerten, d.h. den Energien, erhält man die Resonanzfrequenzen als Differenzen zwischen den Energien der beteiligten Zustände. 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 demge-

genüber 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-1/2-Systems wird dieser durch 2 Basiszustände aufgespannt, die wir je nach Kontext mit

$$\left| +\frac{1}{2} \right\rangle \text{ oder } \left| \alpha \right\rangle \text{ oder } \left| \uparrow \right\rangle$$

$$\left| -\frac{1}{2} \right\rangle \text{ oder } \left| \beta \right\rangle \text{ oder } \left| \downarrow \right\rangle$$

bezeichnen werden. Wir wollen dabei immer ortho-normierte Basiszustände wählen, um damit beliebige Überlagerungszustände

$$\left| \psi \right\rangle = c_1 \left| \uparrow \right\rangle + c_2 \left| \downarrow \right\rangle$$

beziehungsweise

$$\langle \psi | = c_1^* \langle \uparrow | + c_2^* \langle \downarrow |$$

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

$$\left| \Psi \right\rangle \rightarrow \Psi = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix},$$

bzw. dessen Adjungierte

$$\langle \Psi | \rightarrow \Psi^\dagger = \begin{pmatrix} c_1^* \\ c_2^* \end{pmatrix}$$

auszudrücken. Manchmal schreibt man die Spin-Zustände auch explizit mit Hilfe der Spinquantenzahl  $I$  und der magnetischen Quantenzahl  $m$ , d.h. des Eigenwertes von  $I_z$ , 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

$$[\hat{I}^2, \hat{I}_z] = 0$$

ausdrücken. Im Folgenden, werden die Operatoren nicht mehr gesondert durch ein  $\wedge$  gekennzeichnet.

Wie für andere Drehimpulse gelten auch für den Spin die Vertauschungsregeln

$$[I_x, I_y] = iI_z$$

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  $1/2$  sind die Matrixdarstellungen der einzelnen Operatoren

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

In vielen Fällen ist es auch nützlich, die Operatoren

$$I_+ = I_x + iI_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

und

$$I_- = I_x - iI_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

zu verwenden. Offenbar ist

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

Gelegentlich werden diese Operatoren auch anders normiert, z.B.

$$I_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(I_+ + I_-).$$

Spin-Operatoren für Spins  $I \geq 1/2$  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

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

### 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 Zustand  $\uparrow$  und einer im Zustand  $\downarrow$  befinden. Man könnte versucht sein, diesen Zustand mit der Funktion

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



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

$$\begin{aligned} \langle I_x \rangle &= \langle \Psi | I_x | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{5} \left[ \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} \right] \\ &= \frac{1}{10} (2+2) = \frac{2}{5}. \end{aligned}$$

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:

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

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

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

wird der Dichteoperator

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

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

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

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

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

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

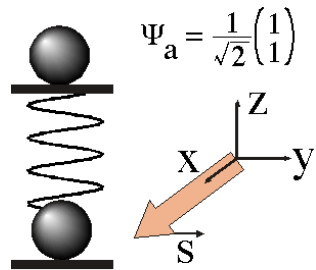
Ein einzelner Spin im  $\uparrow$  Zustand wird demnach durch den Dichteoperator

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

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.



$$\rho_{\mathbf{a}} = S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Abbildung 3.22: Beschreibung einer Spinpolarisation  $\parallel x$ .

Superpositionszustände zeichnen sich dadurch aus, dass die zugehörigen Dichteoperatoren nicht nur

Diagonalelemente enthalten, sondern auch Außerdiagonalelemente. So findet man für den Zustand

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

den Dichteoperator

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

Gemäß der Definition sind die Diagonalelemente  $\rho_{ii} = |c_i|^2$  die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die entsprechenden Zustände. Die Summe

$$Sp(\rho) = \sum_i \rho_{ii} = 1$$

muss deshalb 1 ergeben - dies entspricht der Normierung der quantenmechanischen Zustände.

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

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

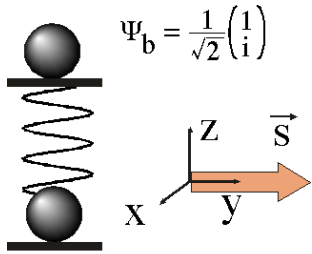
wie unten in Abschnitt 3.4.7 genauer diskutiert. Diese Dichtematrix entspricht physikalisch einem Spin, der in  $x$ -Richtung orientiert ist.

Analog erhält man für den in  $y$ -Richtung polarisierten Spin

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

### 3.4.6 Dichteoperator für Ensembles

Der wichtigste Unterschied zwischen dem Dichteoperator und einer Zustandsfunktion besteht darin, dass der Dichteoperator eines Ensembles einfach



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

Abbildung 3.23: Zustand mit Magnetisierung  $\parallel y$ .

durch die Summe der Dichteoperatoren der einzelnen Teilsysteme gegeben ist,

$$\rho_{\text{Ensemble}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \rho_i.$$

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

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \rho_i \\ &= \frac{1}{3} \left[ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \\ &= \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

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" bezeichnet. Diese Sprechweise sieht man ein, indem man die Phasen  $\varphi$  der Zustände explizit ausschreibt

$$\Psi = |a|e^{i\varphi_1} |\uparrow\rangle + |b|e^{i\varphi_2} |\downarrow\rangle$$

und damit den Dichteoperator

$$\rho = \begin{pmatrix} |a|^2 & |a||b|e^{i(\varphi_1-\varphi_2)} \\ |a||b|e^{i(\varphi_1-\varphi_2)} & |b|^2 \end{pmatrix}$$

berechnet. In einem inkohärenten Gemisch, bei dem die Phasen also keine feste Beziehung zueinander aufweisen, verschwinden die Außerdiagonalelemente. Diese Betrachtung zeigt auch, dass die Diagonalelemente (=Besetzungswahrscheinlichkeiten) 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 Zeitentwicklung 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  $I_x, I_y, I_z$ , zusammen mit der Einheit 1. Wir schreiben die Entwicklungskoeffizienten als  $u, v$ , und  $w$ , so dass der Dichteoperator folgende Form erhält:

$$\rho' = a 1 + uI_x + vI_y + wI_z.$$

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,

$$\sum_i \rho'_{ii} = Sp(\rho') = \sum_i p_i = 1,$$

da sich jedes System in irgendeinem Zustand befinden muss. Damit wird der Koeffizient  $a$  bestimmt als

$$a = \frac{1}{2I+1} = \frac{1}{2}$$

für einen Spin  $I = 1/2$ , und der Dichteoperator wird

$$\begin{aligned} \rho' &= \frac{1}{2} 1 + uI_x + vI_y + wI_z \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+w & u-iv \\ u+iv & 1-w \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Der Einheitsoperator 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

$$\rho = uI_x + vI_y + wI_z$$

zu betrachten, dessen Spur verschwindet.

Als Beispiel betrachten wir unser Standardensemble:

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

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

$$\frac{d}{dt} \Psi = -i\mathcal{H}\Psi,$$

aus, welche bekanntlich die Lösung

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

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

$$e^A = 1 + A + \frac{1}{2!} A^2 + \frac{1}{3!} A^3 + \dots$$

benutzen, um zu zeigen, dass

$$\frac{d}{dt} e^{cAt} = cA e^{cAt}$$

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

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= \frac{d}{dt} (|\Psi\rangle\langle\Psi|) \\ &= |-i\mathcal{H}\Psi\rangle\langle\Psi| + |\Psi\rangle\langle -i\mathcal{H}\Psi| \\ &= -i\mathcal{H}|\Psi\rangle\langle\Psi| + |\Psi\rangle\langle\Psi|i\mathcal{H} \\ &= -i[\mathcal{H}, \rho]. \end{aligned}$$

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.

### 3.5.2 Zeitentwicklung

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

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

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

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

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

$$D = \begin{pmatrix} d_1 & 0 & \dots \\ 0 & d_2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

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

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

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

$$\begin{aligned} e^{i\mathcal{H}t} &= \exp\left(i\begin{pmatrix} E_1 & & \\ & E_2 & \\ & & \ddots \end{pmatrix}t\right) \\ &= \begin{pmatrix} e^{iE_{11}t} & & \\ & e^{iE_{22}t} & \\ & & \ddots \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Das kann man kompakt schreiben als

$$(e^{-i\mathcal{H}t})_{m,n} = e^{-iE_m t} \delta_{m,n}$$

und damit die Liouville-Gleichung als

$$\begin{aligned} \rho_{m,n}(t) &= \sum_j \sum_k e^{-iE_m t} \delta_{m,j} \rho_{jk}(0) e^{iE_n t} \delta_{k,n} \\ &= e^{-iE_m t} \delta_{m,n} \rho_{m,n}(0) e^{iE_n t} \delta_{n,n} \\ &= \rho_{m,n}(0) e^{-i(E_m - E_n)t}. \end{aligned}$$

Die Entwicklungsfrequenzen

$$\omega_{m,n} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$$

der Matrixelemente sind also durch die Energieunterschiede zwischen den Niveaus bestimmt.

### 3.5.3 Signal

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

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

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

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

wie man explizit an

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

$$= \sum_j \sum_k \sum_l B_{kl} C_{lj} A_{jk} = \sum_k (BCA)_{kk} = Sp\{BCA\}$$

in exakter Analogie zur klassischen Rechnung. Die Lösung lautet somit

sieht. Daraus folgt zum Beispiel

$$\begin{aligned} Sp\{\rho(t)A\} &= Sp\{e^{-i\mathcal{H}t}\rho(0)e^{i\mathcal{H}t}A\} \\ &= Sp\{\rho(0)e^{i\mathcal{H}t}Ae^{-i\mathcal{H}t}\} = Sp\{\rho(0)A(t)\}. \end{aligned}$$

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.

### 3.5.4 Evolution eines Spins $I=\frac{1}{2}$

Als einfaches Beispiel betrachten wir einige Operationen an einem Spin  $I = 1/2$ . Für ein System, welches durch den Dichteoperator

$$\rho = uI_x + vI_y + wI_z$$

beschrieben wird, erzeugt der Hamiltonoperator

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

die folgende Bewegungsgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho &= -i[\mathcal{H}, \rho] = \omega_0 i[I_z, uI_x + vI_y + wI_z] \\ &= \omega_0(-uI_y + vI_x). \end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned} u(t) &= m_{xy} \cos(\omega_0 t + \varphi) \\ v(t) &= -m_{xy} \sin(\omega_0 t + \varphi) \\ w(t) &= w(0). \end{aligned}$$

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, d.h.  $u(0) = v(0) = 0$ , so entwickelt es sich wie

$$\begin{aligned} u(t) &= u(0) \\ v(t) &= w(0) \sin(\omega_1 t) \\ w(t) &= w(0) \cos(\omega_1 t). \end{aligned}$$

Nach einer Zeit

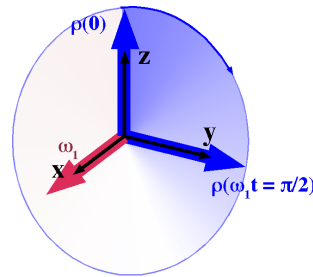


Abbildung 3.24: Evolution eines Spins während eines RF Pulses.

$$t_{\pi/2} = \frac{\pi}{2\omega_1}$$

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

### 3.5.5 Operatorform

Es ist instruktiv, das Ganze nochmals in Matrixschreibweise zu betrachten. Der Hamiltonoperator ist

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

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 in der Zeit entwickelt, wird Propagator genannt. Er beschreibt die Zeitentwicklung des Systems unabhängig vom Anfangszustand.

Für einen konkreten Fall müssen wir die Anfangsbedingung festlegen. Wir nehmen hier an, dass mit Hilfe eines RF Pulses transversale Magnetisierung erzeugt wurde und die Anfangsbedingung sei

$$\rho(0) = I_x.$$

Damit ist

$$\begin{aligned} \rho(t) &= U(t) \rho(0) U^{-1}(t) \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{i\omega_0 t/2} & \\ & e^{-i\omega_0 t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \begin{pmatrix} e^{-i\omega_0 t/2} & \\ & e^{i\omega_0 t/2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{i\omega_0 t/2} & \\ & e^{-i\omega_0 t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & e^{i\omega_0 t/2} \\ e^{-i\omega_0 t/2} & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{i\omega_0 t} \\ e^{-i\omega_0 t} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

oder

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

in Übereinstimmung mit obigem Resultat.

### 3.5.6 Dichteoperator im Gleichgewicht

Zu Beginn der meisten Experimente befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht. Wir benötigen deshalb den entsprechenden Dichteoperator. Der einfachste Fall ergibt sich, wenn das Spinsystem aus einem Ensemble von identischen Spins  $I = 1/2$  besteht. Der Hamiltonoperator kann dann direkt diagonal geschrieben werden, indem wir die  $z$ -Achse parallel zum äußeren Magnetfeld wählen. Im Laborsystem lautet er dann

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

Hier haben wir (ausnahmsweise) die Planck'sche Konstante explizit verwendet. Im Gleichgewichtszustand wird das System durch einen Dichteoperator beschrieben, welcher durch den Ausdruck

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\mathcal{H}/k_B T}}{Sp \{ e^{-\mathcal{H}/k_B T} \}}$$

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

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

des  $i$ -ten Niveaus unseres Spinsystems angibt. Der Normierungsfaktor  $Z$  ist die aus der statistischen Mechanik bekannte Zustandssumme.

Wie man an der oben angegebenen Darstellung von  $e^{i\mathcal{H}t}$  in der Eigenbasis des Hamiltonoperators sieht, gilt auch

$$Z = Sp \{ e^{-\mathcal{H}/k_B T} \}.$$

Da in der NMR die relevanten Energiedifferenzen bzw. zugeordneten Temperaturen

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

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

$$\Delta E \ll k_B T,$$

so dass die Exponentialfunktion entwickelt werden kann als

$$\rho_{eq} = \frac{1 - \mathcal{H}^L/k_B T}{Z}$$

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

$$Z \approx Sp\{1 - \mathcal{H}/k_B T\} = Sp\{1\} = 2I + 1.$$

Wir können somit schreiben

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

Da die Einheitsmatrix mit jedem Operator kommutiert und somit zur Zeitentwicklung nichts beiträgt, lässt man ihn meist weg und rechnet, wie oben schon diskutiert, mit der reduzierten Dichtematrix weiter. Die explizite Form des Vorfaktors, d.h.

$$\frac{1}{2I + 1} \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}$$

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

$$\rho(0) \propto I_z$$

zu betrachten.

### 3.5.7 Exponentialoperatoren

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

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[\mathcal{H}(t), \rho(t)].$$

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

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

Der Operator  $U(t) = e^{-i\mathcal{H}t}$ , der den Dichteoperator  $\rho$  in der Zeit entwickelt, wird Propagator genannt.

Um die Liouville-von-Neumann-Gleichung auszuwerten, wählen wir folgende Vorgehensweise:

- Als Anfangszustand betrachten wir entweder  $\rho(0) = I_x$  oder  $I_y$ , 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  $1 = e^{-A} e^A$
- 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

$$e^A = 1 + A + \frac{1}{2!} A^2 + \frac{1}{3!} A^3 + \dots$$

mit  $B$  kommutiert. Nützlich ist auch

b)  $[e^A, A] = 0$  gilt natürlich für jeden Operator

- die Exponentialrelation

$$B^{-1} e^A B = e^{B^{-1} A B}.$$

Hier muss  $B$  invertierbar 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

$$\begin{aligned} e^{B^{-1} A B} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(B^{-1} A B)^N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} B^{-1} \frac{A^N}{N!} B \\ &= B^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{A^N}{N!} B = B^{-1} e^A B. \end{aligned}$$



### 3.5.8 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

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

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  $\det(\mathcal{H}_P - \lambda 1) = 0$ , d.h.

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

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

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

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

$$\xi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

und

$$\xi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

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

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

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

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

Um die Matrixdarstellung eines Propagators anzugeben, benötigen wir noch die Inverse der Matrix der Eigenvektoren. Dabei handelt es sich um eine unitäre Matrix, d.h.  $T^{-1} = T^\dagger$ . Speziell für unseren Fall gilt

$$\begin{aligned} TT^{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

d.h.  $T = T^\dagger = T^{-1}$ . Damit finden wir für unser Beispiel

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

$$\begin{aligned} & \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ & = \begin{pmatrix} \cos \frac{\omega_1 t}{2} & -i \sin \frac{\omega_1 t}{2} \\ -i \sin \frac{\omega_1 t}{2} & \cos \frac{\omega_1 t}{2} \end{pmatrix} \\ & = \cos \frac{\omega_1 t}{2} 1 - 2i \sin \frac{\omega_1 t}{2} I_x. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_z &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \\ F_z &= A_z + X_z = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

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.

Für einen 'harten' Puls, d.h. einen Puls, bei dem wir während des Pulses nur die Wechselwirkung mit dem RF Feld betrachten, lautet der Pulspropagator allgemein

$$P_\alpha = e^{-i\mathcal{H}\alpha t} = e^{-i\phi I_\alpha}.$$

Offenbar ist er nicht explizit abhängig von der Länge des Pulses. Es ist damit nicht notwendig, die Stärke des RF Feldes anzugeben, oder seine Dauer, sondern lediglich die Rotationsachse ( $\alpha$ ) und den Flipwinkel ( $\phi$ ). Man schreibt diese z.B. in der Form  $(90^\circ)_x$  oder  $(\frac{\pi}{2})_{-y}$  bzw.  $X_{90^\circ}$  oder  $(-Y)_{\pi/2}$ .

### 3.6 Mehrere Spins

#### 3.6.1 Matrixdarstellung von Operatoren

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

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

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

$$\begin{aligned} A_x |\alpha\alpha\rangle &= \frac{1}{2} |\beta\alpha\rangle, \\ X_x |\alpha\alpha\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha\beta\rangle. \end{aligned}$$

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

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

und

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

Analog erhält man die y-Komponente

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

Diese Methode wird aber offensichtlich für komplexere Spinsysteme mühsam. Bei 10 Spins  $1/2$  z.B. haben wir Matrixdarstellungen von  $1024 \times 1024$ , 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

$$A_\alpha \otimes X_\beta = \begin{pmatrix} (A_\alpha)_{11}(X_\beta) & (A_\alpha)_{12}(X_\beta) & \cdots & (A_\alpha)_{1n}(X_\beta) \\ (A_\alpha)_{21}(X_\beta) & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ (A_\alpha)_{n1}(X_\beta) & \cdots & \cdots & (A_\alpha)_{nm}(X_\beta) \end{pmatrix} \cdot \begin{matrix} \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 \\ = I_{1x}I_{2x} + I_{1y}I_{2y} + I_{1z}I_{2z} \\ = I_{1z}I_{2z} + \frac{1}{2}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+}). \end{matrix}$$

Als Beispiel berechnen wir für zwei Spins 1/2

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

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  $\langle A \rangle = Sp[\rho A]$  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

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

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

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

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

und

$$\begin{aligned} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12}) &= \\ r_{12}(I_{1z} \cos \theta &+ I_{1x} \sin \theta \cos \varphi + I_{1y} \sin \theta \sin \varphi). \end{aligned}$$

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

$$I_{1x} \cos \varphi = \frac{1}{4}(I_{1+} + I_{1-})(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$$

$$I_{1y} \sin \varphi = \frac{1}{4}(-I_{1+} + I_{1-})(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}).$$

Daraus erhalten wir

$$I_{1x} \cos \varphi + I_{1y} \sin \varphi = \frac{1}{2}(I_{1+}e^{-i\varphi} + I_{1-}e^{i\varphi}). \quad = -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & & \\ & -1 & -1 & & \\ & -1 & -1 & & \\ & & & & 1 \end{pmatrix}.$$

Damit erhalten wir

$$\mathcal{H}_{dd} =$$

$$\omega_d \left\{ (1 - 3 \cos^2 \theta) [I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{4}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})] - \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta [(I_{1z}I_{2+} + I_{1+}I_{2z})e^{-i\varphi} + (I_{1z}I_{2-} + I_{1-}I_{2z})e^{i\varphi}] - \frac{3}{4} \sin^2 \theta [I_{1+}I_{2+}e^{-2i\varphi} + I_{1-}I_{2-}e^{2i\varphi}] \right\}.$$

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.

Die Energie eines Systems ist unabhängig vom Koordinatensystem; sie ist deshalb ein Skalar, ändert sich also nicht bei einer Rotation des Koordinatensystems. Der Hamiltonoperator enthält jedoch Raum- wie auch Spinkoordinaten:  $\theta, \varphi$  beziehen sich auf die räumlichen Freiheitsgrade, die Spinoperatoren  $I_z, I_+, I_-$  auf die Spin-Freiheitsgrade. Betrachtet man die beiden Freiheitsgrade unabhängig voneinander, so transformieren sie unter Rotationen wie irreduzible Tensoren zweiter Stufe; dies gilt sowohl für den Spinteil wie auch für den Raumteil.

### 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  $I_1 = 1/2, I_2 = 1/2$ :

$$\mathcal{H}_{dd} = -2\omega_d [I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{4}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})]$$

Bei anderen Orientierungen treten auch die übrigen Terme des "Dipolalphabets" auf. Sie sind jedoch nicht säkular, d.h. sie vertauschen nicht mit dem dominanten Beitrag zum Hamiltonoperator, dem Zeemanterm. Mit Hilfe von Störungsrechnung kann man zeigen, dass ihr Beitrag zur Gesamtenergie der Zustände von der Größenordnung

$$\frac{\Delta E}{\hbar} \approx \frac{\omega_d^2}{\omega_0} \approx \frac{10^{10}}{3 \cdot 10^9} s^{-1} \approx 3s^{-1}$$

und damit sehr viel kleiner als der Beitrag der ersten Ordnung ( $\approx 10^5 s^{-1}$ ) ist. 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

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

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

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

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

(deren Spalten aus den Eigenvektoren bestehen) multiplizieren. Der Hamiltonoperator muss dementsprechend in diese Basis transformiert werden, indem wir ihn von links und rechts multiplizieren:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{dd}^s &= T^{-1} \mathcal{H}_{dd} T \\ &= -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\ &\cdot \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & -1 & \\ & -1 & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\ &= -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\ &\cdot \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \frac{-2}{\sqrt{2}} & & \\ & \frac{-2}{\sqrt{2}} & & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\ &= -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -2 & & \\ & & & \\ & & & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

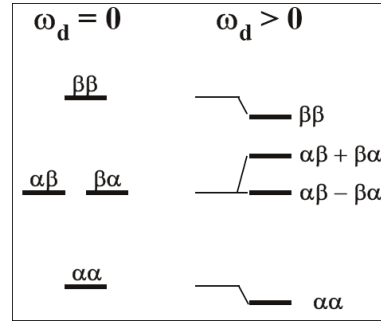


Abbildung 3.25: Verschiebung der Zustände durch dd-Wechselwirkung

### 3.6.5 Frequenzen und Amplituden

Die Eigenwerte sind

$$\frac{\omega_d}{2} (2, 0, -1, -1).$$

Die Zustände 2 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 Anfangsdichtoperator nach einem idealen  $\pi/2$  Puls lautet somit

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

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 von  $|\alpha\alpha\rangle$  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 Spins gleich stark an das externe Feld koppeln, ist ihr Gesamtspin eine gute Quantenzahl (d.h. sie bleibt erhalten).

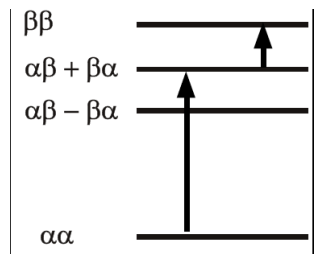


Abbildung 3.26: Erlaubte Übergänge in einem Dipol-gekoppelten Spin-Paar.