

3. Statik und Dynamik von Spinsystemen

3. STATIK UND DYNAMIK VON SPINSYSTEMEN	1
3.1 Evolution der Spins im Magnetfeld	2
3.1.1 Energie der stationären Zustände	2
3.1.2 Larmorpräzession	3
3.1.3 Makroskopische Beschreibung: Magnetisierung	4
3.1.4 Radiofrequenzfeld	5
3.1.5 Rotierendes Koordinatensystem	6
3.1.6 Transformation der Bewegungsgleichung	7
3.1.7 Lösung	8
3.1.8 Spezialfälle	9
3.2 Relaxation und stationäre Lösung	11
3.2.1 Phänomenologische Einführung der Relaxation	11
3.2.2 Transversale Komponenten	12
3.2.3 Stationäre Lösung	13
3.2.4 Longitudinale Magnetisierung	13
3.2.5 Absorbierte Leistung	14
3.2.6 Messung von Absorption und Dispersion	15
3.2.7 Transversale Komponenten	15
3.3 Quantenmechanische Beschreibung	17
3.3.1 Spin-Operatoren	17
3.3.2 Beschreibung eines Ensembles	17
3.3.3 Definition des Dichteoperators	18
3.3.4 Eigenschaften, Beispiele	19
3.3.5 Darstellung beliebiger Zustände	20
3.3.6 Rechnen mit dem Dichteoperator	21
3.3.7 Übungsbeispiele	22
3.4 Einzelne Spins	24
3.4.1 Zeeman-Wechselwirkung	24
3.4.2 Verstimmungsabhängigkeit	25
3.4.3 Quadrupol-Wechselwirkung	26
3.4.4 Quadrupolwechselwirkung im starken Magnetfeld	27
3.5 Mehrspinsysteme	30
3.1.1 Matrixdarstellung von Operatoren in Systemen mit mehreren Spins	30
3.5.2 Direktes Produkt	31
3.5.3 Dipol-Dipol Hamiltonoperator	32
3.5.4 Skalare Kopplung	33

3.1 Evolution der Spins im Magnetfeld

3.1.1 Energie der stationären Zustände

Da der Spin ein magnetisches Moment besitzt erwarten wir eine Wechselwirkung mit externen Magnetfeldern. In der klassischen Physik ist die Energie eines magnetischen Dipols in einem Magnetfeld gegeben durch

$$\mathcal{E} = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} .$$

In der Quantenmechanik entspricht diesem der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = - \gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B} .$$

In vielen Fällen wählt man das Koordinatensystem so, dass die z-Achse parallel zum Magnetfeld ausgerichtet ist. Das Magnetfeld hat dann die Vektordarstellung

$$\vec{B} = (0, 0, B_0)$$

und der Hamiltonoperator erhält die Form

$$\mathcal{H} = - \gamma \hbar B_0 I_z .$$

Die einzelnen Spinzustände sind damit in einem endlichen Magnetfeld nicht mehr entartet, sondern aufgespalten gemäß

$$\mathcal{E}_m = - \gamma \hbar B_0 m .$$

Da sich die Quantenzahlen m jeweils um eins unterscheiden ist der Energieunterschied zwischen benachbarten Zuständen

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_m - \mathcal{E}_{m+1} = \gamma \hbar B_0 .$$

Benachbarte Zustände sind somit immer um das Produkt aus dem gyromagnetischen Verhältnis und dem Magnetfeld aufgespalten.

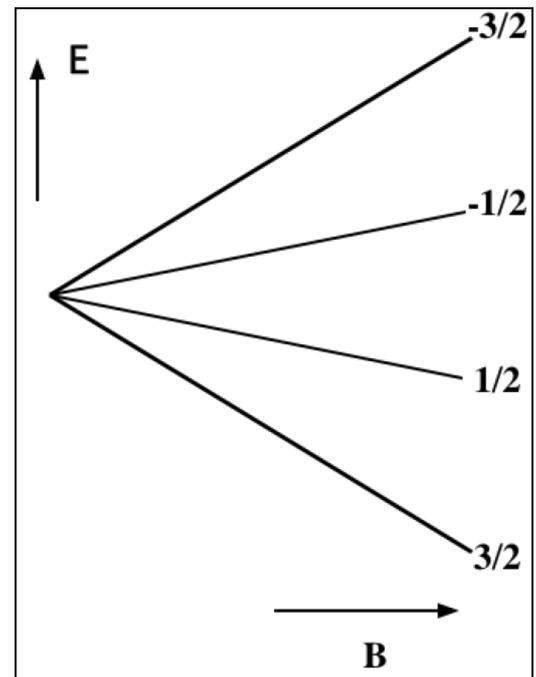
Allgemein gilt die Resonanzbedingung, dass man mit elektromagnetischen Feldern Übergänge zwischen stationären Zuständen induzieren kann wenn die Energie der Photonen gleich der Energiedifferenz zwischen den stationären Zuständen ist,

$$\Delta \mathcal{E} = \hbar \omega .$$

Somit muss in diesem Fall die Frequenz des angelegten Wechselfeldes gleich

$$\omega_L = \gamma B_0$$

sein.



3.1.2 Larmorpräzession

Wenn wir die Bewegung eines Spins im Magnetfeld betrachten, so müssen wir zunächst den Einfluss des Magnetfeldes auf den assoziierten magnetischen Dipol berechnen.

Da die Energie des Dipols kleiner ist wenn er parallel zum Feld orientiert ist als bei antiparalleler Orientierung wirkt auf den Dipol ein Drehmoment

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

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

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

Das Drehmoment ist bekanntlich definiert als die zeitliche Ableitung des Drehimpulses,

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

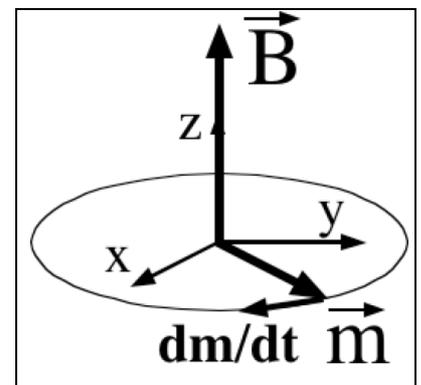
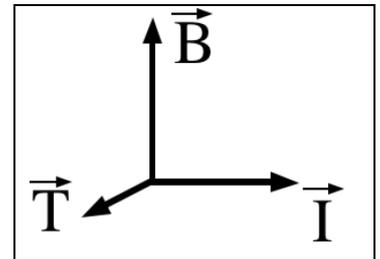
Damit erhalten wir die Bewegungsgleichung für den Drehimpuls in einem äußeren Magnetfeld:

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

Offenbar ist die zeitliche Ableitung des Spins zu jeder Zeit senkrecht zum Spinvektor selber und zur Richtung des Magnetfeldes. Dies bedeutet, dass der Spin in eine Präzessionsbewegung um die Richtung des Magnetfeldes gezwungen wird. Dies mag zunächst wenig intuitiv erscheinen, während man vielleicht eine Bewegung des Dipols in Richtung des Feldes erwartet hätte, wie bei einer Magnetnadel. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass das magnetische Moment des Elektrons oder Kerns an einen Drehimpuls gekoppelt ist. Bei Drehimpulsen ist bekannt, dass sie einer Kraft seitlich ausweichen.

Dies führt z.B. zur Präzessionsbewegung eines Kreisels um die Vertikale wenn seine Rotationsachse nicht senkrecht steht.

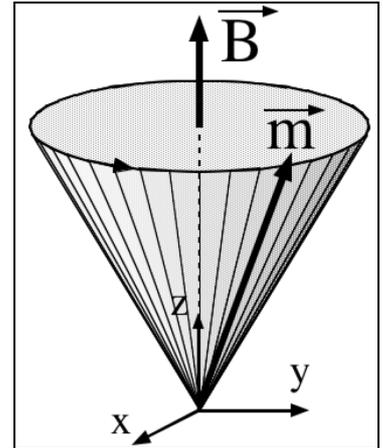
Z: Kreisel



Die Präzessionsbewegung eines Drehimpulses in einem Magnetfeld wird als Larmorpräzession bezeichnet und die Größe

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

als Larmorfrequenz.



3.1.3 Makroskopische Beschreibung: Magnetisierung

In einem Experiment beobachtet man natürlich nie einen einzelnen Dipol, sondern immer ein Ensemble von Dipolen. Man mittelt dabei über die in der Probe enthaltenen Dipole, wobei die relevante Größe die bereits eingeführte Magnetisierung ist:

$$M = 1/V \sum_i \mu_i \quad [\mu] = \text{Am}^2 \quad [M] = \text{A/m} .$$

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

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

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

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

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

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

Wir werden diese Identität für die Bewegungsgleichungen von Drehimpuls, Spin, Dipol und Magnetisierung im folgenden verwenden und jeweils einfach von der Größe sprechen, welche für das vorliegende Problem am besten geeignet scheint.

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

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

$$dM_y/dt = \omega_L M_x$$

$$dM_z/dt = 0 .$$

Die zwei gekoppelten Bewegungsgleichungen besitzen die allgemeine Lösung

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

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

wobei die Parameter M_{xy} und ϕ durch die Anfangsbedingungen bestimmt werden.

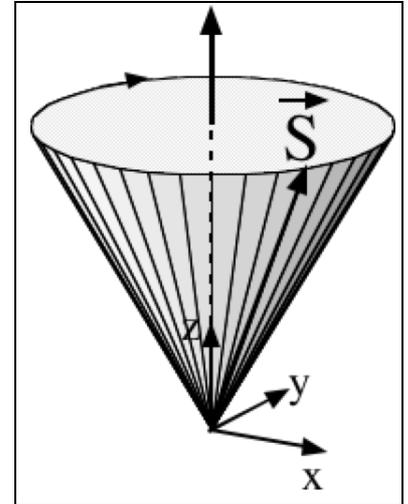
Offenbar präzediert die Magnetisierung um die z-Achse, wie wir sie schon oben vorausgesagt hatten.

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

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

Für diese Größen erhalten wir die Bewegungsgleichungen

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



Somit sind diese Größen Eigenfunktionen der Bewegung. Ihre zeitliche Entwicklung kann demnach geschrieben werden als

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

3.1.4 Radiofrequenzfeld

Um Übergänge anzuregen muss ein magnetisches Wechselfeld angelegt werden.

Man verwendet dafür eine Spule, welche senkrecht zum äußeren Magnetfeld orientiert ist, und legt eine Wechselspannung mit der Frequenz 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

Z: B_1 -Spule

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

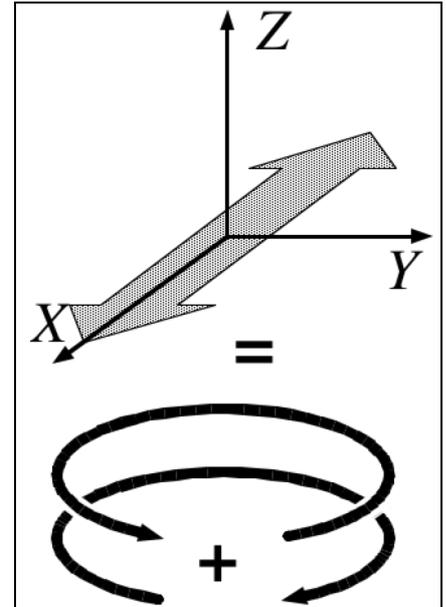
Wir werden dieses zusätzlich Magnetfeld jedoch nicht unmittelbar in die Bewegungsgleichung einführen, da diese damit zeitabhängig würde.

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

$$\vec{B}_1(t) = B_1 [(\cos(\omega t), \sin(\omega t), 0) + (\cos(\omega t), -\sin(\omega t), 0)]$$

Die beiden Komponenten stellen entgegengesetzt rotierende Felder gleicher Amplitude dar.

Es zeigt sich, dass in der Praxis nur eine dieser beiden Komponenten berücksichtigt werden muß, und zwar diejenige, welche sich in der gleichen Richtung bewegt wie die Spins im Magnetfeld.

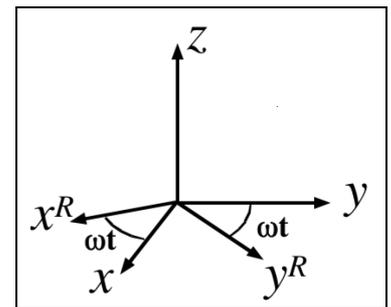


3.1.5 Rotierendes Koordinatensystem

Diese Unterscheidung zwischen der wesentlichen und der unwesentlichen Komponente kann man intuitiv verstehen, wenn man sich in ein Koordinatensystem setzt, welches sich mit der rotierenden Komponente des RF-Feldes um die z-Achse dreht.

Der Übergang in dieses Koordinatensystem ist durch die Transformation

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



definiert. In Vektorschreibweise kann dies auch geschrieben werden als

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

wobei T(t) die zeitabhängige Transformationsmatrix darstellt.

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

$$\begin{aligned} M_{\pm}^r &= (M_x \pm i M_y)^r = ((M_x \cos(\omega t) + M_y \sin(\omega t)) \pm i (-M_x \sin(\omega t) + M_y \cos(\omega t)))^r = \\ &= M_{\pm} e^{-\pm i \omega t} = M_{\pm} e^{\pm i(\omega_0 - \omega)t}. \end{aligned}$$

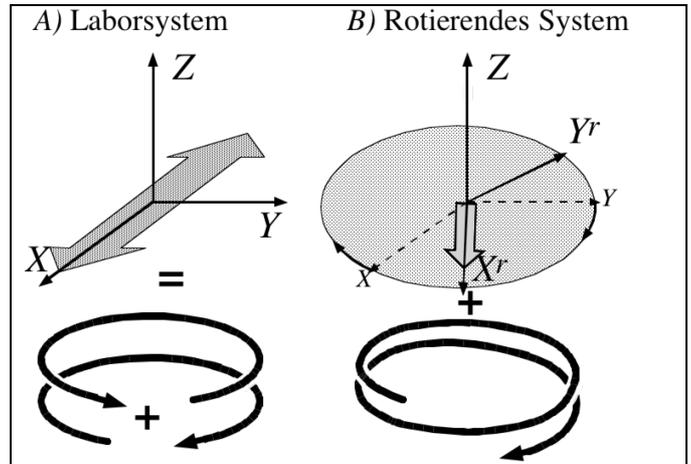
Wir transformieren nun das Radiofrequenzfeld. Für die eine zirkulare Komponente gilt offenbar

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

Für die entgegengesetzt Komponente jedoch

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

Während die beide 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. Die Unterscheidung liegt in der Rotationsrichtung beim Übergang ins rotierende Koordinatensystem.



3.1.6 Transformation der Bewegungsgleichung

Die Bewegungsgleichung muß entsprechend angepaßt werden. Wir rechnen die zeitliche Ableitung gemäß der Kettenregel

$$d/dt (a b) = \dot{a} b + a \dot{b} .$$

Somit gilt z.B. für die zirkularen Komponenten

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

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 um die z-Achse durch die Larmorpräzession aufgrund des Magnetfeldes erzwungen wird, scheint es, als sei das Magnetfeld 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.

Z: Reduktion des B-Feldes

Wir werden aber im Folgenden die Feldstärke nicht mehr in Tesla, sondern in Frequenzeinheiten messen. Die z-Komponente beträgt nun nicht mehr ω_0 , sondern

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

Das gesamte Feld im rotierenden Koordinatensystem beträgt somit in Frequenzeinheiten

$$\omega_{\text{eff}} = (\omega_1, 0, \Delta\omega_0) ,$$

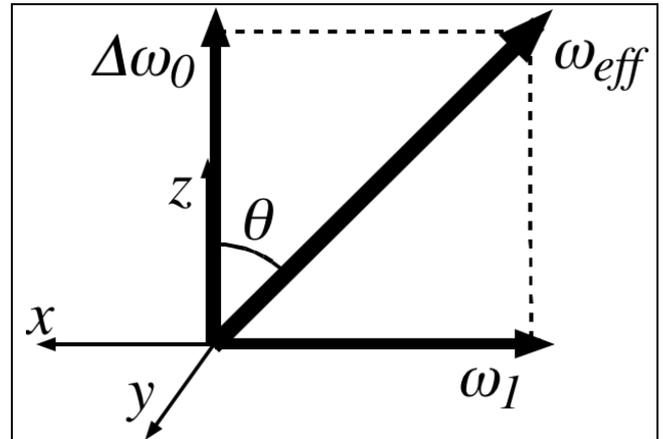
Der Feldvektor liegt somit in der xz-Ebene, unter einem Winkel

$$\theta = \tan^{-1} (\omega_1/\Delta\omega_0)$$

von der z-Achse. Die Stärke dieses Feldes ist

$$\omega_{\text{eff}} = (\Delta\omega_0^2 + \omega_1^2)^{1/2} .$$

Die Transformation ins rotierende Koordinatensystem hat offenbar die Zeitabhängigkeit des externen Feldes eliminiert. Obwohl wir ein zeitabhängiges Feld angelegt haben, haben wir Bewegungsgleichungen gefunden, die keine zeitabhängigen Koeffizienten enthalten. Damit wird die Diskussion der Evolution stark erleichtert.



3.1.7 Lösung

Für die Berechnung der Bewegungsgleichung können wir weiterhin den Ausdruck

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

verwenden, müssen jetzt aber das effektive Feld einsetzen. Wir erhalten somit

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

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

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

oder in Matrixschreibweise

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta\omega_0 & 0 \\ \Delta\omega_0 & 0 & -\omega_1 \\ 0 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} .$$

Hier handelt es sich wieder um eine Bewegungsgleichung für eine Präzession, wobei die Rotationsachse von der z-Achse in die xz Ebene gedreht wurde. Der Winkel zur z-Achse beträgt

$$\theta = \tan^{-1}(\omega_1/\Delta\omega_0) .$$

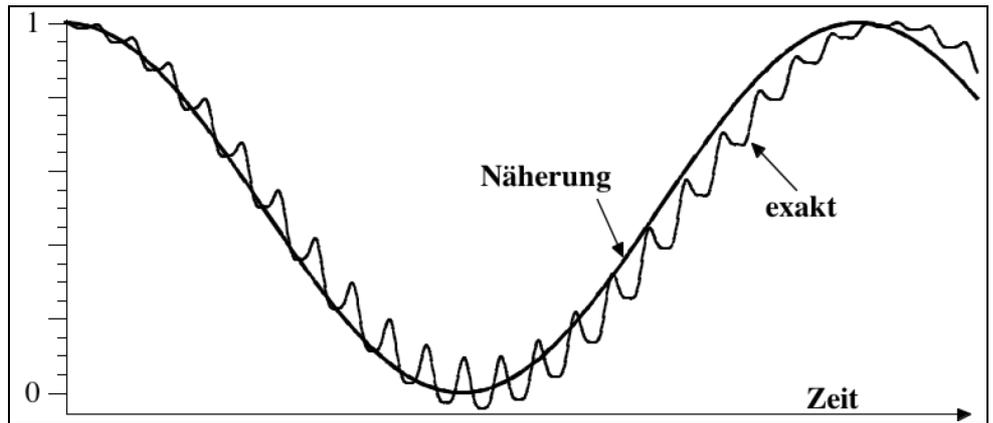
Die allgemeine Lösung lautet somit

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

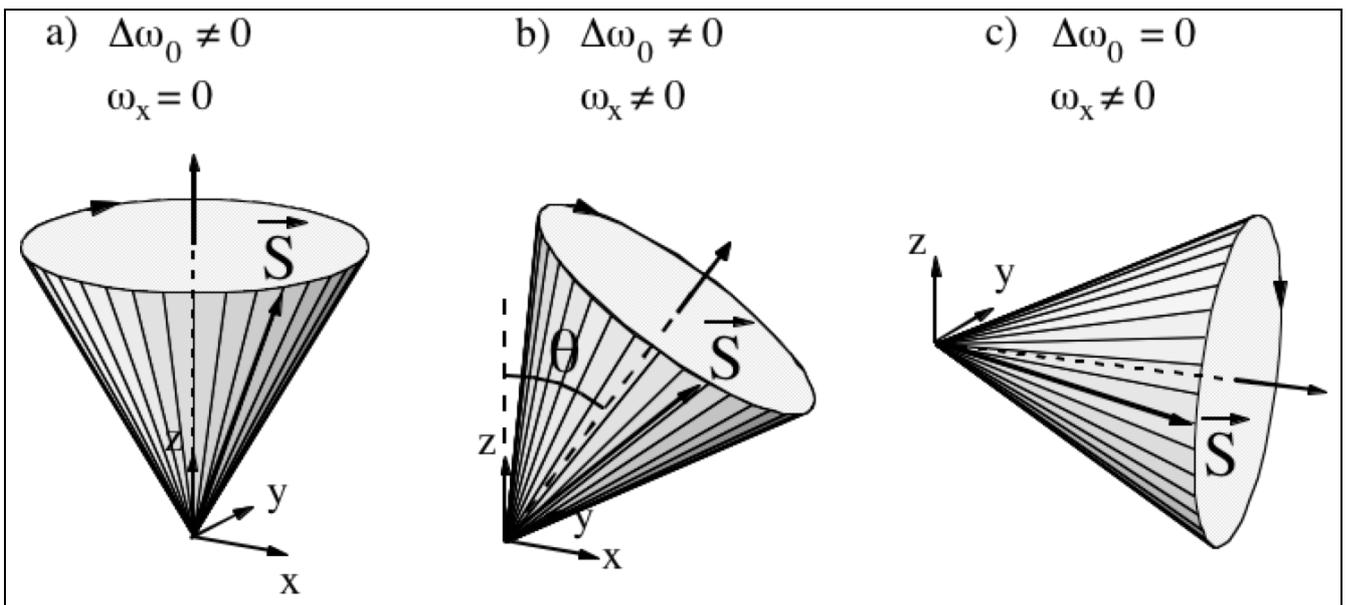
wobei die Amplituden a und b sowie die Phase ϕ durch die Anfangsbedingungen bestimmt werden. Der erste Vektor stellt die Komponente in Richtung des effektiven Feldes dar, die zweite und dritte Komponente stehen senkrecht dazu und beschreiben eine Komponente die um das effektive Feld rotiert.

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

Man macht dadurch einen kleinen Fehler, der aber auf die Langzeitentwicklung des Systems nur einen geringen Einfluß hat. Die Figur zeigt die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung. Einmal wurden dafür direkt die zeitabhängigen Bewegungsgleichungen numerisch integriert, das zweite Mal wurde die Näherungsform benutzt, welche die gegenläufige zirkuläre Komponente nicht berücksichtigt.



3.1.8 Spezialfälle



Es lohnt sich, einige Spezialfälle zu betrachten. Die Larmorpräzession im rotierenden Koordinatensystem geschieht immer um das effektive Feld, welches durch die Vektorsumme des RF-Feldes ω_1 mit dem Verstimmungsfeld $\Delta\omega_0$ in z -Richtung gebildet wird. Verschwindet eine dieser beiden Komponenten so geschieht die Präzession um die andere Ko-

ordinatenachse. Dies ist z.B. dann der Fall wenn das RF Feld verschwindet, also im Fall der freien Präzession. Der andere Extremfall ist derjenige der resonanten Einstrahlung $\Delta\omega_0 = 0$. In diesem Fall geschieht die Präzession um die x-Achse.

3.2 Relaxation und stationäre Lösung

3.2.1 Phänomenologische Einführung der Relaxation

Es ist physikalisch unplausibel, dass diese Präzessionsbewegung 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 zusätzlich Dämpfungsmechanismen einführen, welche die Magnetisierung in Richtung auf die Gleichgewichtslage $\vec{M} \parallel \vec{B}$ treiben. Man faßt diese Mechanismen unter dem Namen Relaxation zusammen. Wir diskutieren ihren Effekt zunächst ohne das RF-Feld zu berücksichtigen.

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

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

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

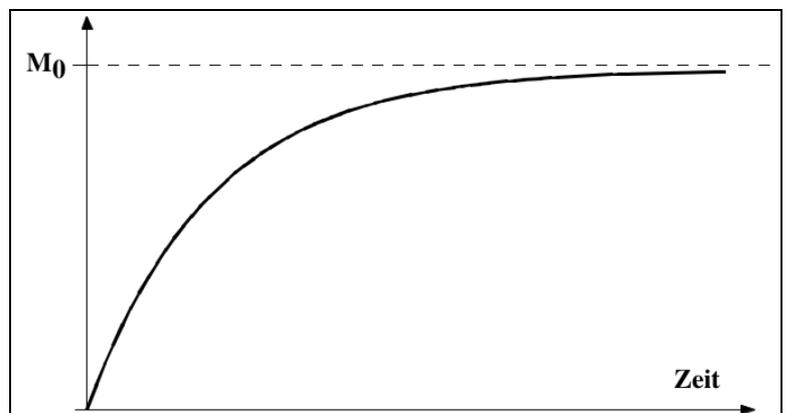
$$c = N (\gamma \hbar)^2 I(I+1) / 3kT .$$

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

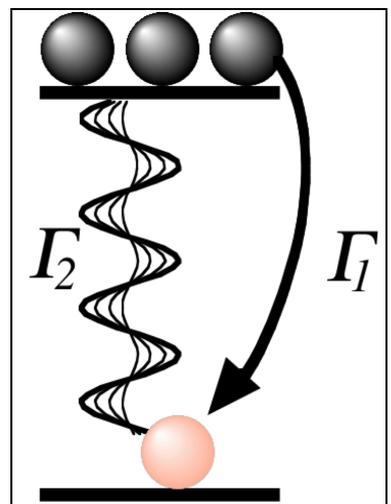
In einfachen Fällen findet man, dass die Magnetisierung exponentiell auf den Gleichgewichtswert zustrebt:

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

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



Die Relaxation kann in den Bewegungsgleichungen durch einen Zusatzterm berücksichtigt werden. Für die longitudinale Komponente erhalten wir jetzt den Ausdruck



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

d.h. die Abweichung vom Gleichgewichtswert zerfällt exponentiell.

3.2.2 Transversale Komponenten

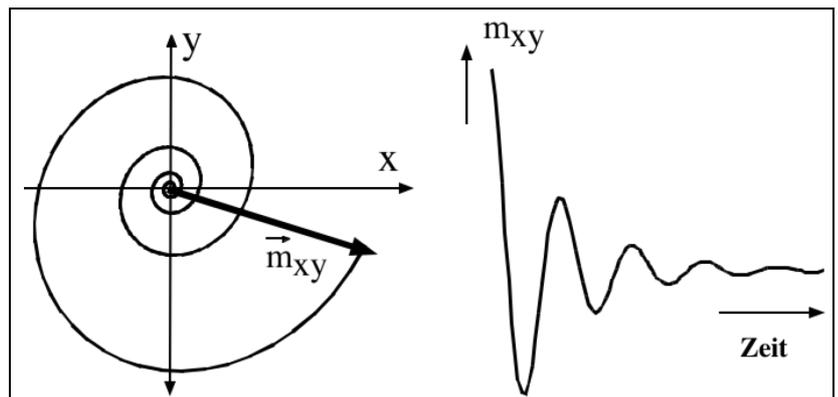
Die transversalen Komponenten würden aufgrund der Larmorpräzession einfach um das Magnetfeld rotieren. Experimentell findet man, dass dieser Rotationsbewegung eine Dämpfung überlagert ist, d.h. die transversalen Komponenten zerfallen, wobei der Zerfall in einfachen Fällen wiederum exponentiell abläuft.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

$$M_x(t) = M_{xy}(0) \cos(\omega_0 t - \phi) e^{-t/T_2}$$

$$M_y(t) = M_{xy}(0) \sin(\omega_0 t - \phi) e^{-t/T_2}$$

Die Zeitkonstante T_2 wird hierbei als transversale Relaxationszeit bezeichnet. Der Name Spin-Spin Relaxationszeit, welcher ebenfalls gebräuchlich ist, kann in diesem Zusammenhang höchstens so motiviert werden, dass dafür keine Kopplung ans Gitter nötig ist.

Die resultierende Bewegung ist offenbar eine Spirale, resp. für die einzelnen Komponenten eine gedämpfte Oszillation.



Die transversale Relaxation kann wiederum in den Bewegungsgleichungen durch einen Zusatzterm berücksichtigt werden. Die entsprechenden Gleichungen lauten dann

im rotierenden Koordinatensystem (aber immer noch ohne RF-Feld)

$$dM_x/dt = -\Delta\omega_0 M_y - M_x / T_2$$

$$dM_y/dt = \Delta\omega_0 M_x - M_y / T_2 .$$

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

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

Z / F / Animation: Spirale

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

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

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

3.2.3 Stationäre Lösung

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

$$dM_x/dt = -\Delta\omega_0 M_y - M_x / T_2 = 0$$

nach einer Variablen auflöst, Z.B.

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

Als Resultat erhält man die folgende stationäre Lösung:

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

Wir betrachten nun zunächst die Komponenten einzeln.

3.2.4 Longitudinale Magnetisierung

Die z-Komponente wird

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

Wir betrachten folgende Grenzfälle:

(67) verschwindende RF-Feldstärke, $\omega_1 \rightarrow 0$:

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

d.h. wir erhalten den ungestörten Fall zurück.

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

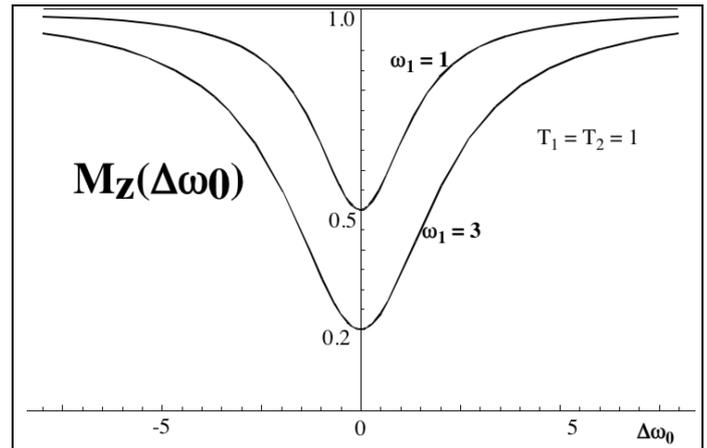
$$M_{z\infty} = M_0 [1 - 1] = 0 ,$$

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

Verstimmungsabhängigkeit: Die z-Magnetisierung wird minimal für resonante Einstrahlung. Der Wert hängt von der Stärke der RF-Einstrahlung ab. In der Figur ist die Abhängigkeit von der Resonanzverstimmung $\Delta\omega_0$ für die folgenden Parameter dargestellt:

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

Die Verstimmungsabhängigkeit dieser Funktion gibt uns somit die Form der Absorptionslinie. Man erkennt leicht, dass die Funktion ihr Maximum erreicht wenn die Verstimmung verschwindet, $\Delta\omega_0 = 0$.



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

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

3.2.5 Absorbierte Leistung

Da die Energiedichte der Magnetisierung gegeben ist durch

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

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

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

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

Der Term in Klammern verschwindet für kleine RF Leistungen oder große Verstimmungen. Der Maximalbetrag für große Leistungen ($\omega_1^2 T_1 T_2 \gg 1$, $\Delta\omega_0^2 T_2^2$) ist offenbar

$$\mathbf{Z}: \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_0 (\Delta\omega_0)$$

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

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

3.2.6 Messung von Absorption und Dispersion

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

Die Spannung über einer Leiterschleife ist

$$\mathbf{Z}: \text{Induktion}$$

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

wobei Φ den magnetischen Fluss durch die Schleife darstellt.

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

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

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

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

Der Beitrag der Magnetisierung zur Spannung ist somit proportional zu

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

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

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

Die beiden stationären Komponenten erscheinen somit als Quadraturkomponenten des Signals.

3.2.7 Transversale Komponenten

Die transversale Magnetisierung kann geschrieben werden als

$$(M_x, M_y)_\infty = (\Delta\omega_0 \omega_1 T_2^2, \omega_1 T_2) / (1 + T_2^2 \Delta\omega_0^2 + \omega_1^2 T_1 T_2).$$

In dieser Darstellung sind alle Terme dimensionslos. Offenbar beträgt der Gleichgewichtswert für große Verstimmung Null, da hier der Verstimmungsterm im Nenner dominiert. Allerdings fällt die x-Komponente mit $1/\Delta\omega_0$ ab, die y-Komponente mit $1/\Delta\omega_0^2$.

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

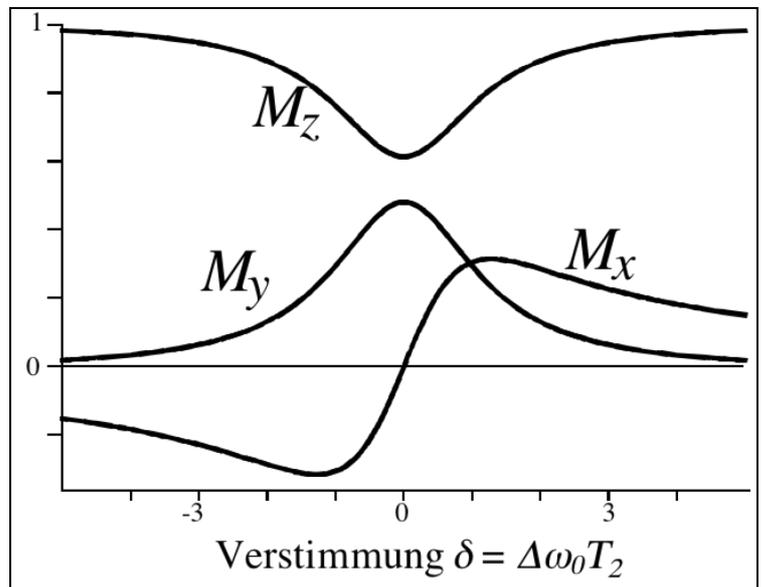
Z: Absorption / Dispersion

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

$$\omega_1^2 \ll 1/T_1T_2, \Delta\omega_0^2 T_2/T_1,$$

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

Die Figur zeigt die Abhängigkeit aller drei Komponenten der Magnetisierung von der normierten Verstimmung $\delta = \Delta\omega_0 T_2$.



3.3 Quantenmechanische Beschreibung

Die Bloch-Gleichungen wurden für einen klassischen Drehimpuls, respektive eine klassische Magnetisierung hergeleitet. Sie bieten einen guten Ansatz für die Beschreibung von Resonanzphänomenen, können aber keine spezifisch quantenmechanischen Eigenschaften der Spinsysteme beschreiben. Wir diskutieren deshalb als nächstes den quantenmechanischen Ansatz.

3.3.1 Spin-Operatoren

Wie für andere Drehimpulse gelten auch für den Spin die Vertauschungsregeln

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

Es kann somit immer nur eine Komponente des Spins einen dispersionsfreien Wert annehmen. 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

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

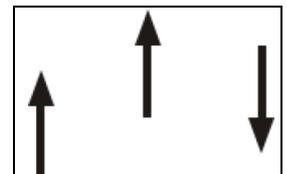
zu verwenden. Offenbar ist

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

3.3.2 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.



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.

3.3.3 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

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

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

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

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

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

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

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

oder in Matrixschreibweise

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

Allgemein sind die Elemente des Dichteoperators gegeben durch

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

wobei c_i die Entwicklungskoeffizienten darstellen.

3.3.4 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.

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

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

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

3.3.6 Rechnen mit dem Dichteoperator

Ausgehend von der Schrödingergleichung

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

welche bekanntlich die Lösung

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

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 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 ρ 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

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

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

3.3.7 Übungsbeispiele

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

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

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 für ein Spin-1/2 System in der Eigenbasis des Hamiltonoperators.

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

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

5) Überprüfen Sie damit die Schrödingergleichung.

$$\begin{aligned} \text{Lösung: } \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) &= \begin{pmatrix} 0 & i\Delta\omega\rho_{12}(t) \\ -i\Delta\omega\rho_{21}(t) & 0 \end{pmatrix} \\ -i[\mathcal{H}, \rho(t)] &= -i \left[\begin{pmatrix} H_{11} & 0 \\ 0 & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{12}(t) \\ \rho_{21}(t) & \rho_{22}(t) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \rho_{11}(t) & \rho_{12}(t) \\ \rho_{21}(t) & \rho_{22}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{11} & 0 \\ 0 & H_{22} \end{pmatrix} \right] \\ &= \begin{pmatrix} 0 & i\Delta\omega\rho_{12}(t) \\ -i\Delta\omega\rho_{21}(t) & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

3.4 Einzelne Spins

3.4.1 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

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

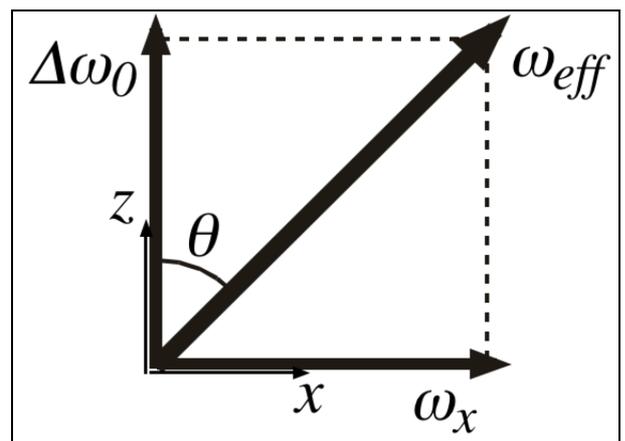
Dies entspricht auch dem Resultat aus der klassischen Analyse: Das effektive Feld ist gegeben durch die Vektorsumme der beiden Komponenten.

Die Eigenvektoren erhält man entweder aus der Eigenwertgleichung oder geometrisch: Sie müssen den Zuständen $\uparrow\uparrow$, resp. $\uparrow\downarrow$ zum effektiven Feld entsprechen. Wir erhalten sie als Funktion des Winkels θ 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

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

3.4.2 Verstimmungsabhängigkeit

Der Mischwinkel θ , d.h. die Orientierung des effektiven Feldes, variiert als Funktion der Verstimmung zwischen 0 und π und erreicht $\pi/2$ auf der Resonanz. Die Eigenvektoren sind für große Verstimmung $\Delta\omega_0 \gg \omega_1$

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

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

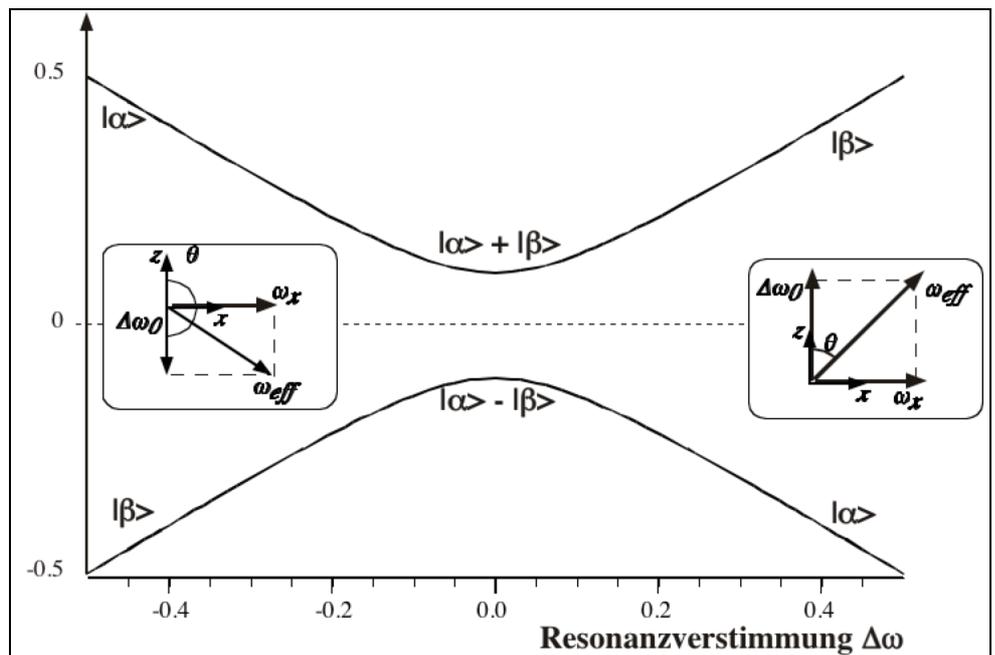
resp. in erster Ordnung

$(\cos\theta/2) \approx 1, \sin\theta/2 \approx \theta/2 \approx \tan(\theta/2) \approx \tan(\theta)/2:$

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

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.

3.4.3 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 $V_{\alpha\beta} = V_{\alpha\alpha} \delta_{\alpha\beta}$)

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

Hier und im Folgenden werden die Operatorzeichen weggelassen.

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

$$\frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[I_z^2 - \frac{1}{2} (I_x^2 + I_y^2) \right] (V_{xx} + V_{yy} + V_{zz})$$

zur rechten Seite addieren und erhalten

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

Da die drei Diagonalelemente des Feldgradienten-Tensors linear voneinander abhängig sind ist es sinnvoll, den Hamiltonoperator mit zwei voneinander unabhängigen Parametern zu beschreiben. Dazu verwenden wir die Abkürzungen

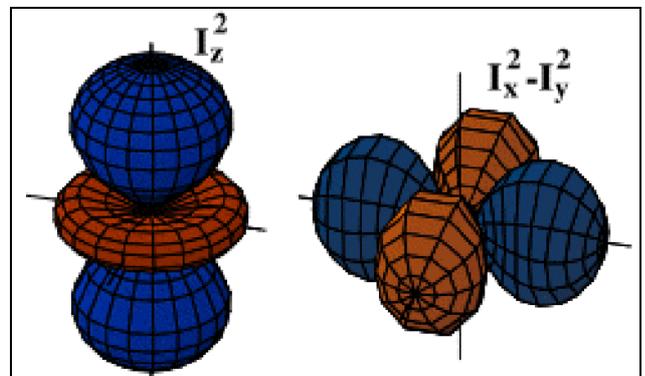
$$V_{zz} = eq = \text{elektrischer Feldgradient}$$

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

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

- (1) spurfrei sind, d.h. sie verschieben die Energien im Mittel nicht
- (2) 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 kann der Hamiltonoperator auch geschrieben werden als

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

3.4.4 Quadrupolwechselwirkung im starken Magnetfeld

In einem starken Magnetfeld ist es sinnvoll, die Koordinaten so zu wählen, dass die z-Achse parallel zum Mag-

Z: Koordinatensystem

netfeld 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

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

Die Winkel θ und ϕ 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, θ, ϕ) und verwenden die Operatoren I_{\pm} anstelle von I_x, I_y . Der Hamiltonoperator hat dann die Form

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

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

Z: Energieniveaus

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

3.5 Mehrspinsysteme

3.5.1 Matrixdarstellung von Operatoren in Systemen mit mehreren Spins

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

Für die z-Komponenten der Operatoren erhalten wir die Darstellungen

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

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

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

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

und erhalten somit

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

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

Analog erhält man die y-Komponente

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

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

3.5.2 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

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

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

3.5.3 Dipol-Dipol Hamiltonoperator

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

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

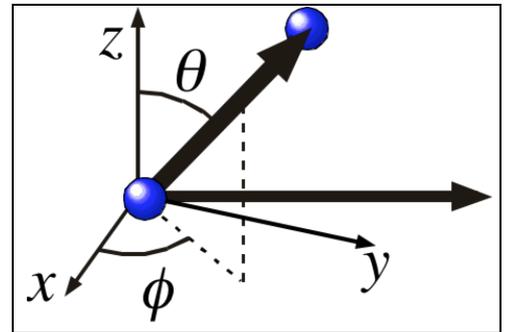
hergeleitet werden. Die quantenmechanische Form erhält man gemäß Korrespondenzprinzip durch die Substitution

$$\mu_1 \rightarrow \gamma \hbar I_1 \quad \mu_2 \rightarrow \gamma \hbar I_2 .$$

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

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

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



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

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

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

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

Damit erhalten wir

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

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

3.5.4 Skalare Kopplung

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

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

die Matrixdarstellung

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