

## **4. Quantenmechanische Beschreibung**

<b>4.</b>	<b>Quantenmechanische Beschreibung</b>	<b>1</b>
<b>4.1</b>	<b>Der Dichteoperator</b>	<b>2</b>
4.1.1	Spin-Operatoren	2
4.1.2	Beschreibung eines Ensembles	2
4.1.3	Definition des Dichteoperators	3
4.1.4	Beispiele	7
<b>4.2</b>	<b>Wechselwirkungen für einzelne Spins</b>	<b>9</b>
4.2.1	Zeeman-Wechselwirkung	9
4.2.2	Verstimmungsabhängigkeit	10
4.2.3	Quadrupol-Wechselwirkung	11
4.2.4	Reine Quadrupolresonanz	13
4.2.5	Quadrupolwechselwirkung im starken Magnetfeld	14
<b>4.3</b>	<b>Dipol-Dipol Kopplung</b>	<b>17</b>
4.3.1	Hamiltonoperator	17
4.3.2	Dipolkopplung zwischen identischen Spins im starken Magnetfeld	18
4.3.3	Unterschiedliche Spins	19
4.3.4	Übergangsfrequenzen	21
4.3.5	Skalare Kopplung	22
<b>4.4</b>	<b>Berechnung von Spektren</b>	<b>25</b>
4.4.1	Vorgehen	25
4.4.2	Evolution eines Spins $I=1/2$	25
4.4.3	Detektion	26
4.4.4	Das AX System	28
4.4.5	Matrixdarstellung von Operatoren Systemen mit mehreren Spins	29
4.4.6	Direktes Produkt	30
4.4.7	FID und Spektrum für das gekoppelte Spinsystem	31
4.4.8	Berechnung ohne Matrixdarstellung	32

## 4.1 Der Dichteoperator

### 4.1.1 Spin-Operatoren

Wie für andere Drehimpulse auch für den Spin die Vertauschungsregeln

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

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

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

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

In vielen Fällen ist es auch nützlich, die Operatoren

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

zu verwenden.

### 4.1.2 Beschreibung eines Ensembles

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

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

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

Man könnte versucht sein, diesen Zustand mit der Funktion

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

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

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

Man würde also voraussagen, daß ein Dipolmoment in Richtung der x-Achse vorliegen würde. Dies entspricht nicht der Beobachtung und zeigt, daß unsere Beschreibung des Zustandes mit obiger Funktion falsch ist. Korrekterweise müsste man für jeden einzelnen Spin die entsprechende Komponente ausrechnen und die Resultate addieren.

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

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.

#### 4.1.3 Definition des Dichteoperators

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

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

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

Für ein einzelnen Spin im Zustand

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

wird der Dichteoperator

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

Die Matrixelemente sind

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

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

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

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

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

oder in Matrixschreibweise

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

Allgemein sind die Elemente des Dichteoperators gegeben durch

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

wobei  $c_i$  die Entwicklungskoeffizienten darstellen. 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.

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

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

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

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

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

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

### **Z: Relaxation / Wechselwirkung**

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

#### Darstellung von Zuständen

Wie jeder quantenmechanische Operator kann auch der Dichteoperator in einem geeigneten Satz von Basisoperatoren aufgespannt werden. Im Fall eines Spin-1/2 Systems sind die sinnvollen Basisoperatoren offensichtlich die Spin-Operatoren  $I_x$ ,  $I_y$  und  $I_z$ . Wir schreiben die Entwicklungskoeffizienten als  $u$ ,  $v$ , und  $w$ , so daß der

Dichteoperator folgende Form erhält

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

Die Diagonalelemente des Dichteoperators stellen Populationswahrscheinlichkeiten dar, z.B.  $\rho_{11}$  die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Atom im Grundzustand befindet.

Die Summe der Diagonalelemente muß deshalb immer gleich 1 sein,

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

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

wird

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

Der Einheitsoperator  $\mathbf{1}$  ist zeitunabhängig und trägt zu keiner beobachtbaren Größe bei; Im Sinne einer Abkürzung ist es deshalb häufig einfacher, diesen Teil des Dichteoperators herauszulösen und den reduzierten Dichteoperator

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

zu betrachten, dessen Spur verschwindet.

Als Beispiel betrachten wir unser Standardensemble:

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

Die Diagonalelemente können somit kleiner, gleich oder größer als Null sein. Sie stellen somit nicht Populationen dar. In Experimenten misst man aber meist nicht Populationen, sondern Populationsdifferenzen, und diese sind die gleichen bei  $\rho$  und  $\rho'$ .

Die Entwicklungskoeffizienten  $u$ ,  $v$  und  $w$  sind die Erwartungswerte der 3 kartesischen Komponenten des Drehimpulsvektors.

Rechenregeln für den Dichteoperator

Ausgehend von der Schrödingergleichung

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

welche bekanntlich die Lösung

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

hat, finden wir die Bewegungsgleichung für den Dichteoperator als

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

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

Die Lösung finden wir durch Einsetzen der Lösung der Schrödingergleichung für die

$$\text{Zustandsfunktion } \Psi = \sum_i c_i \psi_i :$$

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

Der Erwartungswert einer Observablen  $A$  für den Zustand, welcher durch den Dichteoperator  $\rho$  beschrieben wird, kann ebenfalls aus der Definition des

Dichteoperators hergeleitet werden. Man findet

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

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

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

Daraus folgt zum Beispiel

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

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

#### 4.1.4 Beispiele

- Erwartungswert der x-Komponente für das 3-Spin Ensemble.

$$\text{Lösung: } \langle I_x \rangle = \text{Sp}\{\hat{I}_x \rho\} = \text{Sp}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2/3 & 0 \\ 0 & 1/3 \end{pmatrix}\right\} = \text{Sp}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1/3 \\ 2/3 & 0 \end{pmatrix}\right\} = 0$$

Dies ist offenbar in besserer Übereinstimmung mit den Erwartungen als bei der Berechnung mit Hilfe der Wellenfunktion.

2) Gegeben sein ein Zustand  $|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + i|2\rangle)$ . Schreiben Sie den entsprechenden Dichteoperator.

$$\text{Lösung: } \rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix}$$

3) Welche Wellenfunktion entspricht dem Dichteoperator  $\rho = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$  ?

Lösung: keine !!

4) Berechnen Sie die Zeitentwicklung des Dichteoperators in der Eigenbasis des Hamiltonoperators.

$$\text{Lösung: } \rho(t) = \begin{pmatrix} e^{-i\mathcal{H}_{11}t} & 0 \\ 0 & e^{-i\mathcal{H}_{22}t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11}(0) & \rho_{12}(0) \\ \rho_{21}(0) & \rho_{22}(0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\mathcal{H}_{11}t} & 0 \\ 0 & e^{i\mathcal{H}_{22}t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{11}(0) & \rho_{12}(0)e^{i\Delta\omega t} \\ \rho_{21}(0)e^{-i\Delta\omega t} & \rho_{22}(0) \end{pmatrix},$$

mit  $\Delta\omega = \mathcal{H}_{22} - \mathcal{H}_{11}$  ( $\hbar = 1$ ).

5) Überprüfen Sie damit die Schrödingergleichung.

$$\text{Lösung: } \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = \begin{pmatrix} 0 & i\Delta\omega\rho_{12}(t) \\ -i\Delta\omega\rho_{21}(t) & 0 \end{pmatrix}$$

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

$$= -i\left[\begin{pmatrix} H_{11} & 0 \\ 0 & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \rho_{12}(t) \\ \rho_{21}(t) & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & \rho_{12}(t) \\ \rho_{21}(t) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{11} & 0 \\ 0 & H_{22} \end{pmatrix}\right]$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & i\Delta\omega\rho_{12}(t) \\ -i\Delta\omega\rho_{21}(t) & 0 \end{pmatrix}$$

## 4.2 Wechselwirkungen für einzelne Spins

### 4.2.1 Zeeman-Wechselwirkung

Wie bereits diskutiert hat die Zeeman-Wechselwirkung in der Quantenmechanik die Form

$$\mathcal{H}_Z = \omega_0 I_z .$$

Im rotierenden Koordinatensystem entspricht dies

$$\mathcal{H}_Z = \Delta\omega_0 I_z .$$

Die Kopplung ans RF Feld wird im rotierenden Koordinatensystem geschrieben als

$$\mathcal{H}_{\text{RF}} = \omega_1 I_x .$$

Somit hat der Hamiltonoperator die Matrixdarstellung

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{RF}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta\omega_0 & \omega_1 \\ \omega_1 & -\Delta\omega_0 \end{pmatrix} .$$

Die Eigenwerte einer solchen 2x2 Matrix sind bekanntlich gegeben durch die Säkulargleichung

$$(\Delta\omega_0 - 2\lambda)(-\Delta\omega_0 - 2\lambda) - \omega_1^2 = 4\lambda^2 - \Delta\omega_0^2 - \omega_1^2 = 0 .$$

Die Lösungen sind somit

$$\lambda_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta\omega_0^2 + \omega_1^2} = \pm \frac{\omega_{\text{eff}}}{2} .$$

Dies entspricht auch dem Resultat aus der klassischen Analyse: Das effektive Feld ist gegeben durch die Vektorsumme der beiden Komponenten.

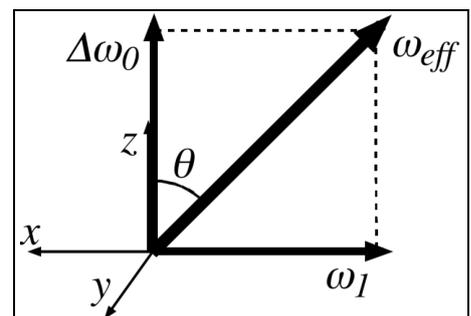
Diese geometrische Lösung entspricht den Eigenvektoren des quantenmechanischen Systems. Wir erhalten sie als Funktion des Winkels  $\theta$  zu

$$\xi_+ = \begin{pmatrix} \cos \theta / 2 \\ \sin \theta / 2 \end{pmatrix} \quad \xi_- = \begin{pmatrix} -\sin \theta / 2 \\ \cos \theta / 2 \end{pmatrix} ,$$

mit

$$\tan \theta = \omega_1 / \Delta\omega_0 .$$

Als Beispiel berechnen wir



$$\begin{aligned} \mathcal{H}\xi_+ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta\omega_0 & \omega_1 \\ \omega_1 & -\Delta\omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta/2 \\ \sin\theta/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \Delta\omega_0 \cos\theta/2 + \omega_1 \sin\theta/2 \\ \omega_1 \cos\theta/2 - \Delta\omega_0 \sin\theta/2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\omega_{\text{eff}}}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\theta/2 + \sin\theta \sin\theta/2 \\ \sin\theta \cos\theta/2 - \cos\theta \sin\theta/2 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Wir verwenden die Ausdrücke

$$\cos 2\alpha = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha, \quad \sin 2\alpha = 2 \sin \alpha \cos \alpha,$$

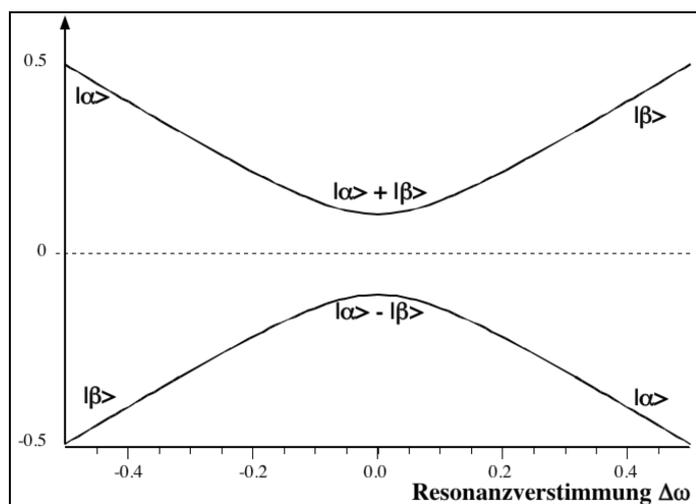
und erhalten

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\xi_+ &= \frac{\omega_{\text{eff}}}{2} \begin{pmatrix} \cos^2 \theta/2 \cos\theta/2 - \sin^2 \theta/2 \cos\theta/2 + 2 \sin^2 \theta/2 \cos\theta/2 \\ 2 \sin\theta/2 \cos^2 \theta/2 - \cos^2 \theta/2 \sin\theta/2 + \sin^2 \theta/2 \sin\theta/2 \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\omega_{\text{eff}}}{2} \begin{pmatrix} \cos^2 \theta/2 \cos\theta/2 + \sin^2 \theta/2 \cos\theta/2 \\ \sin\theta/2 \cos^2 \theta/2 + \sin^2 \theta/2 \sin\theta/2 \end{pmatrix} = \frac{\omega_{\text{eff}}}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta/2 \\ \sin\theta/2 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

#### 4.2.2 Verstimmungsabhängigkeit

Der Mischwinkel  $\theta$  variiert als Funktion der Verstimmung zwischen 0 und  $\pi$  und erreicht  $\pi/2$  auf der Resonanz. Die Eigenvektoren sind für große Verstimmung  $\Delta\omega_0 \gg \omega_1$

$$\begin{aligned} \xi_+(\theta=0) &\approx \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \xi_-(\theta=0) &\approx \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$



resp. in erster Ordnung ( $\cos\theta/2 \approx 1$ ,  $\sin\theta/2 \approx \theta/2 \approx \tan(\theta/2) \approx \tan(\theta)/2$ :

$$\xi_+(\theta) \approx \begin{pmatrix} 1 \\ \omega_1 / 2\Delta\omega_0 \end{pmatrix} \quad \xi_-(\theta) \approx \begin{pmatrix} -\omega_1 / 2\Delta\omega_0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Auf der Resonanz werden sie

$$\xi_+(\pi/2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \xi_-(\pi/2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Und für negative Verstimmungen

$$\xi_+(\theta \rightarrow \pi) \approx \begin{pmatrix} \omega_1 / 2\Delta\omega_0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \xi_-(\theta \rightarrow \pi) = \begin{pmatrix} -1 \\ \omega_1 / 2\Delta\omega_0 \end{pmatrix} .$$

Offenbar geht also der eine Eigenzustand kontinuierlich in den anderen über wenn die Resonanzfrequenz durchquert wird. Dies kann so verstanden werden, daß die Eigenzustände immer in Richtung des äußeren Feldes orientiert sind. Wenn es seine Richtung um 180 Grad ändert folgen ihm die Eigenzustände.

### 4.2.3 Quadrupol-Wechselwirkung

Wie im Kapitel 3 gezeigt kann man klassisch die Kern-Quadrupol Wechselwirkung schreiben als

$$\mathcal{E}^{(2)} = 1/6 \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} .$$

Für die quantenmechanische Beschreibung müssen wir einen Operator für das Kern-Quadrupolmoment  $Q$  einführen. Das Quadrupolmoment ist gemäß Herleitung ein irreduzibler Tensor zweiter Stufe. Da der einzige Freiheitsgrad des Kerns die Spinkoordinaten sind, muß es gemäß dem Wigner-Eckart Theorem einen entsprechenden Spinoperator geben, welcher die Wechselwirkung darstellt. Dieser Operator ist

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[ \frac{3}{2} (\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{I}_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \hat{I}^2 \right]$$

Die Konstante  $Q$  bezeichnet das Quadrupolmoment des Kerns. Sie ist der einzige Parameter, der vom Kern abhängt.

Im Hauptachsensystem des elektrischen Feldgradiententensors gilt demnach für den Hamiltonoperator (da hier  $V_{\alpha\beta} = V_{\alpha\alpha} \delta_{\alpha\beta}$ )

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= 1/6 (V_{xx} Q_{xx} + V_{yy} Q_{yy} + V_{zz} Q_{zz}) . \\ &= \frac{eQ}{6I(2I-1)} [V_{xx} (3 \hat{I}_x^2 - \hat{I}^2) + V_{yy} (3 \hat{I}_y^2 - \hat{I}^2) + V_{zz} (3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2)] . \end{aligned}$$

Eine alternative Form der Operatoren ist (hier als Beispiel für die z-Komponente:

$$3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 = 3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2 - \hat{I}_z^2 = 2 \hat{I}_z^2 - \hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2 .$$

Da der isotrope Teil des Feldgradiententensors verschwindet,

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 ,$$

können wir z.B. den Term

$$\frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[ \hat{I}_z^2 - \frac{1}{2} (\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2) \right] (V_{xx} + V_{yy} + V_{zz})$$

zur rechten Seite addieren und erhalten

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{zz} (3 I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy}) (I_x^2 - I_y^2)] .$$

Wir führen außerdem die Abkürzungen

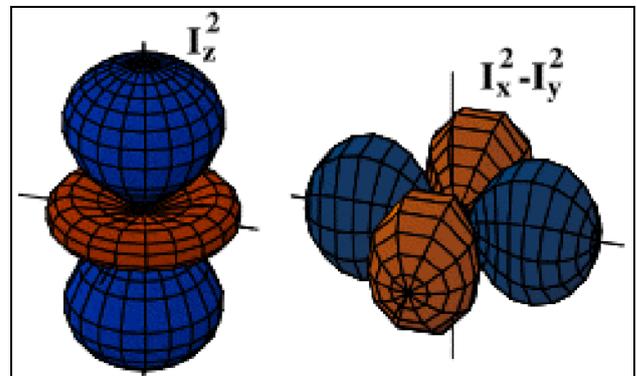
$V_{zz} = eq =$  Elektrischer Feldgradient

$(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = \eta =$  Asymmetrie-Parameter

ein. Dann wird der Quadrupol-Kopplungsoperator

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [(3 I_z^2 - I^2) + \eta (I_x^2 - I_y^2)] .$$

Die beiden Terme beschreiben den Einfluß einer Ladungsverteilung. Für den ersten Term spielt der Unterschied zwischen der Ladung entlang der z-Achse und in der xy-Ebene eine Rolle, der zweite Term beschreibt die unterschiedliche Verteilung in der xy Ebene entlang den beiden Achsen. Dieser Beitrag verschwindet wenn der Asymmetrieparameter verschwindet, d.h. in einem rotationssymmetrischen Fall.



Damit wird auch besser ersichtlich, weshalb der Hamiltonoperator auf diese Form gebracht wurde: Die beiden Operatoren sind so gewählt, daß sie

- spurfrei sind, d.h. sie verschieben die Energien im Mittel nicht
- irreduzibel transformieren, d.h. sie sind Komponenten eines irreduziblen Tensoroperators zweiter Stufe.

Eine andere Darstellung des Hamiltonoperators erhält man mit Hilfe der Operatoren  $I_{\pm}$ . Es gilt

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

Damit wird der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [(3 I_z^2 - I^2) + \eta \frac{1}{2} (I_+^2 + I_-^2)] .$$

#### 4.2.4 Reine Quadrupolresonanz

Untersucht man die Energiedifferenzen in einem System mit Quadrupolkopplung ohne ein statisches äußeres Magnetfeld, so spricht man von reiner Quadrupolresonanz. Wir betrachten hier nur den axial symmetrischen Fall mit  $\eta = 0$ . Dann vereinfacht sich der Hamiltonoperator zu

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3 I_z^2 - I^2) .$$

Da dieser Operator diagonal ist, können wir sogleich die Eigenwerte bestimmen.

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3 m^2 - I(I+1)) .$$

Offenbar sind (außer für  $m=0$ ) immer jeweils zwei Eigenwerte  $\pm m$  entartet.

Die wichtigsten Spins mit Quadrupolwechselwirkung sind  $I = 1, 3/2$  und  $5/2$ .

Für einen Spin 1 erhalten wir offenbar einen zweifach entarteten Zustand, der zu den Eigenwerten  $m = \pm 1$  von  $I_z$  gehört. Die Energie beträgt

**Z: Eigenwerte**

$$E_{\pm 1} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3-2) = \frac{e^2 q Q}{4} (1) .$$

Der dritte Eigenwert (zu  $m=0$ ) beträgt

$$E_0 = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (-2) = \frac{e^2 q Q}{4} (-2) .$$

Übergänge haben die Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1$ . Damit erhalten wir eine Resonanzlinie bei der Frequenz  $\nu = 3 \frac{e^2 q Q}{4}$ .

Für einen Spin  $5/2$  finden wir

**Z: Eigenwerte**

$$E_{\pm 5/2} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3 \cdot 25/4 - 35/4) = \frac{e^2 q Q}{40} 10 .$$

$$E_{\pm 3/2} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3 \cdot 9/4 - 35/4) = \frac{e^2 q Q}{40} (-2) .$$

$$E_{\pm 1/2} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3 \cdot 1/4 - 35/4) = \frac{e^2 q Q}{40} (-8) .$$

Die entsprechenden Übergänge erscheinen bei den Frequenzen  $\frac{e^2 q Q}{40} (6, 12)$ .

**Z: Spektrum**

Ist der Feldgradient nicht axial symmetrisch, d.h.  $\eta \neq 0$ , wird die  $\pm m$  Entartung für ganzzahlige Spins aufgehoben, nicht jedoch für halbzahlige Spins (Kramers-Entartung).

**Z: Entartung**

Die Resonanzfrequenzen hängen damit ab von der Stärke des Quadrupolmomentes  $Q$  und von der Stärke des Feldgradienten  $q$ . Typische Werte sind

Kern	Spin	Frequenzbereich / MHz
$^{14}\text{N}$	1	0-5
$^{35}\text{Cl}$	3/2	25-45
$^{37}\text{Cl}$	3/2	20-35
$^{79}\text{Br}$	3/2	150-300
$^{81}\text{Br}$	3/2	100-250
$^{127}\text{I}$	5/2	170 - 230
		340-460

Die hohen Frequenzen bei den schwereren Kernen sind nicht nur auf die größeren Quadrupolmomente der Kerne zurückzuführen. zusätzlich spielt hier eine Rolle, daß auch die Elektronenhülle der Atome verzerrt wird: Externe Ladungen verformen die Orbitale, so daß die Hüllenelektronen selber auch zum Feldgradienten beitragen.

#### 4.2.5 Quadrupolwechselwirkung im starken Magnetfeld

In einem starken Magnetfeld ist es sinnvoll, die Koordinaten so zu wählen, daß die z-Achse parallel zum Magnetfeld steht. Wir müssen demnach den Quadrupoloperator in das Koordinatensystem des Labors transformieren. Wir betrachten hier wiederum nur den axial symmetrischen Fall mit  $\eta = 0$  und schreiben

**Z: Koordinatensystem**

$$\omega_q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} .$$

Die Winkel  $\theta$  und  $\phi$  sollen die Orientierung der Quadrupol-Hauptachse gegenüber dem Labor-Koordinatensystem beschreiben. Für die Koordinatentransformation gehen

wir von kartesischen  $(x, y, z)$  auf sphärische Koordinaten  $(r, \theta, \phi)$  und verwenden die Operatoren  $I_{\pm}$  anstelle von  $I_x, I_y$ . Der Hamiltonoperator hat dann die Form

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q = \omega_0 I_z \\ + \omega_q \left\{ \frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1) (3 I_z^2 - I(I+1)) \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \sin\theta \cos\theta [(I_z I_+ + I_+ I_z) e^{-i\phi} + (I_z I_- + I_- I_z) e^{i\phi}] \right. \\ \left. + \frac{3}{4} \sin^2\theta [I_+^2 e^{-2i\phi} + I_-^2 e^{2i\phi}] \right\} . \end{aligned}$$

Als Beispiel schreiben wir die Matrixdarstellung für einen Spin  $I=1$ :

$$\begin{aligned} 3 I_z^2 - I(I+1) &= \begin{pmatrix} 1 & & \\ & -2 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \\ (I_z I_+ + I_+ I_z) &= \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \\ (I_z I_- + I_- I_z) &= \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & & \\ & & -1 \end{pmatrix} \\ I_+^2 &= \begin{pmatrix} & & 1 \\ & & \\ & & \end{pmatrix} \quad I_-^2 = \begin{pmatrix} & & \\ & & \\ 1 & & \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Offenbar ist der erste dieser drei Terme diagonal in der Eigenbasis des Zeemanoperators, während der zweite und der dritte Term, welche die magnetische Quantenzahl  $m$  um  $\Delta m = \pm 1$ , resp.  $\Delta m = \pm 2$  ändern, nur Außerdiagonalelemente enthalten. Es läßt sich mit Störungsrechnung zeigen, daß diese Terme in erster Näherung keinen Einfluß auf die Energieeigenwerte haben.

Der Quadrupoloperator erster Ordnung im starken Magnetfeld ist demnach gegeben durch

$$\mathcal{H}_Q^0 = \omega_q \frac{3\cos^2\theta-1}{2} (3 I_z^2 - I(I+1)) .$$

Die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung verschiebt die Energien der reinen Zeemanzustände, wobei Zu-

**Z: Energieniveaus**

stände mit  $\pm m$  um den gleichen Wert (Betrag und Vorzeichen) verschoben werden. Im Falle eines Spins 1 erhalten wir

$$\Delta E_Q^{(1)} = \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} (3m^2 - 2) = \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} (1, -2, 1).$$

Die beiden Übergangsfrequenzen werden somit in entgegengesetzte Richtung verschoben, um

**Z: Spektrum**

$$\Delta\omega_Q^{(0)} = \pm 3 \omega_q \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}.$$

Die wichtigsten Kerne mit Spin  $I=1$  sind  $^2\text{D}$  und  $^{14}\text{N}$ .

Bei halbganzen Spins wird der Übergang zwischen den Zuständen  $m = \pm 1/2$

**Z: Spin 5/2 Energien, Spektrum**

durch die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung nicht beeinflusst, da die Verschiebung nicht vom Vorzeichen der magnetischen Quantenzahl  $m$  abhängt. Die anderen Übergänge werden symmetrisch aufgespalten. Das Spektrum für einen Spin  $5/2$  besteht somit aus 5 getrennten Linien. Der sogenannte Zentralübergang  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  erscheint an der Stelle des isotropen Peaks, während die beiden Linien  $-5/2 \leftrightarrow -3/2$  und  $+3/2 \leftrightarrow +5/2$  zu höheren, resp. niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Dieses Verhalten läßt sich leicht verallgemeinern: Für jeden halbganzen Spin ( $I = 5/2, 7/2, \dots$ ) ist der Zentralübergang nicht verschoben, während die anderen Übergänge symmetrisch zu höheren, resp. tieferen Frequenzen verschoben sind.

Bei ungeordneten Systemen wie Gläsern oder amorphen Materialien sind die äußeren Linien aufgrund der Orientierungsverteilung sehr breit und können häufig nicht beobachtet werden. Beim Zentralübergang beschränkt sich die Linienverbreiterung auf die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung. Diese Linie bleibt deshalb auch in diesen Systemen relativ schmal und ist dann häufig die einzige die beobachtet werden kann.

## 4.3 Dipol-Dipol Kopplung

### 4.3.1 Hamiltonoperator

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

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

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

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

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

**Z: Koordinatensystem**

$$(I_{1z} \cos\theta + I_{1x} \sin\theta \cos\phi + I_{1y} \sin\theta \sin\phi) (I_{2z} \cos\theta + I_{2x} \sin\theta \cos\phi + I_{2y} \sin\theta \sin\phi)$$

enthalten.

Für die explizite Berechnung des Hamiltonoperators definieren wir die Kopplungskonstante

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

Damit erhalten wir

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

Die Form ist offenbar sehr ähnlich wie die eines Quadrupoloperators. Die einzelnen Terme werden gerne mit den Buchstaben des Alphabets bezeichnet: die erste Zeile ent-

spricht dem A und B-Term des "Dipolalphabets", die zweite dem C und D Term und die dritte dem E und F Term. Es handelt sich in beiden Fällen um einen irreduziblen Tensoroperator zweiter Stufe. Man wählt diese Form, weil sie die einfachsten Transformationseigenschaften unter Rotationen besitzt.

### 4.3.2 Dipolkopplung zwischen identischen Spins im starken Magnetfeld

In Abwesenheit eines Magnetfeldes oder für ein Magnetfeld parallel zur Verbindungsachse der Kerne ( $\theta=0$ ) verschwinden der zweite und dritte Term. Die Matrixdarstellung wird dann für zwei Spins  $I_1 = 1/2, I_2 = 1/2$ :

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\mathcal{H}_D^s = U^{-1} \mathcal{H}_D U =$$

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

Die Eigenwerte sind somit  $\frac{\omega_d}{2}(2, 0, -1, -1)$ . **Z: Eigenwerte / Zustände**

Die Zustände mit parallelem Spin werden abgesenkt, der Zustand mit symmetrischer Linearkombination wird angehoben, und der Singulett-Zustand, der durch die antisymmetrische Linearkombination gebildet wird, wird durch die Dipolkopplung nicht verschoben.

Wenn wir zusätzlich die Zeeman-Wechselwirkung berücksichtigen, so spielt wie bei der Quadrupolwechselwirkung die Orientierung des Verbindungsvektors der beiden Spins zum Magnetfeld eine wichtige Rolle. Nur die Terme A und B vertauschen mit dem Zeemanoperator. Da man in den meisten Fällen nur den säkularen Teil des Dipoloperators berücksichtigen muß, reduziert sich somit der effektive Dipoloperator im starken Magnetfeld auf den Ausdruck

$$\mathcal{H}_{dd}^{(1)} = \omega_d (1-3\cos^2\theta) (I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{4}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+}))$$

Die weiteren Terme des "Dipolalphabets" spielen für das Spektrum keine Rolle, sie sind jedoch entscheidend für die Relaxation.

### 4.3.3 Unterschiedliche Spins

Wenn die beiden Spins nicht die gleiche Larmorfrequenz haben, so wird auch der sogenannte Flip-Flop-Term, der Term B des Dipolalphabets nichtsäkulär. Der Hamiltonoperator hat nun die Form

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{dd}^{(1)} = -\omega_1 I_{1z} - \omega_2 I_{2z} + \omega_d (1-3\cos^2\theta) (I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{4}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})) = =$$

$$\begin{pmatrix} -\frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - d & & & & \\ & \frac{-\omega_1 + \omega_2}{2} + d & & d & \\ & & d & & \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} + d \\ & & & & & \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - d \end{pmatrix}.$$

wobei die Abkürzung

$$\omega_d (1-3\cos^2\theta) = 4d$$

verwendet wurde.

Für die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren muß der Hamiltonoperator diagonalisiert werden. Da er nur ein Außerdiagonalelement enthält müssen nur die beiden Zustände  $|\alpha\beta\rangle$  und  $|\beta\alpha\rangle$  linear kombiniert werden. Mit der Abkürzung  $\Delta\omega = (\omega_2 - \omega_1)/2$  wird die mittlere 2x2 Matrix

$$\begin{pmatrix} \Delta\omega + d & d \\ d & -\Delta\omega + d \end{pmatrix}.$$

Die Eigenwerte einer solchen Matrix sind bekanntlich

$$\lambda_{\pm} = d \pm \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2} = d \pm \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2}.$$

Wir definieren außerdem den Mischwinkel

$$\tan\beta = d/\Delta\omega.$$

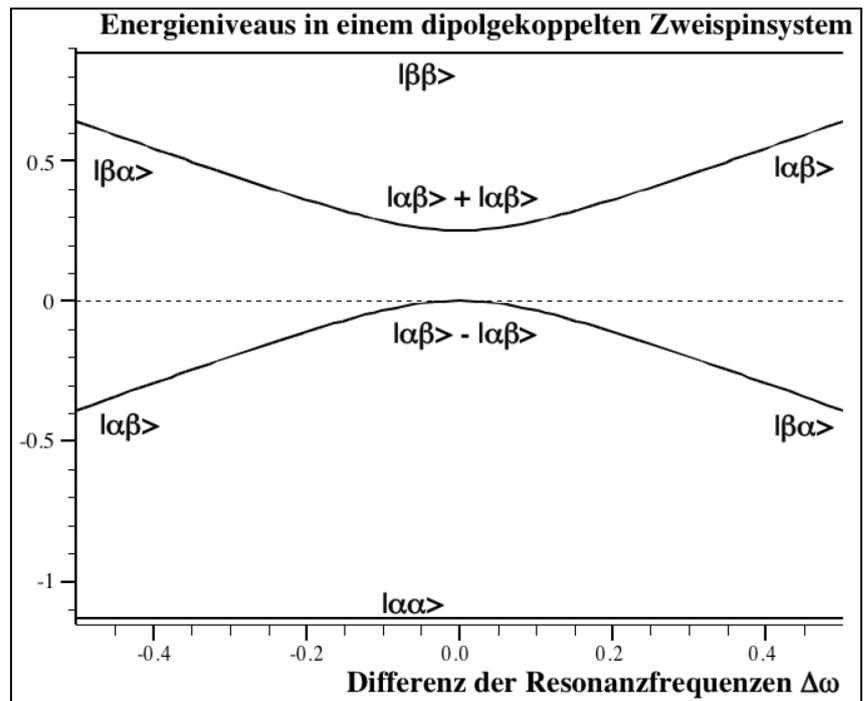
Damit werden die Eigenvektoren der 2x2 Matrix

$$\xi_+ = \begin{pmatrix} \cos\beta/2 \\ \sin\beta/2 \end{pmatrix} \quad \xi_- = \begin{pmatrix} -\sin\beta/2 \\ \cos\beta/2 \end{pmatrix}.$$

Für die gesamte Matrix erhalten wir die Eigenwerte

$$\lambda = \{-(\omega_1 + \omega_2)/2 - d, d - \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2}, d + \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2}, (\omega_1 + \omega_2)/2 - d\}.$$

Die Energien der beiden Zustände mit parallelen Spins,  $\alpha\alpha$  und  $\beta\beta$ , sind unabhängig vom Unterschied der Resonanzfrequenzen. Sie sind durch die Dipolkopplung nach unten verschoben. Die Energien der beiden gemischten Zustände sind durch die Dipolkopplung nach oben verschoben und variieren mit der Differenzfrequenz. In der Nähe der Entartung mischt die Dipolkopplung die beiden Zustände. Bei der exakten Entartung sind die Eigenzustände die symmetrische, resp. antisymmetrische Linearkombination der beiden Produktzustände. Hier findet man offenbar ein "anticrossing" Verhalten. Die antisymmetrische Linearkombination nimmt die Energie 0 an, d.h. sie wird durch die Kopplung nicht mehr beeinflusst. Dieser Zustand entspricht gerade dem Singulett-Zustand des Spinpaars. Er hat somit den Spin 0 und koppelt deshalb an keine äußeren Felder.



#### 4.3.4 Übergangsfrequenzen

Damit werden die Übergangsfrequenzen

$$\omega_{12} = d - \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2} - (-(\omega_1 + \omega_2)/2 - d) = (\omega_1 + \omega_2)/2 + 2d - \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2}$$

$$\omega_{13} = d + \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2} - (-(\omega_1 + \omega_2)/2 - d) = (\omega_1 + \omega_2)/2 + 2d + \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2}$$

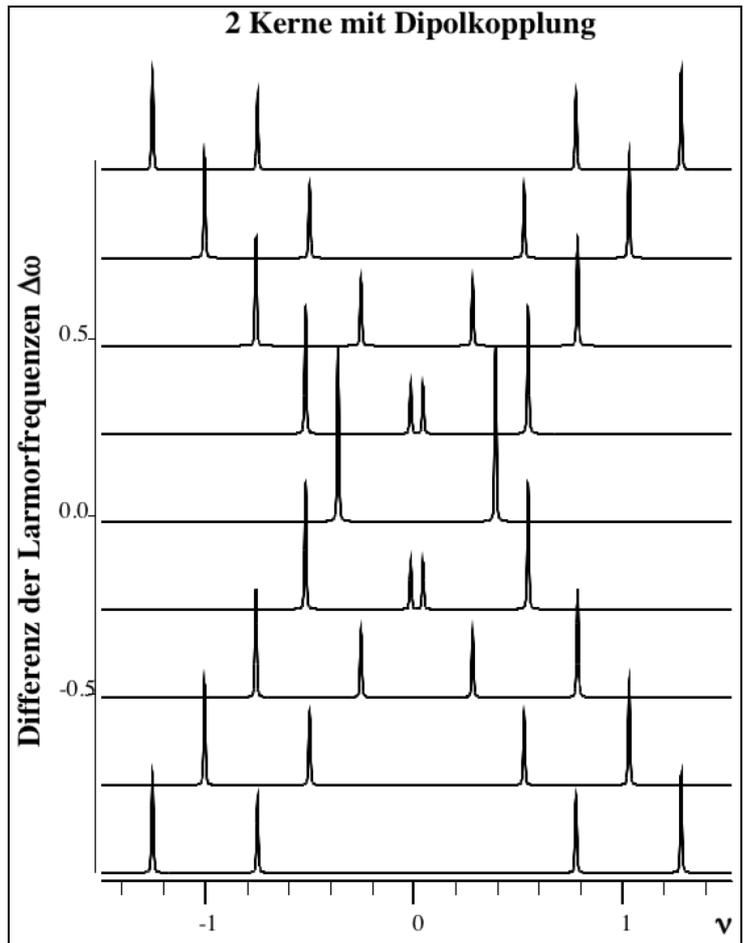
$$\omega_{24} = (\omega_1 + \omega_2)/2 - d - (d - \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2}) = (\omega_1 + \omega_2)/2 - 2d + \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2}$$

$$\omega_{34} = (\omega_1 + \omega_2)/2 - d - (d + \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2}) = (\omega_1 + \omega_2)/2 - 2d - \sqrt{\Delta\omega^2 + d^2}$$

Da die Zustände gemischt sind, sind jetzt Übergänge zwischen den Zuständen  $|\alpha\alpha\rangle$  und  $|\beta\beta\rangle$  zu beiden gemischten Zuständen möglich; das Spektrum von zwei Spins unterschiedlicher Resonanzfrequenz, die durch die Dipolkopplung gekoppelt sind, enthält somit vier Linien.

**Z: Zustände, Übergänge**

Die Einzelheiten der Berechnung der Spektren werden in einem späteren Kapitel diskutiert. Hier wird zunächst nur das Resultat gezeigt. Für große Frequenzdifferenzen finden wir das Spektrum, das wir schon im Rahmen der klassischen Behandlung diskutiert hatten: Jede der beiden Linien spaltet auf in zwei Linien. Bei abnehmender Frequenzdifferenz ändern sich die Intensitäten der beiden Linien: die äußeren werden stärker, die inneren schwächer. Im resonanten Grenzfall finden wir nur noch zwei Linien.



Dieser Grenzfall entspricht dem Fall wo einer der Zustände gerade dem Singulett-Zustand entspricht. Die beiden Linien entsprechen Übergängen vom  $|\alpha\alpha\rangle$  zum Zustand der symmetrischen Linearkombination, resp. von diesem zum  $|\beta\beta\rangle$  Zustand.

Diese drei Zustände bilden ein Spin-Triplett. Alle Übergänge finden innerhalb dieses Multipletts statt.

**Z: Energien für  $\Delta\omega_0=0$**

Da die beiden Resonanzfrequenzen identisch sind, ist der Gesamtspin der beiden Spins eine gute Quantenzahl. Die relativen Intensitäten der andern Linien sind ein Maß für den Singulett / Triplett Charakter der Zustände.

### 4.3.5 Skalare Kopplung

Für zwei Spins, die durch die skalare Kopplung aneinander gekoppelt sind, hat der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_J = J \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 = J (I_{1x} I_{2x} + I_{1y} I_{2y} + I_{1z} I_{2z}) = J (I_{1z} I_{2z} + \frac{1}{2} (I_{1+} I_{2-} + I_{1-} I_{2+}))$$

die Matrixdarstellung

$$\mathcal{H}_J = \frac{J}{4} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & -1 & 2 & \\ & 2 & -1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

Die Energieeigenwerte sind somit  $J/4 (1, 1, 1, -3)$ . Die Eigenvektoren sind die gleichen wie im Falle der Dipolkopplung.

Auch in diesem Fall können wir die Resonanzverstimmung mit der Kopplung kombinieren. Der Hamiltonoperator lautet nun

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_J = \begin{pmatrix} -\frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + \frac{J}{4} & & & & \\ & \frac{-\omega_1 + \omega_2}{2} - \frac{J}{4} & & & \\ & & \frac{J}{2} & & \\ & & & \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} - \frac{J}{4} & \\ & & & & \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + \frac{J}{4} \end{pmatrix},$$

Die Eigenwerte werden

$$\begin{aligned} (E_j) = & \{ -(\omega_1 + \omega_2)/2 + J/4, -J/4 - \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 + J^2}, \\ & -J/4 + \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 + J^2}, (\omega_1 + \omega_2)/2 + J/4 \}. \end{aligned}$$

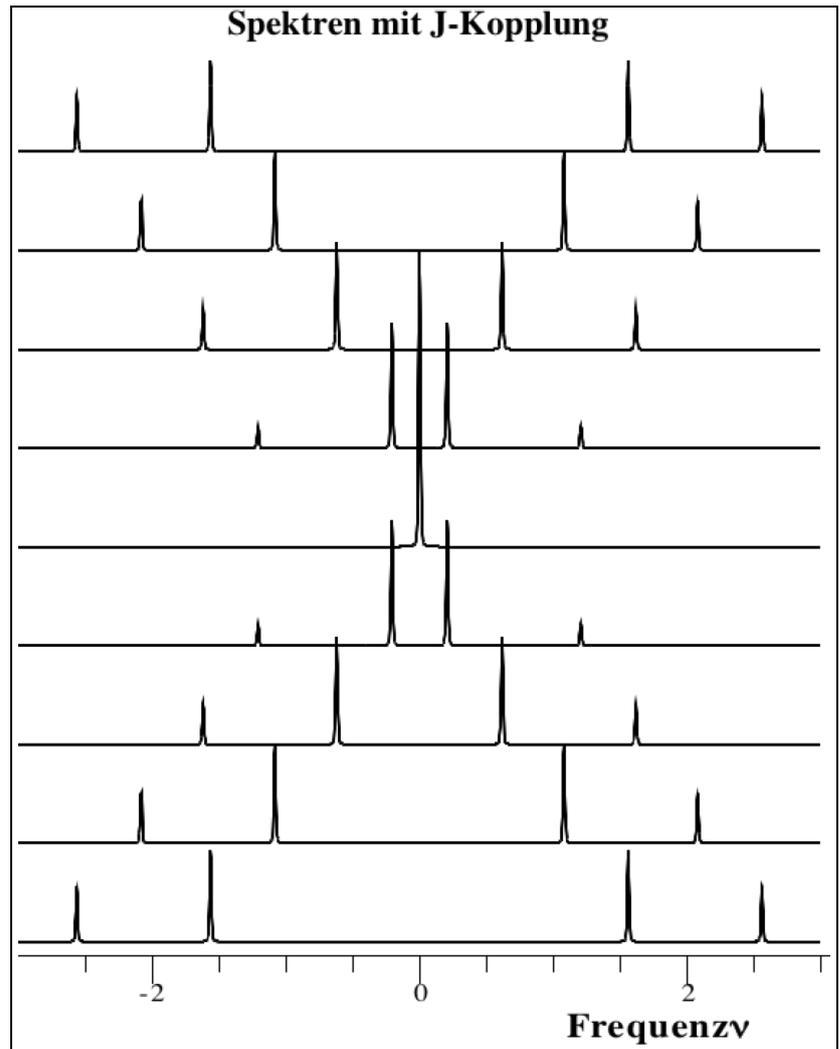
Das Spektrum verhält sich hier für vergleichbare Resonanzfrequenzen etwas anders als im Falle der Dipolkopplung, da der mittlere Tripletzustand um den gleichen Betrag verschoben ist wie die beiden parallelen Spinzustände  $\alpha\alpha$  und  $\beta\beta$ . Die Kopplung wirkt sich somit für identische Spins nicht auf das Spektrum aus.

Besitzen die beiden Spins stark unterschiedliche Larmorfrequenzen,  $|\omega_1 - \omega_2| \gg J$ , können die Außerdiagonalelemente des Kopplungsoperators vernachlässigt werden. Die vereinfachte Form des Kopplungsoperators wird dann

$$\mathcal{H}_J^{(1)} = J I_{1z} I_{2z} .$$

Dieser Hamiltonoperator vertauscht mit dem Zeemanoperator.

Offenbar werden die Energieniveaus beider Spins um jeweils  $J/4$  verschoben. Die Übergangsfrequenzen sind um  $\pm J/2$  verschoben. Wie schon in der klassischen Behandlung diskutiert erhält man in diesem Fall zwei Dubletts, welche um  $J$  aufgespalten sind.



**Z: Energieniveaus**

## 4.4 Berechnung von Spektren

### 4.4.1 Vorgehen

Im vorangegangenen Unterkapitel wurde bereits anhand einiger Beispiele gezeigt, wie man Spektren von Spinsystemen berechnen kann. Dies soll hier noch etwas systematischer behandelt werden.

Grundsätzlich muß man für jedes Spinsystem zunächst den Hamiltonoperator aufstellen. Daraus erhält man die Energieeigenwerte und die Resonanzfrequenzen, d.h. die Differenzen zwischen den Energien. Für die vollständige Beschreibung des Spektrums werden auch die Amplituden, Phasen und Linienformen benötigt.

**Z: Spinsystem, Spektrum**

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

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

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

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

Das System wird dann durch einen Dichteoperator beschrieben, welcher im Gleichgewichtszustand durch den Ausdruck

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

gegeben ist. In der NMR gilt allgemein die Hochtemperaturnäherung

$$\Delta E \ll kT$$

erfüllt, so daß der Exponent entwickelt werden kann als

$$\rho_{\text{eq}} \sim 1 - \mathcal{H}/kT .$$

Wir können somit in guter Näherung schreiben

$$\rho_{\text{eq}} = 1 + \omega_0/kT I_z .$$

Für die Berechnung des Signals nehmen wir an, daß der Anregungspuls ein idealer 90-Grad Puls ist, welcher die Komponente  $I_z$  um die y-Achse rotiert. Bei der klassischen Rechnung hatten wir gese-

**Z: Puls / Rotation**

hen, daß ein solcher Puls die Magnetisierung von der z-Achse zur x-Achse dreht. Die quantenmechanische Rechnung erfolgt völlig analog und ergibt das gleiche, d.h. im Dichteoperator wird die Komponente  $I_z$  in die Komponente  $I_x$  transformiert:

$$\rho(0+) = 1 + \omega_0 I_x .$$

Dieser Anfangs - Dichteoperator entwickelt sich unter dem Einfluß des Hamiltonoperators

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}t} \rho(0) e^{i\mathcal{H}t} = 1 + \omega_0 (I_x \cos \omega_0 t + I_y \sin \omega_0 t) .$$

Wird zusätzlich die Relaxation berücksichtigt, so erhält man den Ausdruck

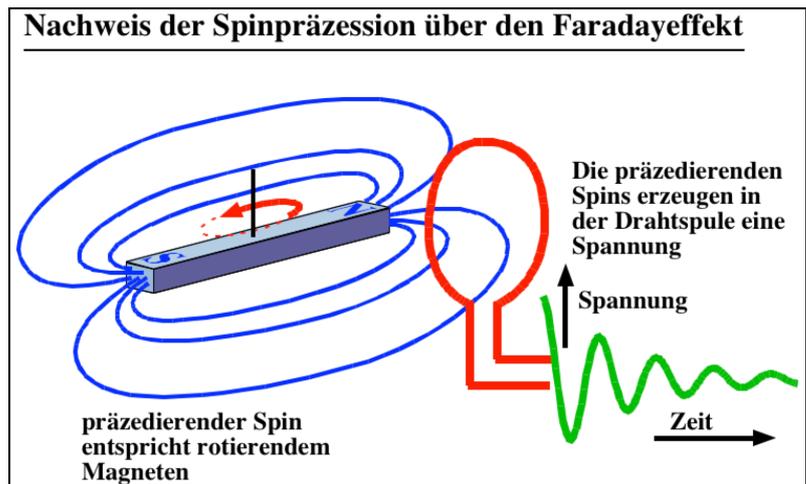
$$\rho(t) = 1 + \omega_0 (I_x \cos \omega_0 t + I_y \sin \omega_0 t) e^{-t/T_2} + \omega_0 I_z (1 - e^{-t/T_1}) .$$

Die transversale Relaxation dämpft die präzedierende Magnetisierung, während die longitudinale Magnetisierung neu aufgebaut wird.

#### 4.4.3 Detektion

Die anschließende Detektion mißt die zeitliche Ableitung einer Magnetisierungskomponente mit Hilfe des Faradayeffektes. Da wir die Spule in y-Richtung gewählt haben, ist die zeitliche Änderung des magnetischen Flusses durch die Spule proportional zu

$$s(t) \sim \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) \sim \frac{\partial}{\partial t} \langle F_y \rangle .$$



Da die zeitliche Änderung der Magnetisierung im Laborsystem im wesentlichen durch die Larmorpräzession gegeben ist wird das Signal somit

$$s(t) \sim \frac{\partial}{\partial t} \langle F_y \rangle \approx \omega_0 \langle F_x \rangle = \sum_i \langle I_{ix} \rangle .$$

Für einen Spin ist die Observable somit gerade  $I_x$  und das Signal wird

$$s(t) = \text{Sp}\{\rho(t) I_x\} .$$

Da

$$\text{Sp}\{I_y I_x\} = \text{Sp}\{I_z I_x\} = \text{Sp}\{1 I_x\} = 0$$

und für einen Spin  $I = \frac{1}{2}$

$$\text{Sp}\{I_x I_x\} = 1/2$$

gilt können wir das Signal sofort als

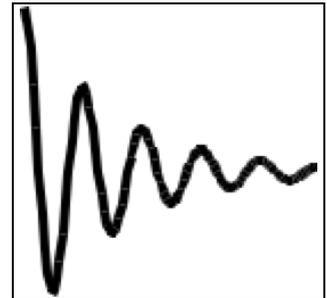
$$s(t) = 1/2 \omega_0 \cos \omega_0 t e^{-t/T_2}$$

schreiben.

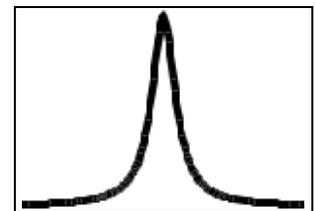
Wir erhalten also eine gedämpfte Oszillation, den bereits erwähnten FID. Das Spektrum kann daraus durch Fouriertransformation berechnet werden.

In diesem einfachen Beispiel kann die Fouriertransformation analytisch durchgeführt werden und man erhält den Ausdruck

$$s(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \omega_0 \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \omega_0 \frac{\frac{1}{T_2}}{\frac{1}{T_2^2} + (\omega - \omega_0)^2},$$



der eine Lorentzlinie beschreibt. Sie ist zentriert an der Frequenz  $\omega_0$  und ihre Breite ist gegeben durch die Zerfallszeit  $T_2$ .



Diese Resonanzlinie entspricht gerade der Linienform, die wir als stationäre Lösung der Blochgleichungen im Grenzfall eines schwachen Feldes erhalten hatten. Es gilt allgemein, daß die Fouriertransformierte des FID's das Spektrum des entsprechenden cw-Experimentes ergibt.

Besteht das Spinsystem aus mehreren Spins, welche nicht aneinander gekoppelt sind, so erhält man als Signal eine Summe aus zerfallenden Exponentialfunktionen. Im FID sind diese Beiträge schwierig zu unterscheiden. Es ist deshalb meist nützlich, sie zu fouriertransformieren. Im resultierenden Spektrum ist die Trennung wieder relativ einfach ersichtlich.

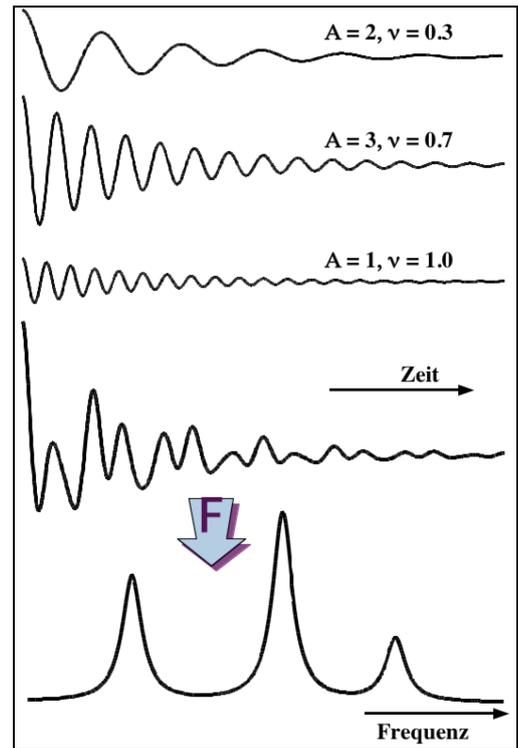
#### 4.4.4 Das AX System

Als nächstes betrachten wir ein System von zwei gekoppelten Spins  $A = 1/2$  und  $X = 1/2$ . Wir nehmen an, daß die Larmorfrequenzen der beiden Spins stark verschieden sind (z.B. ein  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  System). Der Hamiltonoperator kann dann geschrieben werden als

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{AX} = -\omega_A A_Z - \omega_X X_Z + d A_Z X_Z,$$

**Z: AX System**

unabhängig davon, ob die Kopplung eine Dipol-Dipol Kopplung oder eine skalare J-Kopplung ist.



Dieser Hamiltonoperator ist offensichtlich diagonal in der üblichen Produktbasis:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\omega_A - \omega_X + d/2 & & & \\ & -\omega_A + \omega_X - d/2 & & \\ & & \omega_A - \omega_X - d/2 & \\ & & & \omega_A + \omega_X + d/2 \end{pmatrix}.$$

Wir können somit in diesem Fall direkt das Spektrum ausrechnen. Die Energien sind gegeben durch die Diagonalelemente des Hamiltonoperators. Übergänge können dann stattfinden, wenn ein Spin seine magnetische Quantenzahl um eins ändert. Dies ist in diesem System gegeben für die Übergänge

**Z: Energien, Übergänge**

$$\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta, \quad \alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha, \quad \alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta, \quad \beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta.$$

Die zugehörigen Übergangsfrequenzen liegen bei

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta} &= \omega_X - d/2; & \omega_{\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha} &= \omega_A - d/2; \\ \omega_{\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta} &= \omega_A + d/2; & \omega_{\beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta} &= \omega_X + d/2; \end{aligned}$$

Die Observable und die Anfangsbedingung haben nicht verschwindende Matrixelemente zwischen Zuständen mit  $\Delta m = \pm 1$ .

Das Spektrum enthält somit vier Linien. Jeweils zwei Linien können Übergängen eines Spins zugeordnet werden, wobei jede der beiden Linien einem bestimmten Spinzustand des jeweils anderen Spins entspricht: Je nach dessen Zustand wird die Übergangsfrequenz erhöht oder erniedrigt.

**Z: Spektrum**

**4.4.5 Matrixdarstellung von Operatoren Systemen mit mehreren Spins**

Um das Spektrum in Spinsystemen zu berechnen, die etwas komplizierter sind, müssen wir die Matrixdarstellungen der relevanten Spinoperatoren berechnen können. Wir diskutieren dafür zunächst eine einfache Methode: Wir berechnen direkt die Matrixelemente für die bisher benutzten Produktzustände.

Für die z-Komponenten der Operatoren erhalten wir die Darstellungen

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

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

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

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

und erhalten somit

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

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

Analog erhält man die y-Komponente

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

Diese Methode wird aber offensichtlich für komplexere Spinsysteme mühsam. Bei 10 Spins 1/2 z.B. haben wir Matrixdarstellungen von 1024 x 1024, d.h. wir müssten mehr als eine Million Matrixelemente berechnen, von denen allerdings viele verschwinden. Hier ist es sehr viel sinnvoller, mathematische Verfahren zu verwenden.

#### 4.4.6 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

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

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.

#### 4.4.7 FID und Spektrum für das gekoppelte Spinsystem

Aus der obigen Darstellung für  $F_X$  können wir nun für das AX System direkt den FID berechnen. Die Anfangsbedingung in diesem System ist in der Hochtemperaturnäherung

$$\rho_{\text{eq}} \sim \omega_A A_Z + \omega_X X_Z .$$

Wir gehen im Folgenden davon aus, daß es sich um zwei Spins der gleichen Sorte handelt (z.B. zwei Protonen), welche beide vom RF Feld angeregt werden. Ein idealer Anregungspuls erzeugt dann den Anfangs-Dichteoperator

$$\rho(0) \sim \omega_A A_X + \omega_X X_X .$$

Da in die NMR immer nur ein relativ schmaler Bereich des Spektrums abgedeckt wird (z.B.  $^1\text{H}$ : ca. 10 ppm) können wir die Näherung  $\omega_A \approx \omega_X$  machen. Wir vernachlässigen außerdem Konstanten und schreiben für den Anfangs-Dichteoperator

$$\rho(0) = A_X + X_X = F_X .$$

Die Observable ist der gleiche Operator. Das zeitabhängige Signal ist somit

$$s(t) = \text{Sp}\{\rho(t) F_X\} = \text{tr}\{F_X(t) F_X(0)\}$$

gleich der Autokorrelationsfunktion des Operators  $F_X$ . Das Problem ist somit reduziert auf die Berechnung der Zeitabhängigkeit des Operators  $F_X$ .

Wie bei der Einführung des Dichteoperatorformalismus gezeigt wurde, ist die Berechnung des zeitabhängigen Dichteoperators in der Eigenbasis des Hamiltonoperators relativ einfach

$$\rho_{\text{lm}}(t) = \rho_{\text{lm}}(0) e^{i(\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_l)t} .$$

Jedes Außerdiagonalelement des Dichteoperators wird mit einem zeitabhängigen Phasenfaktor multipliziert. Mit dem oben bestimmten Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\omega_A - \omega_X + d/2 & & & \\ & -\omega_A + \omega_X - d/2 & & \\ & & \omega_A - \omega_X - d/2 & \\ & & & \omega_A + \omega_X + d/2 \end{pmatrix}$$

erhält man den zeitabhängigen Dichteoperator

$$\rho(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} & e^{-i\omega_{12}t} & e^{-i\omega_{13}t} & \\ e^{i\omega_{12}t} & & & e^{-i\omega_{24}t} \\ e^{i\omega_{13}t} & & & e^{-i\omega_{34}t} \\ & e^{i\omega_{24}t} & e^{i\omega_{34}t} & \end{pmatrix}$$

mit den Resonanzfrequenzen

$$\omega_{12} = \omega_X - d/2, \quad \omega_{13} = \omega_A - d/2, \quad \omega_{24} = \omega_A + d/2, \quad \omega_{34} = \omega_X + d/2.$$

Der FID wird damit

$$s(t) = \text{Sp}\{\rho(t) F_X\} = \frac{1}{2} (\cos\omega_{12}t + \cos\omega_{13}t + \cos\omega_{24}t + \cos\omega_{34}t) e^{-t/T_2}.$$

wobei wir hier auch die Relaxation berücksichtigt haben. Eine Fouriertransformation ergibt vier Lorentzlinien gleicher Intensität bei den bereits bestimmten Frequenzen.

Bei diesem einfachen Beispiel wurde bewusst die Schwierigkeit umgangen, daß der Operator  $F_X$  für die Berechnung der Zeitabhängigkeit in die Eigenbasis des Hamiltonoperators transformiert werden muß. Für diese Transformation verwendet man die Eigenvektoren des Hamiltonoperators:

$$A^{EB} = V^\dagger A V,$$

wobei  $V$  eine Matrix darstellt, deren Kolonnen die normierten Eigenvektoren enthalten.

Daß diese Transformation die Matrix  $A$  in die Eigenbasis transformiert sieht man am leichtesten für den Hamiltonoperator. Das Produkt  $\mathcal{H} V$  ist offenbar eine Matrix, deren Kolonnen jeweils wieder die Eigenvektoren enthalten, jeweils multipliziert mit dem entsprechenden Eigenwert. Wird diese Matrix von links mit der adjungierten Matrix multipliziert enthält man eine Matrix, deren Elemente

$$(V^\dagger \mathcal{H})_{ij} = \xi_i^* \xi_j \mathcal{E}_j = \delta_{ij} \mathcal{E}_j.$$

jeweils durch das Produkt von zwei Eigenvektoren gegeben ist, multipliziert mit einem Eigenwert. Aufgrund der Orthonormalität der Eigenvektoren ist diese Matrix diagonal.

#### 4.4.8 Berechnung ohne Matrixdarstellung

Für größere Spinsysteme verläuft die Rechnung völlig analog. Allerdings wird der Rechenaufwand rasch relativ groß. Es gibt dann zwei Möglichkeiten, um trotzdem Resultate zu erhalten: entweder man verwendet nützliche Beziehungen aus der Operatorenalgebra, um trotzdem übersichtliche Ausdrücke zu erhalten. Dies ist besonders für schwach gekoppelte Systeme in isotropen Flüssigkeiten ein nützlicher Ansatz. Schwach gekoppelte Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß von den Kopplungsoperatoren nur derjenige Teil berücksichtigt wird, der mit dem Zeemanoperator vertauscht.

Dies sind in der üblichen Schreibweise die z-Komponenten der Spinoperatoren. Der gesamte Hamiltonoperator wird somit in der üblichen Produktbasis diagonal, und jede Komponente des Hamiltonoperators vertauscht mit jeder anderen Komponente. Damit ist es möglich, für die Zeitentwicklung eines einzelnen Spins nur diejenigen Terme zu berücksichtigen, welche nicht mit dem entsprechenden Operator vertauschen.

Als einfaches Beispiel können wir ein System betrachten, in dem als Bestandteil wieder das Spinpaar AX auftaucht. Ohne direkte Berechnung der Matrixdarstellungen erhalten wir aus der Bewegungsgleichung für den Dichteoperator

**Z: Spinsystem**

$$\frac{\partial}{\partial t} A_x = -i[\mathcal{H}, A_x] = -i[-\omega_A A_z + d A_z X_z, A_x] = \omega_A A_y + d X_z A_y .$$

mit Hilfe der Beziehungen

$$\begin{aligned} [A_z, A_y] &= -i A_x & [A_z, X_z A_y] &= -i X_z A_x \\ [A_z X_z, A_y] &= -i A_x X_z & [A_z X_z, X_z A_y] &= -i A_x X_z^2 \\ X_z^2 &= \frac{1}{4} 1 & \text{für } I &= \frac{1}{2} . \end{aligned}$$

können wir somit die analytische Lösung

$$\begin{aligned} \rho_A(t) &= [A_x \cos(\omega_0 t) + A_y \sin(\omega_0 t)] \cos(d/2 t) + \\ &+ [A_y X_z \cos(\omega_0 t) - A_x X_z \sin(\omega_0 t)] \sin(d/2 t) \end{aligned}$$

völlig ohne explizite Matrixdarstellung. Diese Methode läßt sich noch auf wesentlich komplexere Systeme ausweiten.

Ein Alternative für stark gekoppelte Systeme und Systeme mit einer großen Zahl gekoppelter Spins sind numerische Verfahren. Diese verwenden im wesentlichen eine Diagonalisierung des Hamiltonoperators. Der Dichteoperator und die Observable werden anschließend in die Eigenbasis des Hamiltonoperator transformiert, wo die Zeitentwicklung berechnet und damit das zeitabhängige Signal bestimmt wird.

