

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.

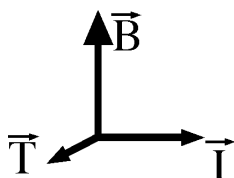


Abbildung 3.1: Das Drehmoment \vec{T} wirkt auf den Drehimpuls \vec{I} , welcher an einen magnetischen Dipol gekoppelt ist, der sich im Magnetfeld \vec{B} befindet.

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 \vec{L} 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:

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

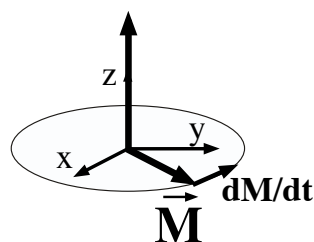


Abbildung 3.2: Evolution des Spin- / Magnetisierungsvektors im Magnetfeld.

Offenbar ist die zeitliche Ableitung des Spins zu jeder Zeit senkrecht zum Spinvektor selber und zur Richtung des Magnetfeldes. Er führt deshalb eine Präzessionsbewegung um das Magnetfeld durch. Diese Bewegung 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 das Vorzeichen nicht beachten und $\vec{\omega}_L || \vec{B}$ setzen und damit der gängigen Konvention folgen.

In einem Experiment beobachtet man meistens nicht 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:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i = \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_i \vec{I}_i. \tag{3.1}$$

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 gemäß Gleichung (3.1) durch und erhält die identische Gleichung für die Magnetisierung:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\omega}_L \times \vec{M}. \quad (3.2)$$

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, $\vec{B} = (0, 0, B_0)$, wird $\vec{\omega}_L = (0, 0, \omega_L)$. Damit kann man die Bewegungsgleichung in Komponentenform schreiben als

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \omega_L \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -\omega_L M_y \\ \omega_L M_x \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_{xy}(0) \cos(\omega_L t - \varphi) \\ M_y(t) &= M_{xy}(0) \sin(\omega_L t - \varphi), \end{aligned}$$

wobei die Parameter Amplitude M_{xy} und Phase φ durch die Anfangsbedingungen bestimmt werden. Die z -Komponente ist konstant,

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

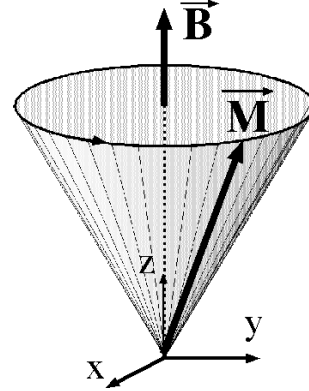


Abbildung 3.3: Larmorpräzession der Magnetisierung.

Dies bedeutet, dass der Spin in eine Präzessionsbewegung um die Richtung des Magnetfeldes gezwungen wird. Dies mag zunächst wenig intuitiv erscheinen, man hätte vielleicht eher eine Bewegung des Dipols in Richtung des Feldes erwartet, 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 im Schwerfeld nicht senkrecht steht.

In Anlehnung an die Theorie der Schwingungen und Wellen wird diese Gleichung auch kompakter geschrieben, mit Hilfe der komplexen Schreibweise

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

Für diese Größen erhalten wir die Bewegungsgleichungen

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

Somit sind die zirkularen Komponenten M_{\pm} Eigenfunktionen der Bewegung. Ihre zeitliche Entwicklung kann 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 Radiofrequenz (RF)-Bereich extrem gering: Die Zeit, bis ein Spinsystem durch spontane Emission ins Gleichgewicht gelangt, ist länger als das Alter des Universums! Spontane Emission braucht deshalb in der Praxis nicht berücksichtigt werden.

Um induzierte Übergänge anzuregen, muss ein magnetisches Wechselfeld angelegt werden, dessen Frequenz ω in der Nähe der Larmorfrequenz ω_L liegt.

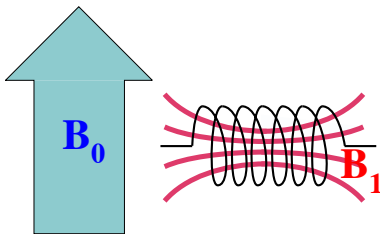


Abbildung 3.4: Radiofrequenzfeld senkrecht zum statischen Magnetfeld.

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

$$\vec{B}_1(t) = 2B_1 \cos(\omega t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

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

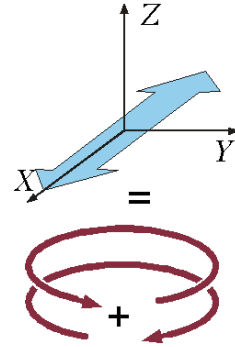


Abbildung 3.5: Ein linear polarisiertes RF-Feld kann als Summe von 2 zirkular polarisierten Feldern beschrieben werden.

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

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

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 einfacher 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

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

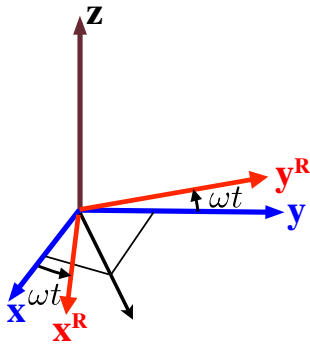


Abbildung 3.6: Rotierendes Koordinatensystem relativ zum Laborsystem.

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.

Damit werden die zirkularen Komponenten der Magnetisierung wie folgt transformiert:

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

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. Im resonanten Fall, d.h. wenn $\omega_L = \omega$, verschwindet die Zeitabhängigkeit, $M_{\pm}^r(t) = M_{\pm}^r(0)$. Dies entspricht dem Fall, dass die Rotationsgeschwindigkeit des Koordinatensystems gleich der Rotationsgeschwindigkeit des Spins ist.

3.1.5 RF-Feld im rotierenden Koordinatensystem

Die Transformation wird einfach für die zirkular polarisierten Komponenten. Diejenige Komponente, welche im Laborsystem gegen den Uhrzeigersinn rotiert

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

ergibt im rotierenden Koordinatensystem

$$\begin{aligned} \vec{B}_1^r(t) &= \\ B_1 &\begin{pmatrix} \cos^2(\omega t) + \sin^2(\omega t) \\ -\sin(\omega t)\cos(\omega t) + \sin(\omega t)\cos(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= B_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Sie ist somit zeitunabhängig. Für die entgegengesetzte Komponente jedoch wird

$$\begin{aligned} \vec{B}_2^r(t) &= \\ B_1 &\begin{pmatrix} \cos^2(\omega t) - \sin^2(\omega t) \\ -\sin(\omega t)\cos(\omega t) - \sin(\omega t)\cos(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= B_1 \begin{pmatrix} \cos(2\omega t) \\ -\sin(2\omega t) \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Insgesamt ist also das RF-Feld im rotierenden Koordinatensystem

$$\vec{B}_1^r(t) = B_1 \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \cos(2\omega t) \\ -\sin(2\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} \right].$$

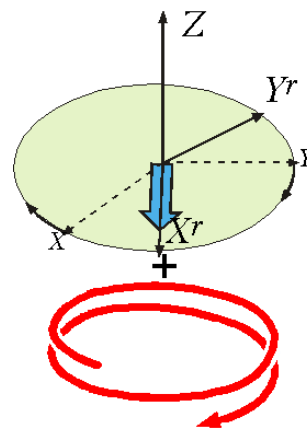


Abbildung 3.7: Komponenten der RF Feldes im rotierenden Koordinatensystem.

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 doppelten Geschwindigkeit rotiert, wie in Abb. 3.7 dargestellt. Die Unterscheidung liegt in der Rotationsrichtung beim Übergang ins rotierende Koordinatensystem.

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

3.1.6 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. Das effektive Magnetfeld im rotierenden Koordinatensystem beträgt noch

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

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

man durch schnelle Rotation eines Eisenstücks darin eine Magnetisierung erzeugen kann.

In vielen Fällen ist es einfacher, die Feldstärke nicht mehr in Tesla, sondern in Frequenzeinheiten zu messen. Die z -Komponente des Magnetfeldes beträgt im rotierenden Koordinatensystem nicht mehr ω_L , sondern

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

und kann somit positiv, negativ oder null sein.

3.1.7 Bewegungsgleichung mit RF-Feld

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

$$\vec{\omega}_{eff} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ 0 \\ \Delta\omega \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

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

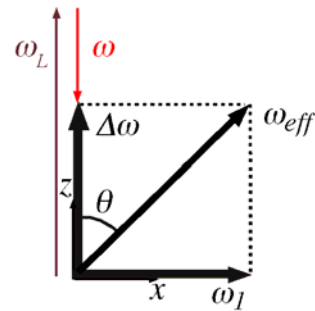


Abbildung 3.8: Effektives Feld im rotierenden Koordinatensystem.

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

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

Für dieses zeitunabhängige effektive Magnetfeld lässt sich die Dynamik analytisch lösen. Die Bewegungsgleichung für die Magnetisierung \vec{M} ist wiederum (3.2), wobei $\vec{\omega}_L$ durch das effektive Magnetfeld $\vec{\omega}_{eff}$ ersetzt werden muss:

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

Für das vorliegende effektive Feld (3.3) entspricht dies in Komponenten-Schreibweise

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\Delta\omega M_y, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \Delta\omega M_x - \omega_1 M_z, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \omega_1 M_y, \end{aligned} \quad (3.4)$$

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 um den Winkel θ von der z -Achse in die xz -Ebene gedreht wurde.

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

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

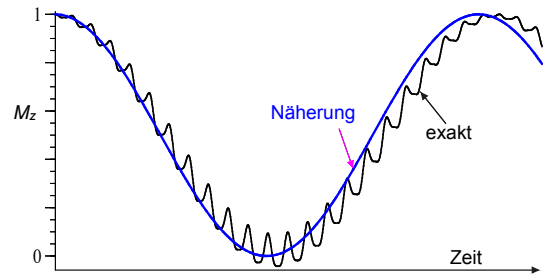


Abbildung 3.9: Vergleich der exakten Lösung der Bewegungsgleichung mit der Näherungslösung im rotierenden Koordinatensystem. Die Parameter sind so gewählt, dass die Abweichungen sichtbar werden; unter realistischen Bedingungen sind die Unterschiede kaum sichtbar.

Man macht dadurch einen kleinen Fehler, der aber auf die Langzeitentwicklung des Systems nur einen geringen Einfluss hat. Abb. 3.9 zeigt die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung. Einmal wurden dafür direkt die zeitabhängigen Bewegungsgleichungen numerisch integriert. Für die Abbildung wurden dabei 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: 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. Im Folgenden soll jedoch immer die Näherung verwendet werden und diese geringen Abweichungen werden nicht weiter behandelt.

3.1.9 Spezialfälle

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

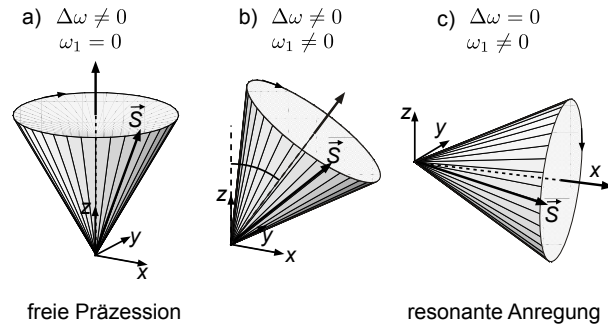


Abbildung 3.10: Lösung der Bewegungsgleichung: Präzessionsbewegung des Spins für den Fall der freien Präzession (links), der resonanten Anregung (rechts) und den allgemeinen Fall (Mitte).

Den einfachsten Fall erhalten wir, wenn das RF Feld verschwindet, also bei der freien Präzession (Bild 3.10 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 3.10 c). Die Präzessionsgeschwindigkeit ist in diesem Fall ω_1 . Die Magnetisierung wird mit der Kreisfrequenz ω_1 zwischen den Zuständen \uparrow und \downarrow ausgetauscht. Dieser Prozess wurde zuerst von Rabi in Molekularstrahlen beobachtet [20]. ω_1 wird deshalb als Rabi-Frequenz bezeichnet. Die Form des Kegels ist abhängig von den Anfangsbedingungen.

3.1.10 Resonante Anregung

Bei den meisten Experimenten ist das System zu Beginn im thermischen Gleichgewicht. Es besteht dann eine Magnetisierung mit Betrag M_0 , welche parallel zum Magnetfeld ausgerichtet ist,

$$\vec{M}_0 = \vec{M}(0) = M_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Wird dieser Zustand mit einem resonanten RF-Feld angeregt, so beginnt die Magnetisierung um das effektive Feld zu präzedieren. Die Bewegung erfolgt somit auf einem Großkreis der Kugel mit Radius M_0 . Der einfachste Fall entspricht der Einstrahlung eines RF-Feldes entlang der x -Achse. Im rotierenden System vereinfachen sich die Bewegungsgleichungen (3.4) dann zu

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

was eine einfache Rotationsbewegung (Rabi-Präzession) in der yz -Ebene beschreibt:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= 0 \\ M_y(t) &= -M_0 \sin(\omega_1 t) \\ M_z(t) &= M_0 \cos(\omega_1 t). \end{aligned}$$

Strahlt man nur für eine zeitlich begrenzte Dauer t_{Puls} ein, dann kann man den Drehwinkel $\varphi = \omega_1 t_{Puls}$ einstellen, den der Magnetisierungsvektor nach dem Puls mit der z -Achse einschließt:

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

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° -Puls kann man also eine transversale Magnetisierung (d.h. $\vec{M} \perp \vec{B}$) erzeugen.

Wählt man die Pulsdauer doppelt so lang, d.h. strahlt man einen π -Puls ein, dann kann man die z -Magnetisierung invertieren. Diese Magnetisierungszustände, also z.B. $\vec{M} \parallel y$ und $\vec{M} \parallel -z$, sind nach Abschalten des RF-Feldes im rotierenden System (und $\vec{M} \parallel -z$ sogar im Laborsystem) zeitlich stabil, solange wir keine Relaxationseffekte (\rightarrow Kap. 3.2) betrachten.

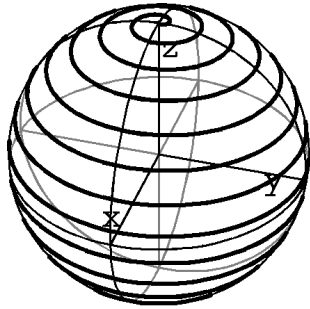


Abbildung 3.11: Bewegung des Magnetisierungsvektors im Laborsystem.

Betrachtet man die z.B. zu einem π -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, wie in Abb. 3.11 gezeigt.

3.2 Relaxation

3.2.1 Phänomenologie

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 betrachten, welche die Magnetisierung in Richtung auf die Gleichgewichtslage $\vec{M} \parallel \vec{B}$ treiben. Analog dauert es eine gewisse Zeit bis

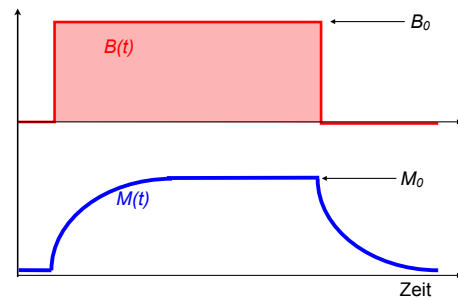


Abbildung 3.12: Aufbau und Zerfall der Magnetisierung beim Ein- und Ausschalten eines Magnetfeldes.

eine ursprünglich vorhandene Kernmagnetisierung, nach Entnahme der Probe aus einem Magnetfeld, abgeklungen ist, wie in Abb. 3.12 skizziert. Man fasst diese Phänomene unter dem Namen Relaxation zusammen.

Eine Untersuchung der Relaxation ist aus zwei Gründen wichtig: Zum einen ist sie notwendig, um die beobachtete Spindynamik zu verstehen und die Durchführung von Experimenten zu optimieren. Zum anderen liefert die Messung von Relaxationsraten oft interessante Informationen über die Umgebung des Systems, insbesondere über molekulare Bewegungsprozesse. In der bildgebenden NMR (MRI) werden Relaxationsprozesse als Kontrastmechanismen verwendet, z.B. um Tumore zu erkennen.

3.2.2 Longitudinale Relaxation

Es ist sinnvoll, bei der Betrachtung der Relaxation die Komponenten der Magnetisierung parallel und senkrecht zum Magnetfeld getrennt zu diskutieren. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden liegt in der Tatsache, dass die Energie des Systems von der z -Komponente, also der Komponente parallel zum Magnetfeld, abhängt, aber nicht von den Komponenten senkrecht dazu. Eine Änderung der Komponente parallel zum Feld beinhaltet deshalb einen Austausch von Energie zwischen dem System und seiner Umgebung.

Abb. 3.13 zeigt schematisch die mikroskopischen Prozesse, welche bei der longitudinalen Relaxation ablaufen: In einem Ensemble von Spins, wel-

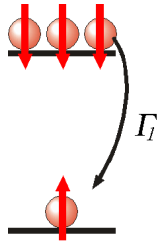


Abbildung 3.13: Relaxation der Populationen.

ches sich nicht im thermischen Gleichgewicht befindet, ändern einzelne Spins ihre Orientierung, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Makroskopisch betrifft dies die Komponente der Magnetisierung parallel zum Magnetfeld, welche durch die Larmorpräzession nicht beeinflusst wird. Im Gleichgewicht ist ihr Betrag proportional zur Stärke des Feldes,

$$\vec{M}_{eq} = \vec{M}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix}; \quad M_0 = c B_0,$$

wobei wir die übliche Orientierung des B -Feldes vorausgesetzt haben. Die Proportionalitätskonstante c ist nach Curie gegeben durch die Temperatur T , die Dipolstärke μ 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.

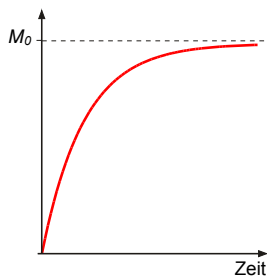


Abbildung 3.14: Zeitabhängigkeit der longitudinalen Magnetisierung.

In einfachen Fällen findet man, dass die Magnetisierung exponentiell auf den Gleichgewichtswert zu-

strebt, wie in Abb. 3.14 dargestellt

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

Hier ist M_0 der Gleichgewichtswert der Magnetisierung und T_1 die Zeitkonstante, mit der das System diesem Gleichgewicht zustrebt. Die exponentielle Zeitabhängigkeit ist zunächst ein experimenteller Befund. Für einen Spin 1/2 kann man sie auch herleiten, wenn man annimmt, dass die Umgebung einer Rauschquelle ohne Gedächtnis entspricht. Dies ist in den meisten Fällen eine sehr gute Näherung.

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.

3.2.3 Dynamik im Gleichgewicht

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

$$\mu = \gamma L = \gamma \hbar I$$

besetzt. Für die z -Komponente der Magnetisierung gilt also

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

Wenn Übergänge zwischen diesen beiden Zuständen stattfinden, ist es sinnvoll, eine Bilanzgleichung zu formulieren. Die beiden Populationen ändern sich auf Grund von Übergängen um

$$\begin{aligned} \frac{dN_+}{dt} &= +N_- W_{\downarrow} - N_+ W_{\uparrow} = -\frac{dN_-}{dt} \\ \frac{dN_-}{dt} &= -N_- W_{\downarrow} + N_+ W_{\uparrow}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

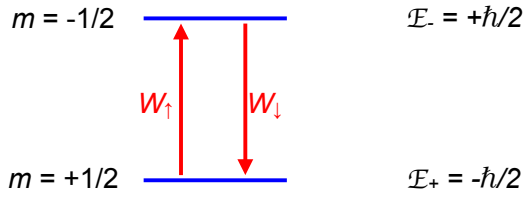


Abbildung 3.15: Übergänge zwischen den beiden Spinzuständen.

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

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

3.2.4 Detailliertes Gleichgewicht

Diese Bedingung liefert das so genannte Prinzip vom detaillierten Gleichgewicht (detailed balance) für die durch die Null gekennzeichneten Gleichgewichtsbesetzungen N_{\pm}^0 : 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

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

Hier haben wir die dimensionslose Größe $a = \hbar\omega_L/2k_B T$ definiert, welche dem halben Verhältnis

zwischen magnetischer und thermischer Energie entspricht. Wir können nun die Besetzungszahldifferenz im Gleichgewicht $N_+^0 - N_-^0 = n_0$ mit dem Faktor a und der Gesamtzahl der Spins

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

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

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

In der NMR sind die typischen relativen Besetzungszahldifferenzen

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

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

Die Addition der Bilanzgleichungen (3.5) liefert

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

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

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

wobei W_0 die mittlere Rate darstellt, $W_0 = (W_{\downarrow} + W_{\uparrow})/2$. Mit der Abkürzung $n = N_+ - N_-$ erhält man

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

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 entsprechenden Ausdruck für die Magnetisierung gelöst, wobei die Konstanten A und B aus den Anfangsbedingungen zu bestimmen sind.

Die Raten $W_{\uparrow,\downarrow}$ und damit die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 werden durch eine zeitabhängige Wechselwirkung $V(t)$ zwischen System und Umgebung vermittelt. Für solche Prozesse kann man die Zahl der Übergänge von Zustand a nach b aus der zeitabhängigen Störungstheorie herleiten (Fermi's Goldene Regel)

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

Hier bezeichnet V die Störung und die Deltafunktion zeigt an, dass die Störung eine Frequenzkomponente bei der Übergangsenergie enthalten muss. Die relevanten Prozesse, welche die Übergänge treiben, sind meist Bewegungsprozesse von Atomen oder Molekülen, oder von magnetischen Verunreinigungen. "Spontane" Übergänge, d.h. Übergänge auf Grund der Kopplung an die Vakuum-Fluktuationen des elektromagnetischen Feldes, spielen bei der magnetischen Resonanz praktisch keine Rolle, da die entsprechenden Raten sehr gering sind.

3.2.5 Transversale Komponenten

Die transversalen Komponenten würden aufgrund der Larmorpräzession dauerhaft 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 ein Verhalten, das als Rotation mit zerfallender Amplitude beschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_{xy}(0) \cos(\Delta\omega t - \varphi) e^{-t/T_2} \\ M_y(t) &= M_{xy}(0) \sin(\Delta\omega t - \varphi) e^{-t/T_2}. \end{aligned}$$

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.

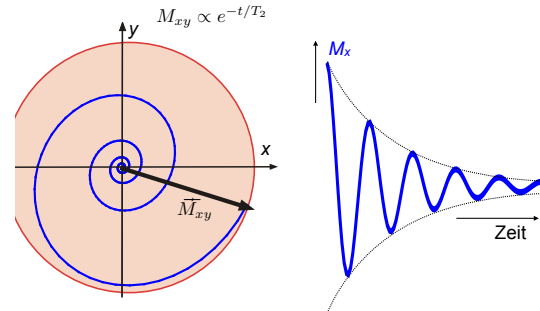


Abbildung 3.16: Evolution der transversalen Magnetisierung (links) und der x-Komponente (rechts).

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)

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

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.

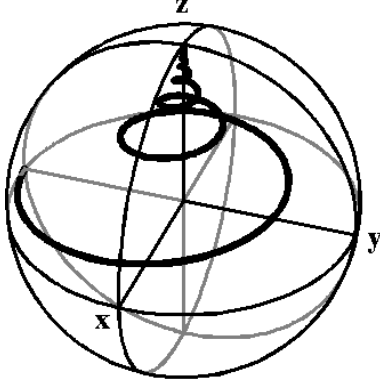


Abbildung 3.17: Evolution der Magnetisierung unter Berücksichtigung von Larmorpräzession und Relaxation.

Wie in Abb. 3.17 gezeigt, entspricht die dreidimensionale Lösung der Bewegungsgleichung 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

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

Diese Gleichungen werden als Bloch-Gleichungen bezeichnet, nach Felix Bloch, einem der Entdecker der NMR, der sie zuerst verwendete, um die Experimente zu erklären [1]. Sie werden inzwischen nicht nur in der magnetischen Resonanz verwendet, da Feynman, Vernon und Helwarth gezeigt haben, dass ein beliebiges quantenmechanisches Zweiniveausystem sich wie ein Spin-1/2 verhält und deshalb durch die Blochgleichungen beschrieben werden kann [10].

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.

$$M_x = -\Delta\omega_0 T_2 M_y,$$

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

$$\begin{aligned} M_{z\infty} &= M_0 \frac{\frac{1}{T_2} + \Delta\omega_0^2}{\frac{1}{T_2} + \Delta\omega_0^2 + \omega_1^2 \frac{T_1}{T_2}} \\ &= M_0 \left(1 - \frac{\omega_1^2 T_1 T_2}{1 + \Delta\omega_0^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

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 weil beide Zustände gleich stark bevölkert sind. Man bezeichnet dies als Sättigung.

Verstimmungsabhängigkeit:

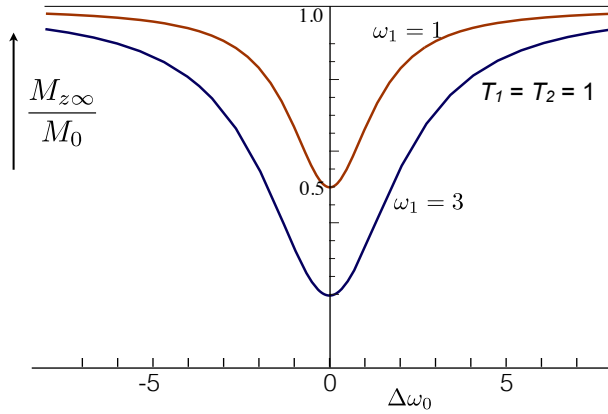


Abbildung 3.18: Verstimmungsabhängigkeit der longitudinalen Magnetisierung für unterschiedlich starke Einstrahlung.

Die z -Magnetisierung wird minimal für resonante Einstrahlung, d.h. $\Delta\omega = 0$. Der Wert der verbleibenden Magnetisierung hängt ab von der Stärke der RF-Einstrahlung, d.h. von ω_1 . Abb. 3.18 zeigt die Abhängigkeit von der Resonanzverstimmung $\Delta\omega_0$ für die folgenden Parameter: $T_2 = 1, T_1 = 1, \omega_1 = 1.0$ 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 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 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:

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

3.3.2 Absorbierte Leistung

Die Energiedichte der Magnetisierung ist gegeben durch

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

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

Wie in Kapitel 3.2.2 diskutiert, zerfällt die Differenz $M_z - M_0$ mit der Zeitkonstante T_1 , indem sie Energie mit dem Gitter austauscht. Im stationären Fall muss die Energiedichte konstant sein und das Spinsystem gleich viel Energie vom RF Feld aufnehmen, wie es an das Gitter abgibt. Somit ist die absorbierte Leistung pro Volumen

$$\begin{aligned} \frac{P}{V} &= \frac{d}{dt} \frac{\mathcal{E}_{mag}}{V} = B_0 \frac{M_0 - M_z}{T_1} \\ &= \frac{B_0 M_0}{T_1} \left(\frac{\omega_1^2 T_1 T_2}{1 + \Delta\omega_0^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \right), \end{aligned}$$

wobei für M_z der stationäre Wert (3.6) eingesetzt wurde. Der Term in Klammern verschwindet für kleine RF Leistungen ($\omega_1 \ll T_1 T_2$) oder große Verstimmungen $\Delta\omega_0^2 \gg T_2^2$, 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

$$\frac{P_{max}}{V} = \frac{B_0 M_0}{T_1}.$$

Unter diesen Bedingungen verschwindet M_z , d.h. beide Spinzustände sind gleich besetzt. Da eine weitere Erhöhung der eingestrahlten Leistung nicht zu einer höheren Absorption führt, sagt man, das System sei vollständig gesättigt.

3.3.3 Absorption und Dispersion

Die transversalen Komponenten der Magnetisierung 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 Φ den magnetischen Fluss durch die Schleife darstellt, \vec{B} die Flussdichte und \vec{n} die Flächennormale auf die Ebene der Leiterschleife.

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.

$$\vec{B}_x = \mu_0(H_x + M_x).$$

Da H_x nicht zeitabhängig ist, verschwindet sein Beitrag. Der Beitrag der Magnetisierung zur Spannung ist proportional zu

$$V(t) \propto \frac{dM_x}{dt} = -\omega_0 M_y.$$

Da diese Messung im Laborsystem durchgeführt wird, müssen die Magnetisierungskomponenten im Laborsystem eingesetzt werden, während die oben berechneten stationären Lösungen der Blochgleichung sich auf das rotierende Koordinatensystem beziehen. Die Transformation ins Laborsystem ergibt, dass beide transversalen Komponenten der stationären Lösung zum Signal beitragen:

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

Normalerweise führt man einen phasenempfindlichen Nachweis durch, d.h. man misst die Komponenten $\propto \cos(\omega t)$ und $\propto \sin(\omega t)$ separat. Damit erhält man die sog. Quadraturkomponenten $M_{x\infty}$ und $M_{y\infty}$, welche den stationären Werten im rotierenden Koordinatensystem entsprechen.

3.3.4 Transversale Komponenten

Die transversale Magnetisierung kann (jetzt wieder im rotierenden Koordinatensystem) geschrieben werden als

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

In dieser Darstellung sind alle Terme (abgesehen vom Vorfaktor M_0) dimensionslos. Für große Verstimmung $\Delta\omega \rightarrow \pm\infty$ geht der Gleichgewichtswert $\rightarrow 0$, da dann der Verstimmungsterm im Nenner dominiert. Allerdings fällt die x -Komponente mit $1/\Delta\omega_0$ ab, die y -Komponente mit $1/\Delta\omega_0^2$.

Am stärksten unterscheiden sich die beiden Terme in ihrem Verhalten in der Nähe der Resonanz ($\Delta\omega_0 = 0$): 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.

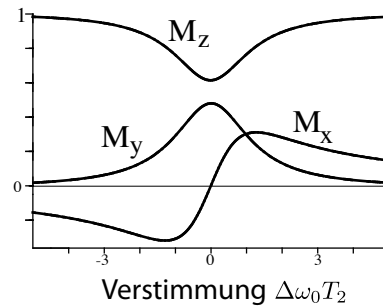


Abbildung 3.19: Stationäre Werte der Magnetisierung als Funktion der Verstimmung.

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

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

resultiert das bekannte Lorentzprofil mit der Breite $1/T_2$. Der dritte Term im Nenner beschreibt den

Effekt einer Leistungsverbreiterung, also einer Verbreiterung der Resonanzlinie bei hohen Leistungen. Abb. 3.19 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 untersuchten 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 endlich-dimensionalen 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.

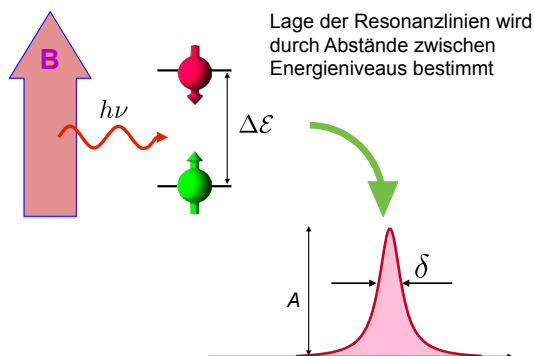


Abbildung 3.20: Resonanzbedingung und Absorptionslinie.

Für ein gegebenes quantenmechanisches System hängt die Stärke einer Absorption davon ab, ob die Resonanzbedingung $\Delta\mathcal{E} = h\nu$ 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.

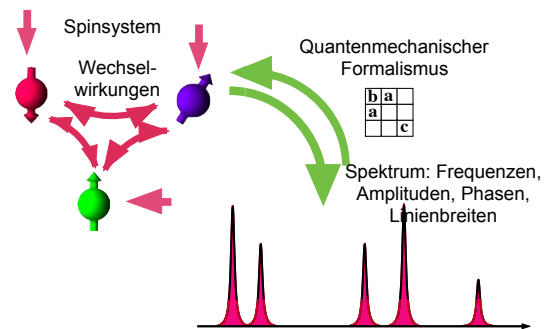


Abbildung 3.21: Berechnung des Spektrums aus den Parametern des Spinsystems.

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, 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

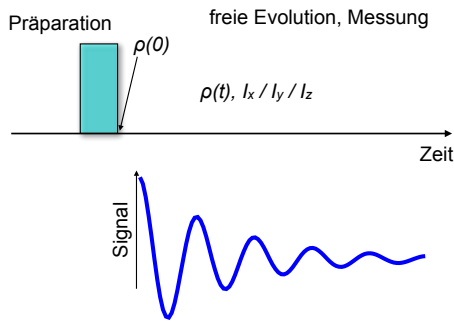


Abbildung 3.22: Schema zur Berechnung des Spektrums.

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 (→ Abb. 3.22). 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. Sie kann aber auch dazu genutzt werden, um Informationen zu erhalten, welche über die CW-Methode nicht zugänglich sind, wie z.B. bei der mehrdimensionalen Spektroskopie (→ Kap. 5).

3.4.2 Spin-Zustände

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

de aufgespannt, die wir je nach Kontext mit

$$\begin{matrix} |+\frac{1}{2}\rangle \\ |-\frac{1}{2}\rangle \end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix} |\alpha\rangle \\ |\beta\rangle \end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{matrix}$$

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

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

beziehungsweise den adjungierten Zustand

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

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 Zustandsfunktionen als Vektoren auszudrücken,

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

Die Adjungierte ist

$$\langle\Psi| \rightarrow \Psi^\dagger = (c_1^*, c_2^*).$$

Für Spins $I > 1/2$ schreibt man die Spin-Zustände oft explizit mit Hilfe der Spinquantenzahl I und der magnetischen Quantenzahl m , d.h. des Eigenwertes von I_z , als $|\Psi_{I,m}\rangle = |I, m\rangle$. Es gilt

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

d.h. die $|I, m\rangle$ sind simultan Eigenfunktionen von \hat{I}^2 und \hat{I}_z . Diese Operatoren können somit gleichzeitig scharf 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 $\hat{}$ gekennzeichnet.

3.4.3 Spin-Operatoren

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

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

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

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 berechnen wir explizit die Matrixelemente des Leiteroperators I_+ für einen Spin $1/2$:

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

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

3.4.4 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

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

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

$$\langle I_x \rangle = \langle \Psi | I_x | \Psi \rangle$$

$$= \frac{1}{5} \left[\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} \right]$$

$$= \frac{1}{10}(2+2) = \frac{2}{5}.$$

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:

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

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.

3.4.5 Definition des Dichteoperators

Ein geeigneter Formalismus [9] verwendet den Dichteoperator. Er kann definiert werden mit Hilfe der bra-ket Schreibweise

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

Für einen 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 $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ wird z.B. das Matrixelement $\rho_{\uparrow\uparrow}$

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

wobei die Orthonormalität der Zustände benutzt wurde, $\langle\uparrow|\downarrow\rangle = \langle\downarrow|\uparrow\rangle = 0$. Analog erhalten wir

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

oder in Matrixschreibweise

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

Allgemein sind die Elemente des Dichteoperators eines reinen Zustandes 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.

3.4.6 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 1:1 Beziehung zwischen der Zustandsfunktion und dem Dichteoperator.

Superpositionszustände (=Überlagerungszustände) zeichnen sich dadurch aus, dass die zugehörigen Dichteoperatoren nicht nur Diagonalelemente enthalten, sondern auch Außerdiagonalelemente.

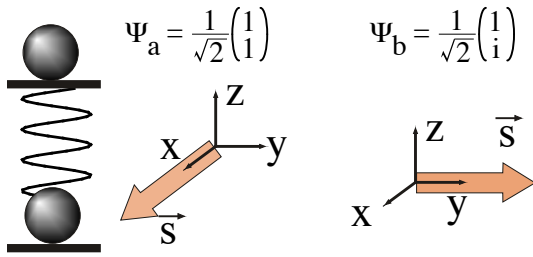


Abbildung 3.23: Beschreibung einer Spinpolarisation $\parallel x$ und $\parallel y$.

Wir betrachten als Beispiel den Zustand

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

welcher ein Eigenzustand des Spinoperators I_x ist. Der entsprechende Dichteoperator ist

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

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

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

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

Die Dichtematrix

$$\rho_a = \frac{1}{2} \mathbf{1} + I_x$$

entspricht physikalisch einem Spin, der in x -Richtung orientiert ist. Analog erhält man für den in y -Richtung polarisierten Spin, also einem Zustand

$$\Psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + i|\downarrow\rangle)$$

den Dichteoperator

$$\rho_b = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \mathbf{1} + I_y.$$

3.4.7 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,

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

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 φ 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

- die Außerdiagonalelemente nur Differenzen zwischen den Phasen enthalten. Im Gegensatz zu Zustandsfunktionen, bei denen Zustände $\Psi' = e^{i\phi}\Psi$ mit beliebigen globalen Phasen ϕ identische physikalische Zustände bezeichnen, sind somit Dichteoperatoren eindeutig, d.h. jeder physikalische Zustand wird durch genau einen Dichteoperator beschrieben.

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.

3.4.8 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 dem Einheitsoperator $\mathbf{1}$. Wir schreiben die Entwicklungskoeffizienten als u, v , und w , so dass der Dichteoperator folgende Form erhält:

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

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

Die Diagonalelemente des Dichteoperators stellen Populationswahrscheinlichkeiten dar, z.B. ρ_{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. Dies ist identisch mit der Normierungsbedingung für die Zustandsfunktion, $|\Psi|^2 = \sum_i |c_i|^2 = 1$.

Damit ist der Koeffizient a der Einheitsmatrix festgelegt als

$$a = \frac{1}{Sp(\mathbf{1})} = \frac{1}{2I+1} = \frac{1}{2}$$

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

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

Der Einheitsoperator $\mathbf{1}$ vertauscht mit dem Hamiltonoperator und ist somit zeitunabhängig. Außerdem trägt er zu keiner beobachtbaren Größe bei. Im Sinne einer Abkürzung ist es deshalb üblich, diesen Teil des Dichteoperators wegzulassen 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 Erwartungswerte für die transversalen Komponenten verschwinden,

$$\langle I_x \rangle = tr\{\rho I_x\} = \langle I_y \rangle = 0.$$

Die Diagonalelemente des reduzierten Dichteoperators können kleiner, gleich Null (für $w = 0$) 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 ρ und ρ' .

3.5 Rechnen mit dem Dichteoperator

3.5.1 Bewegungsgleichung

Ausgangspunkt für die Zeitentwicklung des Dichteoperators ist die Schrödingergleichung für die Zustandsfunktion,

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

wobei hier (wie meistens) Einheiten mit $\hbar = 1$ verwendet werden. In bra-ket Schreibweise entspricht dies

$$\frac{d}{dt}|\Psi\rangle = -i\mathcal{H}|\Psi\rangle, \quad \frac{d}{dt}\langle\Psi| = i\langle\Psi|\mathcal{H}.$$

Für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator \mathcal{H} lautet die Lösung

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

Durch einsetzen und anwenden der Kettenregel erhalten wir die Bewegungsgleichung für den Dichteoperator:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \frac{d}{dt}(|\Psi\rangle\langle\Psi|) \\ &= -i\mathcal{H}|\Psi\rangle\langle\Psi| + |\Psi\rangle\langle\Psi|i\mathcal{H} \\ &= -i[\mathcal{H}, \rho]. \end{aligned} \quad (3.7)$$

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 erhält man durch Einsetzen der Lösung der Schrödingergleichung für die Zustandsfunktion Ψ :

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

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

$$\begin{aligned} e^{i\mathcal{H}t} &= \exp\left(i\begin{pmatrix} \mathcal{E}_1 & & \\ & \mathcal{E}_2 & \\ & & \ddots \end{pmatrix}t\right) \\ &= \begin{pmatrix} e^{i\mathcal{H}_{11}t} & & \\ & e^{i\mathcal{H}_{22}t} & \\ & & \ddots \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Das kann man kompakt schreiben als

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

Wenn wir den Dichteoperator in der gleichen Basis schreiben, können wir damit die Lösung der Liouville-Gleichung als

$$\begin{aligned}\rho_{m,n}(t) &= \sum_j \sum_k \left(e^{-i\mathcal{H}t} \right)_{mj} \rho_{jk}(0) \left(e^{-i\mathcal{H}t} \right)_{kn} \\ &= \sum_j \sum_k e^{-i\mathcal{E}_m t} \delta_{m,j} \rho_{jk}(0) e^{i\mathcal{E}_n t} \delta_{k,n} \\ &= e^{-i\mathcal{E}_m t} \rho_{m,n}(0) e^{i\mathcal{E}_n t} \\ &= \rho_{m,n}(0) e^{-i(\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n)t}\end{aligned}$$

schreiben. Die Entwicklungsfrequenzen

$$\omega_{m,n} = \mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n$$

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 ρ beschrieben wird, kann ebenfalls aus der Definition des Dichteoperators hergeleitet werden. Man findet

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

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

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

sieht. Daraus folgt zum Beispiel

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

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

mit

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

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.

3.5.4 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:

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

in exakter Analogie zur klassischen Rechnung. Die Lösung lautet somit

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

und beschreibt die Larmor-Präzession, analog zur klassischen Rechnung in Kapitel 3.1.2.

In gleicher Weise kann der Effekt eines RF-Pulses berechnet werden. Bei resonanter Einstrahlung beträgt der Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem

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

Ist das System zu Beginn entlang dem statischen Magnetfeld orientiert, d.h. $u(0) = v(0) = 0$, $w(0) = 1$, so entwickelt es sich wie

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

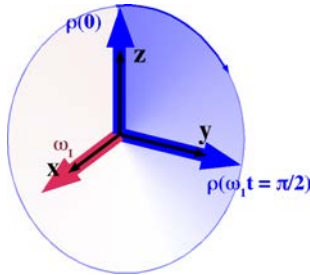


Abbildung 3.24: Evolution eines Spins während eines RF Pulses.

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 einer Zeit $2\pi/\omega_1$ hat sie eine volle Drehung durchgeführt und befindet sich wieder entlang der z -Achse. Dies entspricht der Rabi-Oszillation, die bereits in Kapitel 3.1 beschrieben wurde.

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 Operator 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

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

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 dem Resultat der klassischen Rechnung in Kapitel 3.1.2.

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

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

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

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

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

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\mathcal{E}_i/k_B T}$$

des i -ten Niveaus unseres Spinsystems angibt. Hier ist der Normierungsfaktor

$$Z = \sum_i e^{-\mathcal{E}_i/k_B T} = \text{Sp}\{e^{-\mathcal{H}/k_B T}\}$$

die aus der statistischen Mechanik bekannte Zustandssumme.

In der Kernspinresonanz sind die Energien $h\nu = \hbar\omega$ (d.h. der Zähler in den Exponenten) normalerweise deutlich kleiner als die thermischen Energien $k_B T$. Dies gilt zum mindesten so lange wie

$$T > \frac{h \cdot 1 \text{ GHz}}{k_B} \approx 50 \text{ mK}$$

gilt, also für die große Mehrheit der NMR Experimente. Deshalb gilt allgemein die Hochtemperaturnäherung

$$\Delta\mathcal{E} = \hbar\omega_0 \ll k_B T,$$

so dass die Exponentialfunktion entwickelt werden kann als

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

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

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

Wir können somit schreiben

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

Da die Einheitsmatrix mit jedem Operator kommutiert und somit zur Zeitentwicklung nichts beiträgt, lässt man den ersten Term 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 (Ausnahmen: z.B. Empfindlichkeits-Berechnungen, 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 Der Pulspropagator

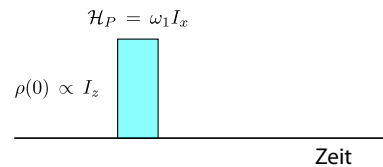


Abbildung 3.25: Puls-Anregung aus dem Gleichgewicht.

Als nächstes regen wir das System an, indem wir einen Radiofrequenzpuls anlegen. 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 2×2 Matrix sind bekanntlich gegeben durch die Säkulargleichung $\det(\mathcal{H}_P - \lambda \mathbf{1}) = 0$, d.h.

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

Die Eigenvektoren ξ erhält man entweder aus der Eigenwertgleichung oder geometrisch: Sie müssen den Zuständen \uparrow , resp. \downarrow zum effektiven Feld entsprechen. Für den Eigenwert $\lambda_+ = +\omega_1/2$ liefert

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

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

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

entsprechen also tatsächlich symmetrischen und antisymmetrischen Überlagerungszuständen.

3.5.8 Transformation auf Diagonalform

Wir können Eigenwerte und Eigenvektoren in Matrixform schreiben. Für unser einfaches 2×2 Problem lauten sie

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

Λ ist somit eine Diagonalmatrix, welche auf der Diagonalen die Eigenwerte enthält, und T enthält die Eigenvektoren als Spalten. Kennt man die Eigenvektoren einer beliebigen (diagonalisierbare) Matrix M , kann man sie somit auf Diagonalform transformieren. Dafür schreibt man das Eigenwertproblem als

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

Im Fall des Hamiltonoperators \mathcal{H}_P kann man damit nicht nur den Hamiltonoperator 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.

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

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 den Fall des Puls-Propagators gilt $T = T^\dagger = T^{-1}$. Wir verifizieren diese Beziehung, indem wir T^2 berechnen:

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

Damit finden wir für unser Beispiel

$$\begin{aligned} e^{-i\mathcal{H}_P t} &= e^{-i\omega_1 I_x t} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\omega_1 t/2} & 0 \\ 0 & e^{+i\omega_1 t/2} \end{pmatrix} \\ &\quad \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{\omega_1 t}{2} & -i \sin \frac{\omega_1 t}{2} \\ -i \sin \frac{\omega_1 t}{2} & \cos \frac{\omega_1 t}{2} \end{pmatrix} \\ &= \cos \frac{\omega_1 t}{2} \mathbf{1} - 2i \sin \frac{\omega_1 t}{2} I_x. \end{aligned} \quad (3.8)$$

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

3.5.9 Rotationen durch RF Pulse

Gleichung (3.8) erlaubt die Berechnung des Zustands des Systems nach dem RF Puls:

$$e^{-i\mathcal{H}_0 t} I_z e^{i\mathcal{H}_0 t} = \cos^2 \frac{\omega_1 t}{2} I_z + 4 \sin^2 \frac{\omega_1 t}{2} I_x I_z I_x + 2i \sin \frac{\omega_1 t}{2} \cos \frac{\omega_1 t}{2} [I_z, I_x].$$

Mi elementarer Trigonometrie kann man dies umformen zu

$$e^{-i\mathcal{H}_0 t} I_z e^{i\mathcal{H}_0 t} = I_z \cos(\omega_1 t) + I_y \sin(\omega_1 t).$$

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

$$P_\alpha = e^{-i\mathcal{H}_0 t} = e^{-i\phi I_\alpha}.$$

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 (α) und den Flipwinkel (ϕ). Man schreibt diese z.B. in der Form $(90^\circ)_x$ oder $(\frac{\pi}{2})_{-y}$ bzw. X_{90° oder $(-Y)\pi/2$.

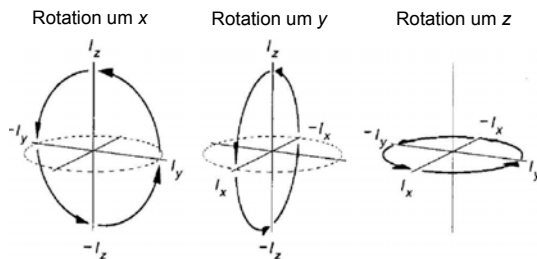


Abbildung 3.26: Rotationen durch RF Pulse.

Abb. 3.26 zeigt, wie unterschiedliche Pulse die Spins um die entsprechenden Achsen drehen. Dies stimmt überein mit dem Resultat der klassischen Rechnung in Kap. 3.1.8.

3.5.10 Exponentialoperatoren

Die Bewegungsgleichung der Dichtematrix (3.7), 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 ρ in der Zeit entwickelt, wird Propagator genannt.

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

- Einschoben des Einheitsoperators $\mathbf{1} = e^{-A} e^A$
- Vertauschungsrelationen

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.

Beweis: 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

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

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

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

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

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

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

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

wobei $\cdot = (\alpha, \beta)$. In der üblichen Basis $(\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta)$ erhalten wir somit

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

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

und

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

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 1024×1024 , 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

$$A_\alpha \otimes X_\beta =$$

$$\begin{pmatrix} (A_\alpha)_{11}(X_\beta) & (A_\alpha)_{12}(X_\beta) & \cdots & (A_\alpha)_{1n}(X_\beta) \\ (A_\alpha)_{21}(X_\beta) & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ (A_\alpha)_{n1}(X_\beta) & \cdots & \cdots & (A_\alpha)_{nn}(X_\beta) \end{pmatrix}.$$

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 $\langle A \rangle = Sp[\rho A]$ benötigt wird. Beispiele dafür werden im Kapitel 4 gezeigt.

3.6.3 Dipol-Dipol Hamiltonoperator

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

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

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

$$\vec{\mu}_1 \rightarrow \gamma_1 \hbar \vec{I}_1, \quad \vec{\mu}_2 \rightarrow \gamma_2 \hbar \vec{I}_2.$$

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

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

Da für den zweiten Term zunächst auf die Verbindungsachse zwischen den beiden Spins projiziert wird, spielt hier das Koordinatensystem eine Rolle.

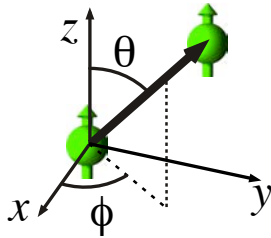


Abbildung 3.27: Koordinatensystem für die Berechnung des Dipol-Dipol Operators.

Wir wählen wie üblich ein Koordinatensystem, dessen z -Achse parallel zum äußeren Magnetfeld liegt. Der Verbindungsvektor zwischen den Kernen

soll einen Winkel θ 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

$$(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12}) =$$

$$\gamma_1 \hbar r_{12} (I_{1x} \sin \theta \cos \varphi + I_{1y} \sin \theta \sin \varphi + I_{1z} \cos \theta).$$

Für die explizite Berechnung des Hamiltonoperators definieren wir die Kopplungskonstante

$$\omega_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3}.$$

Außerdem schreiben wir die transversalen Operatoren in der Form

$$\begin{aligned} I_{1x} \cos \varphi &= \frac{1}{4}(I_{1+} + I_{1-})(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \\ I_{1y} \sin \varphi &= \frac{1}{4}(-I_{1+} + I_{1-})(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}). \end{aligned}$$

Daraus erhalten wir

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

Damit wird der Dipoloperator

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

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.

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: θ, φ 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. Die Transformationseigenschaften der beiden Teile sind jeweils entgegengesetzt; wenn beide gleich transformiert werden, bleibt das Produkt somit invariant.

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

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

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

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

und damit sehr viel kleiner als der Beitrag der ersten Ordnung ($\approx 10^5 \text{s}^{-1}$) ist. Physikalisch kann man sich das so vorstellen, dass die Spins um das Magnetfeld rotieren und für die Wechselwirkung deshalb nur der zeitliche Mittelwert, d.h. die Projektion auf die z-Achse, eine Rolle spielt. Die Terme C, D, E, F müssen aus diesem Grund für die Berechnung der Zeitentwicklung oder 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 θ zwischen Verbindungsachse und Magnetfeld wie $(1 - 3 \cos^2 \theta)/2$.

3.6.5 Energien und Eigenzustände

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

$$\begin{aligned} &|\alpha\alpha\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle), \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle), |\beta\beta\rangle, \end{aligned}$$

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

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

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:

$$\mathcal{H}_{dd}^s = T^{-1} \mathcal{H}_{dd} T$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\
 &\cdot \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & -1 & \\ & -1 & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\
 &= -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\
 &\cdot \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \frac{-2}{\sqrt{2}} & & \\ & \frac{-2}{\sqrt{2}} & & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \\
 &= -\frac{\omega_d}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -2 & & \\ & & 0 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

3.6.6 Frequenzen und Amplituden

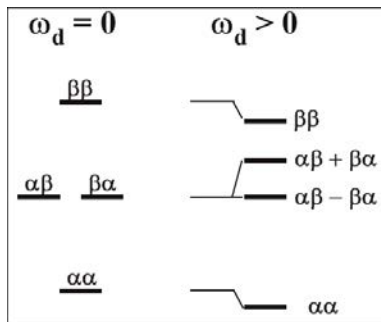


Abbildung 3.28: Verschiebung der Zustände durch die dd-Wechselwirkung.

Die Eigenwerte sind

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

Wie in Abb. 3.28 gezeigt, reduziert die Kopplung die Energie der zwei Zustände mit parallelem Spin, 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 Anfangsdichteoperator 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

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

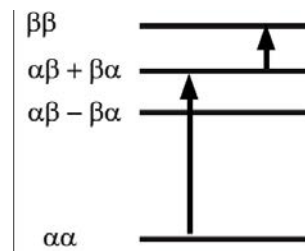


Abbildung 3.29: Erlaubte Übergänge in einem Dipol-gekoppelten Spin-Paar.

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, d.h. der Gesamtspin beträgt $I = 1$. 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). Der vierte Zustand, die antisymmetrische Linearkombination, entspricht dem Spin-Singulett mit $I = 0$. Da der Spin verschwindet, ist auch das Dipolmoment $=0$, d.h. dieser Zustand koppelt weder an das statische Magnetfeld noch an ein RF-Feld.