Bloch-Gleichungen

Übersicht

ESR, NMR

Resonante Absorption von Mikrowellenstrahlen durch paramagnetische Ionen, Moleküle o.ä. in einem statischen Magnetfeld.

Bloch-Gleichungen

Bewegungsgleichungen für die Magnetisierung $\vec{M}$ einer Probe unter dem Einfluss äußerer Magnetfelder.

Übersicht (2)

- Magnetisches Moment

$$\vec{\mu} = -\mu_\mathrm{B}\left(\vec{L} + g_\mathrm{e}\vec{S}\right) = -g\mu_\mathrm{B}\vec{J} = -\gamma\hbar\vec{J} \tag{1}$$

- Landé-Faktor (LS-Kopplung)

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{2}$$

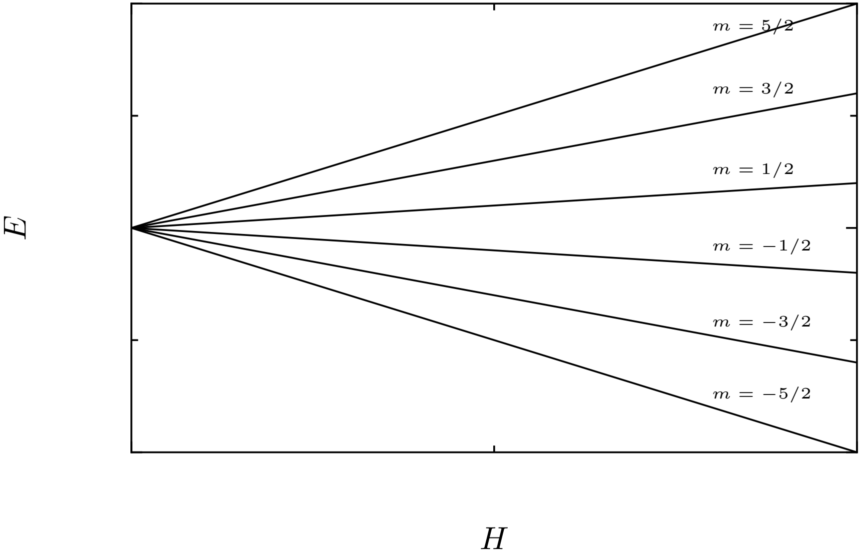
- Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}\cdot\vec{H} = g\mu_\mathrm{B}\vec{H}\cdot\vec{J} = g\mu_\mathrm{B}HJ_z \tag{3}$$

mit den Eigenwerten

$$E = g\mu_\mathrm{B}Hm \qquad (m = -J, -J+1, \ldots, J-1, J) \tag{4}$$

Zeeman-Aufspaltung



Bewegungsgleichungen

- Ausgangspunkt

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = \gamma\hbar\vec{H} \cdot \vec{J} = \gamma\hbar H J_z \tag{5}$$

$$\vec{\mu} = -\gamma\hbar\vec{J} \tag{6}$$

- Erwartungswert des magnetischen Moments

$$\langle\vec{\mu}\rangle = \int \Psi^* \vec{\mu}\, \Psi \mathrm{d}\tau \tag{7}$$

- Heisenbergsche Bewegungsgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle[\mathcal{H}, \vec{\mu}]\rangle + \langle\frac{\partial\vec{\mu}}{\partial t}\rangle \tag{8}$$

Bewegungsgleichungen

- Ausgangspunkt

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = \gamma\hbar\vec{H} \cdot \vec{J} = \gamma\hbar H J_z \tag{5}$$

$$\vec{\mu} = -\gamma\hbar\vec{J} \tag{6}$$

- Erwartungswert des magnetischen Moments

$$\langle\vec{\mu}\rangle = \int \Psi^* \vec{\mu}\ \Psi \mathrm{d}\tau \tag{7}$$

- Heisenbergsche Bewegungsgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle[\mathcal{H}, \vec{\mu}]\rangle \tag{8}$$

Bewegungsgleichungen

- Ausgangspunkt

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = \gamma\hbar\vec{H} \cdot \vec{J} = \gamma\hbar H J_z \tag{5}$$

$$\vec{\mu} = -\gamma\hbar\vec{J} \tag{6}$$

- Erwartungswert des magnetischen Moments

$$\langle\vec{\mu}\rangle = \int \Psi^* \vec{\mu}\, \Psi \mathrm{d}\tau \tag{7}$$

- Heisenbergsche Bewegungsgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle[\mathcal{H}, \vec{\mu}]\rangle = -\mathrm{i}\gamma^2\hbar H\langle[J_z, \vec{J}]\rangle \tag{8}$$

Bewegungsgleichungen (2)

- Kommutatorrelation

$$[J_z, \vec{J}] = \mathrm{i}\,(J_y \vec{e}_x - J_x \vec{e}_y) \tag{9}$$

- Bewegungsgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle[\mathcal{H}, \vec{\mu}]\rangle \tag{10}$$

$$= -\mathrm{i}\gamma^2 \hbar H \langle[J_z, \vec{J}]\rangle \tag{11}$$

Bewegungsgleichungen (2)

- Kommutatorrelation

$$[J_z, \vec{J}] = \mathrm{i}\,(J_y \vec{e}_x - J_x \vec{e}_y) \tag{9}$$

- Bewegungsgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle[\mathcal{H}, \vec{\mu}]\rangle \tag{10}$$

$$= -\mathrm{i}\gamma^2 \hbar H \langle[J_z, \vec{J}]\rangle \tag{11}$$

$$\stackrel{(9)}{=} \gamma^2 \hbar H \langle J_y \vec{e}_x - J_x \vec{e}_y\rangle \tag{12}$$

Bewegungsgleichungen (2)

- Kommutatorrelation

$$[J_z, \vec{J}] = \mathrm{i}\,(J_y\vec{e}_x - J_x\vec{e}_y) \tag{9}$$

- Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{\mu}\rangle &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle[\mathcal{H}, \vec{\mu}]\rangle && (10)\\
&= -\mathrm{i}\gamma^2\hbar H\langle[J_z, \vec{J}]\rangle && (11)\\
&\overset{(9)}{=} \gamma^2\hbar H\langle J_y\vec{e}_x - J_x\vec{e}_y\rangle && (12)\\
&= \gamma\vec{H} \times \langle\vec{\mu}\rangle && (13)
\end{aligned}$$

Bewegungsgleichungen (2)

- Kommutatorrelation

$$[J_z, \vec{J}] = \mathrm{i}\,(J_y \vec{e}_x - J_x \vec{e}_y) \tag{9}$$

- Bewegungsgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle[\mathcal{H}, \vec{\mu}]\rangle \tag{10}$$

$$= -\mathrm{i}\gamma^2\hbar H\langle[J_z, \vec{J}]\rangle \tag{11}$$

$$\overset{(9)}{=} \gamma^2\hbar H\langle J_y\vec{e}_x - J_x\vec{e}_y\rangle \tag{12}$$

$$= \gamma\vec{H} \times \langle\vec{\mu}\rangle \tag{13}$$

Bewegungsgleichungen

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\vec{\mu}\rangle = \gamma\vec{H} \times \langle\vec{\mu}\rangle$$

Bewegungsgleichungen (3)

Voraussetzungen:

- Dipole wechselwirken nicht miteinander
- isotropes System
- Gültigkeit der LS-Kopplung

Magnetisierung:

- Magnetisierung

$$\vec{M} = N\langle\vec{\mu}\rangle_{\text{avg}} \tag{14}$$

- Bewegungsgleichung für Magnetisierung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\vec{M} = \gamma\vec{H} \times \vec{M} \tag{15}$$

Bewegungsgleichungen (3)

Voraussetzungen:

- Dipole wechselwirken nicht miteinander
- isotropes System
- Gültigkeit der LS-Kopplung

Magnetisierung:

- Magnetisierung

$$\vec{M} = N\langle\vec{\mu}\rangle_{\mathrm{avg}} \tag{14}$$

- Bewegungsgleichung für Magnetisierung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\vec{M} = \gamma\vec{H} \times \vec{M} \tag{15}$$

Lösung im statischen Magnetfeld

- statisches, zeitunabhängiges Magnetfeld $\vec{H} = H\vec{e}_z$
- Bewegungsgleichungen

$$\dot{\mu}_x = -\gamma H \mu_y \tag{16}$$
$$\dot{\mu}_y = \gamma H \mu_x \tag{17}$$
$$\dot{\mu}_z = 0 \tag{18}$$

- DGl des harmonischen Oszillators

$$\ddot{\mu}_x = -(\gamma H)^2 \mu_x = -\omega^2 \mu_x \tag{19}$$

- Lösung

$$\mu_x(t) = \mu_x(0)\cos\omega t - \mu_y(0)\sin\omega t \tag{20}$$
$$\mu_y(t) = \mu_x(0)\sin\omega t + \mu_y(0)\cos\omega t \tag{21}$$
$$\mu_z(t) = \mu_z(0) \tag{22}$$

- Lamorfrequenz: $f = \frac{\gamma H}{2\pi}$

Lösung im statischen Magnetfeld

- statisches, zeitunabhängiges Magnetfeld $\vec{H} = H\vec{e}_z$
- Bewegungsgleichungen

$$\dot{\mu}_x = -\gamma H \mu_y \tag{16}$$

$$\dot{\mu}_y = \gamma H \mu_x \tag{17}$$

$$\dot{\mu}_z = 0 \tag{18}$$

- DGl des harmonischen Oszillators

$$\ddot{\mu}_x = -(\gamma H)^2 \mu_x = -\omega^2 \mu_x \tag{19}$$

- Lösung

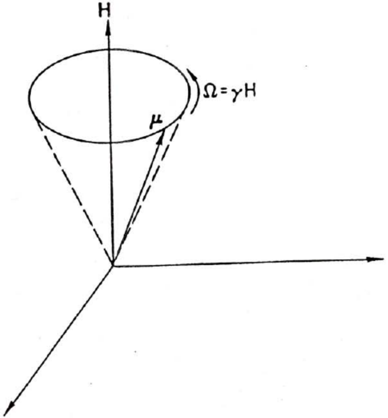
$$\mu_x(t) = \mu_x(0)\cos\omega t - \mu_y(0)\sin\omega t \tag{20}$$

$$\mu_y(t) = \mu_x(0)\sin\omega t + \mu_y(0)\cos\omega t \tag{21}$$

$$\mu_z(t) = \mu_z(0) \tag{22}$$

- Lamorfrequenz: $f = \frac{\gamma H}{2\pi}$

Lösung im statischen Magnetfeld (2)



Vektor $\vec{\mu}$ rotiert bei konstanter Länge und mit konstantem Winkel um das Magnetfeld $\vec{H}$

Lösung im rotierenden Magnetfeld

- Magnetfeld $\vec{H} = \vec{H}_1 + H_0 \vec{e}_z$
- Magnetfeld H_1

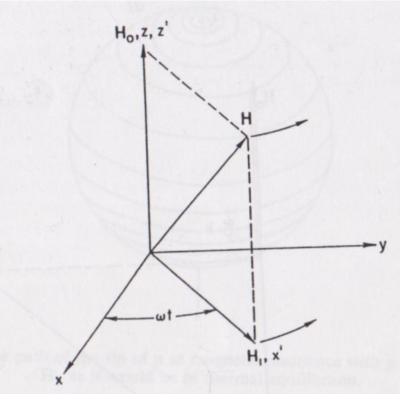
$$\begin{aligned} \vec{H}_1 &= 2H_1 \cos\omega t \; \vec{e}_x = \\ &= \underbrace{H_1 \left(\vec{e}_x \cos\omega t + \vec{e}_y \sin\omega t\right)}_{\text{1. Term}} + \underbrace{H_1 \left(\vec{e}_x \cos\omega t - \vec{e}_y \sin\omega t\right)}_{\text{2. Term}} \end{aligned} \tag{23}$$

- 1. Term: Magnetfeld, das um $\vec{H}_0$ rotiert in gleicher Richtung wie die Larmorpräzession
- 2. Term: Magnetfeld, das um $\vec{H}_0$ rotiert entgegen der Lamorpräzession
- falls $H_1 \ll H_0$: 2. Term vernachlässigbar

Lösung im rotierenden Magnetfeld (2)

Magnetfeld:

$$\vec{H} = \vec{e}_x H_1 \cos \omega t + \vec{e}_y H_1 \sin \omega t + \vec{e}_z H_0 \tag{24}$$



Lösung im rotierenden Magnetfeld (3)

Magnetfeld:

$$\vec{H} = \vec{e}_x H_1 \cos \omega t + \vec{e}_y H_1 \sin \omega t + \vec{e}_z H_0 \tag{25}$$

- Transformation ins rotierende Bezugssystem

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rot}} + \vec{\omega}\times \tag{26}$$

- hier:

(27)

Lösung im rotierenden Magnetfeld (3)

Magnetfeld:

$$\vec{H} = \vec{e}_x H_1 \cos \omega t + \vec{e}_y H_1 \sin \omega t + \vec{e}_z H_0 \tag{25}$$

- Transformation ins rotierende Bezugssystem

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rot}} + \vec{\omega}\times \tag{26}$$

- hier:

$$\underbrace{\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t}}_{\gamma \vec{H} \times \vec{\mu}} = \frac{\mathrm{d}\vec{\mu}'}{\mathrm{d}t} + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \tag{27}$$

Lösung im rotierenden Magnetfeld (3)

Magnetfeld:

$$\vec{H} = \vec{e}_x H_1 \cos \omega t + \vec{e}_y H_1 \sin \omega t + \vec{e}_z H_0 \tag{25}$$

- Transformation ins rotierende Bezugssystem

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rot}} + \vec{\omega}\times \tag{26}$$

- hier:

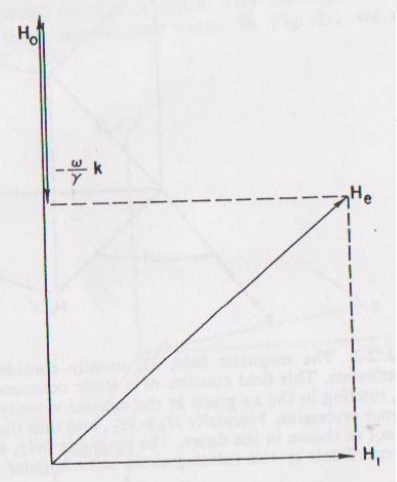
$$\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\vec{\mu}'}{\mathrm{d}t} + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \tag{27}$$

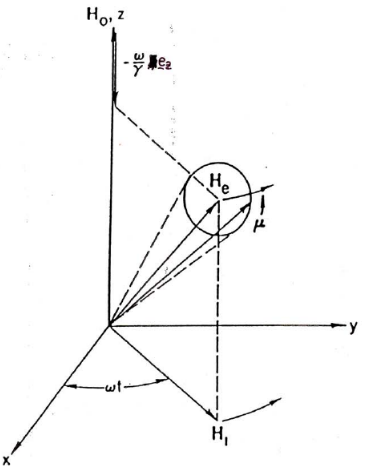
$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}\vec{\mu}'}{\mathrm{d}t} = \left(\gamma \vec{H} - \omega \vec{e}_z\right) \times \vec{\mu} \tag{28}$$

Lösung im rotierenden Magnetfeld (4)

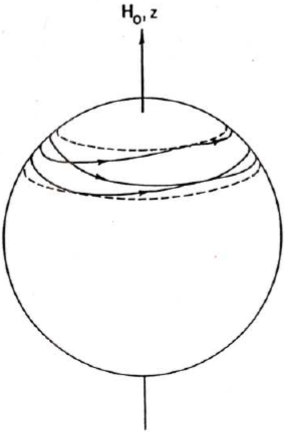
effektives Feld:

$$\vec{H}_e = \vec{e}_x' H_1 + \vec{e}_z' \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \tag{29}$$



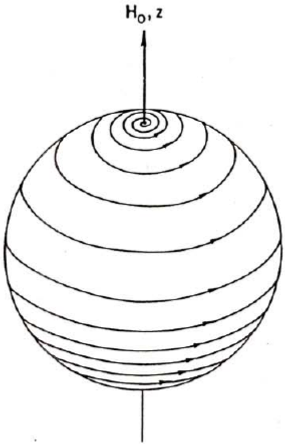


Lösung im rotierenden Magnetfeld (5)



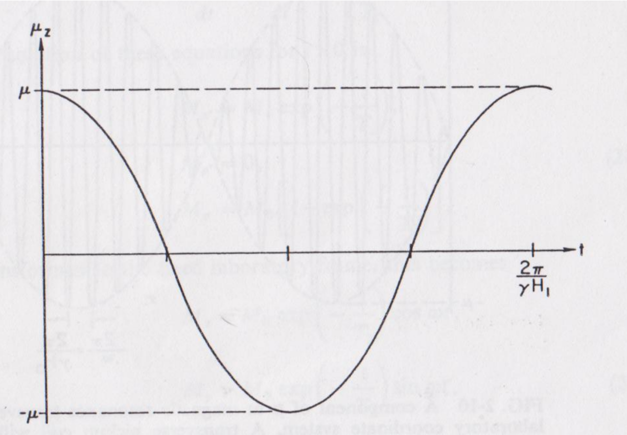
Spitze des $\vec{\mu}$-Vektors abseits von Resonanz

Lösung im rotierenden Magnetfeld (6)



Spitze des $\vec{\mu}$-Vektors bei Resonanz

Lösung im rotierenden Magnetfeld (7)



Komponente von $\vec{\mu}$ entlang von $\vec{H}_0$ bei magnetischer Resonanz (90°-Puls)

Bloch-Gleichungen

- Relaxation statistisches Problem → Beschreibung durch Magnetisierung
- Annahme: lineare Antwort des Systems

$$\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} = \gamma \left(\vec{H} \times \vec{M}\right)_x - \frac{M_x}{T_2} \tag{30}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} = \gamma \left(\vec{H} \times \vec{M}\right)_y - \frac{M_y}{T_2} \tag{31}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = \gamma \left(\vec{H} \times \vec{M}\right)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \tag{32}$$

- T_1: longitudinale Relaxationszeit, Spin-Gitter-Relaxationszeit
- T_2: transversale Relaxationszeit, Spin-Spin-Relaxationszeit

90°-Puls (NMR)

- Magnetisierung wird gegenüber $\vec{H}_0$ um 90° ausgelenkt: $\vec{M}(t=0) = M_0 \vec{e}_x$
- Bloch-Gleichungen im rotierenden Bezugssystem

$$\frac{\mathrm{d}' M_{x'}}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \tag{33}$$

$$\frac{\mathrm{d}' M_{y'}}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \tag{34}$$

$$\frac{\mathrm{d}' M_{z'}}{\mathrm{d}t} = \frac{M_0 - M_{z'}}{T_1} \tag{35}$$

- Lösungen (im rotierenden Bezugssystem; $\omega = \gamma H_0$)

$$M_{x'} = M_0 \exp\left(-t/T_2\right) \tag{36}$$

$$M_{y'} = 0 \tag{37}$$

$$M_{z'} = M_0 \left(1 - \exp\left(-t/T_1\right)\right) \tag{38}$$

90°-Puls (NMR)

- Magnetisierung wird gegenüber $\vec{H}_0$ um 90° ausgelenkt: $\vec{M}(t=0) = M_0 \vec{e}_x$
- Bloch-Gleichungen im rotierenden Bezugssystem

$$\frac{d' M_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \tag{33}$$

$$\frac{d' M_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \tag{34}$$

$$\frac{d' M_{z'}}{dt} = \frac{M_0 - M_{z'}}{T_1} \tag{35}$$

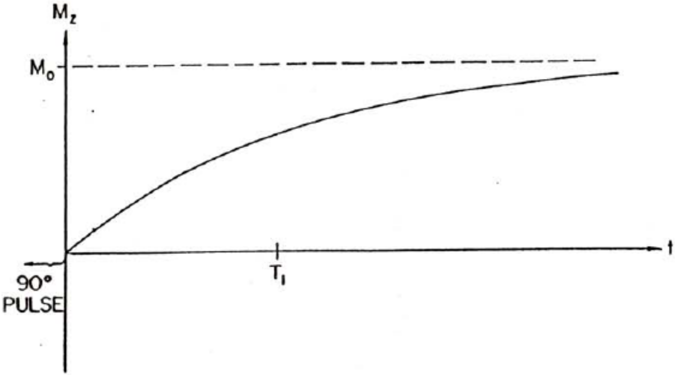
- Lösungen (im Laborsystem)

$$M_x = M_0 \exp\left(-t/T_2\right) \cos \omega t \tag{36}$$

$$M_y = M_0 \exp\left(-t/T_2\right) \sin \omega t \tag{37}$$

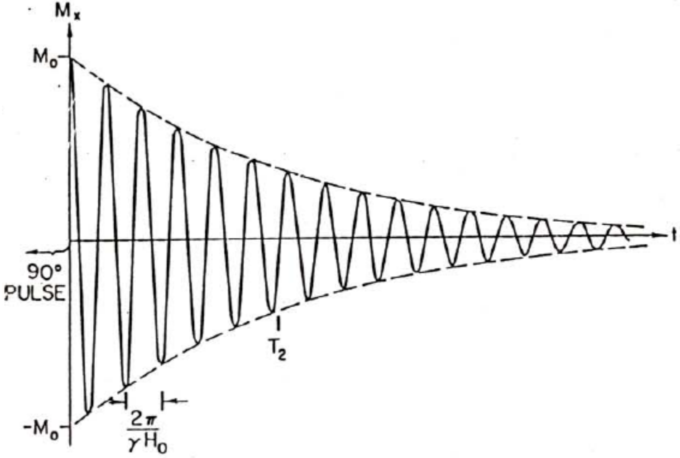
$$M_z = M_0 \left(1 - \exp\left(-t/T_1\right)\right) \tag{38}$$

90°-Puls (NMR) (2)



Magnetisierung $\vec{M}$ entlang von $\vec{H}_0$ nach einem 90°-Puls

90°-Puls (NMR) (3)



Komponente von $\vec{M}$ transversal zu $\vec{H}_0$ nach einem 90°-Puls

Slow Passage (ESR)

- $\vec{H}_0$ bzw. ω werden langsam gegenüber T_1, T_2 variiert
- effektives Magnetfeld

$$\vec{H}_e = \vec{e}_{x'} H_1 + \vec{e}_{z'} \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \tag{39}$$

- Bloch-Gleichungen im rotierenden Bezugssystem

$$\frac{\mathrm{d}' M_{x'}}{\mathrm{d}t} = \gamma \left(\vec{H}_e \times \vec{M} \right)_{x'} - \frac{M_{x'}}{T_2} \tag{40}$$

$$\frac{\mathrm{d}' M_{y'}}{\mathrm{d}t} = \gamma \left(\vec{H}_e \times \vec{M} \right)_{y'} - \gamma H_1 M_{z'} - \frac{M_{y'}}{T_2} \tag{41}$$

$$\frac{\mathrm{d}' M_{z'}}{\mathrm{d}t} = \gamma \left(\vec{H}_e \times \vec{M} \right)_{z'} + \frac{M_0 - M_{z'}}{T_1} \tag{42}$$

Slow Passage (ESR)

- $\vec{H}_0$ bzw. ω werden langsam gegenüber T_1, T_2 variiert
- effektives Magnetfeld

$$\vec{H}_e = \vec{e}_{x'} H_1 + \vec{e}_{z'} \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \tag{39}$$

- Bloch-Gleichungen im rotierenden Bezugssystem

$$\frac{\mathrm{d}' M_{x'}}{\mathrm{d}t} = -\left(\gamma H_0 - \omega\right) M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2} \tag{40}$$

$$\frac{\mathrm{d}' M_{y'}}{\mathrm{d}t} = \left(\gamma H_0 - \omega\right) M_{x'} - \gamma H_1 M_{z'} - \frac{M_{y'}}{T_2} \tag{41}$$

$$\frac{\mathrm{d}' M_{z'}}{\mathrm{d}t} = \gamma H_1 M_{y'} + \frac{M_0 - M_{z'}}{T_1} \tag{42}$$

Slow Passage (ESR) (2)

- langsame Änderungen ⇒ stationäre Lösung

$$\frac{\mathrm{d}'}{\mathrm{d}t} M_{x'} = \frac{\mathrm{d}'}{\mathrm{d}t} M_{y'} = \frac{\mathrm{d}'}{\mathrm{d}t} M_{z'} = 0 \tag{43}$$

- Lösungen des linearen Gleichungssystems

$$M_{x'} = \frac{\gamma H_1 (\gamma H_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \tag{44}$$

$$M_{y'} = \frac{-\gamma H_1 T_2}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \tag{45}$$

$$M_{z'} = \frac{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \tag{46}$$

Slow Passage (ESR) (3)

- komplexe Suszeptibilität $\chi = \chi' - \mathrm{i}\chi''$
- Dispersion

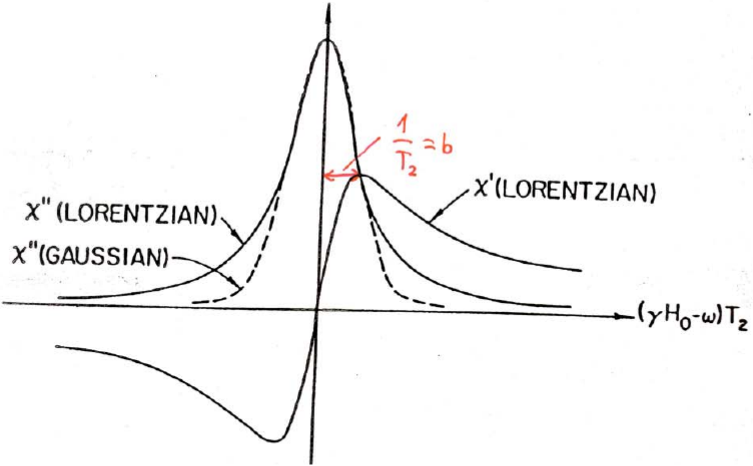
$$\chi' = \frac{M_{x'}}{H_1} = \frac{\gamma(\gamma H_0 - \omega)T_2^2 M_0}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \tag{47}$$

- Absorption

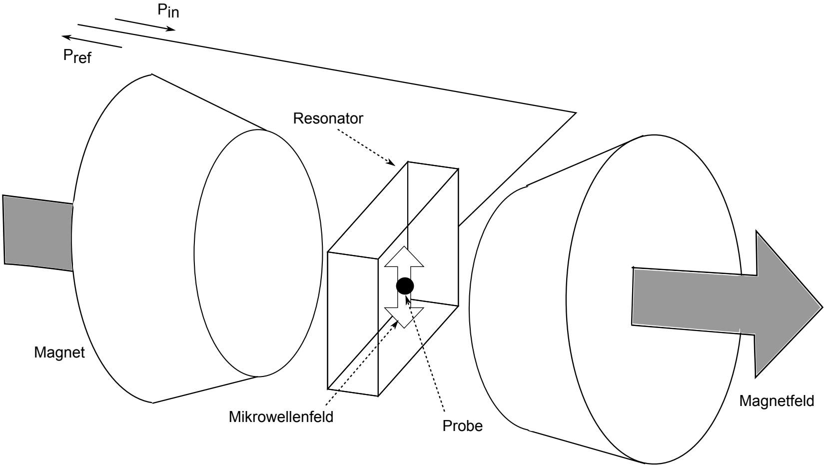
$$\chi'' = \frac{-M_{y'}}{H_1} = \frac{\gamma T_2 M_0}{1 + (\gamma H_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \tag{48}$$

- Absorption: Lorentz-Kurve

Slow Passage (ESR) (4)



ESR - Versuchsdurchführung



Quellen

Vielen Dank!

Quellen:

- The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance; Pake, Estle; 1973
- Einführung in die Festkörperphysik, Kittel